多酸插层层状硅酸盐及其在催化氧化环辛烯中的应用

王泽林¹, 许艳旗¹, 宋宇飞^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学国际软物质研究中心, 北京 100029

* 联系人, E-mail: songyf@mail.buct.edu.cn

2018-06-30 收稿, 2018-07-22 修回, 2018-07-25 接受, 2018-08-17 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0307303)、国家重点基础研究发展计划(2014CB932104)、国家自然科学基金(U1707603, 21625101, 21521005, U1507102)、北京自然科学基金(2182047)和中央高校基金(ZY1709)资助

摘要 多酸基多相催化剂研究的重点和难点在于实现活性组分的良好分散和稳定负载。本文通过将催化活性组分多酸插层到离子液体修饰的层状硅酸盐限域空间内, 制备了一种新型多酸基催化材料。通过扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜、X射线衍射、能量色散X射线等谱学技术对催化剂进行了详细表征。结果表明, 多酸在层状硅酸盐限域空间内实现了高分散、稳分散和均匀分散; 层内共价修饰的离子液体有助于有机底物与多酸活性组分的可接近性, 促进传质, 提高反应效率。将所设计的催化材料应用在环辛烯的环氧化反应中, 显示了优异的催化效率和选择性, 1 h对反应产物的收率可达98%。这为今后设计与创制高效多酸负载型催化剂提供了新的思路。

关键词 多金属氧酸盐, 层状硅酸盐, 插层, 环辛烯环氧化

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs, 简称多酸)是一类由V, Mo, W, Nb, Ta等元素构成的阴离子型金属氧簇化合物^[1~4]。多酸独特的氧化还原性、电子转移性以及较强的稳定性使得多酸被广泛用作氧化催化剂^[5~7]。与具有连续金属-氧晶格的金属氧化物或分子筛类化合物不同, 多酸是由离散的阴离子型金属氧簇结构单元与平衡阳离子组成的化合物^[8,9]。阴离子金属氧簇结构单元构成了多酸的一级结构, 当其与平衡阳离子结合后, 构成了多酸的二级结构, 通过二级结构的有序排列形成多酸的三级结构^[10]。当具有三级结构的多酸作为催化剂时, 仅有很少的催化位点参与到反应中, 而一级结构作为催化中心的均相催化剂往往会溶解在反应体系中, 难以实现回收利用^[11]。为了解决上述问题, 发展多酸基多相催化剂成为研究的重点和热点。科学家将多酸负载在SiO₂, Al₂O₃等氧化物载体上^[12,13], 所得多相催化剂

尽管显示了较好的催化活性, 但是催化剂在回收利用过程中, 多酸容易从催化剂载体上脱落, 导致回收后的催化剂的催化性能下降。因此, 如何制备高度、稳定和均匀分散的多酸基多相催化剂, 同时要保证催化活性组分不流失, 仍然面临巨大挑战。

离子液体具有不易挥发、溶解力强、热稳定性好等优点, 显示了良好的应用潜力, 吸引了来自不同领域的科学工作者越来越多的关注^[14,15]。层状硅酸盐是一类庞大的层状材料家族, 其骨架结构由SiO₄构成, 层板表面含有丰富的羟基基团, 具有优良的结构稳定性、耐酸碱性和生物相容性^[16]。层状硅酸盐层板上存在SiO⁻, 显示电负性, 是一类阳离子交换材料。值得注意的是, 层状硅酸盐的带电性可以通过修饰加以调控。比如, 通过对层状硅酸盐层板进行修饰, 可以得到带有正电荷层板^[17], 这就大大拓宽了层状硅酸盐的应用范围。

引用格式: 王泽林, 许艳旗, 宋宇飞. 多酸插层层状硅酸盐及其在催化氧化环辛烯中的应用. 科学通报, 2018, 63: 3373–3380

Wang Z L, Xu Y Q, Song Y F. Polyoxometalate intercalated layered silicates: Highly efficient catalytic epoxidation of cyclooctene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3373–3380, doi: 10.1360/N972018-00649

本文使用离子液体修饰的层状硅酸盐作为载体,将多酸插入到层状硅酸盐的限域空间内,由于层板上的离子液体和多酸存在静电相互作用,提升了多酸负载的稳定性.此外,离子液体有助于反应底物与催化活性组分的可接近性.将所设计的催化剂应用于环辛烯的环氧化反应,结果表明,1 h对反应产物的收率可达98%.离子液体修饰的层状硅酸盐为多酸负载提供了新的思路.

1 实验

(i) 试剂与仪器. 顺-环辛烯购于Alfa Aesar试剂公司, *N*-[3-(三乙氧硅烷基)丙基]-4,5-双氢咪唑购于Fluorchem试剂公司,其余均购于北京化工厂.²⁹Si固体核磁共振采用Bruker Avance 300 MHz固体核磁共振仪. X射线粉末衍射(XRD)通过Shimadzu XRD-6000衍射仪,使用Cu靶,测试角范围2°~50°. X射线光电谱(XPS)采用Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250X 光谱仪, Al靶.³¹P固体核磁采用Agilent-NMR-vnmrs600型核磁共振仪. 氮气吸脱附测试采用Quantachrome Autosorb-1C 77K分析仪,扫描电子显微镜采用Zeiss Supra 55 SEM,高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)使用JEOL JEM-2010型透射显微镜,累积电压200 kV. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)采用Shimadzu ICPS-7500光谱仪. 气相色谱仪器型号为Agilent 7820A, 配备HP-5毛细柱.

(ii) 样品制备. 多酸的制备: $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 12H_2O$ (PW_{11})采用文献[18]报道方法制备.

离子液体的制备: 离子液体合成参照文献[19], 将*N*-[3-(三乙氧硅烷基)丙基]-4,5-双氢咪唑和1-溴辛烷按照1:3的摩尔比例, 在 N_2 气氛下搅拌1 d, 得到的物质经洗涤、旋蒸、纯化后, 重新溶解于乙腈中, 随后加入 KPF_6 连续搅拌5 d, 经过滤、旋蒸后得到产物, 1-辛基-3-[3-(三乙氧硅烷基)丙基]-4,5-双氢咪唑-六氟磷酸盐 (1-octyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazolium-hexafluorophosphate, Oim- PF_6).

层状硅酸盐前驱体的制备: 参照文献[20], 按照 $Na_2O/SiO_2/H_2O=1/4/25.8$ 的摩尔比例, 加入聚四氟乙烯为内衬的高压反应釜中, 100℃水热反应14 d, 得到的反应产物 $Na_8[Si_{32}O_{64}(OH)_8] \cdot 12H_2O$, 表示为Na-Oct; 将Na-Oct(9.0 g)分散在十六烷基三甲基氯化铵水溶液中(300 mL, 0.1 mol/L), 室温搅拌1 d, 离心除去上

清液, 该过程重复3次. 第3遍交换后离心得到的固体物质使用去离子水洗3遍, 室温干燥, 得到固体粉末表示为 C_{16} -Oct; 称取预先在120℃真空干燥2 h的 C_{16} -Oct(1.0 g)和Oim- PF_6 (5.3 g), 加入无水甲苯(100 mL), 70℃, N_2 气氛下搅拌1 d. 反应结束后, 使用乙腈、丙酮、正己烷离心洗涤3次, 洗涤后的产物在室温下减压干燥1 d, 得到的产物标记为IL-Oct.

多酸插层离子液体修饰的层状硅酸盐的制备: 将IL-Oct(100 mg)分散在10 mL去离子水中, 室温溶胀1 d后加入多酸 PW_{11} , 经搅拌、离心、洗涤后得到产物, 标记为 PW_{11} -IL-Oct.

(iii) 环辛烯环氧化反应. 将催化剂(20 mg)、环辛烯(110 mg, 1 mmol)、 H_2O_2 (30%(质量分数), 340 mg, 3 mmol)加入10 mL密封玻璃反应器中, 反应温度70℃, 反应时间1 h. 反应结束后, 加入乙醚进行萃取, 经过滤后使用气相色谱进行检测.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

本文采用“离子交换法”来制备多酸插层离子液体修饰的层状硅酸盐材料(图1). 将合成的Na-Oct材料经十六烷基三甲基氯化铵柱撑, 得到 C_{16} -Oct. 进一步地, 通过共价键将离子液体修饰在层间得到IL-Oct. 共价修饰不仅成功地引入了离子液体, 而且将原本带有负电荷的阳离子插层材料变为了阴离子插层材料, 为下一步的多酸插层创造了条件. 通过离子交换法, 将多酸插层进入IL-Oct层板中, 成功制备多酸插层离子液体修饰的层状硅酸盐材料 PW_{11} -IL-Oct.

为了更好地认识和理解催化剂的结构, 使用了固体核磁对多酸插层前驱体IL-Oct进行了表征(图2(a)), 其中 T^1 , T^2 , T^3 核磁峰分别对应于离子液体的末端有1个、2个、3个硅氧乙烷发生了缩合反应. 从图中可以发现, T^1 和 T^3 的峰明显小于 T^2 , 说明大部分的离子液体以2个位点的形式和层状硅酸盐共价相结合^[21]. T^3 峰的存在, 说明离子液体的3个硅氧乙烷都发生了反应^[22], 可能是由于离子液体之间可能存在一定程度的交联导致的. Q^3 和 Q^4 是层状硅酸盐上的Si产生的信号. Q^3 代表了层状硅酸盐结构中存在端氧配位的Si元素, Q^4 代表了层状硅酸盐中全部是桥氧配位的Si元素. Na-Oct中 Q^3 与 Q^4 的比例为1:1^[23], 而IL-Oct中, Q^3 峰明显要低于 Q^4 , 说明离子液体成功修饰到层状

图1 (网络版彩色)多酸插层离子液体修饰的层状硅酸盐合成示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the synthetic route of the PW₁₁-IL-Oct

硅酸盐的端氧位点上^[20]. XRD测试结果表明(图2(b)), Na-Oct, C₁₆-Oct和IL-Oct显示了良好的层状结构^[16], 初步说明我们成功合成了3种层状硅酸盐前驱体. 通过布拉格方程计算得到IL-Oct的 d_{001} 值为3.27 nm, 减去层板厚度0.74 nm, 可以得到层内空间为2.53 nm, 大于PW₁₁(~1 nm)的大小, 这样的层间距在结构上有利于多酸插层. 在多酸插层之后, 发现层间距反而有所减小, 这可能是由于多酸在层间对共价修饰在层板上的离子液体存在较强的相互作用力造成的. PW₁₁-IL-Oct的EDS图谱(图2(c)). 证实存在层状硅酸盐和多酸阴离子相应的组成元素. 通过N₂吸附实验测得IL-Oct和PW₁₁-IL-Oct的比表面积分别为5.7和15.4 m²/g(图2(d)). XPS测试结果表明有W, Si, O, C, N的信号(图2(e), (f)). 通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试, 多酸的负载量为7.34%(质量分数). 上述结果说明多酸离子已成功地插入到层状硅酸盐层间.

为了对制备材料的形貌和精细结构有更深入的认识, 使用SEM和HRTEM对材料进行了表征. 由图3(a)和(b)可知, Na-Oct是一类规则的矩形片状化合物, 其片层大小为2~7 μm. 将十六烷基三甲基氯化铵交换进入Na-Oct层间后, 并没有对样品的形貌产生很大的改变, 仍保持了规整的矩形结构. 将离子液体共

价修饰在层板上之后(图3(c)), 导致片层发生了褶皱、扭曲变形, 这可能是由于离子液体在层间发生自联带来的. 通过离子交换法将多酸引入IL-Oct后, 得到的材料仍旧保持了褶皱扭曲的结构(图3(d)). 通过对比IL-Oct的HRTEM(图3(e)), 可以看到PW₁₁-IL-Oct中存在分布均匀、颗粒尺寸~1 nm的小黑点, 并且小黑点具有规整的晶格条纹, 条纹间距为2.2 Å(图3(f))^[22,24]. 通过X射线面扫描分析(mapping)(图3(g)), 可以看到C, O, W等元素均匀地分布在层状硅酸盐片层上. 通过以上表征证实, 本文成功合成了Na-Oct, C₁₆-Oct, IL-Oct, PW₁₁-IL-Oct这4种材料, 且多酸在PW₁₁-IL-Oct中成功实现了高度分散.

2.2 环辛烯的环氧化反应

环氧化合物是一种用途十分广泛的有机中间体, 广泛应用于石油化工、有机合成、精细化工、制药、香料和电子工业等. 例如, 环氧乙烷可用于生产乙二醇、乙基氧化物、乙醇胺、乙二醇醚等重要化工中间体; 环氧丙烷可用于生产聚醚多元醇、丙二醇、丙二醇醚等; 1,2-环氧环辛烷可用于生产环辛酮、环庚烷甲醛等, 这些都是非常重要的工业生产原料^[25]. 烯烃的环氧化反应是合成环氧化合物的重要途径, 但是目前烯烃环氧化生产环氧化合物的生产工艺如氯

图2 (网络版彩色) 催化剂的结构表征. (a) 多酸插层前驱体IL-Oct中 ^{29}Si 的固体核磁图; (b) Na-Oct, $\text{C}_{16}\text{-Oct}$, IL-Oct及PW $_{11}$ -IL-Oct的XRD图; (c) PW $_{11}$ -IL-Oct的EDS图; (d) IL-Oct和PW $_{11}$ -IL-Oct的 N_2 吸脱附图; (e) PW $_{11}$ -IL-Oct的XPS谱; (f) PW $_{11}$ -IL-Oct的XPS图W谱

Figure 2 (Color online) The characterization of catalysts. (a) The ^{29}Si NMR spectrum of IL-Oct; (b) XRD spectra of Na-Oct, $\text{C}_{16}\text{-Oct}$, IL-Oct and PW $_{11}$ -IL-Oct; (c) EDS of PW $_{11}$ -IL-Oct; (d) the adsorption-desorption results of IL-Oct and PW $_{11}$ -IL-Oct; (e) XPS spectrum of the PW $_{11}$ -IL-Oct, (f) W core levels of PW $_{11}$ -IL-Oct

醇法、有机过酸法等都存在成本高、污染大、能耗高、对设备腐蚀和环境污染严重等缺点^[26]. 开发绿色清洁工艺路线, 使用清洁氧化剂如 O_2 , H_2O_2 等势在必行^[27,28]. 本文使用多酸插层离子液体修饰的层状硅酸盐作为催化剂, H_2O_2 作为氧化剂, 成功实现了环辛烯的高效、高选择性环氧化.

如图4(a)所示, 环辛烯和双氧水在催化剂作用下

发生反应, 生成相应的环氧化产物和水. 在无溶剂的情况下, 将合成的PW $_{11}$, Na-Oct, $\text{C}_{16}\text{-Oct}$, IL-Oct以及PW $_{11}$ -IL-Oct应用于环辛烯的环氧化反应. 结果表明, Na-Oct, $\text{C}_{16}\text{-Oct}$, IL-Oct的催化效率很低, 产率小于1%, 说明这3种层状硅酸盐对环辛烯的环氧化反应几乎没有催化效果. 单纯多酸 $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 用于该反应的产率仅为2.8%, 这可能是因为纯多酸是水溶

图3 (网络版彩色)催化剂的形貌图. SEM: (a) Na-Oct; (b) C₁₆-Oct; (c) IL-Oct; (d) PW₁₁-IL-Oct. HRTEM: (e) IL-Oct; (f) PW₁₁-IL-Oct. (g) PW₁₁-IL-Oct的面扫分析图

Figure 3 (Color online) SEM images of Na-Oct (a), C₁₆-Oct (b), IL-Oct (c), PW₁₁-IL-Oct (d); HRTEM images of IL-Oct (e) and PW₁₁-IL-Oct (f); (g) SEM image and the corresponding element mapping of PW₁₁-IL-Oct

性的,与有机底物有效接触较差,导致催化效果不好.通过将多酸插入到离子液体修饰的层状硅酸盐中,所得PW₁₁-IL-Oct显示了优异的环境烯烃氧化催化结果.反应1 h可以达到98%的收率.这一催化效果归因于:(1)层状硅酸盐提供的限域效应有助于稳定多酸活性组分并提升催化选择性;(2)层间的离子液体有效促进了反应底物和催化活性中心的可接近性;(3)在H₂O₂激活下,催化活性组分多酸可形成过氧中间体进一步氧化底物到相应的环氧产品,使得反应高效进行.

此外,我们还对反应体系在不同溶剂下的催化效果进行了研究,发现在甲苯和丙酮溶剂中催化剂的催化活性要低于在极性溶剂乙腈中的催化活性,而无溶剂情况下反应效果最好.这可能是由于在溶剂环境下,溶剂分子也会通过离子液体传质进入层板间,一定程度上影响底物和催化活性中心的接触,从而导致活性降低.如图5(a)所示,催化剂经10次回收利用,仍旧保持了90%以上的收率,表明催化剂具有良好的循环稳定性.回收后的催化剂经HRTEM

图4 (网络版彩色)催化环辛烯环氧化的催化效果. (a) 环辛烯环氧化示意图; (b) 不同催化剂的催化效果, 无溶剂; (c) PW₁₁-IL-Oct在不同溶剂中的催化效果, 加入 1 mL不同的溶剂

Figure 4 (Color online) Catalytic epoxidation of cyclooctene. (a) The schematic illustration of the catalytic epoxidation of cyclooctene; (b) the catalytic epoxidation results of various catalysts without addition of solvents; (c) the solvents optimization for epoxidation of cyclooctene ($V_{\text{solvent}} = 1 \text{ mL}$)

图5 (网络版彩色)PW₁₁-IL-Oct的循环回收及表征。(a) 循环回收稳定性;(b) 回收后的催化剂的HRTEM图;(c) 回收催化剂的SEM和X射线面扫描图

Figure 5 (Color online) Recycling performance of PW₁₁-IL-Oct. (a) The catalyst stability; (b) HRTEM images of the recycled catalyst; (c) SEM and mapping of the recycled catalyst

测试表明,多酸活性组分依然高分散和均匀分散(图5(b)). SEM和X射线面扫描测试结果进一步支持多酸形貌和组成基本保持不变(图5(c)). 通过ICP-AES测试,回收后的催化剂多酸含量为7.16%(质量分数),循环回收后依旧保持了97%的多酸含量,催化剂活性组分无明显流失。

3 结论

通过将多酸插层进入离子液体修饰的层状硅酸盐中,本文成功构筑了一类新型多酸基多相催化剂。通过SEM, HRTEM, XRD, EDS等谱学技术对合成材

料进行了详细的结构表征,结果表明,多酸在离子液体修饰的层状硅酸盐层间显示了高分散、稳分散和均匀分散。层状硅酸盐主体层板提供的限域微环境以及离子液体与多酸活性组分之间的静电作用有助于稳定多酸,减少活性组分流失。将该催化材料应用于环辛烯的环氧化反应中,显示了优异的催化效果。这可归因于层状硅酸盐主体层板产生的限域效应、离子液体的传质作用和多酸在H₂O₂激活下的高效催化氧化能力。下一步将持续开展催化剂的主体与客体组成、主客体相互作用的调控,探究催化剂在环氧化等重要反应中的结构和性能之间的科学关联。

参考文献

- 1 Cronin L, Muller A. From serendipity to design of polyoxometalates at the nanoscale, aesthetic beauty and applications. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7333–7334
- 2 Song Y F, Long D L, Ritchie C, et al. Nanoscale polyoxometalate-based inorganic/organic hybrids. *Chem Rec*, 2011, 11: 158–171
- 3 Omwoma S, Gore C T, Ji Y, et al. Environmentally benign polyoxometalate materials. *Coord Chem Rev*, 2015, 286: 17–29
- 4 Li T F, Wang Z L, Xu Y Q, et al. Recent progress in polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides composite materials (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 451–464 [李腾飞, 王泽林, 许艳旗, 等. 多酸插层水滑石复合材料的新进展. *中国科学: 化学*, 2017, 47: 451–464]
- 5 Wang S S, Yang G Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- 6 Hu J, Ji Y, Chen W, et al. “Wiring” redox-active polyoxometalates to carbon nanotubes using a sonication-driven periodic functionalization strategy. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1095–1101
- 7 Song Y F, Tsunashima R. Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7384–7402

- 8 Li X X, Fang W H, Yang G Y. One-dimensional hybrid polyoxometalate based on tetra-cobalt sandwiched phosphotungstate units (in Chinese). *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2011, 56: 887–892 [李新雄, 方伟慧, 杨国显. 基于四核钴夹心结构单元构建的一维杂化多金属氧酸盐. *科学通报*, 2011, 56: 887–892]
- 9 Li J, Li D, Xie J, et al. Pyrazinium polyoxometalate tetrakaidecahedron-like crystals esterify oleic acid with equimolar methanol at room temperature. *J Catal*, 2016, 339: 123–134
- 10 Wang E B, Hu C L, Xu L. Introduction of Polyacid Chemistry (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 1997. 114–118 [王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论. 北京: 化学工业出版社, 1997. 114–118]
- 11 Hirano T, Uehara K, Kamata K, et al. Palladium(II) containing γ -keggin silicodectungstate that efficiently catalyzes hydration of nitriles. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6425–6433
- 12 Zhao S, Jia Y, Song Y F. Acetalization of aldehydes and ketones over $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 2618–2625
- 13 Avramidou K V, Zaccheria F, Karakoulia S A, et al. Esterification of free fatty acids using acidic metal oxides and supported polyoxometalate (POM) catalysts. *Mol Catal*, 2017, 439: 60–71
- 14 Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: Evolving structure-property relationships and expanding applications. *Chem Rev*, 2015, 115: 11379–11448
- 15 Dai C, Zhang J, Huang C, et al. Ionic liquids in selective oxidation: Catalysts and solvents. *Chem Rev*, 2017, 117: 6929–6983
- 16 Takahashi N, Kuroda K. Materials design of layered silicates through covalent modification of interlayer surfaces. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14336–14353
- 17 Takahashi N, Hata H, Kuroda K. Exfoliation of layered silicates through immobilization of imidazolium groups. *Chem Mater*, 2011, 23: 266–273
- 18 Haraguchi N, Okaue Y, Isobe T, et al. Stabilization of tetravalent cerium upon coordination of unsaturated heteropolytungstate anions. *Inorg Chem*, 1994, 33: 1015–1020
- 19 Yamaguchi K, Yoshida C, Uchida S, et al. Peroxotungstate immobilized on ionic liquid-modified silica as a heterogeneous epoxidation catalyst with hydrogen peroxide. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 530–531
- 20 Takahashi N, Hata H, Kuroda K. Anion exchangeable layered silicates modified with ionic liquids on the interlayer surface. *Chem Mater*, 2010, 22: 3340–3348
- 21 Vrancken K C, Coster L D, Voort P V D, et al. The role of silanols in the modification of silica gel with aminosilanes. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 170: 71–77
- 22 Xu Y, Xuan W, Zhang M, et al. A multicomponent assembly approach for the design of deep desulfurization heterogeneous catalysts. *Dalton Trans*, 2016, 45: 19511–19518
- 23 Mochizuki D, Shimojima A, Imagawa T, et al. Molecular manipulation of two- and three-dimensional silica nanostructures by alkoxysilylation of a layered silicate octosilicate and subsequent hydrolysis of alkoxy groups. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7183–7191
- 24 Liu K, Xu Y Q, Yao Z X, et al. Polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides as efficient and recyclable bifunctional catalysts for cascade reactions. *ChemCatChem*, 2016, 8: 929–937
- 25 Leng Y, Liu J, Jiang P, et al. Poss-derived mesostructured amphiphilic polyoxometalate-based ionic hybrids as highly efficient epoxidation catalysts. *ACS Sust Chem Eng*, 2014, 3: 170–176
- 26 Li S H, Ren W J. Development and market analysis of propylene oxide industry in China (in Chinese). *Chem Propell Polym Mater*, 2015, 13: 24–38 [李识寒, 任文杰. 我国环氧丙烷工业的发展及市场分析. *化学推进剂与高分子材料*, 2015, 13: 24–38]
- 27 Chen C, Yuan H, Wang H, et al. Highly efficient epoxidation of allylic alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by peroxonobate-based ionic liquids. *ACS Catal*, 2016, 6: 3354–3364
- 28 Hua L, Qiao Y, Li H, et al. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by a reusable lacunary-type phosphotungstate catalyst. *Sci China Chem*, 2011, 54: 769–773

Summary for “多酸插层层状硅酸盐及其在催化氧化环辛烯中的应用”

Polyoxometalate intercalated layered silicates: Highly efficient catalytic epoxidation of cyclooctene

Zelin Wang¹, Yanqi Xu¹ & Yu-Fei Song^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

² Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: songyf@mail.buct.edu.cn

Polyoxometalates (POMs) are a class of discrete anionic metal oxides with unique physical and chemical properties. Owing to excellent redox activity and structural adjustability, POMs-based catalysts have drawn wide attention during past decades. However, homogenous POMs exhibit high crystallinity behavior, which result in aggregation and/or recycling difficulty. Therefore, appropriate supports are highly needed to achieve well dispersion and stable loading of POMs on supports. Layered silicates are a large family of two-dimensionally arranged cation-exchangeable layered materials, whose frameworks are composed of SiO_4 tetrahedral and possess interlayer exchangeable cations that are often hydrated. Most importantly and interestingly, layered silicates can turn to be anion exchangeable materials through covalent modification of imidazolium salts containing terminal triethoxysilyl groups onto interlayer surface. As a result, layered silicates can generate a large variety of interesting structures and properties. Among them, the layered octosilicate ($\text{Na}_8\text{Si}_3\text{O}_{64}(\text{OH})_8 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, Oct) is an ideal support due to its optimal arrangement and high density of SiOH/SiO^- . It is worthwhile noting that more than 80% of interlayered SiOH/SiO^- groups can be silylated with imidazolium salts generally, and are converted to anion exchangeable sites.

Herein, the ionic liquid modified layered silicates (IL-Oct) have been synthesized through immobilization of 1-octyl-3-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazolium-hexafluorophosphate (Oim- PF_6) on the interlayered surface of layered silicates. The cation exchangeable sites on layered silicates can be stoichiometrically converted to anion exchangeable sites after modification. Further ion exchange with $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (PW_{11}), we are able to successfully fabricate the POM-intercalated layered silicates material that can be denoted as $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$.

The resulting $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ has been fully characterized using a variety of spectroscopy methods including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) gas adsorption method, inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and energy dispersive spectrometer (EDS), etc. XRD pattern of $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ reveals the basal spacing of 2.85 nm. The calculated gallery height value is 2.11 nm by subtracting the thickness of the host layer (0.74 nm). The BET surface areas of IL-Oct and $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ are 5.7 and 15.4 m^2/g , respectively. The loading amount of PW_{11} in $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ is 7.34wt% by ICP-AES analysis. SEM images of $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ show the square plate morphology with distortion and wrinkles on the surface. The SEM Mapping results suggest that the POMs clusters are highly dispersed and orderly arranged in the two-dimensional (2D) confined gallery spaces. Moreover, HRTEM images and EDS result of the $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ reveal the highly dispersed black spots with the diameter approximately ~ 1 nm, which is in good agreement with the particle size of PW_{11} clusters.

Epoxides are widely utilized as raw materials for synthesis of biologically important pharmaceuticals and fine chemicals. The application of epoxides is growing fast in the chemical industry, and gives rise to remarkable attention within the scientific community. In this work, by using the epoxidation of cyclooctene as model reaction, we demonstrate that the $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ exhibits excellent activity and stability. The yield of epoxides product reaches up to 98% in 1 h with >99% selectivity. Moreover, after 10 recycles, no obvious loss of activity can be observed and the loading amount of PW_{11} in $\text{PW}_{11}\text{-IL-Oct}$ maintain 7.16wt%. HRTEM and Mapping results show almost no aggregation of PW_{11} clusters in the layered silicates after epoxidation reaction. This work paves a pathway for fabrication of novel POMs-based catalysts.

polyoxometalates, layered silicates, intercalated, epoxidation of cyclooctene

doi: 10.1360/N972018-00649