

# $\text{Sn}^{\text{II}}$ 取代的 Keggin 型杂多化合物的合成及性质研究

邓玲娟, 杨春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 合成了  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的钨磷、钨硅杂多化合物, 用 IR、电子光谱、 $^{31}\text{P}$  NMR 对样品进行了表征, 并对其热稳定性和循环伏安性质进行了测定. 结果表明,  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代化合物具有 Keggin 结构, 但  $\text{Sn}^{2+}$  并未进入空穴位的中心.  $\text{Sn}^{\text{II}}$  的引入提高了 Si 系化合物的热稳定性, 但使杂多阴离子的可还原性降低.

[关键词] 杂多化合物, Keggin 结构,  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代

[中图分类号] O611.66 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2006)01-0048-05

## Study on Synthesis and Properties of $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Substituted Heteropoly Compounds with Keggin Structure

Deng Lingjuan, Yang Chun

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract:** The  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -substituted tungstophosphate and tungstosilicate heteropoly compounds were synthesized. The samples were characterized by IR, UV-vis spectroscopy and  $^{31}\text{P}$  NMR. The thermal stability and cyclic voltammograms of the samples were also measured. It is demonstrated that the  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -substituted compounds are of Keggin structure, but  $\text{Sn}^{2+}$  doesn't enter the center of vacancy of lacunary anion. The introduction of  $\text{Sn}^{\text{II}}$  increases the thermal stability of Si-containing compound but decreases the reducibility of heteropolyanion.

**Key words:** heteropoly compounds, Keggin structure,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -substitution

## 0 引言

近年来, 杂多化合物因为在许多领域具有广泛应用而日益受到人们的重视<sup>[1,2]</sup>. 杂多化合物是指由杂原子和多原子按一定的结构通过氧原子配位桥联而成的一类化合物的总称, 按其阴离子的结构可以分为 Keggin、Dawson、Anderson、Waugh 等多种类型<sup>[3]</sup>, 其中 Keggin 型杂多化合物的研究和应用最为普遍, 可以作为氧化型、酸型或双功能催化剂应用于许多有机合成反应中. 新型杂多化合物的合成是多酸化学研究的一个重要方面, 自 Baker 等<sup>[4]</sup>合成出含过渡金属的 1:11 系列杂多阴离子以来, 已经相继合成出了大量的主族元素、过渡金属和稀土掺杂的钨磷、钨硅三元杂多化合物<sup>[5-8]</sup>,  $\text{Sn}^{\text{II}}$  掺杂的钨磷、钨硅杂多化合物也已被合成出来<sup>[9]</sup>, 但对其电子光谱、热性质的研究等却少有报道, 本文合成并表征了具有 Keggin 结构的  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的钨磷、钨硅杂多化合物, 并对其电子光谱、热性质和循环伏安特性进行了研究, 得到了一些有用的结果.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  以及其它试剂均为市售分析纯商品.

收稿日期: 2005-07-01.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20473037), 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(04KJB150069), 国家人事部留学人员科技活动项目(2005103SB9BH51).

作者简介: 邓玲娟, 女, 1980—, 硕士研究生, 主要从事杂多化合物的多相催化的学习与研究. E-mail: denglingjuan@163.com

通讯联系人: 杨春, 女, 1959—, 研究员, 主要从事分子筛材料和多相催化的教学与研究. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

缺位杂多化合物的合成:  $K_7PW_{11}O_{39}$  ( $PW_{11}$ ) 参考文献[10]由  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  降解制得,  $K_8SiW_{11}O_{39}$  ( $SiW_{11}$ ) 参考文献[11]由  $NaWO_4 \cdot 2H_2O$  和  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  直接合成制备.

电化学测量前向电解液中通 10 min 高纯氮气以驱除溶液中的氧气,并在测量过程中继续通氮气以保持溶液上方的惰性气氛.实验在  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$  进行,电位扫描速率为  $50\text{ mV/s}$ .

Figure 1 consists of two panels, A and B, showing IR spectra. Panel A displays the spectra for H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>, PW<sub>11</sub>, and PW<sub>11</sub>Sn. Panel B displays the spectra for H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>, SiW<sub>11</sub>, and SiW<sub>11</sub>Sn. Both panels plot transmittance against wave number in cm<sup>-1</sup>, ranging from 2000 to 500. Key peaks are labeled with their corresponding wave numbers.

**Panel A: H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>, PW<sub>11</sub>, and PW<sub>11</sub>Sn**

- H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub> (top curve):** Peaks at 1086, 1068, 1050, 1037, 986, 962, 947, 898, 885, 879, 857, 814, 793, 761, 731, 711, 687, 662, 647, 627, 602, 585, 567, 547, 527, 507, 487, 467, 447, 427, 407, 387, 367, 347, 327, 307, 287, 267, 247, 227, 207, 187, 167, 147, 127, 107, 87, 67, 47, 27, 7.
- PW<sub>11</sub> (middle curve):** Peaks at 1086, 1068, 1050, 1037, 986, 962, 947, 898, 885, 879, 857, 814, 793, 761, 731, 711, 687, 662, 647, 627, 602, 585, 567, 547, 527, 507, 487, 467, 447, 427, 407, 387, 367, 347, 327, 307, 287, 267, 247, 227, 207, 187, 167, 147, 127, 107, 87, 67, 47, 27, 7.
- PW<sub>11</sub>Sn (bottom curve):** Peaks at 1086, 1068, 1050, 1037, 986, 962, 947, 898, 885, 879, 857, 814, 793, 761, 731, 711, 687, 662, 647, 627, 602, 585, 567, 547, 527, 507, 487, 467, 447, 427, 407, 387, 367, 347, 327, 307, 287, 267, 247, 227, 207, 187, 167, 147, 127, 107, 87, 67, 47, 27, 7.

**Panel B: H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>, SiW<sub>11</sub>, and SiW<sub>11</sub>Sn**

- H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub> (top curve):** Peaks at 1086, 1068, 1050, 1037, 986, 962, 947, 898, 885, 879, 857, 814, 793, 761, 731, 711, 687, 662, 647, 627, 602, 585, 567, 547, 527, 507, 487, 467, 447, 427, 407, 387, 367, 347, 327, 307, 287, 267, 247, 227, 207, 187, 167, 147, 127, 107, 87, 67, 47, 27, 7.
- SiW<sub>11</sub> (middle curve):** Peaks at 1086, 1068, 1050, 1037, 986, 962, 947, 898, 885, 879, 857, 814, 793, 761, 731, 711, 687, 662, 647, 627, 602, 585, 567, 547, 527, 507, 487, 467, 447, 427, 407, 387, 367, 347, 327, 307, 287, 267, 247, 227, 207, 187, 167, 147, 127, 107, 87, 67, 47, 27, 7.
- SiW<sub>11</sub>Sn (bottom curve):** Peaks at 1086, 1068, 1050, 1037, 986, 962, 947, 898, 885, 879, 857, 814, 793, 761, 731, 711, 687, 662, 647, 627, 602, 585, 567, 547, 527, 507, 487, 467, 447, 427, 407, 387, 367, 347, 327, 307, 287, 267, 247, 227, 207, 187, 167, 147, 127, 107, 87, 67, 47, 27, 7.

— 49 —

样品,同样由于阴离子对称性的下降,位于  $785\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W}$  带发生分裂(分裂为  $796、742\text{ cm}^{-1}$ ). 同时,  $\text{Si}-\text{O}_\text{a}$  带的低移和变宽,掩盖了  $886\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W}$  带,使之难以被观察到(见图 1B,表 1).

表 1 P、Si 系列化合物的 IR 谱数据 cm<sup>-1</sup>

样 品	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_\text{a})$	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}_\text{a})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{d})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{b}-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W})$
$\text{H}_3\text{PW}_{12}$	1 080		982	893	793
$\text{PW}_{11}$	1 086, 1043		951	902, 858	805, 731
$\text{PW}_{11}\text{Sn}$	1 107, 1 050		957	875	811
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}$		925	981	886	785
$\text{SiW}_{11}$		893	961	-	796, 742
$\text{SiW}_{11}\text{Sn}$		889	950	-	805

当缺位结构中引入  $\text{Sn}^{\text{II}}$  后,样品颜色由白变黄,与文献[9]一致.  $\text{W}-\text{O}_\text{b,c}-\text{W}$  带的分裂有所缓解(见图 1),表明  $\text{WO}_6$  八面体的对称性有所增加. 但  $\text{W}-\text{O}_\text{d}、\text{Si}-\text{O}_\text{a}$  带并未明显蓝移(见表 1),尤其是 P 系样品中  $\text{P}-\text{O}_\text{a}$  带仍然明显分裂,且裂距更大(见表 1),表明  $\text{PO}_4$  四面体仍然不对称,即  $\text{Sn}^{\text{II}}$  引入后,整个阴离子仍有明显的缺位结构特征. 这是由于  $\text{Sn}^{2+}$  的半径( $1.12\times 10^{-10}\text{ m}$ )比  $\text{W}^{6+}$  的半径( $0.74\times 10^{-10}\text{ m}$ )大,  $\text{Sn}^{2+}$  并未真正进入到阴离子的空穴中. 可以认为缺位离子是以四齿配体的形式与  $\text{Sn}^{\text{II}}$  结合的,因此中心四面体仍然是不对称的. 这一点不同于  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  取代的 Keggin 阴离子<sup>[9,12]</sup>. 由于  $\text{Sn}^{4+}$  的半径与  $\text{W}^{6+}$  相似,能够填充到缺位离子的空穴中心,使其恢复较完整的饱和结构,因此在  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  取代的杂多化合物中,  $\text{P}-\text{O}_\text{a}$  反对称伸缩带几乎不发生分裂.

图 2A、B 分别是 P、Si 两系列化合物的电子光谱. 可见,两系列化合物均在 200 和 260 nm 左右有吸收谱带,这是 Keggin 结构的特征. 同时表明在极稀的浓度( $2.5\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ )下阴离子仍然能够保持 Keggin 结构. 其中位于 200 nm 左右的吸收带属于  $\text{O}_\text{d}\rightarrow\text{W}$  的  $p\pi\rightarrow d\pi$  荷移跃迁,位于 260 nm 左右的吸收带是钨系杂多化合物的特征谱带,为  $\text{O}_\text{b,c}\rightarrow\text{W}$  的  $p\pi\rightarrow d\pi$  荷移跃迁. 由于  $\text{O}_\text{d}-\text{W}$  键具有双键性质,作用力强,故其跃迁能高于  $\text{O}_\text{b,c}-\text{W}$  间的跃迁能<sup>[13]</sup>. 当饱和结构变为缺位结构后,  $\text{O}_\text{b,c}\rightarrow\text{W}$  谱带发生蓝移,这是由于体系负电荷密度增加所致<sup>[3]</sup>. 当 W 的电子密度增大时,其较低能级的  $d\pi$  轨道的电子密度随之增加,这样  $p\pi$  电子跃迁到较高能级  $d\pi$  轨道的几率就要增大,所吸收的能量就将增加.  $\text{Sn}^{\text{II}}$  引入后,  $\text{O}_\text{b,c}\rightarrow\text{W}$  谱带又发生红移,表明阴离子的负电荷密度有所下降,同时也证明  $\text{Sn}^{\text{II}}$  掺入到了杂多阴离子的骨架中.

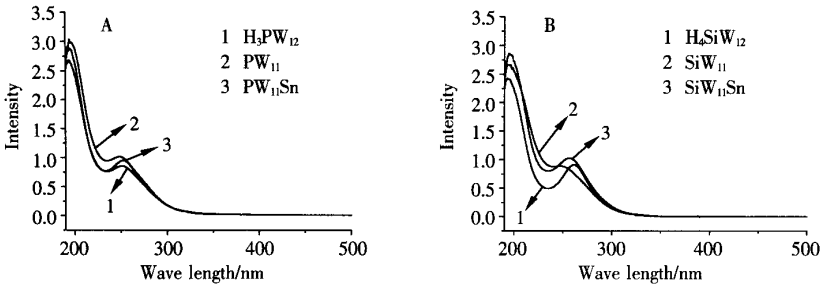


图 2 P、Si 系列化合物的电子光谱

$^{31}\text{P}$  NMR 谱显示,不仅  $\text{H}_3\text{PW}_{12}$  和  $\text{PW}_{11}$ , 而且  $\text{PW}_{11}\text{Sn}$  都只有 1 条谱线,表明合成的  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代化合物的纯度较高,没有  $\text{Sn}^{\text{II}}$  氧化产物生成(如有  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  产物同时生成,则应有两条谱线). 从  $\text{H}_3\text{PW}_{12}$  到  $\text{PW}_{11}$ , 化学位移从  $-14.23$  变化到  $-9.84$ , 发生了明显变化,与文献[3,14]报道相符. 这是由于结构缺位造成阴离子的负电荷密度增加,从而导致  $^{31}\text{P}$  化学位移移向低场<sup>[15]</sup>.  $\text{Sn}^{\text{II}}$  引入后,化学位移又向高场方向移至  $-11.93$ , 介于饱和、缺位结构之间,表明阴离子负电荷密度有所降低,同时也更清楚地证明  $\text{Sn}^{2+}$  进入到了阴离子骨架中. 另外,在  $\text{PW}_{11}\text{Sn}$  的谱图中,未发现  $\text{P}-\text{O}_\text{a}-\text{Sn}$  耦合谱线,再一次证明  $\text{Sn}^{2+}$  没有进入缺位结构的空穴中心,未与  $\text{O}_\text{a}$  原子键合.

2.2  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的杂多化合物的热稳定性和循环伏安特性

图 3 为  $\text{PW}_{11}\text{Sn}$  和  $\text{SiW}_{11}\text{Sn}$  的 TG(a) 和 DTA(b) 曲线. 由图 3A 可见,  $\text{PW}_{11}\text{Sn}$  在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  之前有两个失重台阶,DTA 曲线上也有两个相应的吸热峰,分别位于  $76$  和  $177\text{ }^\circ\text{C}$ , 对应于结晶水的失去. 由于杂多化合物

DTA 曲线上出现的第一放热峰通常被看作其结构分解的判据<sup>[14]</sup>,故 PW<sub>11</sub>Sn Keggin 结构的解离温度约为 544 ℃ (DTA 放热峰峰温). 而 SiW<sub>11</sub>Sn 的结构分解温度则约为 562 ℃ (图 3B). 表 2 示出了 P、Si 两系列化合物的 DTA 数据. 可以看出 PW<sub>11</sub>Sn 的热稳定性低于 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>, 高于 PW<sub>11</sub>; 而 SiW<sub>11</sub>Sn 的热稳定性高于 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>和 SiW<sub>11</sub>.

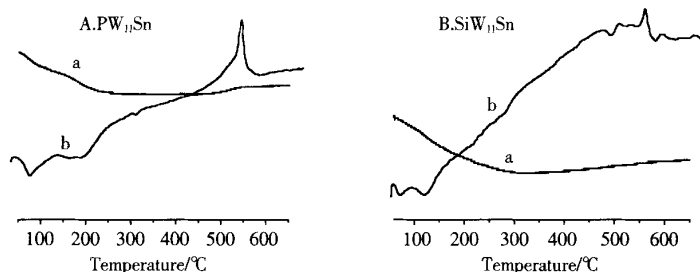


图 3 PW<sub>11</sub>Sn(A)和 SiW<sub>11</sub>Sn(B)的 TG(a)和 DTA(b)曲线

表 2 P、Si 系列杂多化合物的 DTA 数据

化合物	吸热温度/℃	放热温度/℃	化合物	吸热温度/℃	放热温度/℃
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub>	80 202	613	H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub>	99 222	534
PW <sub>11</sub>	98 136	520	SiW <sub>11</sub>	91 165	508
PW <sub>11</sub> Sn	76 177	544	SiW <sub>11</sub> Sn	71 120	562

四种杂多化合物在 HAc/KAc 缓冲溶液 (pH = 4. 0) 中玻碳电极上的循环伏安曲线见图 4. 可见, 它们均显示 2 对氧化 - 还原峰, 对应于 W - O 多面体失去或接受电子. 对 PW<sub>11</sub> (图 4A), 两对氧化 - 还原峰的峰电位差分别为 59 和 72 mV; 对 SiW<sub>11</sub> (图 4B), 两对氧化 - 还原峰的峰电位差分别为 61 和 56 mV. 且每对峰的峰电流基本相等. 表明这些缺位化合物均能进行 2 个准可逆的电化学反应, 对应于 W<sup>6+</sup> 和 W<sup>5+</sup> 间的 2 步双电子氧化 - 还原过程<sup>[16]</sup>. Sn<sup>II</sup>引入后 (图 4C、D), PW<sub>11</sub>Sn 的氧化 - 还原峰的峰电位差分别为 140 和 59 mV, SiW<sub>11</sub>Sn 的氧化 - 还原峰的峰电位差则分别为 80 和 70 mV, 可逆性变差. 且与 PW<sub>11</sub>、SiW<sub>11</sub> 的循环伏安曲线相比, 两对氧化 - 还原峰的峰电位都发生了负移. 还原峰的负移说明 W - O 多面体更难接受电子, 氧化峰的负移则说明 W - O 多面体更易给出电子. 因此, Sn<sup>II</sup>取代的杂多阴离子比缺位阴离子更难还原, 且一旦还原后更容易被氧化. 这可能是由于 Sn<sup>2+</sup> 的电负性小于 W<sup>6+</sup>, Sn<sup>II</sup>引入后导致附近 W 原子上的电子密度增加所致. 由此可见, Sn<sup>II</sup>的引入使得杂多阴离子的可还原性降低.

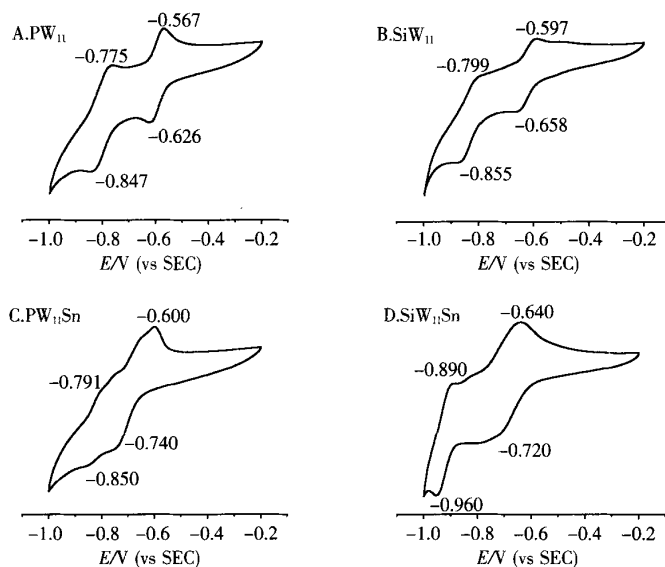


图 4 几种杂多化合物的循环伏安图

### 3 结论

(1) 合成了  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的钨磷、钨硅杂多化合物. IR、电子光谱、 $^{31}\text{P}$  NMR 谱表征结果表明, 该类化合物具有 Keggin 结构, 但  $\text{Sn}^{\text{II}}$  未进入空穴八面体的中心. 其阴离子对称性和负电荷介于相应的饱和与缺位结构之间.

(2)  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的钨磷、钨硅杂多化合物, 其热稳定性高于相应的缺位化合物;  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的钨硅杂多化合物甚至高于相应的饱和结构的  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$ .

(3) 循环伏安曲线上  $\text{Sn}^{\text{II}}$  取代的钨磷、钨硅杂多化合物的两对氧化-还原峰均发生负移, 说明  $\text{Sn}^{\text{II}}$  的引入使得杂多阴离子的可还原性降低.

### [参考文献]

- [1] Hu C W, Hashimoto M, Okuhara T, et al. Catalysis by heteropoly compounds. XX II. reactions of esters and esterification catalyzed by heteropolyacids in a homogeneous liquid phase-effects of the central atom of heteropolyanions having tungsten as the addenda atom [J]. J Catal, 1993, 143(2): 437—448.
- [2] Niu J Y, You X Z, Duan C Y. A novel optical complex between an organic substrate and a poly-oxometalate. Crystal and molecular structure of  $\alpha\text{-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{HMPA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HMPA = Hexamethyphosphoramide) [J]. Inorg Chem, 1996, 35(14): 4211—4217.
- [3] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [4] Baker L C W, Baker V S, Eriks K, et al. A new general structural category of heteropolyelectrolytes. Unusual magnetic and thermal contraction phenomena [J]. J Am Chem Soc, 1966, 88(10): 2329—2331.
- [5] Zonneville F, Tourné C M, Tourné G F. Preparation and characterization of heteropolytungstates containing group 3A elements [J]. Inorg Chem, 1982, 21(17): 2742—2750.
- [6] Griffith W P, Moreea R G H, Nogueira H I S. Lanthanide complexes as oxidation catalysts for alcohols and alkenes [J]. Polyhedron, 1996, 15(20): 3493—3500.
- [7] Baker L C W, Figgis J S. A new fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17- and 18-heteropoly derivatives [J]. J Am Chem Soc, 1970, 92(12): 3794—3797.
- [8] 王俊, 吴志芸, 张恒彬, 等. 钴、镍钨硅杂多酸盐的合成及性质研究[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(11): 1428—1431.
- [9] Chorghade G S, Pope M T. Heteropolyanions as nucleophiles. 1. Synthesis, characterization, and reactions of Keggin and Dawson-type tungstostannates(II) [J]. J Am Chem Soc, 1987, 109(17): 5134—5138.
- [10] 周友亚, 李铭岫. 十一钨磷杂多酸盐的合成研究[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2003, 27(1): 62—63.
- [11] Teze A, Herve G. Formation et isomerisation des undeca et dodeca tungstosilicates et germanates isomers [J]. J Inorg Nucl Chem, 1997, 39(14): 999—1002.
- [12] Konth W H. Derivatives of heteropolyanions. 1. Organic derivatives of  $\text{W}_{12}\text{SiO}_{40}^{4-}$ ,  $\text{W}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$ , and  $\text{Mo}_{12}\text{SiO}_{40}^{4-}$  [J]. J Am Chem Soc, 1979, 101(3): 759—760.
- [13] 辛秀兰, 单勇奎. Dawson 结构稀土磷钼钨杂多化合物的合成及表征[J]. 北京轻工业学院学报, 1998, 16(4): 57—63.
- [14] 牛景扬, 王敬平. 杂多化合物概论[M]. 开封: 河南大学出版社, 2000.
- [15] 李培, 金松林, 刘惠章, 等. 混合价 Keggin 结构磷钼钨杂多化合物的光化学合成及其电子离域性研究[J]. 化学学报, 1998, 56(11): 1106—1111.
- [16] 马荣华, 刘春涛. 11-系列杂多钨硅酸盐异构体的氧化还原性质研究[J]. 齐齐哈尔轻工业学院学报, 1995, 11(3): 7—13.

[责任编辑: 丁蓉]