

文章编号 1000-5013(2002)03-0300-04

# 某些有机铵十聚钨酸盐的制备和催化性质

林 碧 洲

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

**摘要** 制备四乙基铵、二异丙铵和六氢吡啶十聚钨酸盐, 通过元素分析、红外吸收光谱和热分析, 对这3种有机铵十聚钨盐进行表征. 在3种有机铵十聚钨酸盐的环己烷光催化氧化反应中, 环己醇和环己酮为主要产物, 其中 $[(C_2H_5)_4N]_4W_{10}O_{32}$ 和 $[(C_5H_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32}]$ 对环己酮的选择性优于环己醇, 而 $[(CH_3)_2CH]_2N_2H_4W_{10}O_{32}$ 对环己醇的选择性则优于环己酮.

**关键词** 十聚钨酸盐, 烷烃催化氧化, 光催化

**中图分类号** O 614. 61<sup>+</sup> 3. 66 O 621. 25<sup>+</sup> 1

**文献标识码** A

在紫外光辐射下, 有机铵十聚钨酸盐的固体或溶液(在水或某些有机溶剂中)会变成蓝色, 某些体系甚至在日光下也会变为蓝色<sup>[1,2]</sup>. 利用这一光致变色性质, 将其作为光催化剂应用于有机化学反应上, 是近年来多酸化学领域较为活跃的研究课题<sup>[3]</sup>. 研究表明, 十聚钨酸盐对饱和碳氢化合物具有十分诱人的光致氧化催化活性( $O_2$ 为氧化剂)<sup>[4]</sup>. 本文报道了四乙基铵、二异丙铵和六氢吡啶十聚钨酸盐的制备和表征, 并研究它们催化环己烷氧化的行为.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

所用的试剂均为分析纯级, 且未作进一步的提纯. 热分析采用 Universal V2. 4F 热分析仪, 加热速度为  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , 空气流速为  $50 cm^3 \cdot min^{-1}$ , 温度范围为  $30 \sim 800^\circ C$ . 红外光谱用 Perkin-Elmer FT-IR 2000 光谱仪记录, KBr 压片, 扫描范围  $4000 \sim 400 cm^{-1}$ . 钨含量在  $850^\circ C$  下直接灼烧测定, C, H, N 含量采用 Perkin-Elmer Optima 3300 DV ICP 元素分析仪测定. 反应体系的 pH 值, 采用上海雷磁仪器厂生产的 PHS-2C 型酸碱计测定.

### 1.2 有机铵十聚钨酸盐的制备

将含有 16 g 的  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (约 48.5 mmol) 的  $100 cm^3$  水溶液,  $30 cm^3$  的  $3.0 mol \cdot L^{-1}$  盐酸溶液于  $400 cm^3$  烧杯中混合, 并用 1:4 盐酸溶液调节至 pH 2. 然后, 将该溶液置于  $85^\circ C$  的恒温水浴中. 20 min 后, 将含有 4.0 g 四乙基溴化铵的  $10 cm^3$  水溶液缓慢加入到上述溶液中, 立即出现混浊. 搅拌 30 min 使其反应完全, 冷却, 析出大量沉淀. 抽气过滤, 依次用少

收稿日期 2002-04-09

作者简介 林碧洲(1967-), 男, 副研究员

基金项目 福建省自然科学基金资助项目

量的水、乙醇和乙醚洗涤，室温下干燥，得白色粉末。产物最后用  $\text{pH}=2$  的 5 : 1 乙腈-水溶液重结晶，得到 8.4 g (约 2.9 mmol) 浅黄色  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  晶体，产率约为 60%。二异丙铵和六氢吡啶十聚钨酸盐，可按相同的方法制备。

1.3 催化性能研究

将 4.0 mmol 环己烷与 2.0  $\mu\text{mol}$  有机铵阳离子十聚钨酸溶于  $10\text{ cm}^3$  的 6 : 1 二氯甲烷-乙腈溶液中，在 0.101 MPa 压力下封闭于  $50\text{ cm}^3$  磨口石英管中。反应在室温和高压汞灯 (GGY 400, 主要波长约为 360 nm) 辐射下进行，并不时地摇动使体系均匀。经过 16 h 后，取出磨口管中的溶液，于 Agilent HP-6890 GC-MS 仪上鉴定产物。同时，在岛津 GC-9A 气相色谱仪上 (热导池为检测器)，对各产物进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 有机铵十聚钨酸盐的制备和组成分析

十聚钨酸盐是以钨酸钠为原料制备的。实验观察到，当 pH 值小于 1.8 时，滴加有机反应物，溶液仍保持为黄色透明，不能得到沉淀物。当 pH 值大于 2.5 时，会得到无色透明的固体杂质。经 IR 分析，该杂质为偏钨酸盐  $[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$ 。为使  $\text{WO}_4^{2-}$  聚合为  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ，反应体系的 pH 值应控制在 2.0 ~ 2.5 之间。pH 值的控制对十聚钨酸盐的制备是极为重要的，而加热的目的在于加速聚合。表 1 为化合物的元素分析结果，表中  $w$  为质量分数，括号内值为计算值。如表 1 所示，元素分析的结果与预计分子式的计算结果一致。

表 1 化合物的元素分析结果

化 合 物	$w\text{ C}$	$w\text{ H}$	$w\text{ N}$	$w\text{ W}$
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	0.134 1(0.133 9)	0.027 9(0.028 1)	0.020 2(0.019 5)	0.641 0(0.640 3)
$\{[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}_2\}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	0.103 9(0.104 3)	0.023 3(0.023 4)	0.021 1(0.020 3)	0.665 9(0.666 3)
$[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$	0.089 6(0.089 7)	0.017 8(0.018 0)	0.021 0(0.020 8)	0.682 6(0.682 2)

2.2 红外光谱分析

由于所含的有机铵阳离子不同，3 种有机铵十聚钨酸盐的红外光谱在  $4\,000\sim1\,000\text{ cm}^{-1}$  范围内，呈现不同的光谱吸收带。但它们在  $1\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$  范围内，谱带却是相似的，如表 2 所示。表中这些谱带与文献 [6] 报道的数据基本一致，可归属于  $\text{W}-\text{O}_\text{t}$ 、 $\text{W}-\text{O}_\text{b}$ 、 $\text{W}-\text{O}_\text{c}$  和  $\text{W}-\text{O}_\text{c}-\text{W}$  的伸缩和弯曲振动。从表中可以看出，3 种化合物的对应振动峰都非常接近，反映出它们具有相同的一级结构 (多酸阴离子  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ )。表中， $w$ 、 $vw$ 、 $s$ 、 $vs$  和  $sh$  分别代表弱峰、较弱峰、强峰、较强峰和锐峰。从上述组成分析和光谱数据可知，所制备的 3 种化合物如实验预期的。

表 2 化合物的红外光谱数据

化 合 物	$\nu/\text{cm}^{-1}$					
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	994 $w$	947 $vs$	894 $s$	800 $vs$	582 $m$	435 $sh$
$\{[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}_2\}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$	993 $vw$	952 $vs$	891 $s$	798 $vs$	579 $m$	438 $sh$
$[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$	990 $w$	955 $vs$	898 $s$	802 $vs$	580 $m$	432 $sh$
文献 [6] 值	991 $w$	950 $vs$	890 $s$	800 $vs$	580 $m$	435 $sh$

2.3 热分析的结果

图 1 是 3 种有机铵十聚钨酸盐的 TG-DTA 热谱图。由图可知，3 种化合物的 TG 曲线都

只在 345 ~ 430 °C 间有一个失重区. 这表明分子中不含结晶水. 由此可知, 十聚钨酸盐与水的结合能力较弱. 这一失重阶段可分为连续的两步, 对应的 DTA 曲线上均呈现两个放热峰, 且有机阳离子越大, 相应的放热峰温度 (θ) 就越低, 即  $[(C_2H_5)_4N]_4W_{10}O_{32} < \{[(CH_3)_2CH]_2NH_2\}_4W_{10}O_{32} < [(C_5H_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32}]$ . 这一规律表明, 较大的有机铵阳离子更易于被氧化. 相应地, 由于失去了抗衡有机铵阳离子, 十聚钨酸阴离子难以稳定存在, 短时间内即分解. 3 个化合物的热分析数据, 如表 3 所示. 表中, η 为失重率. 对比表 3 与表 1, 失重区范围内的失重率与化合物的 C, H, N 总含量基本吻合.

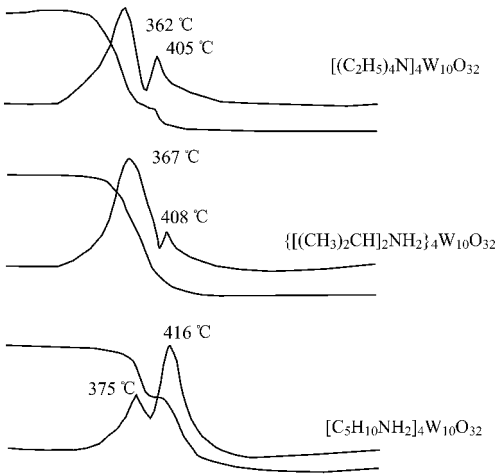


图 1 有机铵阳离子十聚钨酸盐的 TG-DTA 热谱

表 3 化合物的热分析数据

化 合 物	第 1 步失重		第 2 步失重		θ / ( ° )	
	η / ( % )	可能产物	η / ( % )	可能产物	第 1 个	第 2 个
$[(C_2H_5)_4N]_4W_{10}O_{32}$	14. 2	28CO <sub>2</sub> , 32H <sub>2</sub> O	3. 9	2N <sub>2</sub> , 3CO <sub>2</sub> , 8H <sub>2</sub> O	362	405
$\{[(CH_3)_2CH]_2NH_2\}_4W_{10}O_{32}$	12. 5	24CO <sub>2</sub> , 28H <sub>2</sub> O	2. 3	2N <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	367	408
$[(C_5H_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32}]$	7. 6	14CO <sub>2</sub> , 17H <sub>2</sub> O	5. 2	2N <sub>2</sub> , 6CO <sub>2</sub> , 7H <sub>2</sub> O	375	416

2. 4 催化性质

气相色谱分析表明, 3 种化合物所催化的反应的主要产物为环己醇和环己酮, 两者占环己烷氧化产物的 95% 以上. 实验观察到, 在环己烷的氧化反应中有细小的气泡从液体中冒出. 为了鉴别环己烷氧化的气体产物, 实验采用气-液反应装置. 即在不断地通入氧气进行光催化氧化的同时, 将尾气通过 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液, 观察到 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液出现了少许的白色浑浊. 这表明环己烷氧化的气体产物为 CO<sub>2</sub><sup>[7]</sup>, 催化结果如表 4 所示. 其中生成物中 CO<sub>2</sub> 的含量计算, 是通过环己烷的氧化量扣除经气相色谱检测到的环己醇和环己酮的量, 经折算估计出的. 从表 4 可以看出,  $[(C_2H_5)_4N]_4W_{10}O_{32}$ ,  $\{[(CH_3)_2CH]_2NH_2\}_4W_{10}O_{32}$  和  $[(C_5H_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32}]$  对环己酮和环己醇的选择性之比, 依次为 1. 1, 0. 8 和 1. 7. 即  $[(C_2H_5)_4N]_4W_{10}O_{32}$  和  $[(C_5H_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32}]$  对环己酮的选择性优于环己醇, 而  $\{[(CH_3)_2CH]_2NH_2\}_4W_{10}O_{32}$  对环己醇的选择性则优于环己酮. 表中, k 为环己烷氧化率, n 为选择性. 实验发现, 经 20 次的连续循环使用, 3 种有机铵阳离子十聚钨酸盐的光催化活性并没有衰减, 具有相当好的稳定性.

表 4 化合物对环己烷光致催化氧化反应的结果

催 化 剂	k / ( % )	n / ( % )		
		环己醇	环己酮	CO <sub>2</sub>
$[(C_2H_5)_4N]_4W_{10}O_{32}$	5. 2	46. 5	50. 7	2. 8
$\{[(CH_3)_2CH]_2NH_2\}_4W_{10}O_{32}$	4. 6	52. 6	43. 9	3. 5
$[(C_5H_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32}]$	6. 3	36. 2	61. 6	2. 2

3 结束语

醇、酮等类的化合物,在医药、化工生产等领域中有着广泛的应用.工业上,此类化合物的生产通常使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为催化剂,对饱和或不饱和碳氢化合物进行催化而制备.由于严重腐蚀设备和污染环境,寻找温和条件下合成此类化合物所需的催化剂,已越来越引起人们的极大兴趣.本文制备了四乙基铵、二异丙铵和六氢吡啶等 3 种有机铵十聚钨酸盐,并对它们进行表征.光催化氧化的研究表明,环己烷在这 3 种有机铵十聚钨酸盐的催化作用下,其主要氧化产物为环己醇和环己酮.其中,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  和  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$  对环己酮的选择性优于环己醇,而  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NH}_2\}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  对环己醇的选择性则优于环己酮.

参 考 文 献

1 Chemseddine A, Sanchez C, Livage J, et al. Electrochemical and photochemical reduction of decatungstate: A reinvestigation[J]. Inorg. Chem., 1984, 23(20): 2 609~2 613

2 Nomiya K, Sugie Y, Amimoto K, et al. Charge-transfer absorption spectra of some tungsten and molybdenum polyoxoanions[J]. Polyhedron, 1987, 6(3): 519~524

3 王恩波,胡长文. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 170~214

4 Hayashi T, Kishida A, Mizuno N. High turnover number of  $\gamma\text{-SiW}_{10}(\text{OH})_2\text{O}_{38}$  for oxygenation of cyclohexane with 1 atm molecular oxygen[J]. Chem. Commun., 2000, (2): 381~382

5 Gimenez-Saiz G, Galan-Mascaros J R, Triki S, et al. A novel chainlike heteropolyanion formed by paradoxical decatungstate and cobalt(II) ions[J]. Inorg. Chem., 1995, 34(2): 524~526

6 Fuchs J, Hartl H, Schiller W, et al. Die kristallstruktur des tributylammonium-dekawolframats  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ [J]. Acta Cryst., 1976, B32(3): 740~749

7 Moliari A, Amadelli R, Androtti L, et al. Heterogeneous photocatalysis for synthetic purposes: Oxygenation of cyclohexane with  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $(n\text{-Bu}_4)_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$  supported on silica[J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1999, (13): 1 203~1 204

Preparation and Catalytic Properties of Some  
Organoammonium Decatungstates

Lin Bizhou

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Some organoammonium decatungstates may serve as photocatalysts for the oxidation of alkanes. Among them, tetraethylammonium, diisopropylammonium and piperidine decatungstates are prepared; and they are characterized by element analyse, infrared spectra and thermal analyse. The oxidation reaction of cyclohexane under their photocatalysis give rise to cyclohexanol and cyclohexanone as main products. The former two decatungstates present a good selectivity for the cyclohexanone formation, with the latter one shows a good selectivity for the cyclohexanol formation.

**Keywords** decatungstates, catalytic oxidation of alkanes, photocatalysis