

有机阳离子 12 钨磷杂多酸盐电化学性质的研究^{*}

王崇太^{1,2}, 华英杰², 周红兵², 黄丽萍², 李玉光¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 海南师范学院化学系, 海南 海口 571158)

摘 要: 以 N, N -二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂、四丁基溴化铵(Bu_4NBr)为支持电解质、玻碳(GC)为工作电极,用循环伏安(CV)法研究了 6 种有机阳离子的 α -12-钨磷杂多酸盐 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [$\text{Q}=(\text{CH}_3)_4\text{N}, (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}, \text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}$] 的电化学特性。结果表明: $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 GC 电极上有 4 对可逆的还原一氧化波,其还原一氧化峰电位和峰电流的差别甚小,因而有机阳离子碳链的大小对 12-钨磷杂多阴离子的电化学性质影响较小。这些特性从理论上进行了解释。

关键词: 磷钨杂多酸盐; 氧化还原; 循环伏安; 有机阳离子

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 06-0064-05

杂多酸在电催化、电分析等方面有广泛的应用前景。特别是由于杂多酸分子结构的可控性,改变杂原子和多原子,或反荷离子,其氧化还原特性可在很大范围内变化,适当设计杂多化合物,不仅可以改善电催化反应活性,而且可以大大提高反应选择性,同时由于能进行连续多步的单电子和双电子可逆电极反应,具有多个传递电能的通道,因此,作为高性能的电催化剂引起广泛兴趣^[1-3]。

杂多化合物的氧化还原电位和电子迁移数不仅和杂原子和多原子有关,而且和溶液的性质有关。Keita 等^[4]用玻碳电极进行的研究表明, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子在 $\text{pH}<3$ 的 HClO_4 和 HCl 水溶液中有 3 个连续的单、单、双电子可逆反应,其中的双电子反应是一个有质子参与的电极反应,当 $\text{pH}>4$ 时,该双电子反应分裂为两步单电子可逆反应;酸度增加时,单电子波的还原电位向正移,并且两个单电子波结合成为一个双电子波。此外,水溶液中反荷离子的性质,包括其电荷、大小等对 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子在电极上还原的氧化还原电位和转移电子数也有明显的影响^[1,2]。由于 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子只有在 $\text{pH}<1.5$ 的酸性水溶液中才能稳定^[1,4],使其应用受到一定的限制,而在有机介质中其稳定性增加。Himeno 等^[5]用玻碳电极研究了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 CH_3CN 等有机介质中的电化学行为,表明有 4 个单电子可逆波。但在有机介质中,反荷离子的大小对 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子电极行为未见报道,本研究选择了几种碳链长短

不同的有机阳离子的 α -12-钨磷杂多酸盐,用循环伏安法考察了它们的氧化还原特性。

1 实 验

1.1 试 剂

N, N -二甲基甲酰胺(DMF), AR, 广州化学试剂厂;四丁基溴化铵(Bu_4NBr), AR, 上海五联化工厂; $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 等杂多酸盐按文献[6]合成。

1.2 实 验

实验所用工作电极为 GC (面积约为 0.07 cm^2);辅助电极是 Pt 丝;参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。循环伏安特性由 ECA 电化学测试系统(中科院长春应化所分析仪器研制中心研制)测定。

所有电位扫描实验均在三极电解槽中进行, Pt 电极和电解槽经铬酸洗液处理,并用二次蒸馏水充分洗涤干净, GC 电极每次都用 $0.3\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 抛光并用二次蒸馏水洗涤干净,电位扫描实验开始前,溶液用高纯氮除氧 10 min,实验温度为 $(30\pm2)^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 GC 电极上的电化学行为

图 1 是 6 种不同有机阳离子的杂多酸盐

* 收稿日期: 2005-04-01

基金项目: 海南省教育厅自然科学基金资助项目 (HJ200503)

作者简介: 王崇太 (1962 年生), 男, 副教授, 在读博士; 通讯联系人: 李玉光; E-mail: ceslyg@zsu.edu.cn

$\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 DMF 溶液中的循环伏安扫描结果, 支持电解质为四丁基溴化铵 (Bu_4NBr), 扫描速度为 200 mV/s 。

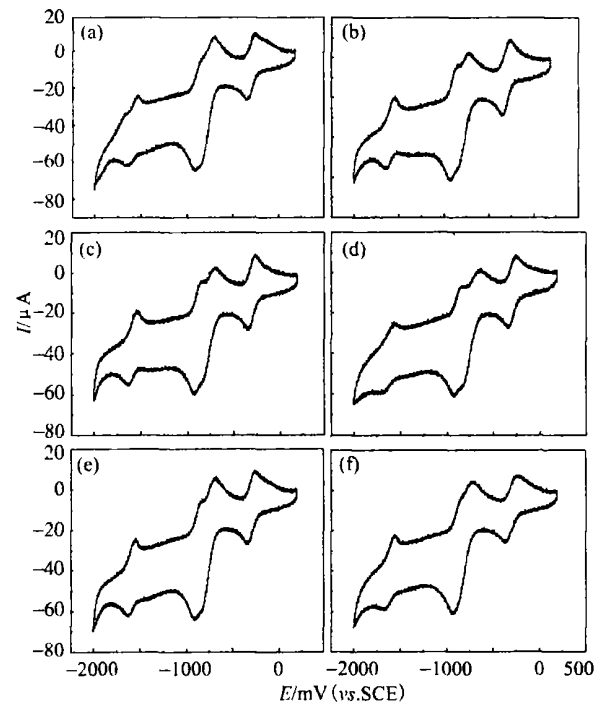


图 1 1 mmol/L $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的 0.1 mol/L Bu_4NBr DMF 溶液的 CV 曲线

Fig. 1 CV curves of 1 mmol/L $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ containing 0.1 mol/L Bu_4NBr in DMF

虽然反荷离子不同, 但图中 6 种杂多酸盐的循环伏安曲线很相似, 都有 4 对单电子还原—氧化波, 且第 2、第 3 波几乎完全重叠, 以致看起来好像是双电子还原波, 这种相似性归因于它们都含有相同的杂多阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 。从图中得到各个波的峰电位及每对波的峰电位差列于表 1, 其中第 2 个波的还原—氧化峰电位因第 3 个波的重叠而难于准确确定, 只能作为参考。

各还原—氧化对的峰电位差值 ΔE_p 均大于 63 mV。为进一步确定这些波的性质, 改变扫描速度的扫描结果(图 2)表明, 随着扫描速度的增大, 还

原—氧化波的峰电流增加, 还原峰电位略向负移, 氧化峰电位则略向正移, 根据电极反应的判据^[7], 这些杂多酸盐在 GC 电极上的还原—氧化过程具有准可逆的特征。

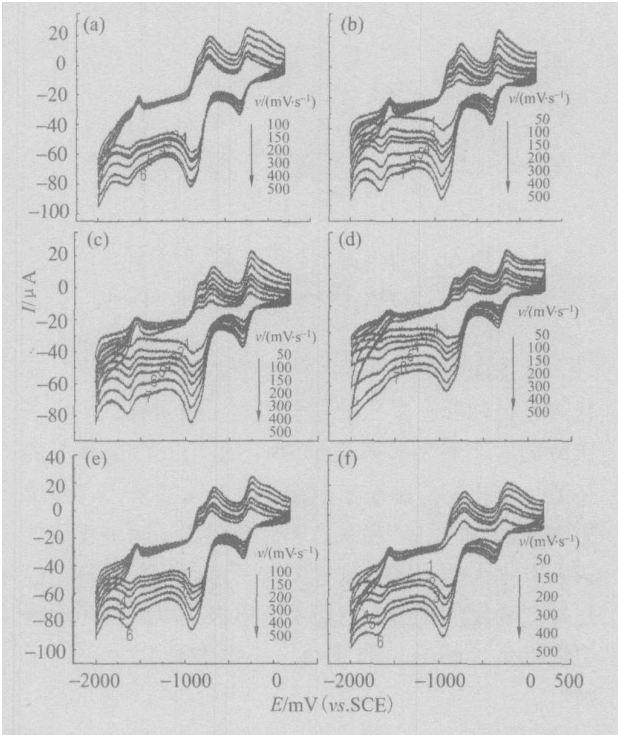


图 2 1 mmol/L $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的 0.1 mol/L Bu_4NBr DMF 溶液在不同扫描速度下的 CV 曲线

Fig. 2 CV curves of 1 mmol/L $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ containing 0.1 mol/L Bu_4NBr in DMF at various scan rate

取图 2 (e) 的第一个波的峰电流对扫描速度作图, 发现其还原峰电流和氧化峰电流在高速区 ($200 \sim 500\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 与扫描速度成线性关系 (图 3), 而在低速区这种关系不存在, 表明 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子及其还原产物在电极表面处于弱吸附状态^[7]。

2.2 有机阳离子大小的影响

图 4 显示了 6 种不同大小有机阳离子的杂多酸盐 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 200 mV/s 扫描速度下的循环伏安扫描结果。

表 1 6 种杂多酸盐 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的氧化还原峰电位及峰电位差值

Tab. 1 Redox peak potentials of $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and their differences mV (vs. SCE)

Q	E_{pd}	E_{pi1}	ΔE_{pi1}	E_{pi2}	E_{pa2}	ΔE_{pi2}	E_{pi3}	E_{pa3}	ΔE_{pi3}	E_{pi4}	E_{pa4}	ΔE_{pi4}
$(\text{CH}_3)_4\text{N}$	-330	-250	80	-846	-697	149	-893	-810	83	-1628	-1528	100
$(\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N})$	-330	-249	81	-849	-706	133	-908	-823	85	-1625	-1529	96
$(\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{N})$	-329	-249	80	-847	-693	154	-907	-824	83	-1624	-1529	95
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	-335	-241	94	-855	-633	222	-915	-820	95	-1670	-1558	112
$(\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N})$	-330	-248	82	-847	-691	156	-907	-825	82	-1624	-1529	95
$(\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N})$	-331	-248	83	-850	-707	143	-908	-826	82	-1638	-1543	95

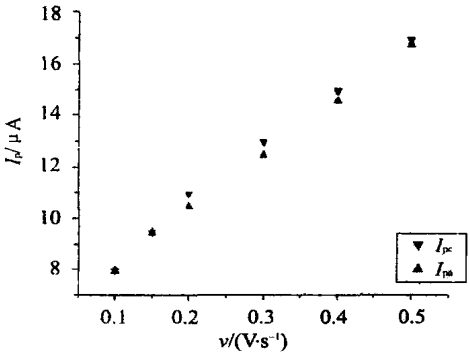


图 3 峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的关系
Fig 3 Relationship between peak current I_p and ν

从图 4 中可以看出, 所有杂多酸盐的还原—氧化峰电位和峰电流几乎完全相同, 表明有机阳离子碳链的大小对杂多阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 在 GC 电极上的还原—氧化反应影响不明显, 这和水溶液中一些小阳离子如 H^+ 、 Li^+ 和 Na^+ 等对杂阴离子阴极反应的影响有很大的不同, 这些阳离子可以和杂阴离子的还原产物发生化学作用而参与电极过程, 使还原峰电流增大, 峰电位向正移, 单电子转化为双电子波^[2]。

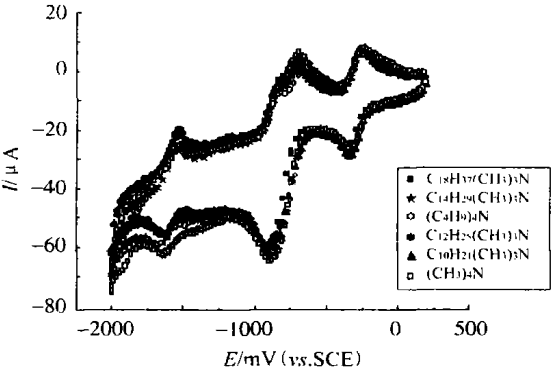


图 4 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 0.1 mol/L
 Bu_4NBr DMF 溶液的 CV 曲线
Fig 4 CV curves of $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ containing
0.1 mol/L Bu_4NBr in DMF

2.3 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 GC 电极上 CV 行为的解释

上述 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的循环伏安性质从 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子的结构以及在 GC 电极表面上的反应取向可以得到解释。

由于 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的还原发生在 GC 溶液的界面上, 在对电极施加阴极极化时, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 阴离子与有机阳离子以“离子对”形式由静电作用, 被携带到阴极表面, 且采取与电极表面平行的“平卧”方式和阴极表面进行化学共价吸附 (图 5)。

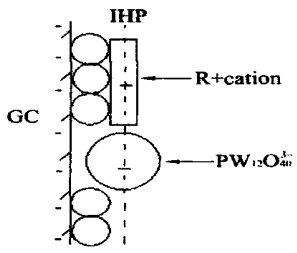


图 5 $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在 GC 电极表面的“平卧”方式
Fig 5 The adsorptive mode of $\text{Q}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ on the GC surface

根据杂多阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的结构^[8] (图 6) 和电子定域的观点, 它有两种可能的取向, 即包含 4 个 W (VD (图中 4 个黑点所示) 的面和包含 3 个 W (VD 的面。显然能量上有利的取向是前者, 4 个 W (VD 的空 d 轨道与 GC 电极表面的 HOMO 轨道发生相互作用, 负电位极化时先在约 -330 mV 处发生电子转移, 有 1 个 W (VI) 获得 1 个电子, 被还原为 W (V)。第 2 个还原峰电位在约 -850 mV 处, 这是由于杂多阴离子获得 1 个电子后, 负电荷密度增加, 轨道的电子亲和力降低, 必须施加到较负电位才能克服电化学势垒, 使第 2 个 W (VI) 还原。同理, 第 3 和第 4 个 W (VD 分别在更负的约 -910 mV 和约 -1 630 mV 处被还原。

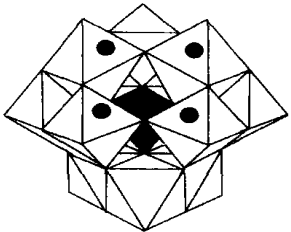
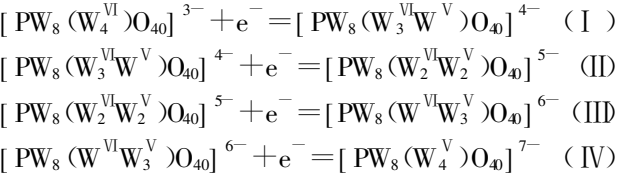


图 6 具有 Keggin 结构的 12 钨磷杂多阴离子的结构
Fig 6 Keggin structure of 12-phosphotungstic anion

当电位向正方向回扫时, 则发生相应的氧化反应, 因此在 CV 图中出现 4 对单电子还原—氧化波, 其相应的电极反应式为:



其中, (II), (III) 式的还原峰电位仅相差 60 mV, 两对波发生了重叠^[2,3]。

从电子离域的观点来看, 电子并不局限在某个原子周围, 而是在整个杂多阴离子中运动。Bridge-man 等^[9] 用密度泛函方法对 $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 阴离子结构进行计算的结果表明, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的 LUMO 是两个简并

的分子轨道(图 7)。

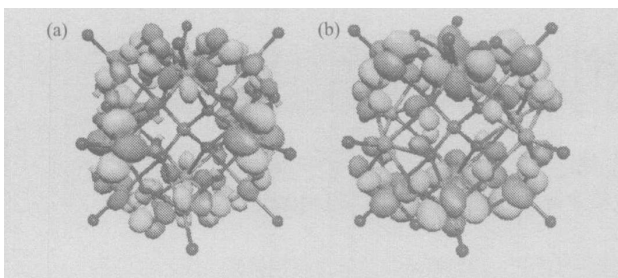


图 7 $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ 的 LUMO 空间结构表示

Fig. 7 Spatial representation of the lowest-unoccupied(18e) orbitals of $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$

当阴极电位极化到能级与 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 的 LUMO 相近时, 阴极的一个电子开始转移, 填充到其中的一个 LUMO 上, 因此在循环伏安图中出现第一个单电子还原波。

由于 LUMO 具有反键的性质, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 获得电子被还原为 $PW_{12}O_{40}^{4-}$ 后能级升高, 使第 2 个电子的转移在较负的阴极极化电位处才能进行, 从而在循环伏安图中电位较负的位置出现第 2 个单电子波。显然第 3 个电子的转移要发生在更负的电位处, 第 4 个电子亦然。根据第 2 个还原波和第 3 个还原波几乎重叠的实验现象推断, 还原时电子是先填满一个 LUMO 后, 再填充另一个 LUMO, 这样第 3 个电子填充轨道时只需克服电子间的静电排斥力而不需克服填充同一轨道时的保利排斥力(和第 2 个与第 4 个电子不同), 因此 $PW_{12}O_{40}^{4-}$ 和 $PW_{12}O_{40}^{5-}$ 的还原电位比较接近。

按照上述“平卧”的方式和取向, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 被有机阳离子带到阴极表面后和阴极表面产生轨道重叠的短程相互作用, 而与有机阳离子之间的“离子对”形式的静电作用减弱, 因此有机阳离子碳链增大引起的电荷密度的减小对于 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 的还原电位不会产生明显的影响。尽管 $(CH_3)_4N$ 和 $(C_4H_9)_4N$ 的碳链较短, 使 $Q_3PW_{12}O_{40}$ 的表面浓度较高一些, 但与其他碳链较长的三甲基铵相比, 它们在与电极表面垂直的方向上使 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 离电极表面的距离稍微远一

些, 因而与电极表面的轨道相互作用变弱。综合这两方面的因素, 上述有机阳离子的大小对 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 在 GC 电极上的电子转移反应影响较小。

参考文献:

- [1] SONG I K, BARTEAU M A. Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom, and polyatom substitution [J]. J Molecular Catalysis A, 2004, 212: 229—236.
- [2] HIMENO S, TAKAMOTO M, UEDA T. Cation effects X on the voltammetric behavior of α -Keggin-type $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ and $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ complexes in CH_3COCH_3 and CH_3CN [J]. J Electroanal Chem, 2000, 485: 49—54.
- [3] SADAKANE M, STEKHAN E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts [J]. Chem Rev, 1998, 98: 219—237.
- [4] KEITA B, NADJO L. New Aspects of the electrochemistry of heteropolyacids (IV) Acidity dependent cyclic voltammetric behaviour of phosphotungstic and silicotungstic heteropolyanions in water and *N,N*-dimethylformamide [J]. J Electroanal Chem, 1987, 227: 77—98.
- [5] HIMENO S, TAKAMOTO M, UEDA T. Synthesis, characterization and voltammetric study of a β -Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ complex [J]. J Electroanal Chem, 1999, 465: 129—135.
- [6] ISHII Y, YAMAWAKI K, URA T, et al. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride: epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1, 2-diols and olefins [J]. J Org Chem, 1988, 53: 3587.
- [7] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods [M]. New York: J Wiley & Sons Press, 1980.
- [8] MISONO M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state [J]. Chem Commun, 2001: 1141—1152.
- [9] BRIDGEMAN A J, CAVIGLIASSO G. A comparative investigation of structure and bonding in Mo and W $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ and $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$ heteropolyanions [J]. J Phys Chem A, 2003, 107: 6613—6621.

(下转第 70 页)

学出版社, 2004.

[14] 傅伯杰, 陈立顶, 马克明, 等. 景观生态学原理及应用 [M] . 北京: 科学出版社, 2003.

[15] BARRETT G W, PAKES J D. Optimizing habitat fragmentation: an agrolandscape perspective [J] . Landscape and Urban Planning, 1994 28: 99—105.

A Rustic Opinion of Biodiversity

WANG Bo sun, WANG Chang wei, PENG Shao lin

(School of Life Sciences //State Key Laboratory for Biocontrol, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Biodiversity is the term used to describe all the variation among living things on earth. The concept usually refers to the different species but also includes ecosystems and the genetic within a given species. Landscape diversity is the diversity of the structure and function of the landscape unity. It includes the patches diversity, type diversity and pattern diversity. Landscape is used by ecologists to describe relatively large areas, sometimes a landscape will be a single broad expanse of one habitat, elsewhere it will be a complex mosaic of habitat types. Landscape diversity is different to biodiversity on the concept, contents and methods. So that landscape diversity is another diversity, treating landscape diversity as 4th level of biodiversity obviously is not exact.

Key words: biodiversity; landscape diversity; concept; connotation

(上接第 67 页)

Study on Electrochemical Properties of Several Heteropoly Phosphotungstates with Organic Cations

WANG Chong tai^{1,2}, HUA Ying jie², ZHOU Hong bing², HUANG Li ping², LI Yu guang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Chemistry, Hainan Normal University, Haikou 571158, China)

Abstract: The electrochemical properties of six kinds of heteropolyphosphotungstates, $Q_3PW_{12}O_{40}$ [$Q = (CH_3)_4N$, $(C_4H_9)_4N$, $C_{10}H_{19}(CH_3)_3N$, $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N$, $C_{14}H_{29}(CH_3)_3N$, $C_{18}H_{37}(CH_3)_3N$] were studied by cyclic voltammetry in the solution of DMF containing supporting electrolyte 0.1 mol/L tetrabutyl ammonium bromide (Bu_4NBr). The results indicate that on the glass carbon electrode, there are four couples of re-oxidation waves, and the peak potentials and peak currents are almost the same, showing a quasi-reversible reaction. But the volumes of the anti-cations have little influence on the electrochemical properties of the heteropolyanions and this has been explained in theory.

Key words: heteropolyphosphotungstate; re-oxidation; cyclic voltammetry; organic cation