

六钨酸四丁基铵盐和异丙醇体系的 催化氧化反应的 ESR 研究 I.

杨辰 严小敏 郭时清

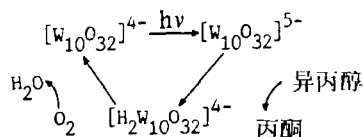
(复旦大学分析测试中心,上海 200433)

本文研究了六钨酸四丁基铵盐在紫外光辐照的条件下催化氧化异丙醇为丙酮的反应。采用自旋捕捉技术与电子自旋共振相结合的方法,在位检测到氧化反应过程中有活泼自由基中间体产生,并观察到光电流产生。文中对六钨酸四丁基铵盐的催化反应机理进行了讨论。

关键词: 六钨酸四丁基铵盐 催化氧化反应 ESR

前言

最近十几年来,关于同多酸、杂多酸及其盐类的光催化反应已被广泛研究。曾经有过 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 和 $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ 等催化有机反应的报道^[1-4]。许多作者在研究光催化循环过程中,将注意力集中在反应能量的转化方面。有的通过氧化还原循环利用光能制取氢气,以寻找新的燃烧能源。也有的将光能转化成电能,开辟光电转化的新途径。关于催化有机反应的机理,人们也进行了一些研究。Kenji Nomiya 等曾报道 $(\text{NBu}_4)_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ 光催化氧化异丙醇为丙酮的反应机理如下:

$$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-} \xrightarrow{h\nu} [\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{5-}$$


他指出有机氧化反应经历了自由基历程, 由于未直接检出自由基中间体, 因而对自由基的结构也没有进行讨论。迄今为止, 关于六钨酸及其盐类的光解行为尚未见报道。

本文利用自旋捕捉和 ESR 技术对六钨酸四丁基铵盐和异丙醇体系的催化氧化反应的自由基机理进行了研究,并确定了反应中产生的自由基种类。结果表明, $[W_6O_{19}]^{2-}$ 具有光化学活性,在紫外光激发下,钨(VI)被还原成钨(V),后者具有催化活性,能将异丙醇氧化成丙酮。在该氧化反应过程中经历了自由基历程,存在 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{O})\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ 二种自由基中间体。

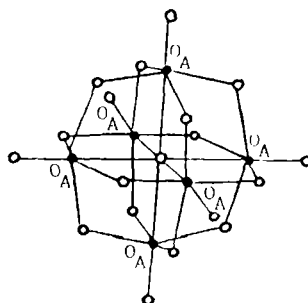
我们还观察到，在光辐照过程中有光电流产生，证实了能够利用杂多酸将光能转化成电能的可能性。

图1 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的原子-键模型图

Fig.1 Structural model of atom-bond of $[W_6O_{19}]^{2-}$

● Tungsten atom

○ Oxygen atom O_A W-O bond of terminal oxygen



本文于1990年7月31日收到。

$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 的结构模型图如图 1 所示, 它有六个端基氧, 根据 Pope^[5] 提出的理论, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 具有还原性, 可生成杂多蓝, 还原时电子进入钨原子中心轨道, 并不发生键合作用, 且键长的变化甚微^[6]。

实 验 部 分

一. 试剂

六钨酸四丁基铵盐 $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 根据文献[7]提供的方法制备, 所得产物为无色晶体。元素分析 $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{19}\text{W}_6$ 计算值 C:20.30%; H:3.81%; N:1.48%, 实验值 C:20.56%; H:3.77%; N:1.16%。此外, 还用红外和紫外光谱对产物作了性质表征, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 阴离子的特征吸收值均与文献相符^[8]。

捕捉剂苯亚甲基叔丁基氮氧化合物(PBN)为美国 EASTMAN KODAK 公司产品, 经石油醚二次复结晶, 熔点为 74–75℃。

溶剂乙腈为 A.R. 级, 加 P_2O_5 回流 3 小时, 蒸馏后备用。

异丙醇为 A.R. 级。

二. 光解反应

在含有 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 、 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 异丙醇和 $0.01\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PBN 的乙腈溶液内, 通入高纯氮以除去溶液中的氧。在氮气氛围保护下, 将适量溶液转移到光解池(图 2)后, 插入与 ESR 仪配套的光照谐振腔中(矩型 103 光辐照腔、透射率为 100%), 用 W-Germany Hereavs 高压汞灯作辐照光源。光线聚焦于样品上, 此时应注意扁平池的平面与磁场垂直。若以铂电极接通回路, 用 C-38mV μ A 电流表可测定反应中产生的电流。

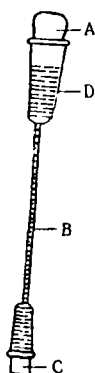


图 2 光解池示意图

Fig.2 Sketch of photolysis cell

- A. ground glass stopper,
- B. flat cell,
- C. polytetrafluoroethylene stopper,
- D. solution

三. ESR 测定

ESR 测定用西德 Bruker 公司的 ER200D-SRC 型电子顺磁共振仪。用 X-波段、100kHz 小调场。

四. IR 测定

IR 测定采用 Nicolet 公司 FTIR5DX 型红外光谱仪。

结 果 与 讨 论

六钨酸四丁基铵盐的紫外光谱显示 $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 在 278nm 处有一特征吸收峰, 这虽处于本实验所选用的紫外光源边带处, 但足以诱发反应进行^[3]。

首先, 在相同的实验条件下比较了 PBN (空白 I)、异丙醇和 PBN (空白 II) 以及 $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 和 PBN (空白 III) 三种乙腈溶液的光解试验。光辐照结果空白 I 和空白 II 溶液未观察到 ESR 信号, 表明这二个体系均不产生光活性自由基。而空白 III 溶液经光辐照产生如图 3 的 ESR 信号, 我们认为是如下反应所致⁽²⁾: $\text{NBu}_4^+ + \text{W}_6\text{O}_{19}^{2-} \xrightarrow{h\nu} [\text{NBu}_3]^+ + \text{H}^+ + \text{W}_6\text{O}_{19}^{3-} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, 反应中所产生的活泼自由基被 PBN 捕捉后产生了 ESR 信号。谱图随时间变化, 说明自由基种类也随时间变化, 溶液经辐照后呈蓝色表明有钨(V)存在。将电路接通, 未观察到空白 III 溶液有光电流产生。

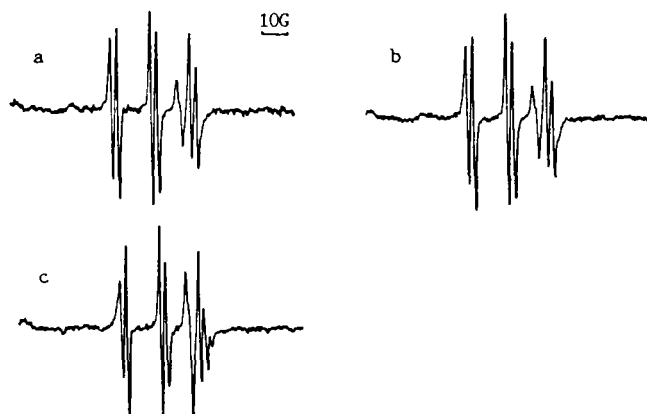
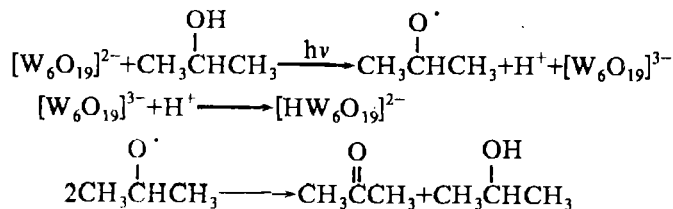


图 3 空白 III 乙腈溶液经紫外光辐照产生的 ESR 谱

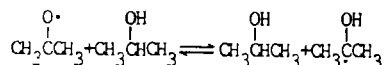
Fig.3 ESR spectra of blank III in acetonitrile solution observed using UV-irradiation; time of UV-irradiation : a.140min; b.4h; c. 37h

待研究体系 $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ + 异丙醇 + PBN 的乙腈溶液经紫外光辐照后, 观察到有 ESR 信号, 其随时间的变化如图 4 所示。从图中, 我们可以看到该反应体系的 ESR 信号出现的时间比空白 III 要早得多, 且谱图也不相同。此时 $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 自身尚未分解, 因此可以认为这是 PBN 捕捉了异丙醇氧化成丙酮过程中所产生的自由基中间体, 可能的反应历程如下:



根据图中 ESR 信号随时间的变化以及 a_N 、 a_H 二个参数的变化, 我们认为 PBN 捕捉

到光解过程中产生的自由基中间 $\text{CH}_3\overset{\text{O}^\bullet}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$, 并存在下列平衡:



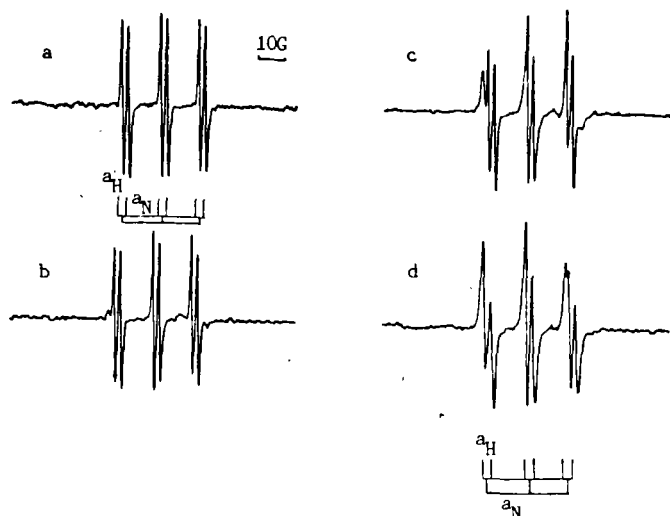


图4 $(\text{NBu}_4)_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ +异丙醇+PBN 的乙腈溶液经光辐照产生的 ESR 谱

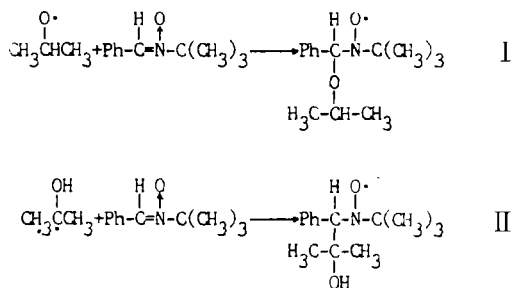
Fig.4 ESR spectra of title compounds and PBN in acetonitrile solution

observed using UV-irradiation

time of UV-irradiation: a. 5min; b. 3h; c. 16.7h; d. 42h

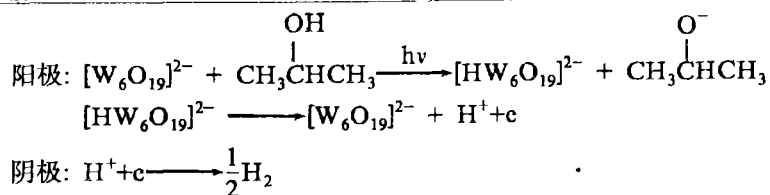
in a, $a_N = 13.7\text{G}$, $a_H = 2.2\text{G}$; in d, $a_N = 15.1\text{G}$, $a_H = 2.7\text{G}$

反应初始阶段, 体系中主要是 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$, 这是由于氧原子的电负性较碳原子大, 它容纳电子的能力较强。光解进行到 42 小时, 反应已趋于平衡。此时谱图反映的是 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ 被 PBN 捕捉后产生的自旋加合物 I 和 II 的 ESR 信号的迭加, 二种加合物的 a_N 和 a_H 数值与文献报道的相近⁽⁹⁾。



光解 100 小时后的溶液被检测到 1716.4cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{O}$ 的特征红外吸收峰, 说明反应中确有丙酮生成。另外, 无色溶液转变为明显的蓝绿色, 并伴有蓝色絮状沉积, 这一事实也说明钨(VI)已还原成钨(V), 若将溶液与空气接触, 又逐渐恢复无色。

该反应过程中,如接通铂电极,可观察到光电流的产生。其最大电流值可达 60nA,所产生光电流的电极反应被认为是^[10]:



以上现象说明该反应具有将光能转变为电能的功能。

参 考 文 献

- [1] Ioannidis, A., Papaconstantinou, E., *Inorg. Chem.*, **24**, 439(1985).
- [2] Yamase, T., Takabayashi, N., Kaji, M., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 793(1984).
- [3] Yamase, T., U.S-Japan Seminar on the Catalytic Activity of Polyoxoanions, 88(1985).
- [4] Nomiya, K., Sugie, Y., Miyazaki, T., Miwa, M., *Polyhedron*, **5**(7), 1267(1986).
- [5] Pope, M.T., *Polym. Prepr.* **13**(2), 787(1972).
- [6] Pope, M.T., *Heteropoly and Isopoly oxometalates*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 93(1983).
- [7] Gu Yidong, Shao Cuiqi, Chen Minqin, *Chem. J. Chinese Univ. (Eng.)* **4**(4), 9(1988).
- [8] Boyer, M., Le Meur, B.C.R., *Acad. Sci. Ser. C.*, **281**, 59(1975).
- [9] Ledwith, A., Russell, P.J., Sutcliffe, L.H., *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **332**, 151(1973).
- [10] Yamase, T., Ikawa, T., *Inorg. Chim. Acta Letter*, **45**, L55(1980).

ESR STUDY ON THE CATALYTIC OXIDATION IN SYSTEM OF TETRABUTYLAMMONIUM HEXATUNGSTATE AND ISOPROPYL ALCOHOL I.

Yang Chen Yan Xiaomin Guo Shiqing

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai 200433)

Under UV-irradiation condition, the Isopropyl alcohol being oxidized to acetone by catalyst, tetrabutylammonium hexatungstate, was studied in this paper. Using spin-trapping with ESR technique in situ, the active radical media were detected in this reaction. In addition, the acetone in the product was verified by IR and the photocurrent was also found.

Keywords: tetrabutylammonium hexatungstate catalytic oxidation ESR