

十一钨杂多配合物位置异构体的合成、表征及催化性能

马荣华*

(齐齐哈尔大学化学化工学院, 齐齐哈尔 161006)

刘春涛

(齐齐哈尔市环境监测中心站, 齐齐哈尔 161005)

瞿伦玉

(东北师范大学化学系, 长春 130024)

关键词: 十一钨杂多酸盐 异构体 催化活性

分类号: O614.4

Keggin 结构阴离子 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 主要有 α 和 β 两种异构体。 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 由一个中心原子 Si 和四个 W_3O_{13} 集团构成。当四个 W_3O_{13} 共角相连, 并以四面体方式配位于 Si 周围就构成了 α -异构体 (T_d 对称性), α -异构体中的一组 W_3O_{13} 基团绕 C_3 轴旋转 60° , 则构成了 β -异构体 (C_{3v} 对称性)。在 β - $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 结构中存在 3 种不同环境的钨原子, 当失去一个 WO^{4+} 后, 可衍生出 3 种含有缺位的 β - $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 异构体。若空位位于旋转组的对位, 称为 β_1 - $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 型体, 若空位位于旋转组的相邻的钨原子位置, 称为 β_2 - $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 型体, 若空位位于旋转组则称为 β_3 - $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ 型体^[1]。过渡元素取代的杂多配合物由于其独特的催化活性和抗病毒性受到人们的重视^[2], 目前, 单取代钨的杂多配合物 β 异构体未见报道。本文报道了通式为 α - , β - $\text{K}_3\text{H}_3[\text{SiW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\beta_i = \beta_1, \beta_2, \beta_3$) 的四种异构体 (简记作 α, β_i - SiW_{11}Zn) 的合成, 表征及四种异构体对烯烃环氧化反应的催化活性, 为研究 Zn 杂多化合物的应用提供选择。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DU-8B 分光光度计 (美国), Nicolet 5DX 型 IR 光谱仪 (美国), BAS 100A 电化学分析仪 (美国), PE-3030 原子吸收分光光度计 (美国), Unity-400NMR 摄谱仪 (美国), Plasma-SPEC (I) 型 ICP 发射光谱仪。

所用试剂均为分析纯级。

1.2 化合物的制备

1.2.1 缺位位置异构体的合成

收稿日期: 1999-12-28。收修改稿日期: 2000-02-28。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29471009)。

* 通讯联系人。

第一作者: 马荣华, 女, 37 岁, 硕士, 副教授, 研究方向: 多酸化学。

α -, β_1 -, β_2 -, β_3 - $K_8SiW_{11}O_{39} \cdot xH_2O$ (记为 α -, β_1 -, β_2 -, β_3 - SiW_{11}) 按文献^[3]合成。

1.2.2 α -和 β - $K_3H_3[SiW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot xH_2O$ (记为 α -和 β - $SiW_{11}Zn$) 的合成

将 6.4g (2mmol) 的 α -, β - SiW_{11} 溶于 30mL 水中在不断搅拌下逐滴加入 4mL $0.5mol \cdot L^{-1}$ 硫酸锌溶液, 反应 10min, 过滤, 滤液中加入 2g 固体 KCl, 5℃ 下放置析出白色晶体, 产品在水中重结晶, 产率约为 65%。

1.3 化学分析

钾用原子吸收光谱法, Si, W, Zn 用等离子体发射光谱法测定。水含量用热重法测定。分析结果列于表 1。

表 1 元素分析数据

Table 1 Elemental Analysis Data (%)

compounds	Si	W	Zn	K	H ₂ O
α - $K_3H_3[SiW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 16H_2O$	0.89(0.88)	63.20(63.88)	2.05(2.07)	3.78(3.70)	10.02(10.52)
β_1 - $K_3H_3[SiW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 15H_2O$	0.91(0.92)	63.80(64.24)	2.14(2.08)	3.70(3.73)	9.18(10.00)
β_2 - $K_3H_3[SiW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 12H_2O$	0.92(0.90)	65.19(65.34)	2.10(2.11)	3.52(3.79)	8.08(8.43)
β_3 - $K_3H_3[SiW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 15H_2O$	0.90(0.92)	64.30(64.24)	2.13(2.08)	3.73(3.73)	10.12(10.00)

calculation value in parentheses

2 结果和讨论

2.1 红外和紫外光谱

合成配合物的 IR 光谱基本相似 (图 1 和表 2), 与 SiW_{12} 相比它们在 $700 \sim 1000cm^{-1}$ 区域都显示出 Keggin 阴离子所具有的 $Si-O_a$ 、 $W-O_d$ 、 $W-O_b$ -W 和 $W-O_c$ -W 四种特征反对称伸缩振动峰, 表明合成的配合物都具有 Keggin 结构。但也产生了一些新的特征峰。由于锌离子的取代降低了杂多阴离子的对称性且阴离子的负电荷由 -4 增加到 -6, 使 $W-O_c$ -W 振动吸收峰发生劈裂。由于 $Si-O_a$ 键和 $W-O_b$ -W 键反对称伸缩振动在同一区域, $W-O_b$ -W 的伸缩振动与 $Si-O_a$ 键的伸缩振动相混合而被 $Si-O_a$ 的吸收峰所掩盖^[4], 所以, 部分配合物的 $W-O_b$ -W 的振动吸收峰没有观察到。此外, 金属填充空位后 $Si-O_a$ 、 $W-O_d$ 振动频率降低, 这可能是结构的变化使力学、电学性质发生变化引起的。在紫外区它们都呈现出了两个强的荷移跃迁峰 (图 2), 能量较高的吸

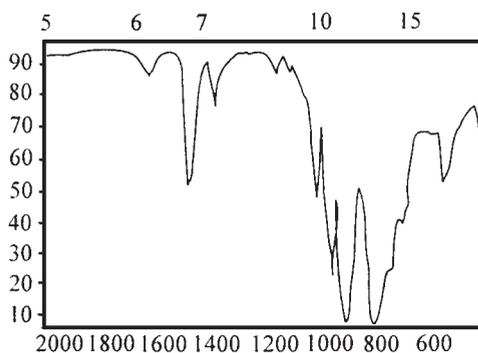


图 1 β_2 - $SiW_{11}Zn$ 的 IR 光谱

Fig. 1 IR spectrum of β_2 - $SiW_{11}Zn$

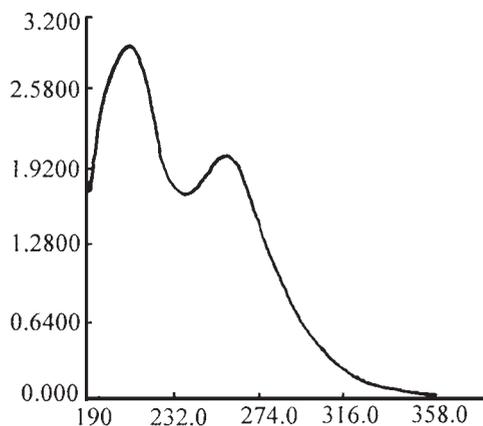


图 2 α - $SiW_{11}Zn$ 的 UV 光谱

Fig. 2 UV spectrum of α - $SiW_{11}Zn$

表 2 化合物的红外光谱数据

Table 2 IR Data of Compounds cm^{-1}

compounds	$\gamma_{\text{as}}(\text{W-O}_i)$	$\gamma_{\text{as}}(\text{Si-O}_a)$	$\gamma_{\text{as}}(\text{W-O}_b\text{-W})$	$\gamma_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W})$
$\alpha\text{-SiW}_{12}$	981	928	880	785
$\beta\text{-SiW}_{12}$	984	917	865	791
$\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	953	906	880	801, 743
$\beta_1\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	955	904		789, 759
$\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	955	901		801, 711
$\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	954	908	881	789, 756

收峰在 200nm 附近,能量较低的吸收峰 $\alpha\text{-}$, $\beta_1\text{-}$, $\beta_2\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 分别在 251nm、253nm、254nm、252nm。在 260nm 左右的强的吸收峰是 Keggin 结构的特征吸收峰^[5], 表明这些配合物具有 Keggin 结构。

2.2 ^{183}W NMR 谱

具有 Keggin 结构的杂多阴离子 SiW_{12} 由于在阴离子中钨原子的配位环境相同, 其 ^{183}W NMR 谱呈现一个单一峰。当 SiW_{12} 降解失去一个 WO 基而生成 $\alpha\text{-}$, $\beta_1\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}$ 阴离子时, 其对称性由 T_d 降为 C_s , 因此, 在 $\alpha\text{-}$, $\beta_1\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 杂多阴离子中, 11 个钨原子处于 6 种不同的环境中, 它的特征 ^{183}W NMR 应为 6 个峰值^[5], 而 $\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 为 C_1 对称性, 11 个钨原子处于 9 种不同的环境中, 特征 ^{183}W NMR 应为 9 个峰值。为了确证它们的结构, 以 Na_2WO_4 为外标, D_2O 为溶剂, $\text{pH} = 6$, 温度 20°C , 工作频率 16.66MHz 测得 $\alpha\text{-}$, $\beta_1\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 的 ^{183}W NMR 谱(图 3 和表 3)。由 ^{183}W NMR 谱图可知: $\alpha\text{-}$, $\beta_1\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 均产生 6 个峰, 表明它们的阴离子中均具有 6 种环境的钨原子, $\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 产生 9 个峰表明其结构中有 9 种环境的钨原子, 根据强度比可知它们的阴离子中都有 11 个钨原子, 这充分证明合成的化合物均为单取代 Keggin 结构的杂多阴离子。由表 3 可知, 各异构体的化学位移值不同, 表明 Zn^{2+} 所处的位置不同, 证明合成的 α , $\beta_1\text{-}$, $\beta_2\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 为异构体纯的位置异构体, 据此可以区分 α , β_1 , β_2 , β_3 异构体。

表 3 ^{183}W NMR 数据Table 3 ^{183}W NMR Data

anion	chemical shift/ppm					
$\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	-62.2(2) ^a	-108.9(2)	-133.1(1)	-140.2(2)	-150.0(2)	-174.3(2)
$\beta_1\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	-62.7(2)	-109.2(2)	-133.6(1)	-140.6(2)	-159.5(2)	-175.0(2)
$\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	-38.9(1)	-71.2(1)	-106.9(2)	-114.9(1)	-138.8(2)	-157.2(1)
	-163.6(1)	-166.2(1)	-167.9(1)			
$\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$	-63.2(2)	-109.9(2)	-134.7(1)	-141.5(5)	-160.3(2)	-175.2(2)

a: relative intensity in parentheses

2.3 氧化还原性质

25°C 时在 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HAC-NaAC}$ 缓冲溶液中测得 α , $\beta_1\text{-}$, $\beta_2\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 的极谱图(图 3)均呈现两个近似等高的还原波。由表 4 和图 3 可初步判断均为两步两电子 $\text{W}^{\text{VI}}\text{-W}^{\text{V}}$ 的还原, Zn 没被还原, 可见 缺位杂多阴离子的性质起着主体作用。恒电位电解表明 α , $\beta_1\text{-}$, $\beta_2\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 为两步两电子的加合质子的还原过程。由表 4 可知, α , $\beta_1\text{-}$, $\beta_2\text{-}$, $\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Zn}$ 氧化能力的顺序为 $\beta_2 > \beta_1 > \beta_3 > \alpha$, 这与配体 SiW_{11} 的 $E_{1/2}$ 顺序一致。

CV 曲线(图 4)均给出两对氧化还原峰, 当扫速增大时, $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ 基本不变, $I_c/I_a \approx 1$, 由此可认为电极反应基本上为可逆过程。

表 4 SiW₁₁Zn 的极谱数据 E_{1/2}

Table 4 Electrochemical Parameter Obtained from Polarography of SiW₁₁Zn(V)

complexes		α	β_1	β_2	β_3
SiW ₁₁ Zn	I	-0.652	-0.636	-0.616	-0.648
	II	-0.784	-0.764	-0.740	-0.776
SiW ₁₁	I	-0.641	-0.560	-0.548	-0.622
	II	-0.724	-0.684	-0.671	-0.701

pH = 4.0

2.4 XPS 谱

α -, β -SiW₁₁Zn 的 XPS 谱表明 :各异构体中 Si_{2p}^{2/3}, O_{1s}^{1/2}, W_{4f}^{7/2} 的内层电子的结合能几乎没有变化,这说明杂多阴离子的负电荷是平均分布在各个原子上的,且不同环境中的钨能量差别较小,各异构体中 Zn_{2p}^{3/2}, O_{1s}^{1/2} 结合能与 ZnO 相比均有所升高,这意味着 Zn 上的价电子密度降低,价电子对内层电子的微扰作用减弱。

2.5 催化活性

以马来酸与 H₂O₂ 环氧化为模型反应,考察了各异构体的催化性能,结果见表 5。

表 5 杂多酸异构体催化 H₂O₂ 与马来酸环氧化反应

Table 5 Epoxidation of Maleic Acid H₂O₂ Catalyzed by Heteropoly Isomers

catalyst	yields of <i>cis</i> -epoxy succinate / wt%
Na ₂ WO ₄	54
α -SiW ₁₂	40.12
β -SiW ₁₂	42.28
α -SiW ₁₁ Zn	47.46
β_1 -SiW ₁₁ Zn	60.65
β_2 -SiW ₁₁ Zn	48.36
β_3 -SiW ₁₁ Zn	65.43

Reaction condition: Maleic: H₂O₂: HPC = 5: 9: 10⁻²(mol) pH = 4.8 T = 65°C t = 1h

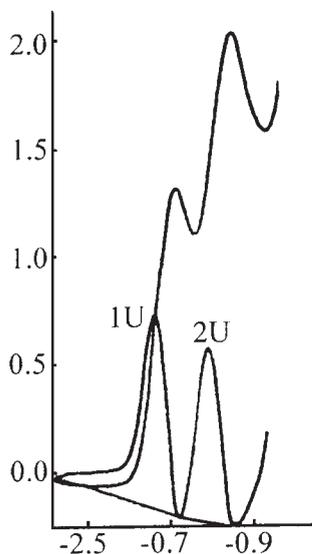


图 3 α -SiW₁₁Zn 极谱图
Fig. 3 Polarography of α -SiW₁₁Zn

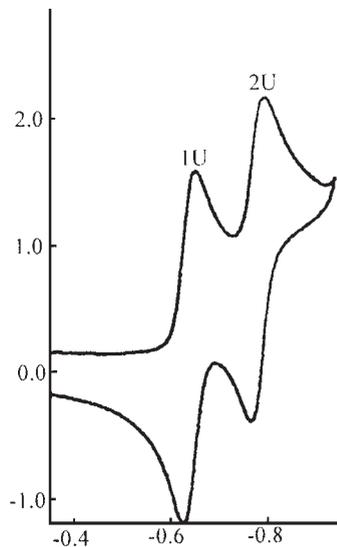


图 4 β_2 -SiW₁₁Zn 的 CV 曲线
Fig. 4 CV curves of β_2 -SiW₁₁Zn

结果表明：新合成的杂多配合物对马来酸环氧化反应确有催化活性且其催化活性均高于 SiW_{12} 。所考查的催化剂中 β 异构体的催化活性高于 α ，其中 β_3 的催化活性最高，这为杂多酸盐异构体在有机合成的氧化反应中提供了新的催化剂选择，也为杂多配合物异构体的研究展示了可喜的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Pérez A., Herve G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, **39**, 2151.
 (2) Pope M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag: New York, **1983**, p59.
 [2] Yamase T., Sugeta M. *Inorg. Chem. Acta.*, **1990**, **172**, 131.
 [3] Ginsborg A. P. *Inorg. Synth.*, **1990**, **27**, 89.
 [4] Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 207.
 [5] Acerete R., Hammer C. F., Baker L. C. W. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 5384.

Syntheses Characterization and Catalytic Activity of Undecatungstozincates Positional Isomers

MA Rong-Hua

(Department of chemistry, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

LIU Chun-Tao

(Qiqihar Environmental monitoring centre, Qiqihar 161005)

QU Lun-Yu

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

The four heteropoly isomers $\text{K}_3\text{H}_3[\alpha-, \beta_i\text{-SiW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ($\beta_i = \beta_1, \beta_2, \beta_3$) were prepared and characterized by elementary analysis, IR and UV spectroscopy, polarography and cyclic voltammetry, ^{183}W NMR and XPS experiments. And these compounds can catalyze epoxidation reaction of olefine.

Keywords: undecatungstozinc heteropoly compounds heteropoly isomer
catalytic activity