

ZADUOSUAN WUJI - YOUJI
ZAHUA CAILIAO

杂多酸无机-有机 杂化材料

杨万丽 马荣华 著



化学工业出版社

杂多酸无机-有机杂化材料

杨万丽 马荣华 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

该书系统地介绍了杂多酸的发展概况、结构、分类；杂多酸的合成方法及表征分析方法；杂多酸与聚苯胺、甘氨酸、季铵盐形成无机-有机杂化材料的合成方法、结构表征方法及性质；杂化材料在聚烯烃基材料表面接枝的技术。重点介绍杂化材料在光催化降解、酯化合成、材料抑菌中的应用。

该书可供化学、化工、材料、纺织及相关行业的研究、开发、应用人员参考，也可以供高等院校相关专业师生参考或作为研究生教材使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

杂多酸无机-有机杂化材料/杨万丽, 马荣华著. —北京:
化学工业出版社, 2016. 6
ISBN 978-7-122-26919-5

I. ①杂… II. ①杨…②马… III. ①杂多酸-无机材料-
杂化-研究②杂多酸-有机材料-杂化-研究 IV. ①TQ139.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 087664 号

责任编辑: 赵卫娟

装帧设计: 孙远博

责任校对: 王素芹

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 283 千字 2016 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

多酸化学是无机化学中的一个重要的研究领域,从 1864 年 Marignac 发现和表征第一个杂多钨酸盐算起,至今已有 100 多年的历史。取代型杂多化合物,可以大幅度地改变多酸化合物的酸碱性、氧化还原性和热稳定性,因而受到人们的关注。目前多酸化学正向材料领域渗透,它的研究已经成为配位化学、材料化学、催化化学、医学等领域的前沿。多酸无机-有机杂化材料是复合材料中一个新的研究开发领域,这种材料兼有无机材料与有机材料的特性,并能通过改变材料功能的负荷以实现性能的互补与优化,在催化合成、光催化降解、抗菌等领域均有广泛的应用。

本书由杨万丽和马荣华撰写,内容均是作者多年从事杂多酸无机-有机杂化材料合成及应用工作的研究成果。全书共分 6 章,第 1 章介绍了多酸化学的发展简史及其结构和分类;第 2 章介绍杂多配合物的合成方法及表征手段;第 3 章、第 4 章和第 5 章分别阐述了取代型杂多配合物与聚苯胺、甘氨酸、季铵盐形成无机-有机杂化材料的合成方法、结构表征方法、性质及应用;第 6 章阐述杂多酸无机-有机杂化材料在聚烯烃基材料表面接枝的技术及应用。

杂多酸无机-有机杂化材料在应用方面空间广阔,本书著者在合成、表征和性能方面已经做了大量的研究工作,尽可能使本书系统、全面和新颖,但由于水平有限,书中难免有欠妥之处,恳请读者批评指正。

本书撰写过程中,参考了国内外众多杂多配合物研究的专著和文献,在此,谨向专著和文献的作者们表示衷心的感谢!

本书所涉及的部分内容分别得到了生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学)开放基金项目(No2012-01)、黑龙江省自然科学基金项目(B200715)、黑龙江省教育厅面上项目(12541895、11531411、12531760)的资助,在此表示衷心的感谢。

著者

2016 年 1 月

目 录

1 绪论	1
1.1 多酸化学的发展简史	1
1.2 杂多酸的分类和结构	1
1.2.1 杂多酸分类	1
1.2.2 Keggin 结构 1 : 12 系列杂多酸	2
1.2.3 Keggin 结构杂多酸异构体	3
1.2.4 缺位 1 : 11 型杂多配合物	4
1.3 杂多化合物的功能和应用	4
1.3.1 杂多化合物的功能	4
1.3.2 杂多化合物的应用	5
参考文献	10
2 杂多配合物的合成方法及结构表征	14
2.1 合成方法概述	14
2.1.1 水溶液中的合成方法	14
2.1.2 非水溶液中的合成方法	15
2.2 经典杂多酸的合成方法及表征分析	16
2.2.1 合成方法	16
2.2.2 表征及分析方法	17
2.3 取代型杂多酸的合成方法及表征分析	21
2.3.1 合成方法	21
2.3.2 表征及分析方法	21
2.4 新型取代型杂多酸的合成方法及表征分析	27
2.4.1 合成方法	27
2.4.2 表征及分析方法	27
2.5 取代型杂多酸盐异构体的合成及表征分析	35
2.5.1 杂多酸异构体的合成	35
2.5.2 取代型杂多酸盐异构体的合成	36
2.5.3 取代型杂多酸盐异构体的表征及分析方法	36
参考文献	41

3 杂多酸聚苯胺杂化材料的合成、表征及性质	42
3.1 聚苯胺概述	42
3.1.1 聚苯胺的历史	42
3.1.2 聚苯胺的链结构	43
3.1.3 聚苯胺的制备方法	44
3.1.4 苯胺聚合机理	44
3.1.5 聚苯胺的掺杂机制	44
3.1.6 聚苯胺的导电机理	45
3.1.7 聚苯胺的特性	46
3.1.8 聚苯胺的应用	47
3.1.9 近年来的新发展	47
3.2 聚苯胺杂化材料的研究进展	48
3.2.1 掺杂原理	48
3.2.2 掺杂方法	49
3.3 杂多酸盐异构体/聚苯胺杂化材料液相合成及表征	49
3.3.1 液相合成方法	49
3.3.2 表征及分析方法	49
3.4 杂多酸盐异构体/聚苯胺杂化材料固相合成及表征	58
3.4.1 有酸固相合成法	58
3.4.2 无酸固相合成法	64
3.5 杂多酸盐/聚苯胺掺杂材料的光催化活性	68
3.5.1 光催化降解结晶紫	68
3.5.2 光催化降解次甲基蓝	74
3.5.3 光催化降解孔雀石绿	79
3.5.4 光催化降解甲基橙	84
3.6 杂多酸盐/聚苯胺杂化材料催化合成乙酸乙酯	89
3.6.1 实验方法	89
3.6.2 条件分析	89
参考文献	91
4 杂多酸甘氨酸杂化材料的合成、表征及性能	95
4.1 甘氨酸概述	95
4.2 杂多酸甘氨酸杂化材料研究现状	96
4.3 杂多酸甘氨酸杂化材料的液相合成及表征	96
4.3.1 液相合成方法	96
4.3.2 表征及分析方法	97

4.4	杂多酸甘氨酸杂化材料的固相合成及表征	101
4.4.1	固相合成方法	101
4.4.2	表征及分析方法	102
4.5	杂多酸甘氨酸杂化材料催化合成马来酸二甲酯	106
4.5.1	实验原理	106
4.5.2	实验方法	106
4.5.3	催化剂用量对酯化率的影响	106
4.5.4	醇酸摩尔比对酯化率的影响	106
4.5.5	反应温度的影响	107
4.5.6	不同带水剂对转化率的影响	108
4.5.7	反应时间对转化率的影响	108
4.5.8	产品分析	108
4.6	杂多酸甘氨酸杂化材料催化合成马来酸二乙酯	109
4.6.1	带水剂对反应的影响	110
4.6.2	环己烷用量对反应的影响	110
4.6.3	回流时间对反应的影响	110
4.6.4	催化剂用量对反应的影响	111
4.6.5	乙醇用量对反应的影响	111
4.6.6	催化剂重复使用对反应的影响	112
4.6.7	产品分析	112
4.7	杂多酸甘氨酸杂化材料催化合成马来酸二丁酯	113
4.7.1	催化剂用量对酯化率的影响	113
4.7.2	醇酸比对酯化率的影响	114
4.7.3	反应时间对酯化率的影响	114
4.7.4	催化剂性能的比较	114
4.7.5	催化剂的重复性使用	115
4.7.6	产品分析	115
	参考文献	116
5	杂多酸季铵盐杂化材料的合成、表征及抑菌性能	117
5.1	抗菌材料	117
5.1.1	抗菌剂的研究进展	117
5.1.2	抗菌剂种类	118
5.1.3	抗菌材料的评价方法	123
5.2	取代型杂多酸- $C_{15}H_{34}NBr$ 杂化材料的合成、表征及抑菌性能	126
5.2.1	合成方法	126
5.2.2	表征分析方法	126

5.2.3 抑菌性能测试	130
5.3 带有乙烯基苄基长链季铵盐的合成、表征及抑菌性能	133
5.3.1 新型季铵盐单体的合成	134
5.3.2 表征分析方法	135
5.3.3 季铵盐单体的抗菌性能表征	142
5.3.4 毒理分析	151
5.4 杂多酸- C_9H_9Cl -14DMA 杂化材料的合成、表征及抑菌性能	156
5.4.1 合成方法	156
5.4.2 表征分析方法	156
5.4.3 抑菌性能测试	160
5.5 杂多酸盐异构体季铵盐杂化材料的合成、表征及抑菌性能	161
5.5.1 杂多酸盐异构体季铵盐杂化材料的合成	161
5.5.2 杂多酸盐异构体季铵盐杂化材料的表征	161
5.5.3 抗菌测试	167
参考文献	171
6 杂多酸季铵盐杂化材料表面接枝聚烯烃材料抑菌性能	176
6.1 聚合物材料表面改性方法	176
6.1.1 化学接枝	176
6.1.2 光化学接枝	176
6.1.3 等离子体接枝	177
6.2 紫外接枝技术的研究进展	177
6.2.1 表面光接枝技术的实现方式	177
6.2.2 影响光接枝技术的因素	178
6.3 带有乙烯基苄基长链季铵盐紫外接枝木塑表面的抑菌性能	180
6.3.1 接枝方法	180
6.3.2 结果分析	181
6.4 硅钨杂多酸- $(C_9H_9Cl-14DMA)$ 杂化材料紫外接枝木塑表面的抑菌性能	194
6.4.1 实验方法	194
6.4.2 结果分析	195
6.4.3 抑菌性能表征	196
6.5 磷钼杂多酸- $(C_9H_9Cl-14DMA)$ 杂化材料紫外接枝木塑表面的抑菌性能	197
6.5.1 实验方法	197
6.5.2 结果分析	198
6.5.3 抑菌性能表征	204

6.6 杂多酸季铵盐杂化材料紫外接枝聚乙烯膜表面的抑菌性能 208

6.6.1 实验方法 208

6.6.2 结果分析 208

6.6.3 抑菌性能表征 215

6.7 杂多酸季铵盐杂化材料紫外接枝聚丙烯膜表面的抑菌性能 217

6.7.1 实验方法 217

6.7.2 结果分析 218

6.7.3 抗菌性能表征 222

参考文献 224

1 绪 论

1.1 多酸化学的发展简史

多酸化学，也称多金属氧酸盐化学，虽然是一个古老的研究领域，但现在仍充满着生机。每年都有大批具有新颖结构和新功能的杂多化合物被制备出来。目前，多酸化学正向材料领域渗透，例如借助分子设计和组装，将杂多化合物制成具有磁性，或具有荧光性，或具有催化性能，或兼有导电性、磁性、荧光性等功能性的材料。它的研究已经成为配位化学、材料化学、催化化学、医学等领域的前沿^[1,2]。

近年来，多酸化学在应用方面迅猛发展，已成为了世界性的前沿课题。多酸化学与固体化学、材料化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、生物化学以及能源科学，甚至地质化学的相互渗透交叉，推动了一批分支科学的发展，如固体无机材料化学、金属有机化学等，这与多酸发展的悠久历史是分不开的。

自从 1826 年第一个杂多酸（12-钼磷酸铵）诞生，至今有 190 年的历史；1864 年科学家首次用化学分析方法对钨硅酸的组成进行了确定；1872 年合成的 12-钨磷酸，经过 30 年后才确定其组成；1880 年合成 12-钨钼酸，它的组成经 20 多年才被分析确定，这也预示了对合成多酸的测定需要长足的研究。化学家 Copaux 还建立了多酸的合成方法，报道了异构体的存在；1908 年后陆续有 Miolati-Rosenheim 学说，保罗的多酸“花篮”式结构设想^[3]。

国际上认为美国、中国、前苏联（俄罗斯）、法国、日本是多酸研究的五大中心。瑞典、德国、英国、意大利等国家的化学工作者也做出了很多重要贡献。经历百年的多酸化学，现已进入崭新的时代^[3]。

1.2 杂多酸的分类和结构

1.2.1 杂多酸分类

多酸化学是由同多酸和杂多酸两大部分组成。通常按有无杂原子对其分类：无杂原子的叫同多酸；有杂原子的叫杂多酸。

杂多酸是多酸络合物，含有不同的酸酐和多酸。可作为杂多酸中心形成体的元素几乎遍布元素周期表各族。作为中心体的元素大多不具有电活性，难以直接

测定，而形成杂多酸后，因杂多酸具有较强的氧化还原性，即有电活性，可用电化学分析的方法进行测定。在杂多酸中配原子最多的元素是 Mo、W、V、Nb、Ta。目前已知有 70 多种元素的原子可作为杂多酸中的杂原子，而每种杂原子又能够以不同价态存在于杂多阴离子中，故而其种类繁多^[3]。

杂多酸的 Keggin 结构，在杂多酸历史上具有划时代的意义。1934 年英国曼彻斯特的 Bragg 研究小组的年轻物理学者 J. F. Keggin，将约含 30 个水的 12-钨磷酸经 P_2O_5 脱水得 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$ ，做 X 射线粉末衍射实验，得到 32 条尖锐的衍射线，同计算值进行比较，提出了著名的 Keggin 结构模型。40 年后，即 1974 年再次测定，确认 Keggin 结构是正确的。1953 年，Dawson 测定了 $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ 的结构，这是 2 : 18 系列杂多化合物。后人为纪念他，称 2 : 18 系列杂多化合物为 Dawson 结构杂多化合物。1974 年最终确定了 1 : 6 系列杂多化合物，它是在 1937 年首次由 J. A. Anderson 推测的，称为 Anderson 结构。1948 年 Evans 报道的 $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ 被称为第一个真正的 Anderson 结构化合物。此外，还有 Waugh 结构和 Silvertown 结构，它们与 Keggin、Dawson、Anderson 结构和同多酸的 Lindqvist 结构一起被称为多酸的六种基本结构^[4]。

1.2.2 Keggin 结构 1 : 12 系列杂多酸

Keggin 结构在各种各样的配合物中是最重要的，它的结构比较简单，且结构确定兼具络合物和金属氧化物的主要特征。Keggin 结构中的配原子为八面体面配位型的，在整个 Keggin 结构中共有四组三金属簇 (M_3O_{13})，它们之间以及与中心配体之间都是共角相连的，如图 1-1 所示。在三金属簇内，金属八面体之间共边相连，一共是十二个金属八面体围绕着中心四面体。Keggin 型杂多阴离子中共有四种氧： O_a 即四面体氧 $X-O_a$ ，共 4 个； O_b 即桥氧 $M-O_b-M$ ，属于

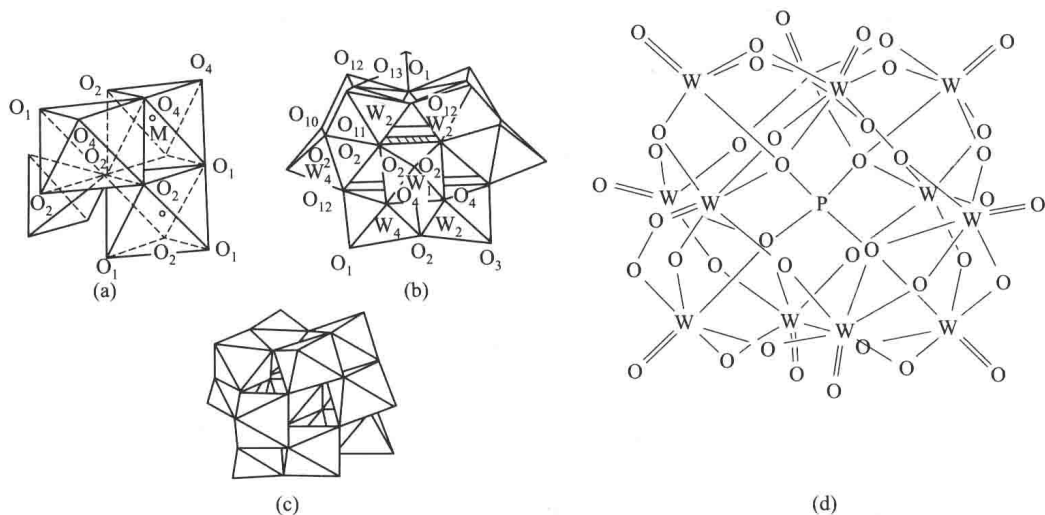


图 1-1 Keggin 结构杂多配合物

Keggin 结构阴离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 主要有 α 和 β 两种异构体^[5]。在 β - $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 结构中存在三种不同环境的钨原子, 当失去一个 WO^{4+} 后, 可衍生出三种含有缺位的 β_1 - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 异构体。若空位位于旋转组的对位, 称为 β_1 - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 型体; 若空位位于旋转组的相邻钨原子位置, 称为 β_2 - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 型体; 若空位位于旋转组, 则称为 β_3 - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 型体。换句话说, β_1 - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-} \rightarrow \beta_2$ - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-} \rightarrow \beta_3$ - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 可看作空位从杂多阴离子的一端向另一端做运动, 最后, β_3 - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-} \rightarrow \alpha$ - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 的异构化作用是使不完整基团的两个钨原子有限地重新排布。 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 的空缺位置可由半径适宜的金属离子填充, 形成具有 Keggin 结构的一取代杂多阴离子。

1.2.4 缺位 1 : 11 型杂多配合物

由 Keggin 结构化合物可以得到一系列缺位杂多阴离子, 这些缺位杂多阴离子反应活性很强, 当金属离子进入空位时, 就构成杂多配合物 (简称混配型杂多配合物)。杂多阴离子表面的氧原子具有很强的配位能力。当溶液的 pH 值升高时, 杂多阴离子可以在不改变其基本结构的情况下, 失去一个 WO 或 (MoO) 基团, 形成所谓的缺位型杂多阴离子。科学家发现: 碱解含 $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40})^-$ 阴离子的溶液, 可以得到一系列不饱和结构的 1 : 11 系列杂多阴离子, 其通式为 $(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})^{n-}$ 。这些 1 : 11 系列的杂多阴离子是 Keggin 结构失去一个 MO 基团形成的, 它们仍保持了基本的 Keggin 结构不变, 但与完整的 Keggin 结构相比, 它们具有更强的配位活性。缺位型杂多阴离子的发现为新型杂多化合物的开发利用注入了新的生机, 从此, 多酸的合成与应用进入了一个崭新的阶段。

缺位型杂多阴离子的一大特点是具有与阳离子配位的能力^[6,7]。它们可以作为五啮或四啮配体与过渡金属离子、稀土离子以及主族元素形成混配型杂多阴离子, 也可与有机金属或有机准金属基团配位形成有机金属配合物^[8-11]。由于取代原子的引入, 使混配型化合物的酸性和氧化还原性增强, 热稳定性提高^[12-14]。

1.3 杂多化合物的功能和应用

1.3.1 杂多化合物的功能

1.3.1.1 阻聚作用

杂多酸具有一定的阻聚功能。有研究表明: 由于杂多阴离子是由多个易于传递电子的过渡金属组成, 处于高价态的过渡金属易于接受多个电子而形成混合价态的还原产物杂多蓝。杂多酸能将自由基 MMA 氧化, 本身得到电子被还原为杂多蓝, 发生电子转移反应, 使自由基消失, 起到阻聚作用。文献 [15, 16] 公开报道了杂多酸对 MMA 等烯类单体的阻聚作用。杂多酸的阻聚作用无疑将为

杂多酸的应用研究拓宽一个新领域,对研制开发阻聚型高效催化剂具有重要的现实意义。

1.3.1.2 光电催化功能和光电材料

杂多酸中金属离子 M (如磷钨酸中的 W) 氧化值在 5 与 6 之间,杂多酸属于非计量化合物,晶体中存在很多缺陷。正是这种缺陷,才使这类固体具有光电催化功能。水分子与 Keggin 结构阴离子外部氧原子之间存在相互作用。

杂多酸可以作为具有光电性能的新材料^[17,18],如:以聚乙烯(PEO)为基质,掺杂适量的磷钼酸铵或磷钼酸,制备出 $\text{PEO}-(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 及 $\text{PEO}-\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 质子导电聚合物电解质膜。用硅胶凝胶法制备含 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 的导电薄膜,并将其应用在感湿元件及电致变色装置等电化学器件中; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ 可以用于制备质子传导非晶态膜。根据杂多酸化合物可以在导电聚合物中掺杂这一事实,可以利用电化学掺杂的可逆性,将杂多酸化合物用作聚并苯锂二次电池的电解质,制得的电池具有电压高、容量大、循环寿命长等优点。

1.3.1.3 作为分析试剂

杂多酸可以作为分析试剂,用于定性或定量分析^[19-22]。例如,磷钼酸铵可以用于分离碱金属混合溶液(如卤水)中的铷和铯;用铜磷钼酸分光光度法间接测定盐酸羟胺;通过锗钼杂多酸单扫描极谱法测定枸杞中的微量锗;硼氢化钾还原硅钼蓝分光光度法测定钢铁中的硅。

1.3.1.4 作无机离子交换剂

由于杂多酸结构的表面具有离子交换性,有不少可以交换的离子与质子,因而可用作无机离子交换试剂^[23]。如新型 P-Ti-V 杂多酸离子交换树脂,具有交换容量大、耐高温、选择性好等优点。

1.3.1.5 具有抗病毒、抗肿瘤的功能

杂多酸因具有独特的结构和优异的抗病毒、抗肿瘤活性,近年来受到普遍重视。多酸药物的研究引起了人们的广泛关注,并在抗 HIV 病毒和肿瘤等领域取得了进展^[24-29]。如:穴状杂多化合物 $(\text{NH}_4)_{18}(\text{NaSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{26})(\text{HPA}-23)$ 具有很高的抗 HIV 活性,作为抗艾滋病毒药物在美国和法国进入临床使用; $[\text{TbAS}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{25-}$ 、 $[\text{TbAS}_4-\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{25-}$ 及 $[\text{PrSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]^{16-}$ 具有抗肿瘤活性及抗 Rauscher 白血病和 LpBM5 白血病病毒活性; $\text{CeH}_3[\text{BW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 具有抑制流感病毒活性的作用;临床医学表明: $\text{K}_7(\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等杂多酸盐具有抗病毒作用; $\text{K}_7\text{NiV}_{13}\text{O}_{38} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 等具有抗肿瘤作用。

1.3.2 杂多化合物的应用

1.3.2.1 杂多酸固体高质子导体

1979 年, O. Nakamura 等首先报道了杂多酸的质子导电性。由于杂多酸的

质子导电性相当高,在燃料电池、传感器、电显色装置等方面有潜在的应用前景,引起了人们的广泛重视。

在杂多酸晶体中有两种类型的质子:一是与杂多阴离子作为一整体相连的离域水合质子;二是定位在杂多阴离子中桥氧原子上的非水合质子。离域质子易流动,在杂多酸晶体中呈“假液相”特征。因此,杂多酸可作为高质子导体固体电解质。

对杂多酸 NMR 的研究表明,质子是通过氢键在其内部快速转移的,而杂多酸中的氢键数目随着其中结晶水数目的增加而增加,同时杂多酸的电导率也随之增大。尽管杂多酸有较高的导电性,但某些环境因素,如温度、相对湿度等对杂多酸结晶水数目的影响非常大,使杂多酸在一定条件下极易失去结晶水,导致电导率迅速降低,使它的应用受到了限制。因此,研究和开发一类稳定性、质子导电性均优秀的杂多酸质子导体是杂多酸在应用方面有突破性进展的关键。

O. Nakamura 等开拓性地研究了杂多酸的质子导电性以后,人们从各个角度研究了杂多酸的导电性,主要表现为以下几个方面:①合成新型的杂多酸(粉末或单晶),并对其电导率进行测量;②考察影响杂多酸质子导电性的因素,如质子数、结晶水、相对湿度、温度等;③对杂多酸质子导电的机理进行探讨;④对杂多酸的实际应用进行研究。

1.3.2.2 杂多酸化合物的催化性能

(1) 杂多酸化合物在催化领域的研究现状

从 20 世纪 70 年代日本采用杂多酸(HPA)催化丙烯水合生产异丙醇成功地实现工业化以来,杂多酸作为有机合成和石油化工中的催化剂受到人们的广泛关注。迄今为止,杂多酸催化实现工业化的过程有 8 种^[30-35]:①丙烯水合;②正丁烯水合;③异丁烯水合;④糖苷的合成;⑤四氢呋喃的高分子聚合;⑥甲基丙烯醛氧化合成甲基丙烯酸;⑦双酚 A 的合成;⑧双酚 S 的合成。

在我国,从 80 年代初开始,关于杂多酸的研究越来越多,杂多酸的应用越来越广泛,在酯化^[36-38]、酯交换^[39-42]、烷基化^[43-46]、缩合^[47-49]等类型的反应中进行了系列的研究。这表明,HPA 作为环境友好的催化剂具有广阔的研究和应用前景。

(2) 杂多酸化合物具备的催化特征

杂多酸成为酸催化剂与它特殊的结构和性质有关,主要有以下几个方面的原因。

① 杂多酸既具有酸性又具有氧化性。Pope 指出杂多阴离子还原的必要条件是每个多原子必有一个未共享的氧原子存在。因此,1:12 系列的杂多酸能在温和条件下还原为混合价的杂多蓝,目前已分离出的杂多蓝达数百种之多。杂多酸是一种多电子氧化剂,它可以不连续地获得 1~6 个电子(可多至 26~32 个电子)且阴离子结构不被破坏,杂多蓝还能可逆地被氧化为原来的氧化型杂多酸或

盐。它是一种强质子酸，酸强度比组成它的中心原子的无机含氧酸更强。杂多酸的酸性可由中心原子、配位多原子和平衡阳离子来控制。

② 杂多酸具有确定的阴离子结构 人们已经知道有超过 100 种不同组成和结构的杂多酸，在这些结构中，构成杂多阴离子的基本结构单元为含氧四面体和八面体。这对开发更高活性、高选择性催化剂有一定的现实意义。

③ 杂多酸具有特殊的催化选择性 杂多酸的“准液相”行为，使杂多酸显示出很高的活性，或显示出异乎寻常的特殊选择性。也是由于“准液相”行为的存在，使杂多酸具有很好的溶解性。

④ 杂多酸具有的特殊性质 作为环境友好催化剂，杂多酸具有许多特殊的性质：低挥发性和低腐蚀性；催化反应时，反应条件温和，稳定性好，操作简便；可溶于极性溶剂，可用于均相和非均相催化反应体系；适用于催化酯化脂肪一元酸、二元酸以及芳香族羧酸，催化活性高，收率高；催化剂用量少，可回收，无废酸排放，不污染环境。

杂多酸的众多构型中，用于催化的主要是 Keggin 型结构的杂多酸 $H_X(XM_{12}O_{40})$ ，缩写为 XM_{12} 。Keggin 型结构杂多酸的一级结构是弱碱，对反应物分子有特殊的配合能力，所以它是影响杂多酸催化剂活性和选择性的重要因素。

(3) 杂多酸化合物的催化机理

杂多酸的催化性能一般随其酸度的增大而升高。酯化反应是典型的酸催化反应，其机理如图 1-3 所示。

杂多酸的催化反应机理是 H^+ 首先进攻，从而产生正碳离子盐或碳正离子，进而亲核试剂进攻生成产物。生成的正碳离子盐易与杂多酸阴离子形成较为稳定的离子对，降低了反应的活化能，从而有利于反应的进行。因此，在以杂多酸为催化剂的酯化反应中，质子是催化酯化反应的活性中心。

(4) 杂多酸化合物在酯化反应中的应用

杂多酸既可作为酸催化剂，又可作为氧化-还原催化剂；既可作为均相催化剂或非均相催化剂，又可作为能同时传递质子和电子的双功能催化剂。在强氧化条件下，仍比较稳定，不易分解。在某些反应中，它的催化活性和选择性超过复合氧化物和分子筛。因此，杂多酸在有机合成中的应用研究越来越受到研究者的关注。

杂多酸作为酯化催化剂可分为两类。

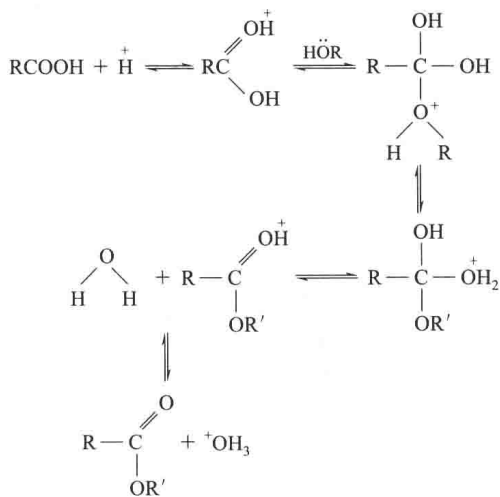


图 1-3 酯化反应机理

一类是非固定化杂多酸催化剂。杂多酸直接加入反应溶液中。HPA 易溶于酸和醇等极性溶剂,形成均相反应体系。其在溶液中的酸性越强则催化活性越高,目前用于酯化反应的杂多酸催化剂主要有 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (简称为 PW_{12})、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (简称为 SiW_{12})、 $\text{H}_3\text{PMoW}_{12}\text{O}_{40}$ (简称为 PMo_{12}) 和 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (简称为 SiMo_{12}) 等,其酸性大小为 $\text{PW}_{12} > \text{SiW}_{12} > \text{PMo}_{12} > \text{SiMo}_{12}$ 。非固定化杂多酸催化酯化反应具有活性高、选择性好和操作条件温和的优点,但也存在生产能力低、工艺庞大、催化剂的分离和回收再利用困难等缺点^[50]。

另一类是固定化杂多酸催化剂。将杂多酸经过一定处理,固定在某一载体上,然后把带有杂多酸的载体加入反应溶液中,进行催化反应。

① 非固定化杂多酸在酯化反应中的应用 目前,主要采用 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 作催化剂,这类催化反应又可分为均相和“准液相”。在均相酯化反应中,杂多酸溶于反应物醇与酸,形成均匀的液相反应体系。在“准液相”酯化反应中,杂多酸大多以固体形式稳定存在,但固体杂多酸具有沸石一样的笼形结构,体相内的杂多阴离子间有一定空隙,有些极性分子可进出,因此,在固体杂多酸表面发生的变化,可迅速地扩及体相内的各处,使固体杂多酸也具有均相反应的特点,形成“准液相”反应体系。

a. 脂肪族羧酸酯 卓润生^[51]等用磷钨杂多酸作催化剂合成己酸乙酯,催化剂用量为己二酸用量的 0.2%,酸醇摩尔比为 3:1,反应 2h,反应温度 94~98℃,己酸的酯化率达到 97.2%。

李金麟^[52]用硅钨杂多酸催化合成硬脂酸甲酯,在回流条件下进行反应,反应时间 3h,催化剂用量 2%,醇酸摩尔比 4.5:1,酯化率与使用浓硫酸在醇酸摩尔比 7:1,催化剂用量 5.5% (其他条件相同) 时的酯化率基本相同,可达 98%。

蒋维^[53]考察了四种杂多酸催化剂。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_4\text{GeW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化合成顺丁烯二酸二丁酯,都有较高的催化活性和选择性,双酯收率分别可接近或超过 90%,其中 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的催化效果最佳。确定了顺丁烯二酸二丁酯的最佳工艺条件为: m (催化剂): m (酐)=1.6:100, n (醇): n (酐)=3:1,反应温度 115~125℃,反应时间 2.5~3.0h。在此条件下,酯收率超过 96%。

b. 芳香族羧酸酯 卓润生等^[54]采用钨硅杂多酸催化合成邻苯二甲酸二壬酯(DNP),带水剂为环己烷,醇酐摩尔比为 2.2:1,催化剂用量为 2.0%,带水剂用量为 20%,在此条件下反应 2h,苯酐酯化率达到 99.7% 以上,选择性达 99.9% 以上。

张晋芬等^[55]用磷钨、硅钨杂多酸为催化剂研究了邻羟基苯甲酸异戊酯的合成。结果表明:磷钨、硅钨杂多酸催化合成水杨酸异戊酯,具有活性高,选择性