

单过渡金属配位磷钨酸铵盐的合成及其催化环己酮氨肟化

刘碧玉, 袁霞*, 吴剑, 罗和安

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 以磷钨酸和过渡金属盐在 pH 值为 4.0 ~ 5.0 的条件下合成了 4 种具有 Keggin 结构的单过渡金属配位磷钨酸铵盐 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$), 通过红外、紫外、热重、X 射线衍射、循环伏安法等技术对这类杂多化合物的结构和性质进行了表征, 并考察了它们在环己酮氨肟化反应中的催化性能. 结果表明: 单过渡金属配位的磷钨酸铵盐 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 具有典型的 Keggin 结构, 过渡金属离子配位后, 热稳定性和氧化性增强; 在催化环己酮氨肟化反应中, $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ 的催化性能低于单缺位磷钨酸铵盐 ($\text{NH}_4\text{PW}_{11}$), 其中 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 为催化剂, 性能优于 $M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ 的催化剂, 环己酮的转化率达到 85.1%, 环己酮肟的选择性达到 92.1%, 而 $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ 的催化性能则下降显著; H_2O_2 的分解实验表明, 过渡金属配位的磷钨酸铵盐对 H_2O_2 分解均存在一定的促进作用, 分解能力随过渡金属种类而变化, 其中 $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ 对 H_2O_2 的分解率高达 72.3%, 这是造成过渡金属配位的磷钨酸铵盐在环己酮氨肟化反应中催化性能下降的主要原因; 回收催化剂的红外和 XRD 表征表明, 氨肟化反应后的 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ 保持了 Keggin 型的一级结构, 但二级结构遭到一定程度的破坏.

关键词: 过渡金属; 磷钨酸; 环己酮; 氨肟化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

环己酮氨肟化反应是己内酰胺工业生产中重要的反应过程, 目前工业上采用环己酮、氨水和双氧水在钛硅分子筛 TS-1 的催化作用下生成环己酮肟. 尽管以 TS-1 为催化剂具有条件温和、工艺简单、反应转化率及选择性高、对环境友好等优点, 但存在催化剂分离、回收困难, 成本较高的缺点. 目前, 在对 TS-1 催化剂进行改性研究的同时, 开发新型催化剂用于环己酮氨肟化反应已经引起众多科研人员的关注.

作者所在课题组在前期工作中发现磷钨酸杂多化合物在环己酮氨肟化反应中表现出与 TS-1 分子筛相似的催化性能, 随后开展了一系列以杂多酸为活性组分的环己酮氨肟化新催化体系的研究工作. 邓全丽等^[1]以 P 为中心原子, W、Mo、V 为配位原子的杂多酸及其盐催化氨肟化反应, Keggin 型磷钨杂多酸的催化性能最好, 环己酮肟选择性高达 98.4%, 收率 89.4%. 为解决催化剂的回收问题, 进一步对比了以 SiO_2 、活性炭、活性 Al_2O_3 、水滑石等为载体的负载型磷钨酸的催化性能, 其中 Al_2O_3

为载体的杂多酸(盐)催化剂性能最好, 环己酮肟选择性高达 99.8%, 收率达 90.2%, 但活性组分极易溶脱, 难以重复使用. Keggin 杂多酸催化剂在有机合成中活性组分易溶脱的研究在其它文献中也有报道^[2-3]. 曾湘等^[4]则通过“瓶中造船”法合成超稳 Y 分子筛封装型磷钨酸(PW-USY), 具有与纯磷钨酸(PW)相当的催化活性, 且能较好地解决活性组分流失的问题, 但是存在负载量少(0.0128 g PW/g 载体), 催化剂用量大的问题. 桂钦璋等^[5]通过脱铝改性 NaY 分子筛载体的性能, 使磷钨酸的封装量显著提高至 0.0569 g PW/g 载体, 但与期望值仍然存在一定的差距. 曾远晖等^[6]从催化剂本身的溶解性出发设计并制备了一系列不同碳链长度的吡啶、咪唑季胺阳离子与磷钨酸阴离子复合的杂多酸盐, 该有机无机复合的磷钨酸盐可以使环己酮的转化率达到 90% 以上, 环己酮肟的收率为 80%. 刘媛等^[7]则证实长碳链的咪唑类饱和磷钨酸盐在环己酮氨肟化的强极性反应体系中结构发生改变, 长碳链发生断裂, 饱和型变成单缺位型磷钨酸, 但结构

收稿日期: 2013-11-07; **修回日期:** 2013-12-17.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 21046001, 21376200); 湖南省自然科学基金资助项目(No. 14JJ2065); 湖南省高校创新平台开放基金资助项目(13K044).

作者简介: 刘碧玉(1988-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: yuanxia@xtu.edu.cn.

改变后的杂多酸其催化性能不受影响. 在此基础上, 我们的工作考虑直接采用单缺位的磷钨酸铵盐作为活性组分, 通过配位不同种类的过渡金属离子调变其性能, 以期获得杂多酸结构与其在环己酮氨肟化反应中催化性能的对应关系. 近年来, 已经开展了过渡金属配位杂多酸的相关研究, K. Nowinska 等^[8]报道用过过渡金属离子(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+})改性 Keggin 结构缺位磷钨杂多化合物(HPW_{11})及其作为丙烷氧化脱氢(ODH)催化剂. R. Pizzio 等^[9]报道过渡金属改性缺位 Keggin 型杂多酸 $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}M]^{5-}$ ($M = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})及负载碳催化剂的制备, 应用到异丙醇脱水制丙烯反应中; Jung Ho Choi 等^[10]报道 Keggin 型杂多酸 $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(M \cdot \text{OH}_2)$ ($M = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+})的制备及其氧化 2-丙醇, 而有关 Keggin 结构的单过渡金属配位磷钨酸铵盐催化氨肟化反应未见报道.

1 实验部分

1.1 试剂

氯化铵, 六水硝酸铜, 双氧水(30%), 氨水(25%~28%), 汕头西陇化工有限公司; 六水硝酸钴, 环己酮, 天津市大茂化学试剂厂; 六水硝酸镍, 叔丁醇, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 五水硝酸锆, 磷钨酸, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇, 碳酸氢钠, 科密欧化学试剂有限公司; 所用试剂均为分析纯. 单缺位磷钨酸铵盐, 本课题组提供.

1.2 单缺位过渡金属配位磷钨酸铵盐的制备

称取 2 mmol 磷钨酸(5.8 g)放入 100 mL 烧杯内, 加入 30 mL 去离子水及等摩尔量的 $\text{MNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zr}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), 在 60 °C 油浴锅中搅拌, 向烧杯内缓慢滴加 1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO_3 溶液, 调整溶液的 pH 值为 4.0~5.0, 继续搅拌 30 min, 加入 0.02 mol NH_4Cl (s), 搅拌下反应 15 min, 将溶液置于 60 °C 下蒸发, 蒸发溶液至半后过滤, 用温水重结晶, 过滤, 在 60 °C 干燥 12 h 得到固体, 记作 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

1.3 催化剂的表征

红外分析采用 Nicolet-380 型傅里叶变换红外光谱仪, 样品与 KBr 混合压片制样后扫描; 紫外分析采用日本岛津公司 UV-2550 型紫外光谱仪表征, 以硫酸钡为底物与样品混合压紧后扫描, 测定样品在 200~800 nm 波长范围内的吸光度; TG-DSC 分析采用 METTLER 公司的 TGA/DSC1/1600HT 型热

重分析仪, 以 N_2 为吹扫气, 气体流速为 40 mL · min⁻¹, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 从 30 °C 升至 800 °C; XRD 分析采用日本理学 Rigaku D/Max-2550 型 X 射线衍射仪, Cu K α 射线源, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$; 循环伏安曲线采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760D 进行测定, 分别以玻碳电极, Ag/AgCl 电极, Pt 电极作为工作电极, 参比电极, 辅助电极, $\text{HAc} + \text{NaAc}$ 溶液调节 pH, 在电位 0.5 ~ -1.0 V 范围内以 100 mV · s⁻¹ 循环扫描 2 周.

1.4 催化环己酮氨肟化

称取 8 g 环己酮置于三口烧瓶中, 按 $n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cat}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 4.0 : 0.0069 : 1.6$ 进行加料, 其中 30% 双氧水通过蠕动泵以 80 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度滴加, 三口烧瓶用橡胶塞密封好置于 20 °C 低温恒温反应浴中, 磁力搅拌, 反应 4 h 后, 停止滴加双氧水, 继续反应 1 h. 反应结束后取出反应液称重, 并加入叔丁醇将产物溶解, 取样进行产物分析. 用砂芯漏斗过滤分离, 用叔丁醇洗 2~3 次, 将过滤得到的固体取出, 放入蒸发皿内, 于 60 °C 干燥 24 h. 采用安捷伦 6820 气相色谱分析环己酮的含量, 甲苯作内标物. 采用岛津公司 LC-10AT 高效液相色谱, C18 色谱柱, 流动相为 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 70 : 30$, 流速 0.8 mL · min⁻¹, 检测波长 210 nm, 单点外标法分析产物环己酮肟的含量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 红外表征 样品 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ 红外表征结果见图 1, 在 1 200~700 cm⁻¹ 范围内出现 Keggin 型缺位杂多阴离子特有的 P-Oa, W-Ob-W, W-Oc-W, W-Od 4 个主要吸收带, 饱和的磷钨酸 P-Oa 红外特征峰为 1 080 cm⁻¹, 单缺位磷钨酸 P-Oa 红外特征峰分裂为 1 080 cm⁻¹ 和 1 040 cm⁻¹^[9]. 该样品上对应的 P-Oa 振动发生劈裂形成两个特征峰 1 090 cm⁻¹ 左右与 1 050 cm⁻¹ 左右, 可见单缺位磷钨酸的形成, 导致其对称性降低. 金属原子插入骨架空位在一定程度上修复了其对称性, 但 P-Oa 红外特征峰发生红移, 其原因是过渡金属离子与 Oa 的相互作用, 随着红移程度($\Delta\nu$)增加其金属离子形成的配位基稳定性越差^[10], $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})的 $\Delta\nu$ 分别为 14、17、19、24, 可见其配位基

稳定性大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zr}^{2+}$.

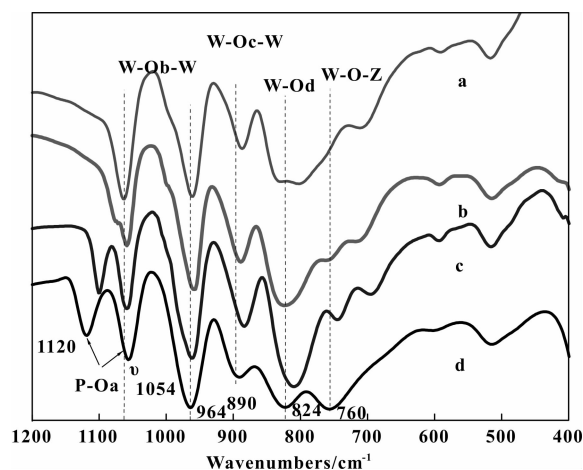


图 1 不同样品的傅里叶红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of different samples

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

2.1.2 紫外表征 Keggin 结构杂多化合物一般在 210 和 260 nm 处有 2 个吸收谱带, 在 210 nm 处的吸收谱带属 Od-W 之间的电子跃迁, 其吸收强度比较大, 并不受阴离子结构变化的影响, 260 nm 处的吸收属 Ob, Oc-W 之间的电子跃迁, 它不受杂多阴离子质子化作用影响, 是杂多化合物的特征谱带. 由图 2 可知样品的紫外光谱在 210 nm 处有较强的吸收, 而在 260 nm 附近处的吸收均相对比较弱, 这是由于缺陷引起的对称性降低所致, 由于荷移跃迁的实质是分子内部的氧化还原过程, 其 Ob, Oc-W 的跃迁能越低越易被还原, 由图 2 可知样品 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 的 Ob, Oc-

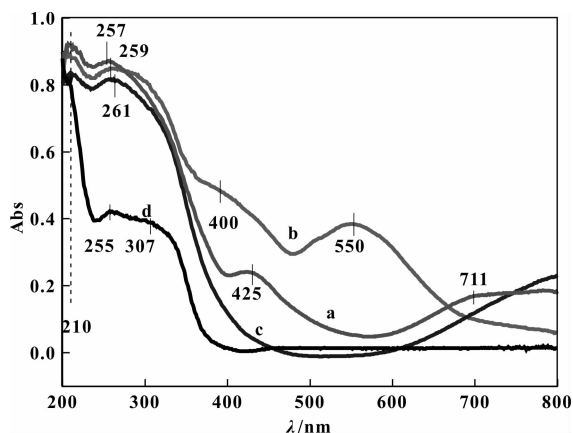


图 2 不同样品的紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-vis spectra of different samples

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

W 的跃迁分别在 255、257、259 和 261 nm, 由此可以预期样品的氧化能力为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zr}^{2+}$. 在 350 nm 之后是金属离子 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 的 d - d 电子跃迁^[11], 在可见光谱中 Co^{2+} , Ni^{2+} 的吸收峰有 2 个分别对应 400 和 550 nm, 425 和 711 nm 处的吸收峰, Zr^{2+} , Cu^{2+} 的吸收峰 1 个, 分别对应 307 和 800 nm 左右处的吸收峰, 从过渡金属第一个吸收峰的位置来看, 其也有 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zr}^{2+}$, 可推知过渡金属离子的加入, 增强了缺陷磷钨酸盐的氧化性, 这也表明过渡金属离子与四面体中 Oa 的相互作用.

2.1.3 XRD 表征 由图 3 可知样品在 2θ 为 $5^\circ \sim 10^\circ$, $17^\circ \sim 25^\circ$, $26^\circ \sim 33^\circ$, $35^\circ \sim 37^\circ$ 4 个范围内有较强的吸收, 与文献^[12]报道相符, 证明它们均有 Keggin 结构, 各化合物的衍射峰位, 数目及强度很相近, 表明它们的结构相似, 而间距和线强度的变化取决于金属的本性及其离子半径.

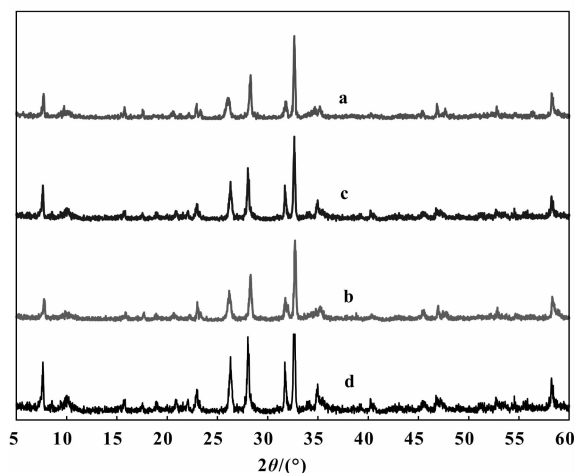


图 3 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of different samples

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

2.1.4 TG-DSC 表征 样品 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ 的 TG 表征结果见图 4, 从热重曲线可见样品的脱水过程分为 3 个阶段, 在 250 $^\circ\text{C}$ 以下脱去全部结晶水, 样品 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 的质量百分数分别降至 91.2%, 96.5%, 97.3%, 96.5%. 在 350 $^\circ\text{C}$ 左右 NH_4^+ 发生了分解^[13] 出现重量迅速降低, 这可能是 NH_4^+ 本身分解成气体, 无重量残余. 随之样品慢慢失重直至 480 $^\circ\text{C}$, 失去了结构水, 这是过渡金属离子填充空位后, 以过渡金属离子为中心的八面体中的第六配位部位被 H_2O 分子占有

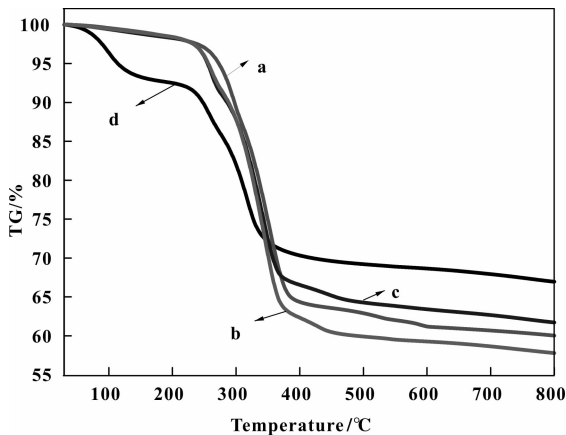


图 4 不同样品的 TG 图

Fig. 4 TG diagrams of different samples

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

致，因为结合能力强，量少，所以热重曲线上就出现了慢失重现象. 差热曲线(见图 5)上的第一个放热峰可作为杂多化合物热稳定性的一个判据^[14]. 样品在 485 °C 左右发生第一个放热峰，由此可知它们的稳定性顺序为 $\text{Zr}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ ，与文献^[15]相符，相对单缺位的磷钨酸盐^[7]稳定性有所提高. 从差热曲线可以看出 250 °C 以下， $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 有一个吸热峰为结晶水失去的热效应，而 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 具有两个吸收峰，由于极易吸收水，其在 110 °C 的吸收峰是催化剂表面吸附的自由水，其后面对应的是结晶水失去的热效应，比较其样品的在 210 °C 失去结晶水的吸热峰的大小，通过结晶水的失重率可以计算出 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 结晶水个数均接近于 5，而 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 结晶水个数为 3，有文献^[16]报道饱和的磷钨酸的酸性强弱与所含结晶

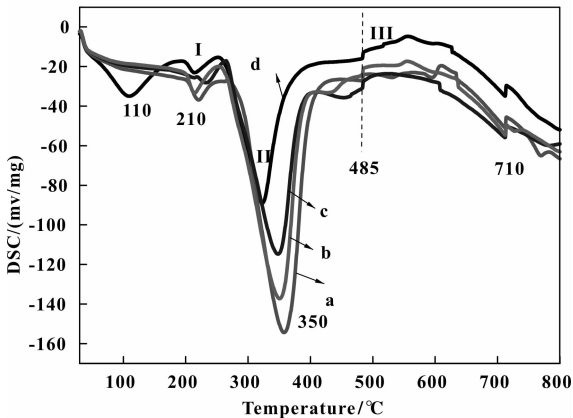


图 5 不同样品的 DSC 图

Fig. 5 DSC diagrams of different samples

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

水的数量有关，且所含结晶水为 1 ~ 2 时，其酸性最强，随之随着结晶水的数量增加而减弱，结晶水达到 10 以上，其酸性基本没有变化，可见样品 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 的酸性也极其相近， $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 的酸性相对高. 在 710 °C 左右的吸热峰，是样品发生晶相转变所致.

2.1.5 循环伏安分析 采用玻碳电极，Ag/AgCl 电极，Pt 电极三电极体系测得化合物在室温下 HAc/NaAc 缓冲溶液(pH 2. 91)中的半波电位. 图 6 为化合物在电位 -1.0 ~ 0.5 V 范围内的循环伏安图，可知样品为两步 $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}$ 的还原过程，为多阴

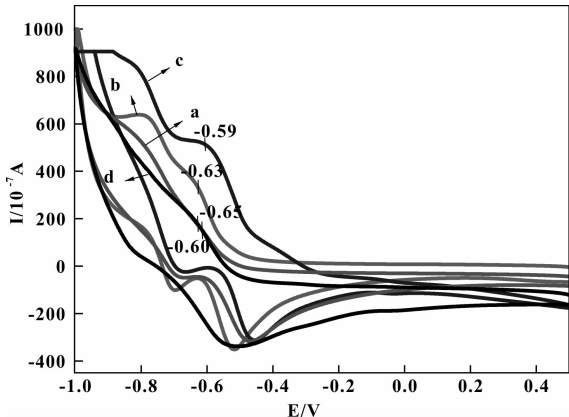


图 6 不同样品的循环伏安图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of different samples

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

离子骨架伏安响应的还原氧化波^[17]，配位元素并未发生还原，与文献^[18]报道相符. 物质的氧化能力取决于第一个半波电势电位($E_{1/2}$)的大小^[19]，样品的 $E_{1/2}$ 大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zr}^{2+}$ ，这与紫外光谱的结果相符，其氧化性大小顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zr}^{2+}$. 过渡金属随着核电荷的增加，核外电子的屏蔽作用减小，有效核电荷增加，过渡金属 Ni^{2+} ， Co^{2+} ， Cu^{2+} 的原子半径分别 3d⁷，3d⁸，3d⁹ 结构，随 d 电子的增加，对样品的氧化能力增加，而 Cu^{2+} 为 d⁹ 结构，接近全充满，屏蔽增大，d 电子的影响也减少，表现出较强的氧化性，另过渡金属 Zr^{2+} ， Ni^{2+} ， Co^{2+} ， Cu^{2+} 的原子半径分别 0. 216、0. 167、0. 162 和 0. 157 nm，可见随取代原子半径的增加，取代后杂多阴离子的半径增大，电负性减弱，杂多阴离子的 $E_{1/2}$ 正移，样品氧化性越强.

2.2 催化剂的性能评价

2.2.1 样品催化环己酮氨肟化反应的性能 表 1 为样品催化环己酮氨肟化反应的结果，由表 1 可

表 1 样品对环己酮氨肟化反应的催化性能
Table 1 Catalytic activity of different samples in ammoximation
of cyclohexanone

Catalysts	<i>X</i> %	<i>S</i> %
NH ₄ PW ₁₁	87.9	98.6
NH ₄ ZrPW ₁₁	85.1	92.1
NH ₄ CoPW ₁₁	83.9	88.5
NH ₄ NiPW ₁₁	81.9	79.4
NH ₄ CuPW ₁₁	47.8	42.8

Reaction conditions: temperature 20 ℃, time 5 h, C₆H₁₀O 8 g,
 $n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}) : n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cat}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 : 4.0 : 0.0069 : 1.6$

知,单过渡金属配位磷钨酸铵盐(NH₄MPW₁₁)催化剂对环己酮氨肟化反应具有一定的活性,其催化活性顺序为:Zr²⁺>Co²⁺>Ni²⁺>Cu²⁺,NH₄ZrPW₁₁的催化效果最佳,环己酮转化率达到 85.1%,环己酮肟选择性达到 92.1%,与单缺位磷钨酸铵盐(NH₄PW₁₁)的催化效果相近,但 NH₄CuPW₁₁的催化性能下降显著,可见过渡金属离子的引入,在碱性环己酮氨肟化体系中并不能有效提高催化性能.已有文献[20-22]在研究以双氧水为氧源的环己酮氨肟化反应机理时,均认为催化剂的活性中心与 H₂O₂ 形成过氧活性中间体是反应的关键第一步,因而可以认为,H₂O₂ 与过渡金属配位的磷钨酸铵盐能否有效缔合成活性中间体也是其催化环己酮氨肟化效率的关键.由前面的表征可知,NH₄ZrPW₁₁相对于其它配位缺位磷钨酸铵盐,配位稳定性好,酸性强,氧化性弱,因而催化效果相对较好,有必要考察其它配位的催化剂在与环己酮氨肟化体系相同的条件下单独与 H₂O₂ 的作用.

2.2.2 样品对 H₂O₂ 的分解 在与环己酮氨肟化反应相同的条件下,单独考察样品对 H₂O₂ 的分解作用,结果如图 7 所示.从图 7 可以看出,NH₄MPW₁₁对 H₂O₂ 的分解能力明显高于 NH₄PW₁₁,其中 NH₄CuPW₁₁对 H₂O₂ 的分解作用在实验条件下可达 72.3%,可见金属离子的存在对 H₂O₂ 的分解有一定的促进作用,其分解能力与过渡金属种类有关. NH₄CuPW₁₁催化性能明显较低的原因很可能由于过渡金属离子存在,加速了过氧化氢的无效分解,导致环己酮氨肟化有效的氧化剂不足,使得催化性能降低,Zhang Yongna 等^[23]也曾

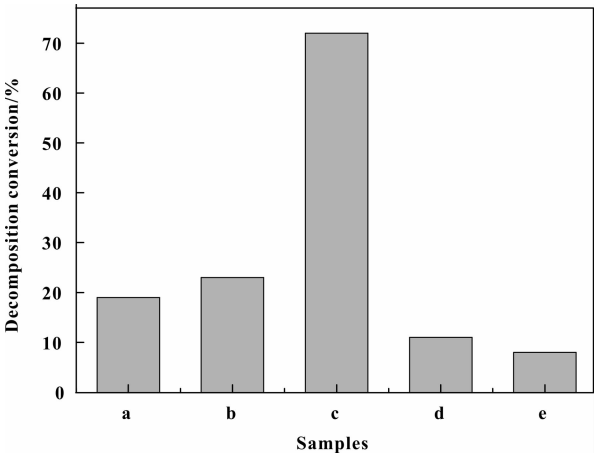


图 7 不同样品对 H₂O₂ 的分解

Fig. 7 H₂O₂ decomposition conversion on different samples

a-NH₄NiPW₁₁; b-NH₄CoPW₁₁; c-NH₄CuPW₁₁;
d-NH₄ZrPW₁₁; e-NH₄PW₁₁

Reaction conditions: temperature 20 ℃, time 5 h,
H₂O₂(26.8%(W)) 14.5 g,
 $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Cat}) : n(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.0 : 0.0069 : 1.6$

报道单缺位过渡金属铜配位磷钨酸盐对 H₂O₂ 具有较强的分解能力.而 NH₄ZrPW₁₁的分解能力与 NH₄PW₁₁ 非常接近,相对于其它过渡金属取代的磷钨酸铵盐具有较好的催化性能.双氧水自身很容易在碱性条件下分解,过渡金属 Ni²⁺,Co²⁺,Cu²⁺配位的缺位杂多酸盐在环己酮氨肟化的强碱性条件下不能有效发挥其催化性能.

2.2.3 回收催化剂的表征及性能 回收催化剂的红外光谱表征如图 8 所示,图 8 说明回收催化剂的红外光谱强度有所减弱,仍然基本保持了 Keggin 型

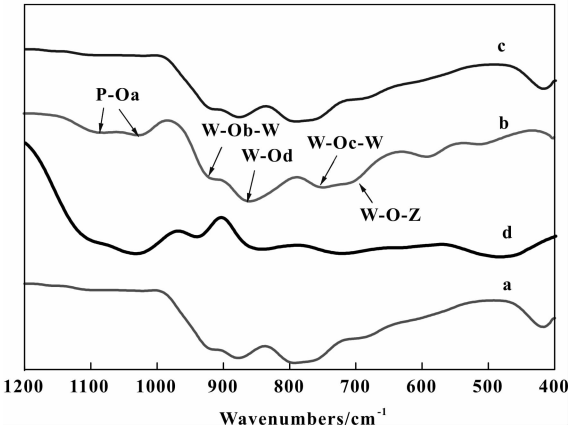


图 8 回收催化剂的傅里叶红外光谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of different recovering catalyst
a-NH₄NiPW₁₁; b-NH₄CoPW₁₁; c-NH₄CuPW₁₁; d-NH₄ZrPW₁₁

的一级结构. 图9所示的回收催化剂的XRD谱图表征的是催化剂的二级结构, 由图9可知, 尽管回

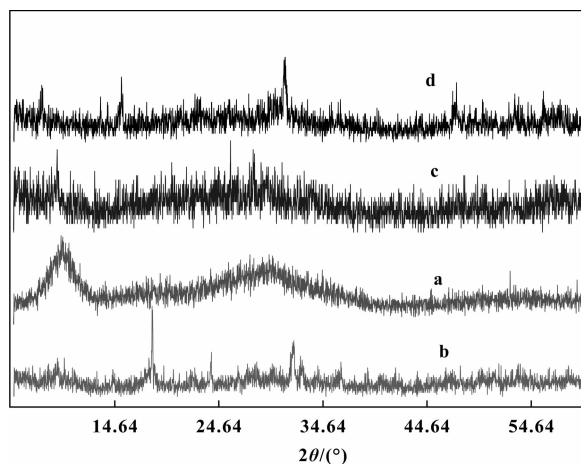


图9 回收催化剂的XRD谱图

Fig. 9 XRD patterns of different recovering catalyst

a- $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$; b- $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$; c- $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$; d- $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$

收催化剂在 2θ 分别为 $5^\circ \sim 10^\circ$, $17^\circ \sim 25^\circ$, $26^\circ \sim 33^\circ$ 的范围内归属于 Keggin 结构的特征衍射峰仍然存在, 但样品的结晶度下降明显, 说明样品的二级结构遭到了一定程度的破坏. $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$ 和 $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ 的破坏程度要高于 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 和 $\text{NH}_4\text{CoPW}_{11}$, 这可能与配位金属原子的性质以及其在环己酮氨肟化反应体系中与强极性物质之间的相互作用有一定关系. 回收 $\text{NH}_4\text{NiPW}_{11}$ 和 $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ 催化剂后的反应液颜色发生明显变化, 也能侧面说明这一点, 这也与新鲜催化剂的配位基稳定性情况相符. 对 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 回收后进行相同条件下的环己酮氨肟化反应评价, 结果表明: 环己酮转化率降低为 63.9%, 但环己酮肟的选择性保持为 88.0%. 这说明杂原子和配位原子对催化剂活性的影响比较大.

3 结论

单过渡金属配位的磷钨酸铵盐 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 具有完整的 Keggin 结构, 其中过渡金属离子配体对催化剂的性能具有明显的影响. 配位基的稳定性与过渡金属离子同 Oa 的相互作用强弱有关, Zr^{2+} 最为稳定; 过渡金属离子的加入使单缺位磷钨酸的氧化性增强, Cu^{2+} 最为显著; 配位后的磷钨酸铵盐热稳定性也有所增加, 从样品的失重率推算的结晶水个数可知 $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M =$

$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) 的酸性相近, $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 的酸性相对较高.

与单缺位磷钨酸铵盐 ($\text{NH}_4\text{PW}_{11}$) 的催化效果相比, 不同过渡金属配位的单缺位磷钨杂多酸盐在环己酮氨肟化反应中催化性能相对较低, 其中以 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 的催化效果最好, 环己酮的转化率达到 85.1%, 环己酮肟的选择性达到 92.1%, 而 $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ 的催化性能下降显著, 环己酮的转化率只有 47.8%, 环己酮肟的选择性为 42.8%. 催化剂对 H_2O_2 的单独分解实验表明: $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ 的分解作用可达 72.3%, 说明 H_2O_2 无效分解是造成催化性能下降的主要原因. 回收催化剂的红外光谱和 XRD 表征说明反应后催化剂保持了 Keggin 型的一级结构, 但其二级结构在一定程度上遭到了破坏, 回收后 $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ 的催化活性下降, 不利于重复使用.

参考文献:

- [1] Zeng Xiang(曾湘), Deng Quan-li(邓全丽), Yuan Xia(袁霞), *et al.* Catalytic activity heteropoly acids(salts) for ammoxidation of cyclohexanone [J]. *Acta Petrolei Sinica*(石油学报), 2010, **26**(5):779-784.
- [2] Wang Guang-jian(王广健), Liu Guang-qing(刘广卿), Yang Zhen-xing(杨振兴), *et al.* Catalysts loaded with keggins heteropoly acids and their application to organic synthesis[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*(有机化学), 2009, **29**(7):1039-1047.
- [3] Diez V K, Marcos B J. Ionone synthesis by cyclization of pseudoion one on silica-supported heteropoly acid catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **358**: 95-102.
- [4] Zeng Xiang(曾湘), Yuan Xia(袁霞), Wu Jian(吴剑), Luo He-an(罗和安). Preparation, characterization and catalytic behavior of phosphotungstic acid encapsulated in Y zeolite[J]. *Journal of chemical industry*(化工学报), 2010, **61**(6):1463-1468.
- [5] Gui Qin-zhang(桂钦璋), Liu Bi-yu(刘碧玉), Yuan Xia(袁霞), Wu Jian(吴剑). Effect of dealuminated NaY zeolite carrier on the encapsulation of phosphotungstic acid [J]. *Functional Materials*(功能材料), 2013, **10**: 142-145.
- [6] Zeng Yuan-hui(曾远晖), Yi Xiao-hua(易小花), Yuan Xia(袁霞), Wu Jian(吴剑). Preparation of pyridine dodecatungstophosphate and its catalytic performance in ammoxidation of cyclohexanone[J]. *Modern chemical in-*

- dustry(现代化工), 2009, **9**: 168–170.
- [7] Liu Yuan(刘媛), Wu Yun(吴云), Yuan Xia(袁霞), *et al.* Reusability of 1-butyl-3-methylimidazolium phosphotungstate in cyclohexanone ammoxidation[J]. *Acta Petrolei Sinica*(石油学报), 2013, **29**(5): 80–85.
- [8] Nowinska K, Sopa M, Wacław A, Szuba D. Transition metal modified lacunary heteropoly compounds as catalysts for oxidation of light paraffins[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **225**: 141–151.
- [9] Jung Ho Choi, Jeong Kwon Kim. Redox properties and oxidation catalysis of transition metal substituted $K_5PW_{11}O_{39}(M \cdot OH_2)$ ($M = Mn II, Co II, Ni II$, and $Zn II$) Keggin heteropoly acid catalysts for liquid-phase oxidation of 2-propanol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **371**: 111–117.
- [10] Pizzio R, Blanco M N. Preparation and characterization of transition metal-modified lacunary Keggin 11-tungstophosphates supported on carbon[J]. *Materials Letters*, 2007, **61**: 719–724.
- [11] Cabello C I, Egusquiza M G, Botto I L, Giuliano Minelli. Heteropolyoxotungstates containing a wide catalytic target; reducibility and thermal stability [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **87**: 264–274.
- [12] Gamelas J A F, Soares M R, Ferreira A, Cavaleiro A M V. Polymorphism in tetra-butylammonium salts of Keggin type polyoxotungstates [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, **342**: 16–22.
- [13] Carlos Knapp, Toshiaki Ui, Koichi Nagai, Noritaka Mizuno. Stability of iron in the Keggin anion of heteropoly acid catalysts for selective oxidation of isobutane [J]. *Catalysis Today*, 2001, **71**: 111–119.
- [14] Ma Rong-hua (马荣华), Qi Feng (戚风), Liu Chun-tao (刘春涛). Synthesis characterization and catalytic activity of transition metal substituted silico tungstates [J]. *Journal of Qiqihar Light Industry Institute*(齐齐哈尔轻工学院学报), 1997, **13**(2): 9–13.
- [15] Gamelas J A, Couto F A S, Trovao M C N, *et al.* Investigation of the thermal decomposition of some metal substituted Keggin tungstophosphates [J]. *Thermochimica Acta*, 1999, **326**: 165–171.
- [16] He Yi-gong (何奕工), Li Fen (李奋), Wang Peng (王蓬), Du Ze-xue (杜泽学). Adsorption, acidity and physicochemical properties of heteropoly acid catalysis [J]. *Petroleum processing and petrochemicals*(石油炼制与化工), 1996, **8**(27): 12–16.
- [17] Toth J E, Anson F C. Electrochemical properties of iron (III)-substituted heteropolytungstate anions[J]. *Electroanal Chem*, 1988, **256**: 361–370.
- [18] Couto F A R S, Cavaleiro A M V, Pedrosa de Jesus J D, Simao J E J. Study of polyoxotungstates with the Keggin structure by cyclic voltammetry[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1998, **281**: 225–228.
- [19] Villabril P, Romanelli G, Gassa L, *et al.* Synthesis and characterization of Fe- and Cu-doped molybdo-vanado-phosphoric acids and their application in catalytic oxidation[J]. *Applied Catalysis A*, 2007, **324**: 69–76.
- [20] Yan Wei (颜卫), Yang Li-bin (杨立斌), Wang Jun-zheng (王军政), *et al.* Intrinsic kinetics of cyclohexanone ammoxidation catalized by titanium silicalite zeolite[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*(化学反应工程与工艺), 2006, **22**(5): 401–406.
- [21] Xue Xiao-ling, Zhao Wei, Ma Bao-chun, Ding Yong. Efficient oxidation of suldes catalyzed by a temperature-responsive phase transfer catalyst [$(C_{18}H_{37})_2(CH_3)_2N$] $_7PW_{11}O_{39}$ with hydrogen peroxide[J]. *Catalysis Communications*, 2012, **29**: 73–76.
- [22] Yi Sun, Wilson S R, Schuster D I. High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, **123**(22): 5348–5349.
- [23] Zhang Yong-na, Lu Hong-ying, Wang Lu, *et al.* The oxidation of benzothiophene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, **332**: 59–64.

Preparation of Transition Metal Substituted Mono-lacunary Phosphotungstic-ammonium Salt and Its Catalytic Performance in Ammoximation of Cyclohexanone

LIU Bi-yu, YUAN Xia, WU Jian, LUO He-an

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Four kinds of different transition metal substituted mono-lacunary Keggin-structure phosphotungstic-ammonium salt $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) were successfully synthesized with phosphotungstic acid and transition metal salts at pH 4.0 ~ 5.0. The obtained compounds were characterized by IR, UV, TG, X-ray diffraction, cyclic voltammetry and their catalytic performance in ammoximation of cyclohexanone were investigated. The characterization results reveal that $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ ($M = \text{Zr}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) have the typical Keggin-structure, whose thermostability and oxidability are improved after substituted by transition metal ion; $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ show lower activity compared with mono-lacunary phosphotungstic-ammonium salt ($\text{NH}_4\text{PW}_{11}$) in ammoximation of cyclohexanone, of which $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$ exhibits better catalytic performance than the other three ones, the conversion of cyclohexanone reaches 85.1% and the selectivity of cyclohexanone oxime is up to 92.1% in the presence of $\text{NH}_4\text{ZrPW}_{11}$, while the catalytic performance of $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ decreases significantly. The decomposition tests of H_2O_2 with $\text{NH}_4\text{MPW}_{11}$ under the similar condition of cyclohexanone ammoximation shows that different kind of transition metals promoted the invalid decomposition of H_2O_2 in different degree, the decomposition ratio of H_2O_2 is even up to 72.3% with $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$, which is the main reason resulted in the decline of catalytic performance of $\text{NH}_4\text{CuPW}_{11}$ in ammoximation of cyclohexanone. FT-IR spectra and XRD characterization of recovering catalyst show that their Keggin type primary structure still keep integrated while the secondary structure are destroyed in a certain degree after ammoximation of cyclohexanone reaction.

Key words: transition metal; lacunary polyoxotungstates; cyclohexanone; ammoximation