

[通 讯]

以癸二胺为模板合成十聚钨酸多孔材料*

邵 柯 马 颖 陈朝晖 姚建年

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 北京 100080)

关键词: 十聚钨酸, 多孔材料, 癸二胺, 模板合成

学科代码: B031100, B030101

Si, Ti, Ta, Nb, Zr, V, Pt, W, Mo 等元素的氧化物多孔材料, 因在物质分离、催化、导电材料上有着极大的应用前景, 而引起了人们的高度重视^[1-6]. 两亲性表面活性剂已被证明由于聚集成胶束而起模板作用, 构筑生成多孔材料^[7, 8]. 两端亲水的二胺也可以充当模板生成极规整的多孔材料^[9]. 由于二胺无法聚集成胶束, 因此具有与单胺不同的模板机制. Pinnavaia 报导了中性二胺分子聚集成囊泡作为模板生成多孔硅^[10]. 而质子化了的二胺阳离子, 其模板作用未见报导. 本文报导酸性条件下以质子化了的癸二胺为模板合成十聚钨酸多孔材料的研究, 同时对其模板作用进行了探讨.

1 实验部分

(1) 样品制备 将 0.001 mol 癸二胺倒入 150 mL 去离子水中, 用浓盐酸调 pH 值为 1. 待二胺完全溶解后, 将 75 mL 含有等摩尔钨酸钠的去离子水溶液倒入其中. 反应物在 90℃ 搅拌 4 h 后冷却, 将白色沉淀用去离子水冲洗并过滤, 产物在室温下干燥.

(2) 结构表征 XRD 在 D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K α 射线源; IR 采用 Bio-rad FTS1665 记录, KBr 压片; TEM 图象由 JEM-200CX 采得; 采用测氧 ST-02 进行元素分析.

2 结果与讨论

(1) 癸二胺/十聚钨酸多孔材料的合成 图 1 为所得复合物(下称化合物 1)的 XRD 谱图. 图中对应 2θ 为 5.94°、10.32°、11.9°、15.76°、17.95°、20.68°、22.52° 的各峰分别为 100、110、200、210、300、220、310 衍射. 各峰峰形尖锐, 表明该复合物有很好的晶化程度. 其前四峰对应的面间距 d 之间的比例关系为 $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}$. 由 XRD 谱图可以看出, 化合物 1 具有长程有序的六方相结构, 其晶胞参数为 $a = b = 1.718 \text{ nm}(2d_{100}/\sqrt{3})$, c 未知. 其 HR-TEM 图象(图 2)也证明了这一点. 图 2 中六方孔径约为 1.5 nm, 与 XRD 的结果一致. 孔周边的黑色区域为无机钨酸, 中间白色部分为有机胺. 由图中可以看出, 这些孔排列均匀, 尺寸一致.

2000-05-22 收到初稿, 2000-06-15 收到修改稿. 联系人: 姚建年(E-mail: jnyao@ipc.ac.cn). 现通讯地址: 中国科学院感光化学研究所, 100101. * 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59932040)和中国科学院资助项目

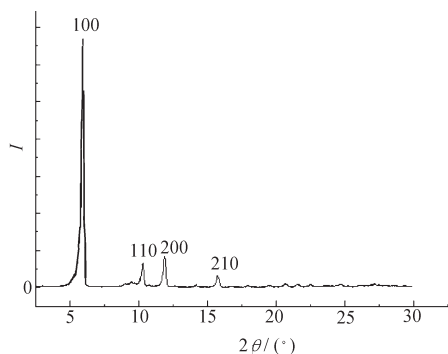


图 1 化合物的 1 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of compound 1

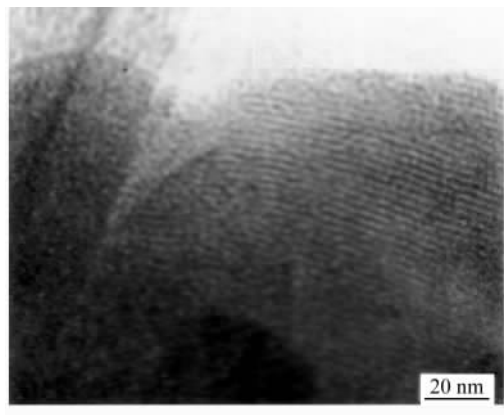


图 2 化合物 1 的 HR-TEM 图象

Fig. 2 HR-TEM image of compound 1

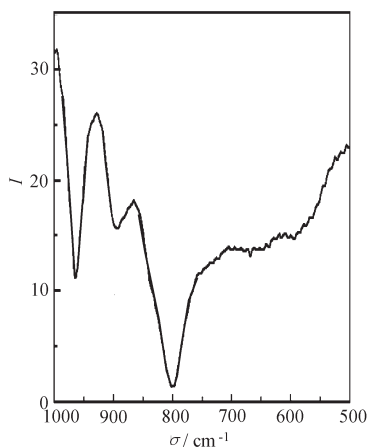


图 3 化合物 1 的红外谱图

Fig. 3 IR spectrum of compound 1

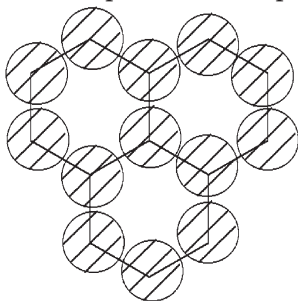


图 4 化合物 1 的无机骨架示意图

Fig. 4 Inorganic structure of compound 1

图 3 为化合物 1 的 IR 谱图. $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域为无机钨酸的骨架振动, 四个特征峰 $999, 964, 893, 798 \text{ cm}^{-1}$ 对应十聚钨酸的骨架振动^[11]. $964, 893, 798 \text{ cm}^{-1}$ 分别为 $W - O_t, W - O_b - W, W - O_c - W$ 振动. 十聚钨酸构筑起了化合物 1 的无机骨架.

(2) 癸二胺的模板作用探讨 化合物 1 元素分析给出化学式如下: $C_{40}H_{108}N_8O_{36}W_{10}$, 即 $(NH_3(CH_2)_{10}NH_2)_4W_{10}O_{32} \cdot 4H_2O$, 化合物中不含氯. 各元素百分含量(% , 质量分数)的计算值为 C 15. 49、H 3. 486、O 18. 59、N 3. 098; 实验值为 C 16. 56、H 3. 65、O 18. 59、N 3. 63. 每一个十聚钨酸阴离子 ($W_{10}O_{32}^{4-}$) 周围有四个癸二胺阳离子 $NH_3(CH_2)_{10}NH_3^+$, 补偿电荷已达中性. 由于十聚钨酸阴离子直径为 0.8 nm 左右^[12], 我们推测其六方结构单元中每一六方形边 (实际长度为 0.992 nm) 由两个十聚钨酸阴离子占据, 如图 4 所示. 这种两头亲水的二胺阳离子不能生成胶束或聚集成囊泡, 因此在此是以另一种形式起模板作用的. 癸二胺阳离子与十聚钨酸阴离子之间可以以氢键、静电引力相互作用, 组成流星锤状的基本结构单元, 这些结构单元再进一步排列紧密, 生成六方结构单元. 很可能是每个癸二胺分子两端的亲水基与相邻的两个十聚钨酸阴离子相连, 憎水基聚集在六方单元内部, 以范德华力相作用.

有趣的是, 从乙二醇到癸二胺, 随着碳原子数从二增加到十, 只有癸二胺可以与多钨酸生成多孔材料. 原因是其余二胺分子较小, 有机碳链太短将无法相互作用, 其憎水基团之间不足以充分接触并相互作用, 因此不能牢固地“嵌”在多钨酸阴离子围成的六方孔隙中 (此六方孔隙约为 $1 \times 1 \text{ nm}^2$, 其余二胺分子最长也只有 0.9 nm , 两端的亲水基与相邻的两个十聚钨酸阴离子相连后也不能填满六方孔隙, 憎水基团之间无法充分作用). 这也从侧面验证了阳离子二胺的模板作用.

3 结 论

本文利用阳离子二胺为模板,采用温和的、非水热的反应条件成功地合成出了癸二胺/十聚钨酸多孔材料。XRD 和 HR-TEM 结果表明,这种多孔材料具有规整的六方结构单元。一系列的实验证明,只有癸二胺分子可以很好地嵌入十聚钨酸围成的六方孔隙中并生成结构规整的多孔材料。我们认为这种结构的生成机理是因为二胺阳离子与十聚钨酸阴离子以超分子作用相连,生成流星锤状的基本结构单元,这种结构单元再进一步堆积而生成六方结构。实验表明,利用二胺作模板可以制得规整度较高的多孔材料,这使得新型多孔材料的制备方法可以扩展到二胺作模板的领域。不同的胺可以充当不同模板作用,这为开拓多孔材料制备途径奠定了基础。

参 考 文 献

- 1 Attard G S, Glyde J C, *et al. Nature*, **1995**, **378**: 366
- 2 Yang Peidong, Zhao Dongyuan, *et al. Nature*, **1998**, **396**: 152
- 3 Tao Sun, Ying J Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**: 664
- 4 Akira Taguchi, Tckayuki Abe, Masekazu Iwamoto. *Adv. Mater*, **1998**, **10**: 667
- 5 Antonelli D M, Michel Trudeau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, **38**: 1471
- 6 Attard G S, Bartlett P N, *et al. Science*, **1997**, **278**: 838
- 7 Monnier A, Schuth F, Huo Q, *et al. Science*, **1993**, **261**: 1299
- 8 Whittingham M S, Guo Jing-Dong, *et al. Solid State Ionics*, **1995**, **75**: 257
- 9 Zhao Dongyuan, Huo Qisheng, *et al. Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 2668
- 10 Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, **1996**, **271**: 1267
- 11 Yue Bin, Zhu Sisan, Song Yuan, *et al. Chemical Journal Universities*, **1991**, **12**: 1153
[岳 斌,朱思三,宋 沅,王其兰等. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1991**, **12**: 1153]
- 12 Yoh Sasaki, Toshihiro Yamase, *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, **60**: 4285

Synthesis of Decatungstate Microporous Materials Using 1, 10-diaminodecane as Template*

Shao Ke Ma Ying Chen Zhaohui Yao Jiannian

(*Centre for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract A novel microporous decatungstate was synthesized by using cationic 1, 10-diaminodecane as template under mild chemical conditions. This material was constructed from highly ordered hexagonal array of 1, 10-diaminodecane and decatungstate polyanions. HR-TEM image showed that the decatungstate polyanions “packed” around the 1, 10-diaminodecane molecules. XRD pattern confirmed its hexagonal array ($a = b = 1.718$ nm, c unknown). A template mechanism was proposed to explain its formation process. It is evidenced that 1, 10-diaminodecane molecules play a crucial role in templating the inorganic framework. The cationic diaminodecane molecules “bond” decatungstate polyanions on each end *via* supermolecular interaction and thus form bolarform structure units. These units pack together and a hexagonal phase is constructed.

Keywords: Decatungstate, microporous materials, 1, 10-diaminodecane, templating synthesis

Received 2000-05-22, revised 2000-06-15. Correspondent: Yao Jiannian (E-mail: jnyao@ipc.ac.cn).

* The Project Sup-

ported by NSFC