

# Ti<sup>IV</sup> 取代的 Keggin 型多金属氧酸盐的合成 及其在水溶液中的行为

刘红霞, 杨 春

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以钛酸异丙酯为 Ti 源, 在酸性条件 (pH = 2) 下合成了一钛取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐. 用 IR, <sup>31</sup>P NMR, <sup>1</sup>H NMR 对样品的结构进行了表征, 并对样品在水溶液中的存在形态以及在水溶液中的电子光谱和电化学性质进行了研究. 结果表明, 合成产物不仅具有饱和 Keggin 结构, 而且钨磷酸盐以单体和二聚体混合物的形式存在, 其二聚体在水溶液中会水解成为单体; 而钨硅酸盐的二聚体在水溶液中却能稳定存在. 它们在水溶液中的氧化还原过程包括 Ti<sup>IV</sup> 的 1 电子还原和 W<sup>V</sup> 的两步 2 电子还原, 并与溶液的 pH 有关.

[关键词] 多金属氧酸盐, Keggin 结构, Ti 取代, 电化学性质

[中图分类号] O611 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)02-0063-06

## Synthesis of Ti<sup>IV</sup>-Substituted Keggin-Type Polyoxometalates and the Behavior in the Water Solution

Liu Hongxia Yang Chun

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

**Abstract** The Ti<sup>IV</sup>-substituted tungstophosphate and tungstosilicate were synthesized in acidic condition (pH = 2) using Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> as Ti source. The samples were characterized by IR spectroscopy, <sup>31</sup>P NMR and <sup>1</sup>H NMR. The states of the samples in water as well as the UV-vis spectroscopy and redox properties of the samples in the aqueous solution were also investigated. It is demonstrated that the Ti<sup>IV</sup>-substituted compounds are of saturated Keggin structure, and the tungstophosphate samples were a mixture of protonated monomer and anhydride form dimer. The dimer of tungstophosphate can convert into the monomer in the aqueous solution, but the dimer of tungstosilicate is stable under the same condition. Their redox processes in the aqueous solution involve a one-electron reduction of Ti<sup>IV</sup> and two steps of two-electron reduction of W<sup>V</sup>, which are related to pH of the aqueous solution.

**Key words** polyoxometalates, Keggin structure, Ti<sup>IV</sup>-substitution, electrochemical properties

## 0 引言

多金属氧酸盐 (Polyoxometalates) 在催化、分子材料、药物以及其它诸多领域显示出优异的特性和独特的功能. 其组成改变能调节其酸性、氧化还原性质等, 因此, 取代型多金属氧酸盐的合成是多酸化学研究的一个重要方面. Ti<sup>IV</sup> 取代的多金属氧酸盐由于其独特的催化活性和抗病毒性而受到人们的重视. 目前, 在单 Ti<sup>IV</sup> 取代的多金属氧酸盐中, 文献已报道了 [PW<sub>11</sub>TiO<sub>40</sub>]<sup>5-11</sup>, [XW<sub>11</sub>TD<sub>40</sub>]<sup>n-</sup> (X = Fe, Cr, B, Si, Zn)<sup>12-41</sup> 等化合物的合成, 但对其形态 (单体、二聚体抑或其它形态) 以及各种条件下形态间的转化并未给予关注, 对它们性质的研究也未根据形态的不同进行说明和区分. 最近 Kholdeeva 等<sup>15-17</sup> 发现 Keggin 型单 Ti<sup>IV</sup> 取代

收稿日期: 2006-08-30 修回日期: 2007-01-06

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

作者简介: 刘红霞 (1982-), 女, 硕士研究生, 主要从事多金属氧酸盐的合成和多相催化的学习与研究. E-mail: hongxia\_1982@tom.com

通讯联系人: 杨 春 (1959-), 女, 研究员, 主要从事多相催化的教学与研究. E-mail: yangchun@njnu.edu.cn

的钨磷酸盐不仅有单体,而且还存在着二聚体及其质子化形态,因此合成单  $Ti^IV$  取代多金属氧酸盐的各种形态并研究它们的性质是十分必要的.

本文首次采用钛酸异丙酯  $Ti(OPr^i)_4$  作为钛源,与一缺位多金属氧酸盐反应,在酸性条件下合成了一钛取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐,并发现钨磷酸盐产物以单体和二聚体混合物的形式存在,且在水溶液中二聚体能够水解转化为单体;而钨硅酸盐的二聚体遇水却不发生分解,比较稳定.这样,它们在水溶液中的各种性质便分别是其单体和二聚体的性质.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$H_3PW_{12}O_{40}$  ( $PW_{12}$ ),  $H_4SW_{12}O_{40}$  ( $SW_{12}$ ),  $H_3PO_4$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2SO_3 \cdot 9H_2O$ ,  $CH_3CN$ , 四甲基氯化铵  $Me_4NCl$ , 四丁基溴化铵  $Bu_4NBr$  等均为分析纯;  $Ti(OPr^i)_4$  为工业级.

红外光谱 (IR) 测量采用 Nexus670 型 FTIR 光谱仪 (美国 Nicolet) 进行,扫描范围为  $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ , KBr 压片.  $^{31}P$ ,  $^1H$  核磁共振谱 (NMR) 分别用 AVANCE-400 和 DRX-500 型核磁共振仪 (德国 Bruker 公司) 测量,  $CD_3CN$  作溶剂,溶液浓度为  $0.01\text{ mol/L}$ .  $^{31}P$  化学位移值以  $85\% H_3PO_4$  作参比. 电子光谱采用 Lambda17 型 UV-vis 吸收光谱仪 (美国 Perkin-Elmer) 测量,扫描范围为  $190 \sim 800\text{ nm}$ .

### 1.2 $Ti^IV$ 取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐的合成

缺位型钨磷、钨硅多金属氧酸盐的合成:  $Na_3PW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$  ( $PW_{11}$ ) 参照文献 [5] 由  $H_3PW_{12}O_{40}$  ( $PW_{12}$ ) 和  $H_3PO_4$  降解法制得.  $K_8SW_{11}O_{39} \cdot 12H_2O$  ( $SW_{11}$ ) 参照文献 [8] 由  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2SO_3 \cdot 9H_2O$  直接合成.

$Ti^IV$  取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐的合成:  $1.42\text{ g}$  ( $0.5\text{ mmol}$ )  $PW_{11}$  溶解在  $50\text{ mL}$  蒸馏水中,剧烈搅拌下逐滴加入  $0.21\text{ g}$  ( $0.75\text{ mmol}$ )  $Ti(OPr^i)_4$ . 当乳状液分散后再加  $1\text{ mol/L HCl}$  调溶液的酸度至  $pH = 2$ , 然后搅拌  $20\text{ h}$ . 离心,取清液,加  $0.55\text{ g}$  ( $5\text{ mmol}$ )  $Me_4NCl$  或  $1.6\text{ g}$  ( $5\text{ mmol}$ )  $Bu_4NBr$  形成白色铵盐沉淀,过滤,沉淀用蒸馏水、无水乙醇洗数次,空气中晾干. 分别得产物  $1.26\text{ g}$  ( $Me_4N$  盐) 和  $1.48\text{ g}$  ( $Bu_4N$  盐).  $Bu_4N$  盐用  $CH_3CN$  溶解,滤去不溶物,再加水析出沉淀. 如此反复两次进行纯化. 合成产物的  $Me_4N$  盐记为  $[Me_4N]PW_{11}Ti$ ;  $Bu_4N$  盐记为  $[Bu_4N]PW_{11}Ti$ .

同法合成  $Ti^IV$  取代的钨硅多金属氧酸盐,用  $Me_4NCl$  沉淀产物,得  $1.14\text{ g}$  记为  $[Me_4N]SW_{11}Ti$ .

### 1.3 $Ti^IV$ 取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐的水解

取  $0.25\text{ g}$   $[Me_4N]XW_{11}Ti$  ( $X = P, Si$ ) 溶于  $50\text{ mL}$  水中,放置  $12\text{ h}$ ,滤去未溶解的  $[Me_4N]XW_{11}Ti$ ; 将滤液旋转蒸去  $45\text{ mL}$  水后加无水乙醇  $30\text{ mL}$ ,有白色沉淀析出,过滤,水洗,晾干,所得产物记为  $[Me_4N]XW_{11}Ti-s_j$  ( $X = P, Si$ ).

### 1.4 电化学性能测试

将  $XW_{11}$  ( $X = P, Si$ ) 配成浓度为  $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  的水溶液,  $[Me_4N]XW_{11}Ti$  ( $X = P, Si$ ) 配成饱和水溶液,在 CHI600 电化学分析仪 (美国 CHI 仪器公司) 和常规的三电极体系电化学池中进行电化学性能测试. 对电极为铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),文中所用的电位均相对于 SCE. 工作电极为  $3\text{ mm}$  直径的玻碳电极. 电解液为  $pH = 4.0 \sim 6.0$  的  $HAc/NaAc$  缓冲溶液. 电位扫描速率为  $50\text{ mV/s}$ .

## 2 结果与讨论

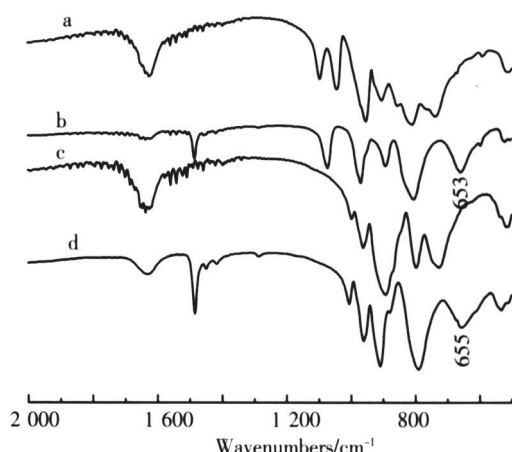
### 2.1 $Ti^IV$ 取代多金属氧酸盐的合成与表征

图 1 为我们合成的缺位及  $Ti^IV$  取代化合物的 IR 光谱. 可见所有化合物在  $1100 \sim 500\text{ cm}^{-1}$  区间均出现 Keggin 结构特征峰,表明这些化合物均具有 Keggin 结构单元.  $Ti$  引入后,产物的 IR 谱与原料 (缺位化合物) 的 IR 谱明显不同,对钨磷酸盐,位于  $1070 \sim 890\text{ cm}^{-1}$  附近的  $P-O_a$ ,  $W-O_b-W$ ,  $W-O_c-W$  带不再分裂;对钨硅酸盐,  $790\text{ cm}^{-1}$  附近的  $W-O_c-W$  带不再分裂,  $890\text{ cm}^{-1}$  附近的  $Si-O_a$  带向高波数位移,并变窄. 这些都说明  $Ti(OPr^i)_4$  在此合成条件下水解产生的  $Ti(OH)_4$  物种成功地插入了缺位化合物的空位并与原空位的吻合程度较好,恢复了饱和 Keggin 结构. 特别值得注意的是,  $Ti^IV$  取代化合物在  $655\text{ cm}^{-1}$  左

右处出现一吸收带, 该谱带应为二聚体分子间的  $Ti-O-Ti$  不对称伸缩振动带, 因为它与已报道的  $Ti^{IV}$  取代多金属酸盐二聚体的  $Ti-O-Ti$  振动在相同的区域, 如, 三钛取代 Keggin 型钨硅酸盐的二聚体  $[Bu_4N]_{7.5}H_{6.5}[(SW_9Ti_3O_{37})_2O_3]$  ( $Ti-O-Ti$   $700\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>, 二钛取代 Dawson 型钨磷酸盐的二聚体  $K_{19}H_9P_4W_{32}Ti_2O_{132}$  ( $Ti-O-Ti$   $683\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>, 一钛取代 Keggin 型钨磷酸盐的二聚体  $[Bu_4N]_7[(PW_{11}TiO_{39})_2OH]$  ( $Ti-O-Ti$   $655\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> 及  $[Bu_4N]_8[(PW_{11}TiO_{39})_2O]$  ( $Ti-O-Ti$   $640\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>. 这表明我们的合成产物中含有  $Ti^{IV}$  取代多金属酸盐的二聚体.

图 2 是  $[Bu_4N]PWTi$  化合物在  $CD_3CN$  中的  $^{31}P$  NMR 谱. 图上有 2 条谱线, 化学位移值分别为  $-13.30\text{ ppm}$  和  $-13.36\text{ ppm}$ , 其差值为  $0.06\text{ ppm}$ , 表明我们合成的  $Ti^{IV}$  取代钨磷酸盐不是一纯物质. 据文献

[7] 报道, 一钛取代的钨磷酸盐的二聚体  $[Bu_4N]_8[(PW_{11}O_{39}Ti)_2O]$  ( $-13.29\text{ ppm}$ ) 和其质子化单体  $[Bu_4N]_4PW_{11}O_{39}Ti(OH)$  ( $-13.34\text{ ppm}$ ) 的  $^{31}P$  化学位移值相近, 其差值仅为  $0.05\text{ ppm}$ , 与我们的结果极为相似, 而红外光谱 (图 1b) 证实产物中确含有  $Ti-O-Ti$  单元. 因此, 可以确定我们的合成产物  $[Bu_4N]PWTi$  为一钛取代的钨磷酸盐的质子化单体、二聚体的混合物. 二聚体的形成并不奇怪, 因为我们合成体系的酸度较高, 在这样的酸度下  $Ti^{IV}$  取代化合物的单体 (含  $Ti=O$  基团) 易质子化形成  $TiOH$  基团, 两个含  $TiOH$  基团的分子脱水则通过  $Ti-O-Ti$  键形成二聚体. 由于质子化单体和二聚体的 IR 光谱相似 (除二聚体显示有  $Ti-O-Ti$  带外)<sup>[7]</sup>, 故仅从 IR 谱上难以判断质子化单体的存在.



(a)  $PW_{11}$ ; (b)  $[Me_4N]PWTi$ ; (c)  $SiW_{11}$ ; (d)  $[Me_4N]SiWTi$

图 1 样品的 IR 谱

Fig.1 IR spectra of samples

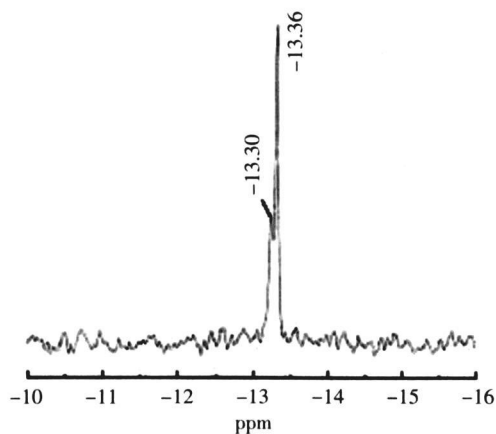


图 2  $[Bu_4N]PWTi$  样品在  $CD_3CN$  中的  $^{31}P$  NMR 谱

Fig.2  $^{31}P$  NMR spectra of  $[Bu_4N]PWTi$  in  $CD_3CN$

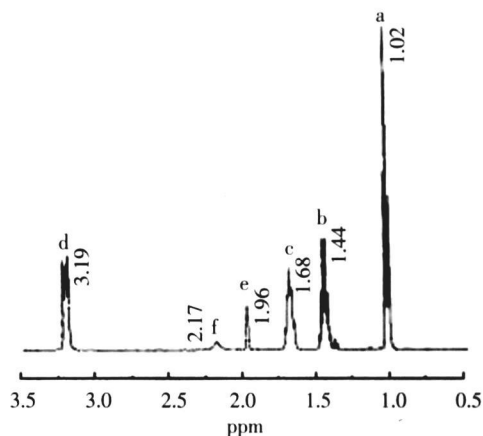


图 3  $[Bu_4N]PWTi$  样品在  $CD_3CN$  中的  $^1H$  NMR 谱

Fig.3  $^1H$  NMR spectra of  $[Bu_4N]PWTi$  in  $CD_3CN$

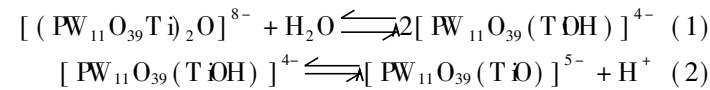
图 3 是  $[Bu_4N]PWTi$  样品在  $CD_3CN$  中的  $^1H$  NMR 谱. 除  $CD_3CN$  溶剂峰 e 外, 还有 5 组谱线, 其中 a, b, c, d 峰的化学位移值和耦合分裂数分别为  $1.02\text{ ppm}$  (3重峰)、 $1.44\text{ ppm}$  (6重峰)、 $1.68\text{ ppm}$  (5重峰)、 $3.19\text{ ppm}$  (3重峰), 峰面积积分比为 3:2:2:2, 由此可推测它们分别对应于正丁基  $CH_3$  (a)  $CH_2$  (b)  $CH_2$  (c)  $CH_2$  (d) 的四种氢. f 为一小而宽的单峰, 化学位移值为  $2.17$ , 应是  $Ti-OH$  中的 H. 这不仅说明我们的  $[Bu_4N]PWTi$  样品为正丁基铵盐, 而且其中含有  $[PW_{11}O_{39}Ti(OH)]^{4-}$  组分, 即质子化单体组分.

## 2.2 $Ti^{IV}$ 取代多金属酸盐在水溶液中的行为

### 2.2.1 二聚体的水解

我们考察了合成产物  $[Me_4N]XWTi$  ( $X = P, Si$ ) 在水中的行为. 将溶于水 (饱和溶液) 中的  $[Me_4N]XWTi$  用乙醇析出后, 发现其形态发生了变化. 水处理后样品的 IR 谱示于图 4 比较图 4a 和图 4b 可见, 水处理后钨磷酸盐的  $Ti-O-Ti$  不对称伸缩振动带消失,  $P-O_a$  带 ( $1070\text{ cm}^{-1}$ ) 重又发生分裂 (分裂为  $1090$  和

1 060 cm<sup>-1</sup>), 表明多金属氧酸盐中 PO<sub>4</sub> 四面体的对称性下降, 阴离子的负电荷增加, 与文献 [5] 报道的 Ti<sup>IV</sup> 取代钨磷酸盐的非质子化单体的 IR 特征完全吻合, 表明原样品中的二聚体已水解成为单体, 并且脱去了质子, 这一过程恰好是单体 → 二聚体聚合的逆反应:



这说明含 Ti 钨磷酸盐的二聚体是很不稳定的, 遇水即发生水解. 然而值得一提的是, [Me<sub>4</sub>N] SWTi 样品在相同的水解条件下却不能转化为其单体, IR 谱上仍显示 Ti-O-Ti 的振动带 (见图 4c), 这表明 Ti<sup>IV</sup> 取代的钨硅酸盐的二聚体具有较高的稳定性. 因此, 我们合成的 Ti<sup>IV</sup> 取代的钨磷酸盐在水中的行为应为其单体的行为, 而钨硅酸盐在水中仍保留其二聚体的性质.

2.2.2 电子光谱

Ti<sup>IV</sup> 取代多金属氧酸盐的电子光谱 (见图 5) 是在其浓度为 1 × 10<sup>-6</sup> mol/L 的水溶液中测得的, 其吸收峰对应的波长列于表 1. Keggin 结构杂多化合物在 190~400 nm 之间有两个吸收谱带, 一个位于 190 nm 左右, 另一个位于 260 nm 左右. 前者属 O<sub>d</sub> → W 的 pπ → dπ 荷移跃迁, 后者属 O<sub>h</sub>c → W 的 pπ → dπ 荷移跃迁. 当饱和结构 (XW<sub>12</sub>, X = P, Si) 变成缺位结构 (XW<sub>11</sub>, X = P, Si) 后, O<sub>h</sub>c → W 谱带发生蓝移. 这是由于体系负电荷密度增加所致<sup>[11]</sup>. Ti<sup>IV</sup> 引入后, O<sub>h</sub>c → 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 Ti<sup>IV</sup> 进入到了多金属氧酸盐的骨架中. 而且二聚体 (钨硅酸盐) 的红移幅度 (14 nm) 比单体 (钨磷酸盐) 的红移幅度 (9 nm) 更大, 这可能是由于从两个 [SW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> 单体变为一个 [(SW<sub>11</sub>TDO<sub>39</sub>)<sub>2</sub>O]<sup>10-</sup> 二聚体, 平均每个 Keggin 单元负电荷密度下降更多的缘故.

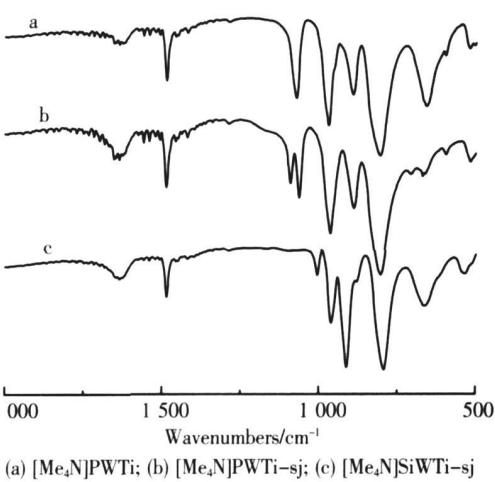
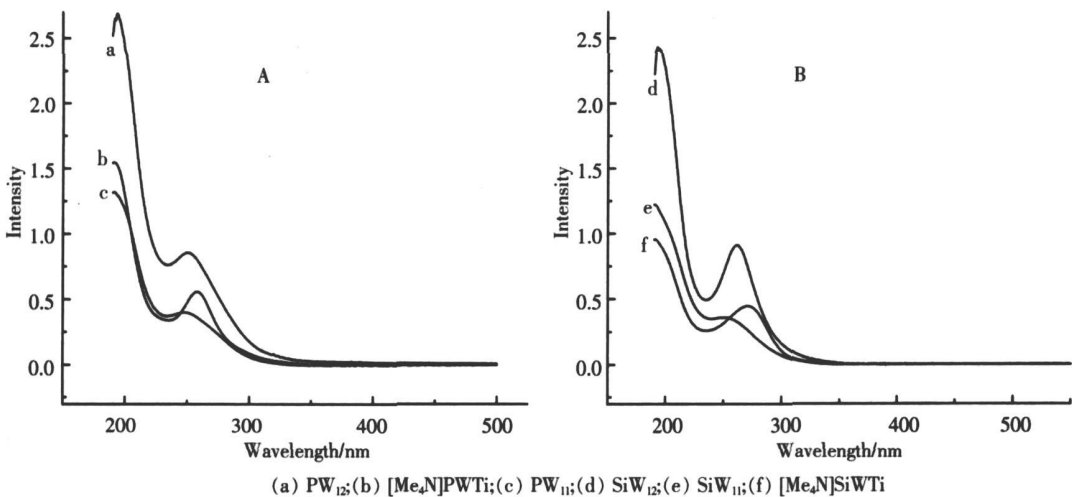


图 4 样品的 IR 谱  
Fig.4 IR spectra of samples



(a) PW<sub>12</sub>; (b) [Me<sub>4</sub>N]PWTi; (c) PW<sub>11</sub>; (d) SiW<sub>12</sub>; (e) SiW<sub>11</sub>; (f) [Me<sub>4</sub>N]SiWTi  
图 5 P、Si 系列多金属氧酸盐的电子光谱

Fig.5 UV-vis spectra of tungstophosphate and tungstosilicate

表 1 P、Si 系列多金属氧酸盐的电子光谱数据

Table 1 UV-vis data of tungstophosphate and tungstosilicate

化合物	PW <sub>12</sub>	PW <sub>11</sub>	[Me <sub>4</sub> N] PWTi	SW <sub>12</sub>	SW <sub>11</sub>	[Me <sub>4</sub> N] SWTi
O <sub>d</sub> → W /nm	193	187	189	191	189	191
O <sub>h</sub> c → W /nm	252	247	256	264	255	269

2.2.3 电化学行为

Ti<sup>IV</sup> 取代多金属氧酸盐的饱和水溶液在不同 pH 时的循环伏安曲线示于图 6 图 7, 其数据列于表 2 为比较起见表 2 也给出了 XW<sub>11</sub> (X = P, Si) 的数据. 可见: (1) 在 pH = 4.0 时, XW<sub>11</sub> 均显示两对氧化 - 还原

峰, 对应于  $W-O$  多面体失去或接受电子. 对  $PW_{11}$ , 两对氧化-还原峰的峰电位差分别为 50 和 59 mV; 对  $SW_{11}$ , 两对氧化-还原峰的峰电位差分别为 53 和 59 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两个准可逆的电化学反应, 对应于  $W^{6+}$  和  $W^{5+}$  间的两步双电子氧化-还原过程<sup>[8]</sup>. (2)  $Ti^{IV}$  引入后, 在  $pH = 4.0$  时, 循环伏安曲线也显示两对峰, 仍对应于  $W$  的氧化还原, 但  $Ti$  的掺入使  $PW_{11}$  中两个电化学过程的氧化还原式电位  $E^{\circ'}$  分别向负电位方向移动了 65 和 104 mV,  $SW_{11}$  中则分别负移了 81 和 38 mV.  $E^{\circ'}$  的负移表明  $W-O$  多面体更难接受电子, 因此  $Ti$  的引入使杂多阴离子比缺位阴离子更难还原. (3) 当  $pH$  增加到 5 或 6 时,  $[Me_4N]PW_{11}Ti$  和  $[Me_4N]SW_{11}Ti$  的循环伏安曲线显示三对氧化还原峰, 其中峰电位较正的一对峰归属于  $Ti^{IV}$  的 1e 氧化还原过程<sup>[4]</sup>. 显然,  $Ti$  的氧化还原与溶液的  $pH$  有关, 在较高

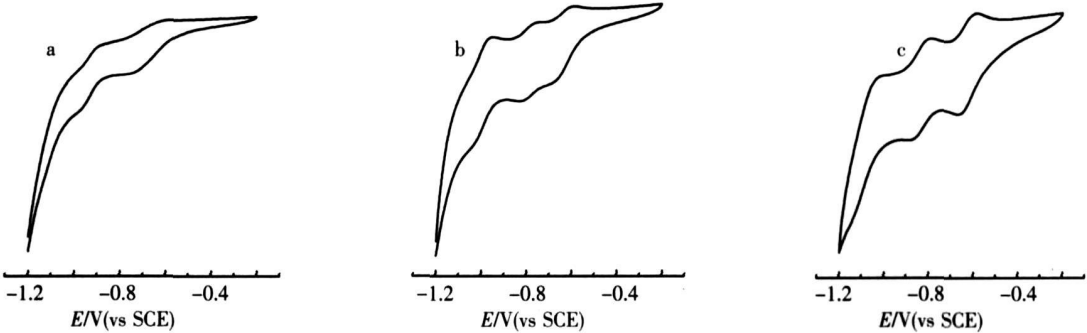


图 6  $[Me_4N]PW_{11}Ti$  在  $pH$  为 4.0(a)、5.0(b)、6.0(c) 的缓冲液中的循环伏安图  
Fig.6 CV curves of  $[Me_4N]PW_{11}Ti$  in the buffer of  $pH$  4.0(a)、5.0(b)、6.0(c)

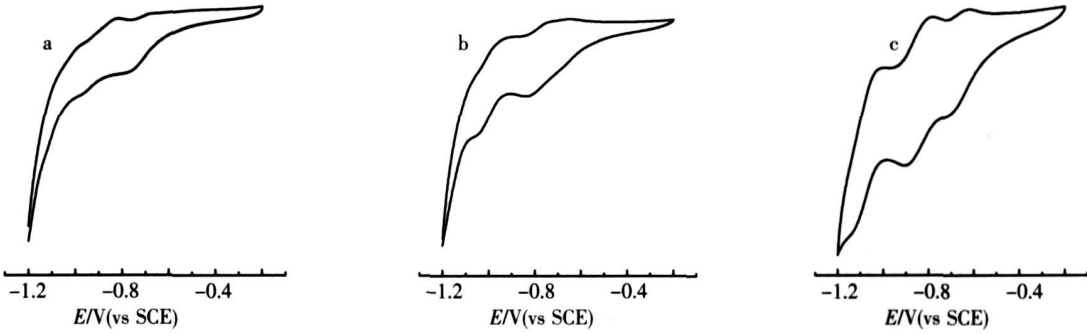


图 7  $[Me_4N]SiW_{11}Ti$  在  $pH$  为 4.0(a)、5.0(b)、6.0(c) 的缓冲液中的循环伏安图  
Fig.7 CV curves of  $[Me_4N]SiW_{11}Ti$  in the buffer of  $pH$  4.0(a)、5.0(b)、6.0(c)

表 2 不同  $pH$  条件下的  $R-Si$  系列化合物的循环伏安数据  
Table 2 CV data of tungstophosphate and tungstosilicate in different  $pH$  conditions

化合物	$E_p / mV$							
		$pH = 4.0$		$pH = 5.0$		$pH = 6.0$		
$PW_{11}$	氧化峰	-588	-794	-656	-847	-673	-894	
	还原峰	-638	-853	—	-920	—	-1 020	
	$\Delta E_p$	50	59	—	73	—	126	
	$E^{\circ'}$	-613	-822	—	-883	—	-957	
$[Me_4N]PW_{11}Ti$	氧化峰	-625	-897	-597*	-756	-597*	-805	-1 026
	还原峰	-732	-956	-665*	-814	-652*	-864	-1 132
	$\Delta E_p$	107	59	68*	58	55*	59	106
	$E^{\circ'}$	-678	-926	-631*	-785	-625*	-835	-1 079
$SW_{11}$	氧化峰	-620	-832	-688	-888	-763	-982	
	还原峰	-673	-891	-770	-962	—	—	
	$\Delta E_p$	53	59	82	74	—	—	
	$E^{\circ'}$	-646	-861	-729	-925	—	—	
$[Me_4N]SW_{11}Ti$	氧化峰	-697	-835	-723	-958	-626*	-799	-1 014
	还原峰	-758	-964	-823	-1 041	-688*	-894	-1 138
	$\Delta E_p$	61	129	100	83	62*	95	124
	$E^{\circ'}$	-727	-899	-773	-999	-657*	-846	-1 076

$\Delta E_p$  - 氧化、还原峰的峰电位差;  $E^{\circ'}$  = (氧化峰电位 + 还原峰电位) / 2 \*  $Ti$  的电化学反应数据.

的 pH 下 (对我们的化合物和测试条件, 须  $\text{pH} \geq 5$ ), 该电化学反应才能进行, 与文献报道的  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  取代化合物  $\text{SW}_{11}\text{Ti}$ ;  $\text{ZnW}_{11}\text{Ti}$  的结果<sup>[4]</sup>相似. (4) 在  $\text{pH} 4.0 \sim 6.0$  范围内, 随溶液 pH 增加, 不论是  $\text{XW}_{11}$  还是  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{XW}_{11}\text{Ti}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}$ ), W 的两个氧化 - 还原峰的峰电位均负移,  $E^\circ'$  也负移, 且对  $\text{XW}_{11}$ , W 的还原峰逐渐消失, 表明 W 的电化学伴随着杂多阴离子的质子化, 当溶液中的质子浓度降低时, W 更难还原, 甚至不发生电化学反应. (5) 含 Ti 钨磷酸盐单体在较低的 pH 下 ( $\text{pH} = 5$ ) 即可发生 Ti 的氧化还原, 而钨硅酸盐二聚体则要到  $\text{pH} = 6$  才能发生相同的反应, 表明质子不利于钨硅酸盐二聚体中 Ti 的氧化还原.

### 3 结论

(1) 以钛酸异丙酯为 Ti 源, 在酸性条件 ( $\text{pH} = 2$ ) 下合成了一钛取代的钨磷、钨硅多金属氧酸盐. 该类化合物具有饱和 Keggin 结构特征, 其中钨磷酸盐为质子化单体和二聚体的混合物, 在水溶液中二聚体水解转化为单体; 而钨硅酸盐则能以二聚体的形式存在, 且在水溶液中很稳定.

(2) Ti 的引入使杂多阴离子中的 W 更难还原, 且  $\text{W}^{\text{V}}$  的电化学反应已由  $\text{XW}_{11}$  中的可逆反应变为半可逆反应. 随溶液 pH 增加, 峰电位负移, 表明钨的还原伴随着杂多阴离子的质子化. 而  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  离子本身在  $\text{pH} \geq 5$  时也发生氧化 - 还原, 且钨磷酸盐单体中  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  发生氧化 - 还原所需的酸度低于钨硅酸盐二聚体中的  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .

### [参考文献]

- [1] Knoth W H, Domaille P J, Roe D C. Halometal derivatives of  $\text{W}_{12}\text{PO}_{40}^{3-}$  and related  $^{183}\text{W}$  NMR studies [J]. Inorg Chem, 1983, 22(2): 198-201.
- [2] Chen Yaguang, Liu Jingfu. Heteropoly complexes containing titanium - the complexes with tetrahedral ion or chromium as central atom [J]. Polyhedron, 1996, 15(19): 3433-3436.
- [3] 马荣华, 马玲, 刘春涛, 等. 钛取代的钨硅杂多配合物位置异构体的合成、表征及催化性能 [J]. 应用化学, 2004, 21(3): 256-260.
- [4] 陈亚光, 朱志平, 刘景福, 等. 十一钨钛杂多酸盐  $\text{MnXW}_{11}\text{TiO}_{40}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{R}, \text{Zn}$ ) 的合成及其氧化还原性质 [J]. 无机化学学报, 1999, 15(2): 205-210.
- [5] Kholdeeva O A, Maksimov G M, Maksimovskaya R I, et al. A dimeric titanium-containing polyoxometalate synthesis, characterization, and catalysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$ -based thioether oxidation [J]. Inorg Chem, 2000, 39(17): 3828-3837.
- [6] Kholdeeva O A, Tsubisina T A, Maksimovskaya R I, et al. First isolated active titanium peroxo complex: characterization and theoretical study [J]. Inorg Chem, 2004, 43(7): 2284-2292.
- [7] Kholdeeva O A, Tsubisina T A, Maksimov G M, et al. Synthesis, characterization, and reactivity of  $\text{Ti}(\text{IV})$ -monosubstituted Keggin polyoxometalates [J]. Inorg Chem, 2005, 44(5): 1635-1642.
- [8] Tézel A, Hervé G. Formation et isomérisation des undeca et dodecatungstosilicates et germanates isomères [J]. J Inorg Nucl Chem, 1997, 39(14): 999-1002.
- [9] Lin Y, Weakley T J R, Rapko R, et al. Polyoxoanions derived from  $\text{A}-\beta-\text{SW}_9\text{O}_{34}^{10-}$ : synthesis, single-crystal structural determination, and solution structural characterization by  $^{183}\text{W}$  NMR and IR of  $\text{A}-\beta-\text{SiW}_{18}\text{TiO}_{77}^{14-}$  [J]. Inorg Chem, 1993, 32(23): 5095-5101.
- [10] Crano N J, Chambers R C, Lynch V M, et al. Preparation and photocatalytic studies on a novel Ti-substituted polyoxometalate [J]. J Mol Catal A: Chem, 1996, 114(1): 65-75.
- [11] 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.

[责任编辑: 丁 蓉]