



论文

硫促进改性 MgAl 水滑石催化剂的制备及 Aldol 缩合反应性能

胡曦, 梁金花, 张锋, 王俊格, 任晓乾*

南京工业大学化学化工学院, 南京 210009

*通讯作者, E-mail: xqren@njtech.edu.cn

收稿日期: 2014-09-26; 接受日期: 2014-11-18; 网络版发表日期: 2015-01-23

doi: 10.1360/N032014-00261

摘要 利用镁铝水滑石的记忆效应, 以过硫酸铵为改性剂, 经过浸渍焙烧复原过程, 制得一系列硫促进改性镁铝水滑石催化剂. 利用 XRD, BET, SEM 和 FT-IR 等手段对催化剂的物理化学性质进行了表征. 结果显示, 改性后催化剂仍保有原水滑石层状晶体结构, 催化剂表面具有碱中心与酸中心. 随着硫含量增加, 催化剂碱中心逐渐减少, 酸中心增加, 酸性增强. 以对硝基苯甲醛与丙酮的羟醛缩合为探针反应, 考察了催化剂的催化性能.

关键词水滑石
过硫酸铵
酸碱双功能
Aldol 反应

1 引言

水滑石及类水滑石化合物是具有层状结构的双羟基阴离子黏土, 其成分近似于 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在各领域都有广泛应用^[1]. 合成水滑石、焙烧混合氧化物及再水合水滑石是常见的固体碱催化剂, 在过去的几十年中各界学者对此进行了大量研究^[2-4]. 研究发现, 合成水滑石对许多反应并无催化活性, 而经过焙烧所得混合氧化物活性明显提高, 这主要是由于水滑石经过焙烧形成了方镁石结构氧化物, 比表面与碱性位数目显著提高. Abello 等^[5]针对 Mg-Al/LDO 的再水合条件及其对水合材料形貌结构和催化性能的影响进行了研究, 结果表明, 经过液相水合过程的水滑石具有更高比表面积和更多碱性位, 水合后碱活性位转变为催化剂表面的 OH^- , 复原产物对柠檬醛与酮的缩合反应有很强催化活性.

Aldol 反应是一类生成碳碳键的重要反应, 其反应历程为具有 α -氢原子的醛或酮在一定条件下先转变为烯醇负离子, 再与羰基化合物发生加成反应, 形

成 β -羟基羰基化合物^[6]. 由于该反应产物具有立体选择性, 因此一直是各界学者研究的热点. 早期研究发现, 存在于自然界的酶能够活化许多醛酮 Aldol 反应^[7], 这归因于酶同时具有多种活性中心, 能同时活化醛与酮^[8]. 这种同时活化反应底物加快反应速率的催化特点启发了研究人员. 经过研究, 人们提出了模拟酶催化剂的想法, 并设计了一系列均相与非均相酸碱双功能催化剂. 非均相酸碱双功能催化剂的出现极大推进了模拟酶催化剂的应用领域. 事实证明, 酸碱协同催化一些有机反应表现出比单功能催化剂更好的催化活性, 酸碱中心可以同时催化两步或多步反应^[9-11]. Li 等^[12]制备了出具有壳核结构的纳米复合材料, 该材料是以纳米片状镁铝复合氧化物为核心, 以含铝二氧化硅为外壳的酸碱双功能催化剂, 对 Deacetalization-Knoevenagel 串联反应表现出了高催化活性和高选择性. Ordonez 等^[13]对 MgAl/LDO 催化 Aldol 反应中酸、碱性位所起的作用进行了探讨, 实验表明, 碱性位主导 Aldol 反应的进行, 酸性位促进产物脱水 and 结构重排, 酸性位主要起辅助作用. Hadnadev-

Kostic 等^[14]研究 MgFe 复合氧化物催化费托合成时发现, 相对 Mg/Fe=3:7 催化剂, Mg/Fe=7:3 由于具有更多的碱活性位, 酸碱位比例合适, 协同催化效果更好. 由此可见, 酸碱活性中心的数量匹配与强度匹配对酸碱协同催化反应都有重大影响.

近年来, 人们针对 Aldol 反应设计开发了多种新型酸碱双功能催化剂^[15-17], 但部分催化剂存在价格昂贵、制备工艺复杂等问题, 严重阻碍了新型催化剂的工业化推广. 造成这些问题的主要原因是合成催化剂材料成本较高以及催化剂基体改性困难, 解决问题的关键在于选择合适的基体材料. 类水滑石材料是廉价易得的碱催化材料, 具有较好的热稳定性与可加工性, 适合作为酸碱双功能催化剂的基体, 能极大降低催化剂的制备成本. 类水滑石材料还拥有层间阴离子可交换性与记忆效应等特点, 这些都为酸性位的引入创造了极佳的先天条件. 本文利用浸渍焙烧水合手段, 使用过硫酸铵为促改性剂, 向碱性水滑石表面引入酸性位, 得到一种非均相双功能催化剂, 具有步骤简单、成本低廉、催化活性高等特点. 该催化剂对丙酮与对硝基苯甲醛的 Aldol 反应具有很好的催化效果.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

按 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=3:1$ 和 $n(\text{urea}):n(\text{NO}_3^-)=1:1$ 的比例, 分别称取一定质量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和尿素, 配成一定浓度的水溶液, 将配好的溶液加入水热釜中, 在 180°C 条件下反应 6 h ^[18]. 将水热釜取出自然冷却至室温, 产物经抽滤、去离子水洗涤至中性, 产物于 100°C 下干燥 24 h , 研磨后得到镁铝水滑石(LDH). LDH 置于马弗炉中 500°C 焙烧 8 h , 得到镁铝复合氧化物(LDO). 准确称量一定量 LDO 与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 分散于适量去离子水中, 在氮气保护条件下控制机械搅拌速度在室温下水合还原一段时间. 水合还原结束后, 用旋转干燥器干燥悬浮液, 研磨固体颗粒得到过硫酸根插层水滑石化合物($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{LDH}$). 将 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{LDH}$ 于 550°C 焙烧 8 h , 制得硫促改性的镁铝复合氧化物(S/LDO). 将制得的 S/LDO 分散于一定质量的去离子水中, 重复水合还原过程, 研磨即得催

化剂(S/LDH).

2.2 催化剂的表征

使用 Bruker 公司(美国) D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对所制样品进行表征, 管电压 40 kV , 管电流 100 mA , 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$. Quantachrome 公司(美国) Chembet-3000 型物理吸附仪测定样品比表面积, 吸附质为 N_2 , 表征前样品于 150°C 真空干燥预处理 4 h . Elementar 公司(德国) vario micro 微量元素分析仪测定样品的非金属元素含量. Shimadzu 公司(日本) ICPE-9000 元素分析仪测定样品的金属元素比例. 样品的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)与吡啶红外光谱(Py-IR)采用 Thermo Nicolet 公司(美国) NEXUS 系列智能型傅里叶红外光谱仪测试, 测试条件为: KBr 压片, 波数 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$. 取约 20 mg 样品压制自支撑片, 将自支撑片置于真空红外池中, 真空条件下于 150°C 预处理 2 h , 冷却至室温, 保持真空释放吡啶蒸气吸附 30 min . 150°C 抽真空 2 h , 除去表面物理吸附的吡啶, 冷却至室温, 扫描红外池及样品的吸附谱. 样品外观形貌在 Hitachi 公司(日本) S-4800 型扫描电子显微镜上测试. 采用 Hammett 指示剂法测定催化剂碱性位强度, 苯甲酸滴定法测定碱性位数量. 所用 Hammett 指示剂有溴百里酚蓝、酚酞、2,4-二硝基苯胺和 4-氯-2-硝基苯胺, 全部配制为 $0.5\text{ wt}\%$ 指示剂甲醇溶液. 实验前将样品于 150°C 下真空干燥预处理 4 h . 以溴百里酚蓝为指示剂, 使用 0.02 mol L^{-1} 的苯甲酸无水甲醇溶液滴定催化剂碱量.

2.3 催化性能的评价

以对硝基苯甲醛与丙酮的 Aldol 反应作为探针反应对催化剂性能进行评价. 将 1.1 g 对硝基苯甲醛、 0.05 g 催化剂、 10 mL 丙酮混合加入 50 mL 圆底烧瓶, 恒温 60°C 反应 30 min , 取样分析. 样品使用 Exformma EX1600 高效液相色谱仪(美国)分析, 色谱柱为 Arcus EP-C18 ($5\text{ }\mu\text{m}$, $4.6\text{ mm}\times 250\text{ mm}$, 美国), 操作条件: 紫外检测器检测波长 $\lambda=254\text{ nm}$; 柱温 25°C ; 流动相甲醇水溶液(甲醇/水=55:45, v:v); 流速 0.8 mL min^{-1} ; 进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$. 数据处理采用校正面积归一化法. 图 1 为对硝基苯甲醛与丙酮的反应方程式, 化合物 A 为醇式产物, 化合物 B 为烯式产物.

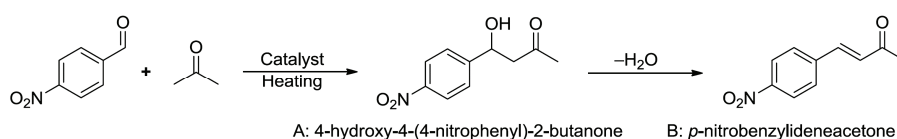


图1 对硝基苯甲醛与丙酮的 Aldol 反应方程式

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

3.1.1 催化剂结构与形貌表征

催化剂样品的 XRD 谱线见图 2, 各条谱线均出现(003), (006), (009), (015), (018), (110)和(113) 7 个水滑石晶面特征衍射峰^[19], 表明经过一系列改性过程, 催化剂仍保有原水滑石层状结构. 将 S/LDH 谱线与 LDH 谱线对比发现, 前者特征衍射峰明显宽于后者, 强度与尖锐度也低于后者, 表明改性过程使水滑石结晶度有所降低^[20,21], 这是液相水合复原过程中强

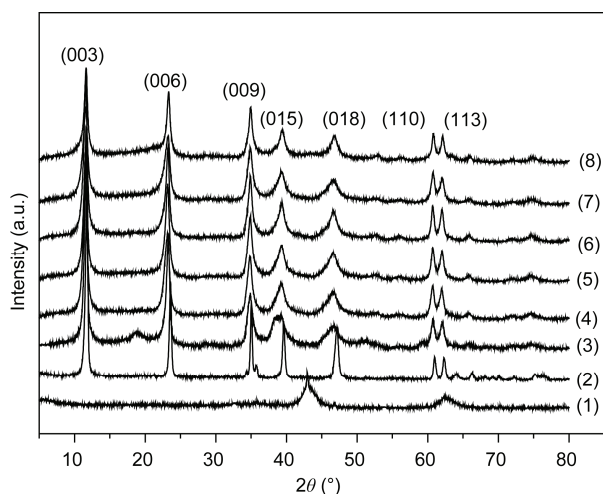


图2 样品 XRD 谱图. (1) LDO; (2) LDH; (3) 0% S/LDH; (4) 0.13% S/LDH; (5) 0.23% S/LDH; (6) 0.34% S/LDH; (7) 0.38% S/LDH; (8) 0.45% S/LDH

力机械搅拌破碎剥落了水滑石颗粒, 增大样品比表面积造成的^[5]. 图 3 为 LDH 与 0.23% S/LDH 的 SEM 图. 由图 3(a)可知 LDH 形貌以蓬松的片状团聚物为主, 团聚物颗粒大小约为 1.5 μm , 总体形貌呈现花瓣状, 结晶度和规整度都较好^[22], 这与 XRD 表征结果一致. 而 S/LDH 的颗粒规整度比较差, 颗粒大小参差不齐, 但在图 3(b)中依旧可以明显观察到零散的片状颗粒. 表明在一系列改性过程中, 水滑石颗粒经受强力机械搅拌破碎, 表观形貌被改变, 原来蓬松片状团聚物被打碎形成片状小颗粒, 随后片状小颗粒在水分子作用下团聚成不规则的大颗粒, 造成颗粒大小参差不齐. 本文采用 EDS 对 0.23% S/LDH 催化剂样品表面进行元素分析(图 4). 在催化剂的表面检测到 Al, Mg, C, O, S 五种元素, 表明硫促改性过程成功将硫引入到了催化剂表面.

3.1.2 FT-IR 谱图

图 5(a)为 LDH 与 S/LDH 的 FT-IR 谱图, (3)~(7) 5 条谱线在 3482, 1651 和 1373 cm^{-1} 处都有特征峰, 3 个峰分别为羟基的伸缩振动峰、 H_2O 的弯曲振动峰及 CO_3^{2-} 对称伸缩振动峰. 765 和 667 cm^{-1} 2 峰分别为 C-O 面外弯曲和面内弯曲振动特征峰. 而 LDH 的吸收峰相对 S/LDH 略向前偏移, 559 和 448 cm^{-1} 是水滑石层板上阳离子与氧原子之间的振动吸收峰, 两者都是水滑石骨架结构的特征吸收峰, 这与 XRD 谱图结论相吻合, 即硫促改性过程对水滑石结构影响较小, 水滑石结构保存完好. (3)~(7)样品的 FT-IR 谱图中在 1120 cm^{-1} 处观察到明显吸收峰. Li 等^[23]在研究

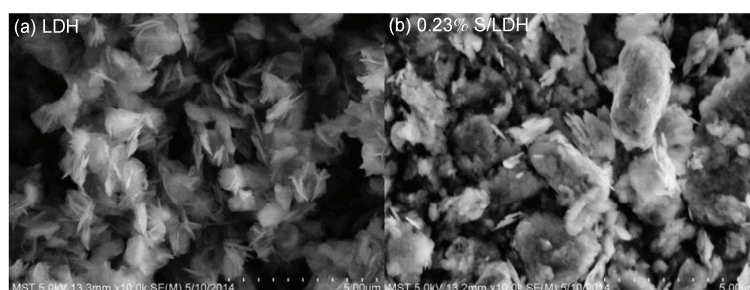


图3 LDH (a)与 0.23% S/LDH (b)样品的 SEM 图

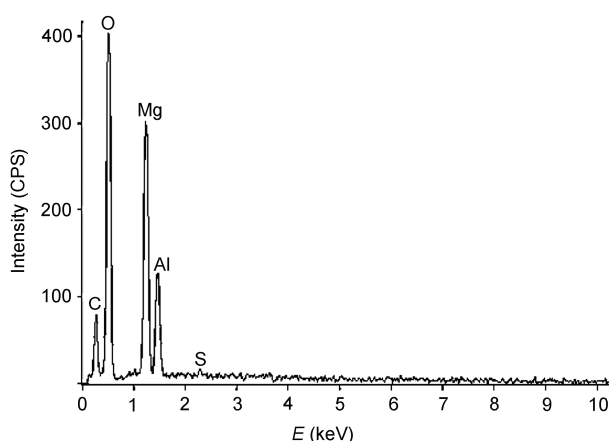


图 4 0.23% S/LDH 的 X 射线能谱图

中将 $1125\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的红外吸收峰归结于 $\text{S}=\text{O}$ 双键的非对称伸缩振动, 同时认定 SO_4^{2-} 与中心金属原子以螯合双配位形式结合. 本文中 1120 cm^{-1} 处的吸收峰应为 SO_4^{2-} 的 $\text{S}=\text{O}$ 键不对称伸缩振动峰, SO_4^{2-} 与水滑石基体的结合形式亦为螯合双配位形式. $\text{S}=\text{O}$ 键的诱导效应使金属原子上的电子向氧原子偏移从而加强了金属原子的 Lewis 酸性^[24]. 图 5(b) 为 0% S/LDH~0.45% S/LDH 6 个样品的原位吡啶吸附红外光谱, S/LDH 在 1450 和 1540 cm^{-1} 附近出现的吸收谱带为吡啶分别在 Lewis 酸酸性位与 Brønsted 酸(简记为 L 酸、B 酸)酸性位吸附所致, 而 0% S/LDH 仅在 1450 cm^{-1} 位置出现了 Lewis 酸吸附峰. Morterra 等^[25] 研究发现, 在硫改性过的 ZrO_2 表面, $\text{S}=\text{O}$ 共价键的电子云诱导使与之相连的表面金属原子呈现缺电子状态, 形成超强 L 酸酸性位, 超强 L 酸酸性位极易吸附

水分子, 当少量水分子吸附在 L 酸酸性位上时产生质子化作用, 产生超强 B 酸酸性位. 本文亦是如此, $\text{S}=\text{O}$ 共价键电子云的诱导使与之相连的表面金属原子呈现缺电子状态形成 L 酸酸性位, 表面水分子吸附在 L 酸酸性位, 形成 B 酸酸性位. 而 0% S/LDH 样品只观察到 L 酸酸性位, 表明未硫改性催化剂的 L 酸酸性位强度较弱, 较难吸附水分子形成 B 酸酸性位. 因此, 硫改性的过程, 使得水滑石的酸性有了大幅度提高, 具有较强的 B 酸与 L 酸酸性位.

3.1.3 元素分析与物理化学性质

表 1 为 LDH 与 S/LDH 的元素分析结果, 可以看出, S/LDH 样品硫元素含量随过硫酸铵用量增多而逐渐升高. 与此同时, 由于水合复原过程中的氮气保护, S/LDH 相对 LDH 碳元素含量明显下降, 氮元素也随着焙烧过程基本全部脱除. ICP 元素分析结果显示, LDH 镁铝比与投料理论计算值接近, 表明尿素法合成水滑石较为成功. 而 S/LDH 的镁铝比略有扩大, 表明一系列改性过程致使水滑石结构部分脱铝, 造成镁铝比增大, 但总体与 LDH 相比变化不大. 由物理化学性质汇总表可知, 改性水滑石材料比原水滑石具有更大的比表面积和孔体积, 更大的比表面积使得更多的酸碱活性位得以暴露, 增强了催化剂的催化活性. 但随着过硫酸铵用量的上升, 样品的比表面积与孔体积均有下降, 可能原因是硫酸盐物种阻塞催化剂孔道, 造成样品的比表面积和孔体积略有下降. 与此同时, Hammett 指示剂滴定结果显示, 催化剂表面碱性位强度 H 为 $7.2\sim 15.0$, 催化剂碱性位数量随硫含量增加而逐渐减少, 催化剂碱性逐渐降

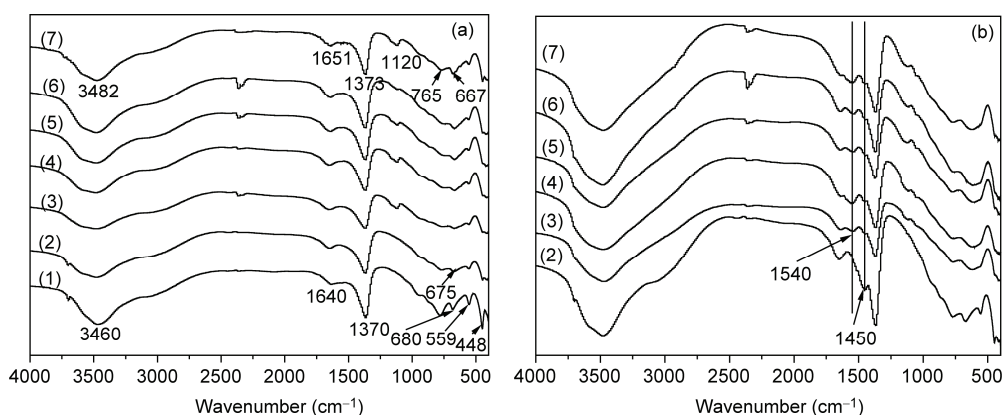


图 5 LDH 以及 S/LDH 样品的 FT-IR (a) 与 Pyridine-IR (b) 谱图. (1) LDH; (2) 0% S/LDH; (3) 0.13% S/LDH; (4) 0.23% S/LDH; (5) 0.34% S/LDH; (6) 0.38% S/LDH; (7) 0.45% S/LDH

表 1 催化剂的物理化学性质与元素分析结果^{a)}

Catalyst	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	A_{M} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{M} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Alkali number (mmol g^{-1})	Mass fraction (%)				ICP $m(\text{Mg}):m(\text{Al})$
						N	C	H	S	
LDH	77	0.13	29	0.15	0.32	0.43	2.54	3.05	0.00	3.26
0% S/LDH	297	0.85	373	0.83	2.63	0.00	1.52	4.38	0.00	3.37
0.13% S/LDH	279	0.78	350	0.78	2.21	0.01	1.47	4.12	0.13	3.53
0.23% S/LDH	265	0.74	346	0.75	1.87	0.00	1.55	4.12	0.24	3.47
0.34% S/LDH	258	0.69	343	0.71	1.20	0.00	1.61	4.13	0.34	3.66
0.38% S/LDH	244	0.62	337	0.66	0.83	0.01	1.58	4.09	0.38	3.63
0.45% S/LDH	228	0.58	315	0.59	0.55	0.00	1.53	4.07	0.45	3.58

a) A_{BET} : BET 法比表面积; V_{T} : 总孔体积($p/p_0=0.99$); A_{M} : BJH 法比表面积; V_{M} : BJH 法孔体积

低。上述表征结果表明, 硫促改性过程对催化剂的结构与酸碱性质都产生了影响。由吡啶红外表征结果可知, 硫促改性过程使得水滑石材料的酸性有了大幅度提高, 使其具有了较强的 B 酸酸性位与 L 酸酸性位。而 Hammett 指示剂结果显示, 碱性位数量减少, 表明材料酸性的提高在一定程度上对碱性位产生了影响, 可能是由酸性位对部分碱性位淬灭造成的。

3.1.4 催化剂热稳定性分析

图 6(a)为 LDH 的 TG-DSC 图。155~240℃为 LDH 的第一分解失重阶段, 对应 DSC 上的第一吸热峰(225.5℃), 失重量为 23.6%, 这主要是层间 H_2O 与物理吸附 H_2O 的脱除所致。240~590℃为第二分解失重阶段, 对应 DSC 上的第二吸热峰(568.0℃), 失重量为 31%, 该失重峰对应水滑石类水镁石羟基层板与层间碳酸根离子的热分解。图 6(b)为 0.23% S/LDH 的 TG-DSC 图。30~215℃为 0.23% S/LDH 的第一分解失重阶段, 对应 DSC 上的第一吸热峰(210.5℃), 失重量为 18%。与 LDH 比较发现, 0.23% S/LDH 样品在第一阶段主要脱除表面水, 层间水只占小部分, 而 LDH 主要脱除层间水。这也从侧面反映, 经过一系列改性

过程, 催化剂结合水的能力受到影响。215~590℃为第二分解失重阶段, 对应于 DSC 上的第二吸热峰(384.3℃), 失重量为 23%。第二吸热峰明显向前偏移, 表明 0.23% S/LDH 的热稳定性远不如 LDH。由 XRD 分析亦可知, S/LDH 与 LDH 相比结晶度有所下降, 要破坏 LDH 骨架结构, 生成金属氧化物需要更高的温度, 因此, LDH 具有更高的热稳定性。

3.2 催化剂性能考察

本文选取对硝基苯甲醛与丙酮的 Aldol 反应为探针, 考察了催化剂的催化性能(表 2)。S/LDH 的催化效果明显强于 LDH 与 0% S/LDH, 表明硫促改性过程对催化剂催化效果促进明显。随着 S/LDH 样品硫含量的增加, 催化效果逐渐提高。当硫含量达到 0.23%时已能达到较好催化效果, 之后催化效果逐渐开始下降。这可能是由于 Aldol 缩合反应主要在碱中心进行, 酸中心起促进作用^[26]。Hammett 指示剂结果显示, 催化剂碱性位数量逐渐减少, 从而对催化剂催化效果产生影响。Zeidan 等^[27]在研究伯胺和磺酸双功能化的 SBA-15 催化材料时, 提出催化剂表面的酸性位和碱性位协同时活化丙酮形成烯醇中间物种, 再与对硝

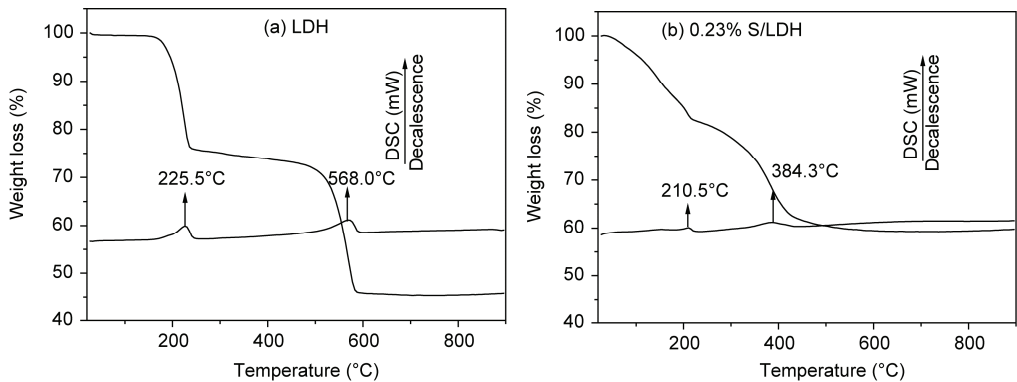


图 6 LDH (a) 与 0.23% S/LDH (b) 的热重量分析图

基苯甲醛进行亲核反应的机理. 与此同时, Climent 等^[28]在研究双功能磷酸铝催化庚醛与苯甲醛缩合反应时也提出了催化机理, 他们认为, 酸性位活化苯甲醛的羰基使 $C=O$ 键极化, 增加了羰基碳原子的正电荷, 有利于弱碱位活化庚醛所形成的烯醇负离子的进攻, 生成亲核产物.

综合上述 2 种反应机理, 推测本文可能的反应机理(图 7): B 酸酸性位与对硝基苯甲醛的羰基氧原子发生作用, 使 $C=O$ 共价键电子云向 O 原子偏移, 造成羰基碳原子正电性提高, 亲电能力增强. 水滑石表面的活性羟基与 B 酸酸性位协同活化丙酮分子生成烯醇中间物种, 烯醇进攻对硝基苯甲醛的羰基发生亲核加成反应. 在这里, B 酸酸性位既起到增强亲电能力的作用, 又起到协同碱性位活化丙酮形成烯醇中间物种的作用. 而水滑石表面的活性羟基起主导 Aldol 的作用, 由此酸碱协同催化反应进行. 将使用过的 0.23% S/LDH 催化剂用丙酮超声洗涤数次后置于烘箱中干燥完全, 之后对催化剂进行再生, 即重复焙烧水合复原过程. 对再生后的催化剂进行催化性能考察(表 3), 催化剂的催化活性在经过 5 次再生后没有明显下降, 对硝基苯甲醛转化率仍能达到 96.7%, 醇式产物选择性 92.9%. 可知, 催化剂具有较好的再生重复使用性能.

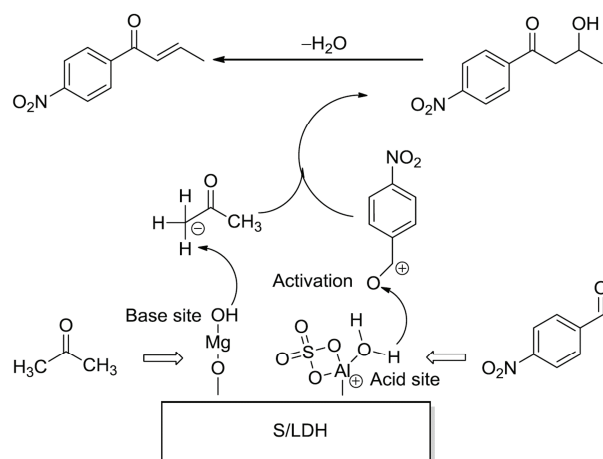


图 7 S/LDH 催化剂可能的反应机理

4 结论

本文使用过硫酸铵为改性剂, 经历焙烧、复原过程制备了一系列硫促改性镁铝水滑石催化剂, 并对该酸碱双功能催化剂进行了一系列表征测试. XRD、元素分析与 TG-DSC 结果显示, 催化剂仍保有原水滑石层状结构, 并且镁铝比变化较小, 水滑石成分保存完好. 但催化剂热稳定性稍有下降, 这可能与催化剂结晶度下降有关. 在催化剂的 Pyridine-IR 图观察到

表 2 硫含量对催化性能的影响^{a)}

Entry	Catalyst	Selectivity of product A (%)	Selectivity of product B (%)	Total conversion of <i>p</i> -nitrobenzaldehyde (%)
1	LDH	100.0	0.0	3.5
2	0% S/LDH	98.3	1.7	35.1
3	0.13% S/LDH	96.3	3.7	65.7
4	0.23% S/LDH	92.2	7.8	97.4
5	0.34% S/LDH	94.7	5.3	92.3
6	0.38% S/LDH	97.3	2.7	91.9
7	0.45% S/LDH	96.5	3.5	40.2

a) 反应条件: 催化剂 0.05 g; 反应温度 60℃; 反应时间 3 h

表 3 0.23% S/LDH 催化剂再生使用性能^{a)}

Entry	Regeneration times	Selectivity of product A (%)	Selectivity of product B (%)	Total conversion of <i>p</i> -nitrobenzaldehyde (%)
1	1	91.6	9.4	97.6
2	2	94.2	5.8	96.8
3	3	93.3	6.7	97.2
4	4	94.8	5.2	96.5
5	5	92.9	7.9	96.7

a) 反应条件: 催化剂 0.05 g; 反应温度 60℃; 反应时间 3 h

了较强的 B 酸与 L 酸酸性位, 表明硫促改性过程使得水滑石酸性大幅度增强. Hammett 指示剂测试表明, 随着催化剂硫含量逐渐增多, 催化剂碱性位数目逐渐减少, 催化剂碱性逐渐减弱. 在催化对硝基苯甲醛与丙酮 Aldol 反应中, 0.23% S/LDH 样品表现出极佳

的催化效果. 当催化剂用量 5%, 反应温度 60℃, 反应时间 3 h, 对硝基苯甲醛转化率达到 97.4%, 醇式产物选择性为 94.7%. 催化剂经过 5 次再生后, 催化性能未有明显下降, 对硝基苯甲醛转化率仍能达到 96.7%, 醇式产物选择性 92.9%.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(2009CB724701)和江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)资助, 特此一并感谢.

参考文献

- 1 Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 2 Zazoua H, Saadi A, Bachari K, Halliche D, Rabia C. Synthesis and characterization of Mg-M (M: Al, Fe, Cr) layered double hydroxides and their application in the hydrogenation of benzaldehyde. *Res Chem Intermed*, 2014, 40: 931–946
- 3 Basahel SN, Al-Thabaiti SA, Narasimharao K, Ahmed NS, Mokhtar M. Nanostructured Mg-Al hydrotalcite as catalyst for fine chemical synthesis. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14: 1931–1946
- 4 Jimenez-Sanchidrian C, Ruiz JR. Tin-containing hydrotalcite-like compounds as catalysts for the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction. *Appl Catal A*, 2014, 469: 367–372
- 5 Abello S, Medina F, Tichit D, Perez-Ramirez J, Groen JC, Sueiras JE, Salagre P, Cesteros Y. Aldol condensations over reconstructed Mg–Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. *Chem Eur J*, 2005, 11: 728–739
- 6 Liu B, Wu SJ, Yu XF, Guan JQ, Kan QB. Optimizing the matching between the acid and the base of cooperative catalysis to inhibit dehydration in the aldol condensation. *J Colloid Interf Sci*, 2011, 362: 625–628
- 7 Jiang L, Yu HW. Enzymatic promiscuity: *Escherichia coli* BioH esterase-catalysed aldol reaction and Knoevenagel reaction. *Chem Res Chin Univ*, 2014, 30: 289–292
- 8 Machajewski TD, Wong CH. The catalytic asymmetric aldol reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1352–1374
- 9 Yu CG, He J. Synergic catalytic effects in confined spaces. *Chem Commun*, 2012, 48: 4933–4940
- 10 Motokura K, Tada M, Iwasawa Y. Layered materials with coexisting acidic and basic sites for catalytic one-pot reaction sequences. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7944–7945
- 11 Bezen MCI, Bretkopf C, Lercher JA. On the acid-base properties of Zn-Mg-Al mixed oxides. *Appl Catal A*, 2011, 399: 93–99
- 12 Li P, Yu Y, Huang PP, Liu H, Cao CY, Song WG. Core-shell structured MgAl-LDO@Al-MS hexagonal nanocomposite: an all inorganic acid-base bifunctional nanoreactor for one-pot cascade reactions. *J Mater Chem*, 2014, 2: 339–344
- 13 Ordonez S, Diaz E, Leon M, Faba L. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C–C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catal Today*, 2011, 167: 71–76
- 14 Hadnadev-Kostic MS, Vulic TJ, Marinkovic-Neducin RP, Nikolic AD, Jovic B. Mg-Fe-mixed oxides derived from layered double hydroxides: a study of the surface properties. *J Serb Chem Soc*, 2011, 76: 1661–1671
- 15 Chen HH, Wang YN, Wang QL, Li JH, Yang SQ, Zhu ZR. Bifunctional organic polymeric catalysts with a tunable acid-base distance and framework flexibility. *Sci Rep*, 2014, 4: 6475
- 16 Li MM, Xu X, Gong YT, Wei ZZ, Hou ZY, Li HR, Wang Y. Ultrafinely dispersed Pd nanoparticles on a CN@MgO hybrid as a bifunctional catalyst for upgrading bioderived compounds. *Green Chem*, 2014, 16: 4371–4377
- 17 Oliverio M, Costanzo P, Macario A, De Luca G, Nardi M, Procopio A. An erbium-based bifunctional heterogeneous catalyst: a cooperative route towards C–C bond formation. *Molecules*, 2014, 19: 10218–10229
- 18 Ogawa M, Kaiho H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir*, 2002, 18: 4240–4242
- 19 Di Cosimo JI, Diez VK, Xu M, Iglesia E, Apesteguia CR. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *J Catal*, 1998, 178: 499–510
- 20 杨飘萍, 宿美平, 杨胥微, 刘国宗, 于剑锋, 吴通好, 赵得熙, 张泰善, 李东求. 尿素法合成高结晶度类水滑石. *无机化学学报*, 2003, 19: 485–490
- 21 Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clay Clay Miner*, 1983, 31: 305–311

- 22 Okamoto K, Iyi N, Sasaki T. Factors affecting the crystal size of the MgAl-LDH (layered double hydroxide) prepared by using ammonia-releasing reagents. *Appl Clay Sci*, 2007, 37: 23–31
- 23 Li WS, Shen ZQ, Zhang YF. Activity and mechanism of rare earth solid superacid for initiating ring-opening polymerization of chloromethyl thiirane. *Eur Polym J*, 2001, 37: 1185–1190
- 24 Xu HH, Guo DS, Jiang QZ, Ma ZF, Li WJ, Wang Z. Catalytic performance of sulfated silica MCM-41 for cyclization of pseudoionone to ionones. *Chinese J Catal*, 2006, 27: 1080–1086
- 25 Morterra C, Cerrato G, Emanuel C, Emannuel C, Bolis V. On the surface-acidity of some sulfate-doped ZrO₂ catalysts. *J Catal*, 1993, 142: 349–367
- 26 O'Hagan D. Pyrrole, pyrrolidine, pyridine, piperidine and tropane alkaloids. *Nat Prod Rep*, 2000, 17: 435–446
- 27 Zeidan RK, Hwang SJ, Davis ME. Multifunctional heterogeneous catalysts: SBA-15-containing primary amines and sulfonic acids. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6332–6335
- 28 Climent MJ, Corma A, Fornes V, Guil-Lopez R, Iborra S. Aldol condensations on solid catalysts: a cooperative effect between weak acid and base sites. *Adv Synth Catal*, 2002, 344: 1090–1096

Preparation of sulphur-modified Mg-Al hydrotalcite and catalytic performance to the Aldol condensation reaction

Xi Hu, Jinhua Liang, Feng Zhang, Junge Wang, Xiaoqian Ren*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

*Corresponding author (email: xqren@njtech.edu.cn)

Abstract: A series of sulphur-modified hydrotalcites catalysts was prepared by the way of calcination method, dipping method and reconstructed method. Catalysts were characterized by XRD, BET, SEM and IR technology. The results of characterization indicated that catalysts still remained layer structure. At the same time, acid sites and base sites were observed on it. The strength and content of acid sites of the catalyst increased, while the content of base sites decreased obviously with the increase of sulfur loading. The Aldol condensation of *p*-nitrobenzaldehyde and acetone was selected as probe reaction to investigate the catalytic performance of catalysts.

Keywords: hydrotalcite, ammonium persulfate, acid-base bifunctional, Aldol condensation