新型层柱材料 ZnAl-$CuW_{11}In$ 的合成、表征及催化活性

余新武　　张继余　　张淑云　王恩波*

(东北师范大学化学系, 长春　130024)

本文用水热离子交换法首次将中心原子为铜的钨系取代型杂多阴离子 $[CuW_{11}O_{39}In(H_2O)]^{7-}$ 嵌入 ZnAl 型阴离子粘土层间, 通过 XRD、IR 及 ESR 等对柱撑产物进行了表征。XRD 研究表明柱撑产物的底面间距为 1.75 nm, 通道高度达 1.28 nm。ESR 结果显示杂多阴离子进入粘土层间后 CuO_4 四面体中 Cu-O 键的共价性减弱。催化实验则表明柱撑产物对邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的合成反应有较高的催化活性。

关键词:　钨铜杂多阴离子　嵌入　柱撑粘土　催化活性

粘土是一类层柱状化合物, 包括阴离子粘土与阳离子粘土, 阴离子粘土又称水滑石(Layered Double Hydroxide), 作为一种重要的层柱材料, 具有记忆效应、阴离子可交换性及微孔结构, 对某些有机反应具有较高的催化活性和选择性[1]。杂多化合物是优异的酸性和氧化性双功能催化剂[2,3], 选择合适的杂多阴离子嵌入到阴离子粘土层间, 不仅可获得理想的大层间距(通道高度近 1 nm)并保持杂多阴离子结构基本不变, 而且具有比表面积大、活性点多、选择性好及易于回收, 能重复使用等突出优点, 是一类新型多功能催化材料。近几年来, 我们合成的一些杂多阴离子柱撑阴离子粘土在一些酯类合成反应中表现出较高催化活性、选择性和稳定性[4~7]。本文首次将中心原子为 Cu^{2+} 的钨系取代型杂多阴离子 $[CuW_{11}O_{39}In(H_2O)]^{7-}$ (简化为 $CuW_{11}In$)成功地嵌入 ZnAl 粘土层间, 得到通道高度达 1.28 nm 的大层间距催化材料。在对柱撑粘土表征的基础上研究了嵌入前后杂多阴离子中铜与氧的成键及变化并测定了对邻苯二甲酸二辛酯(DOP)合成反应的催化活性。

实　验　部　分

1　仪器与测试

D/MAX-ⅢC 自动 X 射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤波片(日本)。α-CENAUR IFT/IR 红外光谱仪, KBr 压片(美国)。JEOL JES-FE3AX 型 ESR 谱仪。LC-6A 液相色谱仪(日本)。所有试剂均为分析纯。

2　杂多化合物的合成

取一定量的 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于水, 调 pH = 6.3, 加热至沸, 在强烈搅拌下, 滴加 Cu^{2+}

收稿日期: 1995-10-10。
国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。
第一作者: 余新武, 男, 32 岁, 副教授; 研究方向: 杂多配合物所在层间化合物的嵌入研究。

的水溶液(Cu∶W = 1∶11, 摩尔比), 反应 45 min 后, 再滴加 In^{3+} 的水溶液(In∶Cu= 1∶1, 摩尔比), 75℃下反应 1.5 h, 冷却后过滤, 向滤液中加入无水乙醇, 有油状物析出。分出油状物, 用乙醇反复处理至粉末状。经溶解—冷冻法提纯三次后, 得浅绿色产物 $Na_7[CuW_{11}O_{39}In(H_2O)]\cdot nH_2O$。

3 杂多阴离子柱撑阴离子粘土的制备

称取一定量研细的 ZnAl-NO_3 分散于去离子水中, 室温下搅拌 5 h, 使阴离子粘土充分溶胀[8]。将 $CuW_{11}In$ 溶于去离子水中, 制成近饱和溶液。在搅拌下, 将粘土浆缓缓滴加到杂多酸盐的溶液中, 调 pH = 6.3～6.5, 在 N_2 保护下, 于 90℃交换反应 10 h 左右, 经离心分离、水洗、干燥, 得到柱撑产物(简记为 ZnAl-$CuW_{11}In$)。

4 催化反应初探

向装有温度计、分水器、冷凝器及搅拌器的反应器中, 分别加入 20.0 ml(0.13 mol) 2-乙基己醇, 8.15 g(0.55 mol) 邻苯二甲酸酐, 3.5 ml 环己烷(带水剂), 再加入经 110℃预处理 2 h 的催化剂, 在 135℃下反应 5 h, 定期取少量反应液用液相色谱分析确定反应液的组成。

结 果 与 讨 论

1 XRD 分析

图 1 为 ZnAl-$CuW_{11}In$ 及阴离子粘土 ZnAl 的 XRD 谱图, 反映 ZnAl-NO_3 层状结构的特征衍射峰($2\theta = 9.9°$, $d_{001} = 0.90$ nm)高而尖锐, 表明阴离子粘土具有很好的结晶度和层状结构。ZnAl-$CuW_{11}In$ 的衍射峰的峰形和峰位明显不同于 ZnAl-NO_3, 在 $2\theta = 5.06°$ 处出现特征衍射峰, 对应的层间距扩大为 1.75 nm, 减去粘土层厚度 0.47 nm, 可知层间通道高度为 1.28 nm, 说明 $CuW_{11}In$ 取代 NO_3^- 进入 ZnAl 层间并将层撑开。

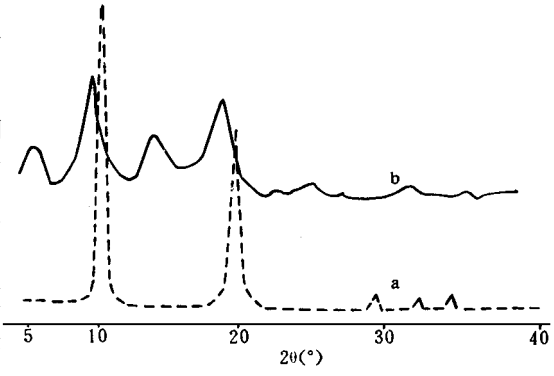

图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

a. ZnAl-NO_3 b. ZnAl-$CuW_{11}In$

2 IR 分析

IR 光谱为处于粘土层间的杂多阴离子结构提供了进一步的证据。图 2 为 ZnAl-NO_3、$CuW_{11}In$ 及 ZnAl-$CuW_{11}In$ 的 IR 光谱。可以看出, 嵌入之后在 1384 cm^{-1} 处, 由 NO_3^- 所产生的反对称伸缩振动峰消失, 这表明粘土层间的 NO_3^- 已被 $CuW_{11}In$ 取代即交换反应进行得比较完全。同时, 柱撑粘土在 400～1000 cm^{-1} 范围内出现与 $CuW_{11}In$ 相似的吸收峰和振动频率, 表明处于粘土层间的 $CuW_{11}In$ 仍保持其原有的 Keggin 结构。与 CuW_{12}[9] 相比(W-O_d, 943; W-O_b-W, 875; W-O_c-W, 765; O-M [$\nu_4(F_2)$], 540～580, 437), $CuW_{11}In$ 和 ZnAl-$CuW_{11}In$ 中 W-O_d, W-O_b-W 均蓝移, W-O_c-W 有所劈裂, 这是取代型杂多配合物的 IR 特征, 表明 Cu^{2+}、In^{3+} 进入杂多阴离子的骨架。而较宽的 $\nu_4(F_2)$ 谱带则显示 CuO_4 四面体存在较强的畸变, 这是 Cu^{2+} (d^9) 强烈的 Jahn-Teller 效应及由于 In^{3+} 的引入而导致的畸变引起的。嵌入后, $\nu_4(F_2)$ 谱带的半峰宽有所下降($CuW_{11}In$,

80; ZnAl-CuW$_{11}$In, 64), 表明 CuO_4 四面体的畸变有所减弱, T_d 对称性有所恢复。

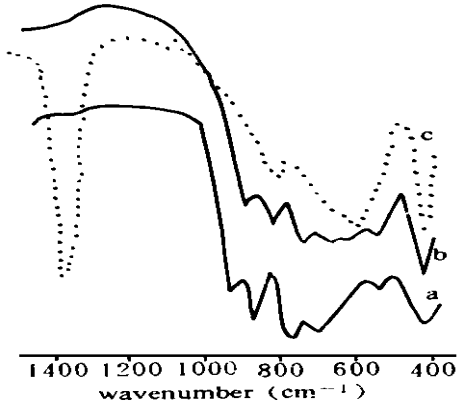

图 2　样品的 IR 光谱

Fig. 2　IR spectra of samples

a. CuW$_{11}$In　b. ZnAl-CuW$_{11}$In　c. ZnAl-NO$_3$

3　ESR 分析

在 CuW$_{11}$In 的 Keggin 结构中 Cu^{2+} 处于 CuO_4 四面体的中心, 磁性粒子自旋—自旋相互作用十分微弱, 因此, 无论 CuW$_{11}$In 还是 ZnAl-CuW$_{11}$In, 皆可清楚观察到配合物在固态下 $\Delta M_s = 1$ 的共振信号即平行方向上的超精细结构(参数见表 1)。

配合物中 Cu^{2+} 为 sp^3 杂化, 由于 Cu^{2+} 的 d^9 结构导致的 Jahn-Teller 效应, 使 CuO_4 四面体变形, 原来等价的 E_g 轨道发生分裂, 因此未成对的电子基本上处在 d_{xz} 轨道上。根据

$$a^2\left(\frac{4}{7}+K_0\right)=-\frac{A}{P}+(g_{11}-2)+\frac{3}{7}(g_{\perp}-2)+0.04$$ [10]

表 1　配合物自旋 Hamilton 参数

Table 1　Spin Hamilton Parameters of Complexes

samples	$g_{/\!/}$	$g_{\perp}$	$A_{/\!/}$, cm^{-1}	a^2
CuW$_{11}$In	2.393	2.083	0.0090	0.721
ZnAl-CuW$_{11}$In	2.398	2.096	0.0105	0.766

其中各向异性超精细作用常数 $P \approx 0.036$ cm^{-1}, Fermi 因子 $K_0 = 0.43$, A 为负值, 可以得到 $a^2 = 0.721$。该值介于共价型($a^2 = 0.5$)和离子型($a^2 = 1$)之间, 表明杂多阴离子中的 Cu-O 键其共价性占主导地位, 并明显强于 CuO_6 八面体场中 Cu-O 键的共价性($a^2 = 0.80$), 当 CuW$_{11}$In 嵌入粘土层间后, a^2 略有增大, 即 Cu-O 键的共价性有所降低, 其原因是高电荷的杂多阴离子与层板之间存在强烈的静电作用和氢键。因此 CuW$_{11}$In 受到来自相反方向层板的吸引, 通过电子诱导作用导致内层的 Cu-O 间的电子云向氧原子偏移, 离子性增强。电子云偏离 Cu^{2+}, 就会使 Cu^{2+} 的 Jahn-Teller 效应减弱, 这与红外的结论是一致的。

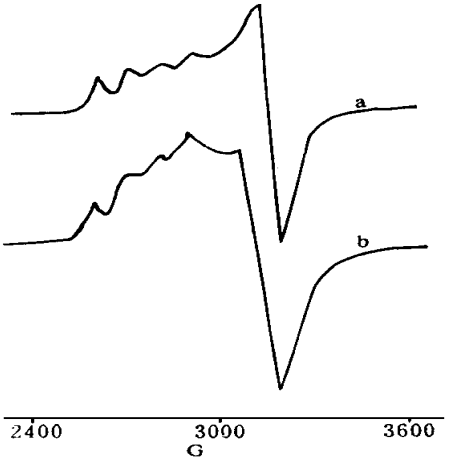

图 3　样品的 ESR 谱

Fig. 3　ESR spectra of samples

a. CuW$_{11}$In　b. ZnAl-CuW$_{11}$In

4　催化活性

催化实验结果显示, 对邻苯二甲酸酐与 2-乙基己醇生成邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的酯

化反应, 柱撑产物比相应的杂多酸盐及母体阴离子粘土具有高得多的催化活性, 反应 5 h (135℃) 邻苯二甲酸酐的转化率从嵌入前的 18.7% 提高到 57.9%, 酯化反应的选择性接近 100%。这可能是由于杂多阴离子将粘土层撑开与层板相互作用后产生了较多的酸中心所致[5]。

参 考 文 献

[1] Kwon, T., Tsigdinos, G. A., Pinnavaia, T. J., *J. Am. Chem. Soc*, **110**, 3653(1988).
[2] Bruckman, K., Haber, J. et al, *Catal. Lett*, **1**, 35(1988).
[3] 王恩波、陆新红等, 中国科学, B 辑, **2**, 130(1990).
[4] 胡长文、刘彦勇、王恩波等, 中国科学, B 辑, **1**, 45(1995).
[5] 张继余、余新武、王恩波等, 分子催化, **9**(4), 241(1995).
[6] 张继余、余新武、王恩波等, 高等学校化学学报, **16**(12), 1844(1995).
[7] 张继余、余新武、王恩波等, 催化学报, **16**(5), 1(1995).
[8] Miyata, S., *Clays and Clays Minerals*, **11**, 173(1975).
[9] Kenji, N. et al, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **54**, 2983(1981).
[10] Fabrice, T. et al, *Inorg. Chem.*, **26**, 2380(1987).

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF NEW LAYERED MATERIALS-PILLARED ANION CLAY BY $CuW_{11}In$

Yu Xinwu Zhang Jiyu Zhang Shuyun Wang Enbo
(*Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun* 130024)

ZnAl type anionic clay pillared with heteropolyanion, ZnAl-$CuW_{11}In$, was synthesized by means of hydrothermal ion-exchange, and was characterized by XRD, IR and ESR spectra. The XRD patterns show that the anionic clay precursor possesses a regular layer structure and a good crystallinity, and the pillared derivative is provided with 2θ of 5.06° and gallery height of 1.28 nm. IR spectra exhibit that the vibration frequence and shape of heteropolyanion existing in the layered regions of anionic clay is similar to those of the authentic heteropoly salt. ESR results indicate that Cu-O bond in CuO_4 tetrahedron is covalent in some degree, and there are interaction between heteropoly anion and layered region in ZnAl-$CuW_{11}In$. Catalytic tests show that the new pillared compound has higher catalytic activity than anion clay and heteropoly salt for DOP synthesis. The reason is that more activecenters were produced.

Keywords: tungstocuprate intercalation pillared hydrotalcite catalytic activity