

11-钨锌三元杂多阴离子层状化合物的合成、表征及催化活性

单秋杰^①

(齐齐哈尔大学化学与化工学院 黑龙江省齐齐哈尔市文化大街 42 号 161006)

摘 要 用离子交换法将具有 Keggin 结构 11-钨锌三元杂多化合物 $K_8[MZnW_{11}(H_2O)O_{39}]$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$) 嵌入到 Zn_2Al 类水滑石中, 得到层状化合物: $Zn_2Al-[MZnW_{11}(H_2O)O_{39}]$ ($M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$), 并用 XRD、IR、UV 对其进行了表征。结果表明, 杂多阴离子进入水滑石层间后, 仍保留了其 Keggin 结构。利用层状化合物催化合成乙酸正丁酯考察其催化活性, 结果表明, 层状化合物在酯化反应中显示优良的催化性能。

关键词 三元杂多阴离子; 层状化合物; Keggin 结构; 酯化反应

中图分类号: O657.61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)05-2351-06

1 引言

杂多阴离子层状材料是近几年才开发的新型层状催化材料, 由于它们具有高的层间距和特殊性能及独特的阴离子可交换性和阳离子可搭配性, 在催化和吸附领域有巨大的应用前景^[1,2]。水滑石类层状材料是一类新型的催化剂, 由于其具有规则二维孔道结构、且其孔道和层柱组成均可在宽范围内调变, 作为新型催化材料前景广阔。过渡金属取代杂多酸盐由于其本身的特定结构和高的电荷密度, 并且具有与金属卟啉相类似的配位环境和催化等特点, 把杂多阴离子引入水滑石层间, 可望同时改善水滑石和杂多酸及其盐的催化功能^[3-5]。本文用离子交换法将 11-钨锌三元杂多阴离子嵌入到 Zn_2Al 类水滑石中, 得到层状化合物, 用 XRD、IR、UV 对其进行了表征。并考察了其催化活性, 目的为催化领域得到新型高效的催化剂。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Nicolet-50X 型红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司); Lambda Tu-1901 型紫外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司); Dmax-IIIc 型自动 X 射线衍射仪(日本理学株式会社)。

所有试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。

2.2 阴离子粘土的制备

参照文献[6]方法进行合成。样品经抽滤、洗涤、抽干后贮藏在广口瓶中备用。样品为 $Zn_2Al(OH)_6NO_3$, 简记为 LDH。

2.3 $K_8[NiZnW_{11}(H_2O)O_{39}]$ 制备

称取 18.2g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 于 100mL 去离子水中, 用冰醋酸调节 pH= 6.3—6.5, 将溶液加热

① 联系人, 电话: (0452) 2939508; E-mail: shanqjj@163.com

作者简介: 单秋杰(1964—), 女, 河北省抚宁县人, 教授, 硕士, 主要从事取代型杂多酸盐研究工作。

收稿日期: 2010-11-26; 接受日期: 2010-12-28

到 100℃, 继续向其中加入 0.955g 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 在此条件下反应 30min, 再向其中加入 1.681g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 用冰醋酸调节 pH 4.3, 继续反应 30min, 冷却至室温, 加入 12.5g KCl, 磁力搅拌, 反应约 30min, 放入 0℃ 冰箱过夜, 得到淡绿色固体 $\text{K}_8[\text{NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$, 抽滤, 干燥后密封保存。

其他杂多酸盐 $\text{K}_8[\text{MZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) 的合成方法与上述方法相类似。

2.4 杂多阴离子层状化合物的制备

称取 3.0g 粘土溶于 50mL 水中, 加入到三颈瓶中, 在室温下打浆搅拌 6h, 然后升温至 80℃, 继续打浆 2h, 加入 5g $\text{K}_8[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$, 在 80℃ 反应 3—4h, 抽滤, 洗涤, 在 80℃ 干燥得到样品, 记为 $\text{LDH}[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 。同法合成 $\text{LDH}[\text{NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 、 $\text{LDH}[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 、 $\text{LDH}[\text{CdZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 。

2.5 酯化反应

用一个洁净、干燥的 50mL 三颈烧瓶, 瓶口分别安装温度计和分水器, 分水器上安装回流冷凝管。向三颈烧瓶中加入一定量的冰乙酸、正丁醇和层状化合物催化剂, 摇匀后测量其酸值, 然后用电热套加热, 温度控制在 120℃ 左右, 通过回流冷凝水, 加热, 回流, 分水, 以使有机层返回反应器中, 使反应充分。回流 5h 后, 自然冷却至室温, 将有机层倒回反应器中, 测其酸值, 计算前后氢离子浓度用来确定酯化率。

酯化率= (反应起始酸值—反应结束酸值)/ 反应起始酸值× 100%

3 结果与讨论

3.1 紫外光谱

所合成杂多酸盐的紫外光谱数据见表 1, 紫外光谱图见图 1。

表 1 化合物的紫外光谱数据			(nm)
杂多酸盐	$\text{O}_d \rightarrow \text{W}$	$\text{O}_b(\text{O}_c) \rightarrow \text{W}$	
$\text{K}_8[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	200.6	256.5	
$\text{K}_8[\text{NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	201.0	253.1	
$\text{K}_8[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	202.3	268.0	
$\text{K}_8[\text{CdZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	203.0	262.6	

由表 1 数据可知, 所合成的杂多酸盐, 在 200nm 和 260nm 附近均出现 Keggin 结构杂多阴离子的特征峰, 因此表明所合成的杂多酸盐具有 Keggin 结构。

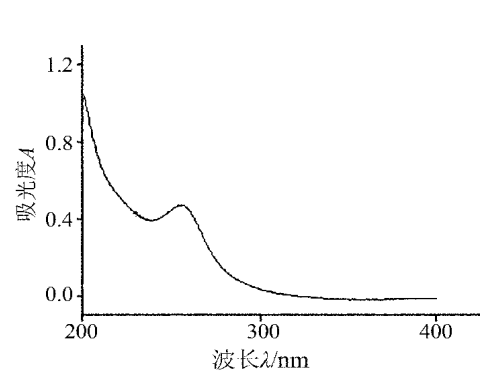


图 1 $\text{K}_8[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的紫外光谱图

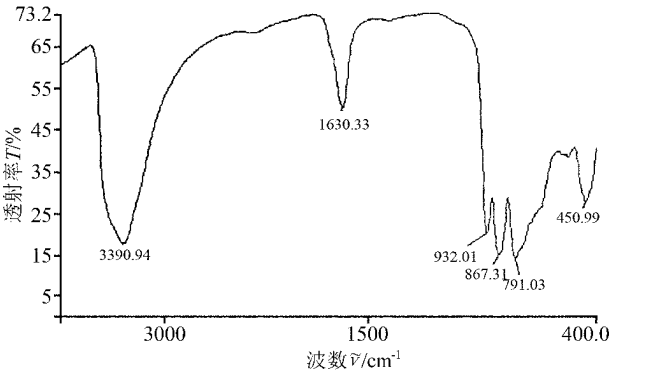


图 2 $\text{K}_8[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的红外光谱图

3. 2 红外光谱

利用 IR 光谱对所合成的化合物进行表征, 其红外数据见表 2, 图 2、图 3 和图 4 为红外谱图。 ZnW_{11} 的空缺位置被引入的金属离子占据, 结构有所复杂, 形成具有类似 Keggin 结构的三元杂多阴离子, 这种杂多酸盐在 $400\text{—}1000\text{cm}^{-1}$ 之间出现 4 个特征振动峰, 在 932cm^{-1} 左右处的强峰是由钨原子与端基氧(O_d) 之间的反对称伸缩振动而产生, 用($\text{W}\text{—O}_\text{d}$) 表示; 在 451cm^{-1} 左右处是锌氧四面体的反对称伸缩振动谱带, 用($\text{Zn}\text{—O}_\text{a}$) 表示; 在 791cm^{-1} 左右处的强的振动吸收峰为三金属簇内边边公用的桥氧(O_c) 键的反对称伸缩振动谱带, 用($\text{W}\text{—O}_\text{c}\text{—W}$) 表示; 在 867cm^{-1} 左右处的振动吸收峰为三金属簇之间的桥氧(O_b) 键的反对称伸缩振动谱带, 用($\text{W}\text{—O}_\text{b}\text{—W}$) 表示。

图 3 和图 4 分别为 Zn_2Al 粘土与 $\text{LDH}\text{--[CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的红外光谱图。对于 Zn_2Al 粘土, 其 IR 光谱特征是在 1384cm^{-1} 和 836cm^{-1} 左右处出现 NO_3^- 离子的 $\text{N}\text{—O}$ 特征振动吸收峰, 并且在 428cm^{-1} 左右处出现与水滑石层上 $\text{Zn}\text{—O}$ 键有关的振动。比较图 3、图 4 离子交换的结果, 原 Zn_2Al 粘土中与 NO_3^- 有关的振动峰基本消失, 代之以杂多阴离子的 4 个特征峰。表明杂多阴离子取代 NO_3^- 后进入水滑石层间, 并仍然保持了原有的 Keggin 结构。

表 2 化合物的红外光谱数据 (cm⁻¹)

杂多酸盐	$\nu_\text{as}(\text{W}\text{—O}_\text{d})$	$\nu_\text{as}(\text{W}\text{—O}_\text{b}\text{—W})$	$\nu_\text{as}(\text{W}\text{—O}_\text{c}\text{—W})$	$\nu_\text{as}(\text{Zn}\text{—O}_\text{a})$
$\text{K}_8[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	932	867	791	451
$\text{LDH}\text{--[CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	916	864	787	427
$\text{K}_8[\text{NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	935	882	791	452
$\text{LDH}\text{--[NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	916	876	788	427
$\text{K}_8[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	931	867	779	455
$\text{LDH}\text{--K}_8[\text{CuZn}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}]$	916	853	744	428
$\text{K}_8[\text{CdZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	934	868	779	448
$\text{LDH}\text{--[CdZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$	919	878	783	446

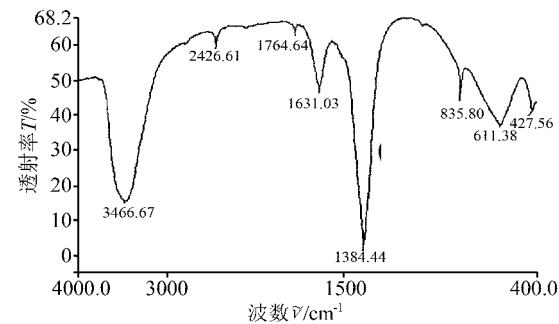


图 3 Zn_2Al 的红外光谱图

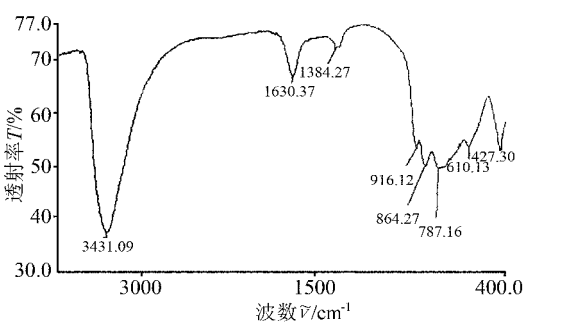


图 4 $\text{LDH}\text{--[CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的红外光谱图

杂多阴离子进入水滑石层间后, 其特征振动谱带依然存在, 只是部分发生位移。过渡金属进入杂多阴离子骨架后引起 $\nu_\text{as}(\text{W}\text{—O}_\text{c}\text{—W})$ 劈裂, $\nu_\text{as}(\text{W}\text{—O}_\text{d})$ 向低波数移动, 且各化合物的 $\nu_\text{as}(\text{Zn}\text{—O}_\text{a})$ 谱带变化较大, 是由于不同过渡元素取代 W_O 基团后, 其对称性恢复不同的结果。杂多化合物由于进入新的环境, 受层的影响其对称性将发生一定程度的改变。但其仍保持 Keggin 结构^[7]。

3. 3 晶相分析

图 5 和图 6 是 Zn_2Al 粘土及其相应层状化合物的 XRD 谱。由图可以看出硝酸根型水滑石具有良好的层状结构, 其 001 衍射峰 $2\theta = 10.152^\circ$, 层间距 0.92nm , 属于典型的 NO_3^- 阴离子层状化

物。

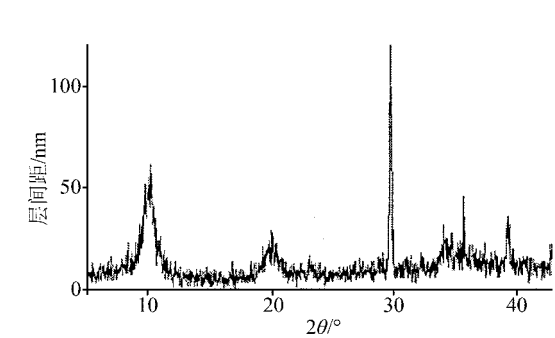


图 5 Zn_2Al 粘土 XRD 谱图

当杂多阴离子取代 NO_3^- 进入粘土层间, Zn_2Al 粘土中的 3 个特征衍射峰有规则的向 2θ 的低角区移动, 其 001 衍射峰 2θ 的小角方向移至 $2\theta=8.398^\circ$, 其他衍射峰亦发生相应变化, 其 001 衍射峰对应的层间距为 1.46nm。已知水滑石层的厚度约为 0.47nm, 以层间距减去水滑石层的厚度所得层内空间高度为 0.99nm, 该值与近似球体的 Keggin 结构杂多阴离子的直径(约 0.98nm) 极为吻合, 这表明杂多阴离子已取代 NO_3^- 占据层内空间, 从而引起 001 衍射峰迁移。在 $2\theta=7^\circ\text{--}9^\circ$ 处出现的较强衍射峰也是由杂多阴离子引起的。从样品的 XRD 谱图还可以看到, 样品结晶性良好, 且层结构规整^[8]。

3.4 催化性能

3.4.1 酸醇摩尔比对酯化率的影响

用 $\text{LDH}[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 为催化剂, 催化剂占原料总量的 1.0%, 催化时间为 5h, 反应温度为 120°C , 酸醇摩尔比为不同值时进行实验, 实验结果见表 3。

表 3 酸醇比对酯化率的影响

酸醇摩尔比	1 : 0.8	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2
酯化率(%)	93.39	95.53	86.82	79.59

由表 3 数据可知, 随着酸醇摩尔比的减小, 即对于同一用量的乙酸, 正丁醇量的不断增加, 乙酸正丁酯的酯化率增加, 但当酸醇比小于 1 : 1, 酯化率反而下降。按有机合成反应的原理, 增加某一组分有利于产率的提高。在这里当正丁醇超出一个范围时, 乙酸正丁酯的酯化率反而降低。这是因为正丁醇用量过多, 使乙酸在反应体系中的相对浓度降低, 从而使得反应物分子间的碰撞几率可能降低, 在达到一定酸醇摩尔比后酯化率降低。因此最佳的酸醇摩尔比为 1 : 1。

3.4.2 反应时间对产品酯化率的影响

用 $\text{LDH}[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 为催化剂, 催化剂占原料总量的 1.0%, 酸醇摩尔比为 1 : 1, 反应温度为 120°C , 考察反应时间对酯化率的影响, 实验结果见表 4。

表 4 反应时间对酯化率的影响

反应时间(h)	2	3	4	5	6
酯化率(%)	78.62	82.23	86.82	95.10	88.25

由表 4 数据可知, 在上述条件下, 随反应时间的延长, 酯化率逐渐提高, 当反应时间超过 5h 后酯化率有所降低。表明反应的适宜时间为 5h。

3. 4. 3 催化剂用量对产品酯化率的影响

当用 LDH-[CuZnW₁₁(H₂O)O₃₉] 为催化剂, 酸醇摩尔比为 1 : 1, 反应时间为 5h, 反应温度为 120℃, 考察催化剂用量对酯化率的影响, 实验结果见表 5。

表 5 催化剂用量对酯化率的影响

催化剂用量(%)	0.5	0.7	1.0	1.3	1.5
酯化率(%)	84.15	88.52	95.53	91.09	90.23

由表 5 数据可知, 在上述条件下, 随催化剂用量的增加, 乙酸正丁酯的酯化率也随之增加, 但当催化剂过多时酯化率不再增加反而有所下降。这是因为催化剂用量增大时, 所提供的活化中心增多, 但随着催化剂用量增加乙酸转化率趋势减弱。因此催化剂占原料总量的 1.0% 为宜。

3. 4. 4 反应温度对酯化率的影响

用 LDH-[CuZnW₁₁(H₂O)O₃₉] 为催化剂, 催化剂占原料总量的 1.0%, 酸醇摩尔比为 1 : 1, 反应时间为 5h 时, 考察反应温度对酯化率的影响, 结果见表 6。

表 6 反应温度对酯化率的影响

反应温度(℃)	105	110	115	120	125
酯化率(%)	79.58	88.78	93.69	95.53	94.11

由表 6 数据可知, 温度较低时, 酯化不完全, 120℃时酯化率达最大值, 温度再升高, 副产物增多趋势加大, 酯化率下降, 因此, 反应温度控制在 120℃为宜。

3. 4. 5 催化剂重复使用对酯化率的影响

层状化合物催化剂的最大特点是在酯化反应中不易失去活性, 使用后经过滤、在 80℃下干燥后均可使用, 仍有较大的催化活性。在上述最佳条件(酸醇比为 1 : 1, 催化时间为 5h, 催化温度为 120℃, 催化剂用量为 1.0%) 下, 进行催化剂的重复使用实验, 结果见表 7。

表 7 催化剂重复使用对酯化率的影响

使用次数	1	2	3	4	5
酯化率(%)	95.53	95.32	94.50	94.38	93.24

由表 7 数据可知, 层状化合物催化剂具有可重复使用、活性高等特点。可连续重复使用 2—3 次。但是, 由于每次回收催化剂时都有一些损耗, 因此, 催化剂重复使用 5 次后, 催化活性有所降低。但酯化率仍能保持在 90% 以上。

3. 4. 6 不同催化剂对产品酯化率的影响

上述最佳条件(酸醇摩尔比为 1 : 1, 反应温度为 120℃, 反应时间为 5h, 催化剂用量占原料总量的 1.0%) 下, 利用合成的 4 种层状化合物催化乙酸正丁酯, 从而考察其催化活性。实验结果见表 8。

表 8 不同催化剂对酯化率的影响

催化剂	酯化率(%)
LDH-[CoZnW ₁₁ (H ₂ O)O ₃₉]	91.49
LDH-[NiZnW ₁₁ (H ₂ O)O ₃₉]	90.23
LDH-[CuZnW ₁₁ (H ₂ O)O ₃₉]	95.53
LDH-[CdZnW ₁₁ (H ₂ O)O ₃₉]	90.45

由表 8 数据可知, 铜取代的杂多阴离子层状化合物的催化活性最好, 4 种层状化合物催化活性

顺序为: $\text{LDH}[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] > \text{LDH}[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] > \text{LDH}[\text{CdZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] > \text{LDH}[\text{NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 。

4 结论

采用离子交换法将三元杂多阴离子完全嵌入粘土中,三元杂多阴离子仍然能保持 Keggin 结构。用三元杂多阴离子层状化合物作为催化剂合成乙酸正丁酯,其酯化率可达 90% 以上。4 种层状化合物催化活性顺序为: $\text{LDH}[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] > \text{LDH}[\text{CoZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] > \text{LDH}[\text{CdZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] > \text{LDH}[\text{NiZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 。其中 $\text{LDH}[\text{CuZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ 的催化活性最高达 95.53%。三元杂多阴离子层状化合物是一类性能更为优越的新型催化材料,是酯化反应的一种高效的催化剂。

参考文献

- [1] 倪哲明,俞卫华,王力耕等.新型杂多阴离子层柱材料的合成、表征及性能研究[J].浙江大学学报(理学版),2003,30(3): 299—302.
- [2] 黄丽,高玲,王建强等.新型功能性层状材料的合成及应用[J].材料导报,2006,20(12): 96—99.
- [3] 所艳华,周柏斌,刘双全等. $\text{K}_8[\text{ZnMg}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征及化学热扩渗[J].分子科学学报,2006,22(2): 80—84.
- [4] 陆军,刘晓磊,史文颖等.水滑石类插层组装功能材料[J].石油化工,2008,37(6): 539—547.
- [5] 谢鲜梅,安霞,李晋平等. Zn-Al-Co 三元类水滑石的制备及性质研究[J].分子催化,2004,18(1): 36—40.
- [6] 华瑞年,单秋杰,赵宝中等.过氧杂多阴离子柱撑水滑石的合成与表征及催化性能研究[J].化学学报,1997,55(8): 773—778.
- [7] 曹晶晶,周百斌,马慧媛等.锰为中心原子的三元杂多配合物的合成与氧化还原性质研究[J].分子科学学报,2004,20(2): 41—47.
- [8] 单秋杰.过氧杂多阴离子型层柱化合物的合成、表征及催化活性[J].分子科学学报,2008,24(3): 210—215.

Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of 11-Tungstozincic Ternary Heteropoly-Anion Layered Compounds

SHAN Qiu-Jie

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, P.R. China)

Abstract $\text{Zn}_2\text{Al}[\text{MZnW}_{11}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) were synthesized by ion-exchange method for insetion of 11-tungstozincic ternary heteropoly-anion layered compounds with Keggin structure into Zn_2Al hydrotalcite, and were characterized by XRD, IR and UV. After the heteropoly-anions insetting layered of hydrotalcite, the layered compounds were still Keggin structure. The *n*-Butyl acetate was synthesized with the catalyst of layered compounds. The results indicated that the layered compounds had good catalytic activity over the esterification.

Key words Ternary Heteropoly-Anion; Layered Compound; Keggin Structure; Esterification