

铁取代钨硅酸盐位置异构体的合成、表征及电化学性质

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

(东北师范大学化学学院, 长春 130024)

关键词: 杂多钨硅酸盐 电化学性质 异构体

分类号: O614.4

取代型杂多酸盐 (HPC) 具有金属卟啉的类似结构, 它可以代替金属卟啉在很多反应中作催化剂^[1], 被称为无机金属卟啉。Hill^[2], Neumann^[3] 分别报道了过渡元素单取代的杂多阴离子 $[\text{PW}_{11}\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$, $[\text{SiW}_{11}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$ 对烯烃环氧化反应具有催化活性。目前, 在单取代的杂多配合物中, β 异构体的报道很少, 我们发现, 某些单取代金属衍生物中, β 异构体具有良好的催化活性, 具有明显的应用前景。继过去的工作^[4], 我们又研究了过渡元素取代的 11- 系列杂多阴离子的某些性质。有关 $\alpha\text{-XW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}, \text{As}$) 的氧化还原性质曾有少量报道^[5], 但没有进行系统的研究, 其 β 异构体的合成和性质至今未见文献报道。本文主要通过电化学方法研究了 α 和 β - $\text{K}_3\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\beta = \beta_1, \beta_2, \beta_3$) 在溶液中的氧化还原性质, 讨论了杂多配合物异构体对马来酸环氧化反应的催化活性, 为研究杂多化合物异构体的应用提供化合物的选择。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BAS-100A 电化学分析系统, BAS 恒电位仪。工作电极为悬汞电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。PHS-2 型酸度计。美国产 Nicolet 5DX 型红外光谱仪 (KBr 压片) 美国 Beckman 公司产 BECKMAN-DU8B 紫外分光光谱仪。

所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

1.2.1 α 和 β - $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (记为 $\alpha, \beta\text{-SiW}_{11}$) 按文献^[6]合成, 极谱、红外检测。

1.2.2 α 和 β - $\text{K}_3\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (记为 $\alpha, \beta\text{-SiW}_{11}\text{Fe}$) 的合成

收稿日期: 2000-07-31。收修改稿日期: 2000-10-08。

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。

将 6.4g (2mmol) 的 α 和 β - SiW_{11}Fe 溶于 30mL 水中,水浴恒温 40°C ,在不断搅拌下,逐滴加入 4mL $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,反应 10min,过滤、向滤液中加入 2g KCl , 5°C 下放置析出晶体,在水中重结晶。

1.3 分析方法

钾、原子吸收分光光度法,铁、钨用 Leeman Labs ICP 发射光谱仪测定,水热重分析法。分析结果列于表 1。

表 1 元素分析数据

Table 1 Elementary Analysis Data (%)^{*}

compounds	Fe	W	K	H ₂ O
$\alpha\text{-K}_3\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1.86(1.85)	67.56(66.76)	3.80(3.86)	6.48(6.53)
$\beta_1\text{-K}_3\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.80(1.86)	67.42(67.38)	3.73(3.91)	5.70(6.00)
$\beta_2\text{-K}_3\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$	1.79(1.83)	66.31(66.19)	3.75(3.84)	7.96(7.66)
$\beta_3\text{-K}_3\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.85(1.86)	66.90(67.38)	3.93(3.91)	5.82(6.00)

^{*} Calculation Value in parenthesis

2 结果与讨论

2.1 红外光谱和紫外光谱

由表 2 可知:合成配合物的红外光谱在 $600\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 区域都显示出 Keggin 阴离子所具有的 Si-Oa, W-Od, W-Ob-W 和 W-Oc-W 四种特征反对称伸缩振动峰,表明它们都具有 Keggin 结构。由于 Si-Oa 键和 W-Ob-W 键的反对称伸缩振动在同一区域内, W-Ob-W 的振动峰常因 W-Ob-W 键的伸缩振动与 Si-Oa 键的伸缩振动相混合,而被 Si-Oa 的吸收峰所掩盖^[7],所以,部分配合物的 W-Ob-W 的振动吸收峰没有观察到。与 SiW_{12} 比较,合成化合物的特征峰峰位有所变化,这是因为电荷较低的 Fe(Ⅲ)替代 W(Ⅵ)所形成的杂多阴离子中在各种键上的电子云分布与 SiW_{12} 中的不同,因此带来了键强度的改变,进而产生振动吸收频率的改变。另外,由于 Fe(Ⅲ)取代了 W(Ⅵ)的位置,使阴离子的对称性降低,由此导致 SiW_{11}Fe 的一些振动吸收峰发生劈裂。

表 2 α 、 β - SiW_{11}Fe 红外光谱和紫外光谱数据

Table 2 IR and UV Data of Compounds

compounds	$\gamma_{\text{as}}(\text{W}-\text{Od})$	$\gamma_{\text{as}}(\text{Si}-\text{Oa})$	$\gamma_{\text{as}}(\text{W}-\text{Ob}-\text{W})$	$\gamma_{\text{as}}(\text{W}-\text{Oc}-\text{W})$	Ob/Oc→W	Od→W
$\alpha\text{-SiW}_{12}$	981	928	880	785	262	
$\beta\text{-SiW}_{12}$	984	917	865	791	267	
$\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Fe}$	956	910	870	793, 717	257	211
$\beta_1\text{-SiW}_{11}\text{Fe}$	955	909		803, 722	262	207
$\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{Fe}$	956	905	878	796	263	207
$\beta_3\text{-SiW}_{11}\text{Fe}$	954	904	876	795	259	209

从紫外数据可知,配合物分别给出两个 Keggin 阴离子的特征吸收峰,在 260nm 附近的吸收峰是由 Ob/Oc→W 荷移跃迁产生的,另一个为 Od→W 荷移跃迁吸收峰。与 SiW_{12} 的跃迁能相比, α 、 β - SiW_{11}Fe 的跃迁能有所升高。其异构体的跃迁能顺序为 $\beta_2 < \beta_1 < \beta_3 < \alpha$,由于荷移跃迁的实质是分子内部的氧化还原过程,因此,化合物的荷移谱带的能量与组成分子的离子的氧化还原性质有内在联系,其 Ob/Oc→W 的跃迁能越低的异构体,越容易被还原。由此可以预期该系列异构体的氧化能力顺序为 $\beta_2 > \beta_1 > \beta_3 > \alpha$ 。

2. 2 极谱和循环伏安

298K 时, 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中测得杂多阴离子的极谱和循环伏安数据列于表 3 和表 4。由表 3 可知: α 、 β_i -SiW₁₁Fe 均给出三个还原波, 且第一个波的波高为后两个波的 1/2 (图 1), $E_{1/2}$ 顺序为 $\beta_2 > \beta_1 > \beta_3 > \alpha$, 这与紫外光谱的结果相符, 改换底液并不改变它们的相对顺序, 由于实验条件相同, 取代元素相同, 杂多阴离子的负电荷也相同 (-5), 因此, 造成它们 $E_{1/2}$ 不同的原因是由于取代元素所处的位置不同所致, 即参加还原三金属组同杂多酸阴离子中心的距离不同所致^[7]。

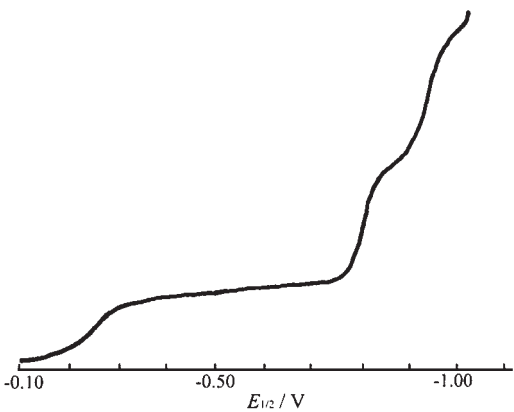


图 1 β_2 -SiW₁₁Fe 的极谱图
Fig. 1 Polarogram of β_2 -SiW₁₁Fe

表 3 SiW₁₁Fe 的极谱数据得到的电化学参数 $E_{1/2}$ 等数值

Table 3 Data of $E_{1/2}$ (V) and $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH}$ of Electrochemical Parameters Obtained from Polarography of SiW₁₁Fe

compounds		pH				$\partial E_{1/2} / \partial \text{pH}$
		4. 2	4. 7	5. 2	5. 7	
α -SiW ₁₁ Fe	I	-0. 252	-0. 252	-0. 252	-0. 252	
	II	-0. 768	-0. 772	-0. 800	-0. 840	-0. 048
	III	-0. 930	-0. 940	-0. 972	-1. 004	-0. 056
β_1 -SiW ₁₁ Fe	I	-0. 204	-0. 204	-0. 204	-0. 204	
	II	-0. 632	-0. 696	-0. 712	-0. 748	-0. 075
	III	-0. 848	-0. 818	-0. 845	-0. 876	-0. 054
β_2 -SiW ₁₁ Fe	I	-0. 184	-0. 184	-0. 184	-0. 184	
	II	-0. 624	-0. 680	-0. 710	-0. 748	-0. 081
	III	-0. 772	-0. 808	-0. 832	-0. 868	-0. 070
β_3 -SiW ₁₁ Fe	I	-0. 216	-0. 216	-0. 216	-0. 216	
	II	-0. 656	-0. 712	-0. 776	-0. 836	-0. 095
	III	-0. 848	-0. 850	-0. 928	-0. 972	-0. 101
α -SiW ₁₁	I		-0. 700			
	II		-0. 876			
β_1 -SiW ₁₁	I		-0. 608			
	II		-0. 820			
β_2 -SiW ₁₁	I		-0. 596			
	II		-0. 744			
β_3 -SiW ₁₁	I		-0. 668			
	II		-0. 864			

在 pH 为 4. 2 ~ 5. 7 范围内, 多酸阴离子都能稳定存在于稀溶液中, 随 pH 增加后两个波的 $E_{1/2}$ 负移, 表明钨的还原伴随着杂多阴离子的质子化, 且 pH 与 $E_{1/2}$ 在一定范围内呈线性关系 (图 2), 其中, 第一个波不随 pH 改变而改变, 后两个波随 pH 增大而负移。第一个波是 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的单电子波, 不加合质子, 因而还原电位不受 pH 变化的影响。另两个波对应于 $\text{W}^{+6} \rightarrow \text{W}^{+5}$ 的加合质子的还原过程, 这可以解释为, 杂多阴离子中铁得电子能力大于钨, 因此, 先于钨被还原, 这种情况说明取代元素的氧化还原性质是影响杂多阴离子氧化还原性质的因素之一。

对于有质子参加的可逆反应, 298K 时有近似关系式:

表 4 化合物的循环伏安数据

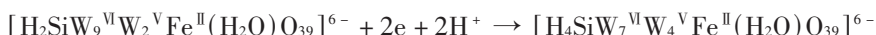
Table 4 CV Data of Compounds (V)

compounds	scanning	first pair of peaks			second pair of peaks			third pair of peaks		
	speed	E_{pc}	E_{pa}	$\Delta E_p/mV$	E_{pc}	E_{pa}	$\Delta E_p/mV$	E_{pc}	E_{pa}	$\Delta E_p/mV$
α -SiW ₁₁ Fe	50	-0.260			-0.800	-0.761	39	-0.943	-0.887	56
	100	-0.260			-0.801	-0.761	40	-0.946	-0.886	60
	200	-0.263			-0.802	-0.759	43	-0.948	-0.885	63
β_1 -SiW ₁₁ Fe	50	-0.250			-0.728	-0.648	80	-0.862	-0.770	88
	100	-0.250			-0.728	-0.646	82	-0.862	-0.772	90
	200	-0.265			-0.726	-0.644	82	-0.864	-0.774	90
β_2 -SiW ₁₁ Fe	50	-0.257			-0.699	-0.659	40	-0.826	-0.781	45
	100	-0.257			-0.699	-0.659	40	-0.827	-0.781	46
	200	-0.270			-0.698	-0.658	40	-0.826	-0.780	46
β_3 -SiW ₁₁ Fe	50	-0.254			-0.738	-0.703	35	-0.860	-0.808	52
	100	-0.260			-0.738	-0.704	34	-0.860	-0.807	53
	200	-0.265			-0.736	-0.703	33	-0.861	-0.807	54

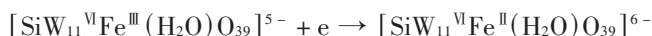
$$E_{1/2} = E^0 - 0.059 m / n \text{ pH} \quad (1)$$

以 $E_{1/2}$ 对 pH 作图,理论斜率 $\partial E_{1/2} / \partial \text{pH} = -0.059 m / n$ (m 和 n 分别为参加反应的质子数和电子数)。由表 3 和式 (1) 可得到, $n=2$ 时还原过程加合的质子数约为 2 或 4,表明杂多阴离子在获得两个电子的同时,也加合了两个或四个质子。由此可以得出电极反应机理如下:

α -SiW₁₁Fe, β_1 -SiW₁₁Fe, β_2 -SiW₁₁Fe 可表示为



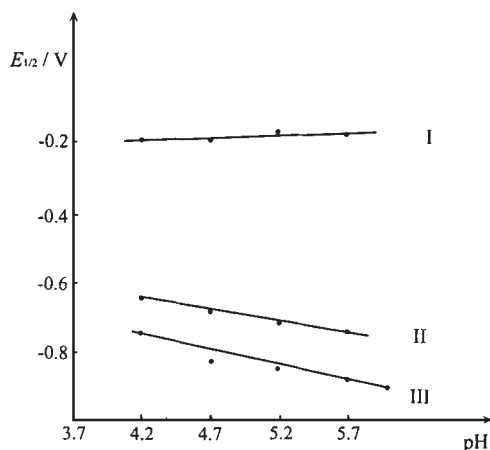
β_3 -SiW₁₁Fe 表示为



α 、 β_1 -SiW₁₁Fe 的循环伏安曲线相似 (图 3), 第一个阴极峰无对应的阳极峰。对于可逆的电极过程,当 $n=2$ 时, $\Delta E_p = 29 \sim 32$, 且 ΔE_p 随扫速变化不大,由表 4 可知: ΔE_p 比理论值大,因而电极反应是不可逆的。比较 α 、 β_1 -SiW₁₁Fe 的循环伏安曲线可知阴极峰电位顺序与极谱半波电位顺序是一致的,因此用循环伏安数据同样可以判断杂多酸氧化还原性的强弱。

2.3 恒电位电解

称取 0.3029g α -SiW₁₁Fe 固体溶于适量的 pH=4.7 的 1mol·L⁻¹ HAc-NaAc 缓冲溶液中,以大面积汞为工作电极,以饱和甘汞电极为参比电极,以铂丝为对极。在经过净化的高纯氮气保护下,搅拌并恒电位电解,电解电位为

图 2 β_1 -SiW₁₁Fe 的 $E_{1/2}$ 与 pH 关系Fig. 2 Relation between $E_{1/2}$ value of β_1 -SiW₁₁Fe and pH

-0.25V, 电解终了电量为 3C, 由此可算出第一步还原电子数为 1, 继续在 -0.8V 下电解, 电解终了时电量为 18.2C, 得到第二步还原电子数为 2, 继续在 -0.96V 下电解, 电解终了时电量为 19.2C, 得到第三步还原电子数为 2, 这与极谱结果一致。

2.4 催化活性

以顺丁烯二酸与 H₂O₂ 的环氧化为模型反应, 考查了各异构体的催化活性。之所以选择这一反应是由于顺式环氧丁二酸及其盐是重要的化工产品, 工业上以钨酸钠为催化剂 30% H₂O₂ 为氧化剂, 产品收率低, 我们用杂多酸盐代替钨酸钠使环氧化物收率大幅度提高。从所有马来酸环氧化反应产物的分析结果表明: 产物中除未反应的原料外, 只有顺式环氧丁二酸的钠盐, 没有任何副产物, 对顺式环氧丁二酸钠的选择性为 100%。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 and H₂O₂ Catalyzed by Heteropoly Isomer

catalyst	yields of <i>cis</i> -epoxy succinate/wt%
Na ₂ WO ₄	53.50
α-SiW ₁₂	40.12
β-SiW ₁₂	42.28
α-SiW ₁₁ Fe	50.60
β ₁ -SiW ₁₁ Fe	65.70
β ₂ -SiW ₁₁ Fe	58.60
β ₃ -SiW ₁₁ Fe	78.35

Reaction condition pH = 4.8 T = 65℃ t = 1h
Solvent: H₂O Maleic: H₂O₂: HPC = 5: 9: 10⁻² (mol)

实验结果表明: 所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 SiW₁₂。所考查的催化剂中, β 异构体的催化活性高于 α, 其中 β₃ 的催化活性最高, 这为杂多配合物异构体在有机合成的氧化反应中提供了新的催化剂选择。

参 考 文 献

[1] Neumann J. R., Abu-Gnim C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**, 6025.
[2] Hill C. L., Frown R. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**, 536.
[3] Heumann D., Dartol J. F., Finke R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 7222.
[4] MA Rong-Hua(马荣华), PENG Jun(彭 军), QU Lun-Yu(瞿伦玉) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1996**, **12**(3), 279.
[5] Zonnevjlle F., Tourn C. M., Tourn G. F. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**, 2751.
[6] Ginsberg A. P. *Inorg. Synth.*, **1990**, **27**, 89.
[7] Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 207.

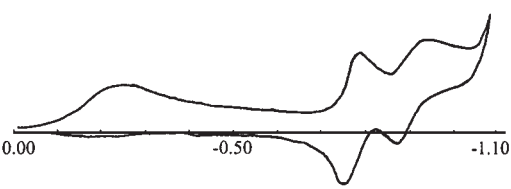


图 3 β_2 -SiW₁₁Fe 的 CV 曲线

Fig. 3 CV Curves of β_2 -SiW₁₁Fe

Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of Iron Substituted Tungstosilicates Positional Isomer

MA Rong-Hua

(*Department of Chemistry Qiqihar University, Qiqihar 161006*)

LIU Chun-Tao

(*Qiqihar Enviromental Monitoring, Qiqihar 161005*)

QU Lun-Yu

(*College of Chemistry Northeast Normal University, Changchun 130024*)

The four heteropoly isomers $K_3H_2[\alpha-, \beta_i-SiW_{11}Fe(H_2O)O_{39}] \cdot xH_2O$ ($\beta_i = \beta_1, \beta_2, \beta_3$) were prepared and Characterized by elementary analysis, IR and UV Spectroscopy. Its electrochemical behavior in aqueous solution has been discussed. The order of Polarographic half-wave potential $E_{1/2}$ of heteropoly anions is as follows: $\beta_2 > \beta_1 > \beta_3 > \alpha$. Its reduction process involves an one-electron reduction of Fe (III) and a pair of two-electron reduction of W (VI) . Epolidation of maleic acid with H_2O_2 Catalyzed by heteropoly positional isomers was studied. β_3 isomers are the most active.

Keywords: heteropolytungstates electrochemical behavior isomer