

花球状硫酸根插层镁铝水滑石的制备及其催化 Aldol 醛酮缩合反应

张文驰¹, 田 旭¹, 陈昕怡¹, 夏鹏飞², 朱琳玉¹

(1. 湖州师范学院工学院, 浙江 湖州 313000; 2. 电子科技大学电子科学与工程学院, 成都 611731)

摘 要: Aldol 醛酮缩合反应是形成 C—C 键的关键有机反应之一, 在药物合成、天然产物全合成以及工业生产香染料等领域有着广泛的应用。利用水滑石的记忆效应, 在进行结构重构的过程中引入过硫酸铵提供阴离子配体, 成功制备出花状硫酸根插层镁铝水滑石催化剂(MgAl-SO₄²⁻-LDH), 并对其进行了催化 Aldol 醛酮反应的研究。通过扫描电子显微镜、能量色散 X 射线谱仪、X 射线衍射和 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)等表征手段, 详细研究了 MgAl-SO₄²⁻-LDH 催化剂的形貌结构、元素分布、晶体结构和表面 Brönsted 酸性位。结果表明: 所制备的 MgAl-SO₄²⁻-LDH 催化剂由二维片状结构组装而成的花球状结构, 并富含 Brönsted 酸性催化位点。在丙酮和对硝基苯甲醛的 Aldol 缩合反应中, 改性后的 MgAl-SO₄²⁻-LDH 催化缩合转化率为 70.5%, 且经过再生后, 其催化缩合转化率仍可达到 64.1%, 显示出良好的催化重复性。此外, 根据催化产物 FT-IR 的结果, 提出了 MgAl-SO₄²⁻-LDH 催化剂表面的 Brönsted 酸性位催化缩合加成反应的机理。

关键词: 水滑石; 硫酸根插层改性; 醛酮缩合; 催化; 机理

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0998-09

网络出版时间: 2025-03-20



Aldol 醛酮缩合反应作为一类关键的 C—C 键形成反应, 可以通过醛或酮分子间的缩合, 生成 β -羟基醛或酮, 进而可转化为 α,β -不饱和醛或酮, 为精细化学品、药物分子及高分子材料的合成提供了重要途径^[1-2]。然而, 传统 Aldol 缩合反应多依赖于液体碱催化剂, 这类催化剂虽然被广泛研究, 但也存在难以回收、废液处理复杂、对设备腐蚀性强及环境污染严重等问题, 限制了其在工业生产中的广泛应用^[3]。因此, 开发高效、可回收、环境友好的固体碱催化剂, 成为推动 Aldol 缩合反应绿色化、高效化发展的关键。

水滑石(LDH)及其煅烧产物(LDOs)作为一类具有独特层状结构的复合金属氢氧化物, 因其优异的物理化学性质, 在催化领域展现出巨大的应用潜力。LDH 由带正电荷的金属氢氧化物层板和层间阴离子组成, 通过调控层板金属离子种类及比例、层间阴离子种类及数量, 可以实现对 LDH 性能的精确调

控^[4]。尤为重要的是, LDH 经过煅烧后形成的 LDOs 保留了原 LDH 的层状结构记忆效应^[5-6], 在适当条件下能够恢复其层状结构, 并表现出更强的碱性, 成为一类极具潜力的固体碱催化剂。

近年来, 随着对 LDH 催化剂研究的不断深入, 研究发现通过对其进行功能化修饰, 如离子交换、插层、掺杂等, 可以进一步提升其催化性能^[7]。硫酸根插层镁铝水滑石(MgAl-SO₄²⁻-LDH)作为一种特殊的 LDH 材料, 通过硫酸根离子的引入, 不仅增强了 LDH 的结构稳定性, 还可能引入额外的酸性位点, 使得 MgAl-SO₄²⁻-LDH 在催化 Aldol 缩合反应时, 能够有效活化醛或酮分子, 促进缩合反应的进行^[8]。此外, 催化剂的形貌结构对其催化性能具有重要影响。花球状结构作为一种特殊的纳米结构, 因其高比表面积、丰富的孔隙结构以及良好的物质传输性能, 在催化领域备受关注^[9]。将花球状结构与 MgAl-SO₄²⁻-LDH 相结合, 有望进一步提升催化剂的

收稿日期: 2024-08-27。 修订日期: 2024-09-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(22202033); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202310347048); 浙江省大学生创新创业训练计划项目(S202310347032); 浙江省自然科学基金资助项目(项目批准号: ZCLQN25B0301)。

第一作者: 张文驰(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 朱琳玉(1991—), 女, 博士, 讲师;

夏鹏飞(1989—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-08-27. Revised date: 2024-09-25.

First author: ZHANG Wenchang (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 2216015453@qq.com

Correspondent author: ZHU Linyu (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

XIA Pengfei (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: 03115@zjhu.edu.cn; forsky@csj.uestc.edu.cn

催化效率。花球状 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 不仅能够提供更多的活性位点, 促进反应物与催化剂之间的有效接触, 还能通过其独特的孔隙结构, 加速反应物和产物的扩散, 从而加快反应速率, 提高催化效率。

本研究旨在通过一种简单有效的方法制备出具有花球状结构的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂, 并探究其在酮类和醛类 Aldol 缩合反应中的催化性能。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)及热重等表征手段, 对催化剂的晶体结构、形貌特征及比表面积等物理化学性质进行详细表征。在此基础上, 以丙酮和对硝基苯甲醛为底物, 考察 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂在 Aldol 缩合反应中的催化性能和稳定性等。

1 实验

1.1 材料制备

试剂: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、丙酮、脲素、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和对硝基苯甲醛均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 所有实验用水为去离子水。

按摩尔比 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) = 2 : 1$ (n 为物质的量) 及 $n(\text{脲素}) : n(\text{NO}_3^-) = 1 : 1$, 称取 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及脲素, 在 25°C 室温和 600 r/min 转速的搅拌条件下溶解于去离子水中。随后, 将此混合溶液转移至水热反应釜中, 120°C 持续反应 6 h 。所得产物用去离子水洗涤若干次。随后, 将洗涤后的产物置于烘箱中彻底烘干。再将其置于马弗炉内, 于 500°C 条件下焙烧 8 h , 获得镁铝复合氧化物(LDO)。接着, 配置一系列浓度梯度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 浓度分别为 0 、 0.05 、 0.10 、 0.15 mol/L 及 0.20 mol/L 。在氮气保护氛围下和室温环境中, 持续反应 10 min 后, 通过过滤、烘干等步骤去除溶剂, 得到 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 插层的镁铝水滑石化合物 $\text{MgAl-S}_2\text{O}_8^{2-}$ -LDH-X ($X=0, 0.05, 0.10, 0.15$ 和 0.20)。

最后, 将制备的 $\text{MgAl-S}_2\text{O}_8^{2-}$ -LDH-X 置于马弗炉中, 于 550°C 再次焙烧 8 h , 以获得改性的 LDO。将上述改性的 LDO 均匀分散于去离子水中, 并重复之前的水合还原过程, 此次过程中需引入硫酸根离子以替代过硫酸根离子。完成水合还原及后续处理步骤后, 即得最终催化剂 MgAl-SO_4^{2-} -LDH-X。

1.2 催化剂表征

XRD (MiniFlex600, Rigaku, 日本)分析在 36 kV 、 20 mA 、 $8^\circ/\text{min}$ 、 $5^\circ \sim 80^\circ$ 条件下, 研究样品的晶体结构信息。采用 Phenom pharos G2 SEM (Phenom

Pharos G2, 赛默飞, 美国), 在钨灯加速电压为 15 kV 条件下观察 LDH 微观形貌和表面形态。利用 SEM 设备配套的能量色散 X 射线光谱仪(EDS)进行了元素分布面分析。采用 NICOLET5600 型(NICOLET5600, 尼康, 日本)傅立叶红外光谱仪研究催化剂中的官能团结构, 以 KBr 压片作为背景, 消除基底干扰, 分析催化剂中化学键及官能团信息。采用 Nicolet 550II 红外光谱仪(Nicolet 550II, 赛默飞, 美国)对缩合催化产物进行分析。

1.3 催化剂性能的测试

将 1.1 g 对硝基苯甲醛、 0.25 g MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂、 10 mL 丙酮混合加入 50 mL 圆底烧瓶, 恒温 60°C 反应 8 h 。反应物转化率按照式(1)进行计算:

$$\alpha = \frac{N}{N_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: α 为对硝基苯甲醛转化率; N 为反应中对硝基苯甲醛转化的物质的量; N_0 为对硝基苯甲醛初始的物质的量。

2 结果与讨论

图 1 为镁铝水滑石催化剂(MgAl-LDH)和 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 的微观形貌结构。由图 1 可见, 传统的 MgAl-LDH 呈现出不规则的形状, 而在高倍显微图像中则展现出典型的片状次级结构(图 1a~图 1c)。相比之下, 经过硫酸根离子插层改性后的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 则呈现出直径约为 $2 \mu\text{m}$ 的花球状结构, 且形貌均匀。相较于传统的 MgAl-LDH , 改性后的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 结构由较厚的二维 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 片组装而成(如图 1d~图 1f)。这种相互交联的片状结构将催化剂表面分割成众多小腔室, 这不仅为催化反应提供了丰富的反应位点, 还促进了催化反应的反应物与产物之间的传质过程^[10], 从而有利于提高催化性能。

为进一步探究花球状 SO_4^{2-} 改性 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 的元素构成及其分布特性, 进行了 EDS 能谱分析, 结果如图 2 所示。图 2a 为 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 中各元素的叠加电子图像。图 2b 为样品的 EDS 能谱, 其中显著的 C 元素峰值主要源于导电银胶背底的高含碳量。除此以外, 花球状 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 主要由 Mg、Al、O 以及 S 元素构成。EDS 能谱中除上述元素外, 未检出其他元素, 这表明经过结构重构改性的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 具有较高的纯度, 且杂质含量较低。图 2c~图 2f 为 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 中各元素的面分布图, 结果显示硫元素在催

化剂中分布均匀,说明 SO_4^{2-} 已成功引入催化剂结构中。

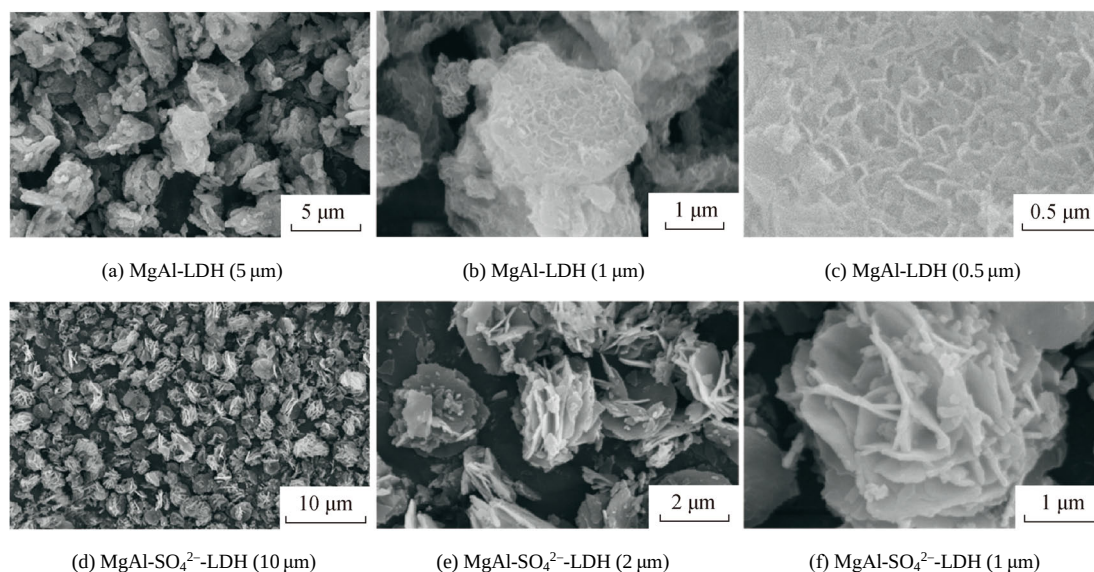


图 1 催化剂样品的表面结构分析

Fig. 1 Analysis of the catalyst surface structure

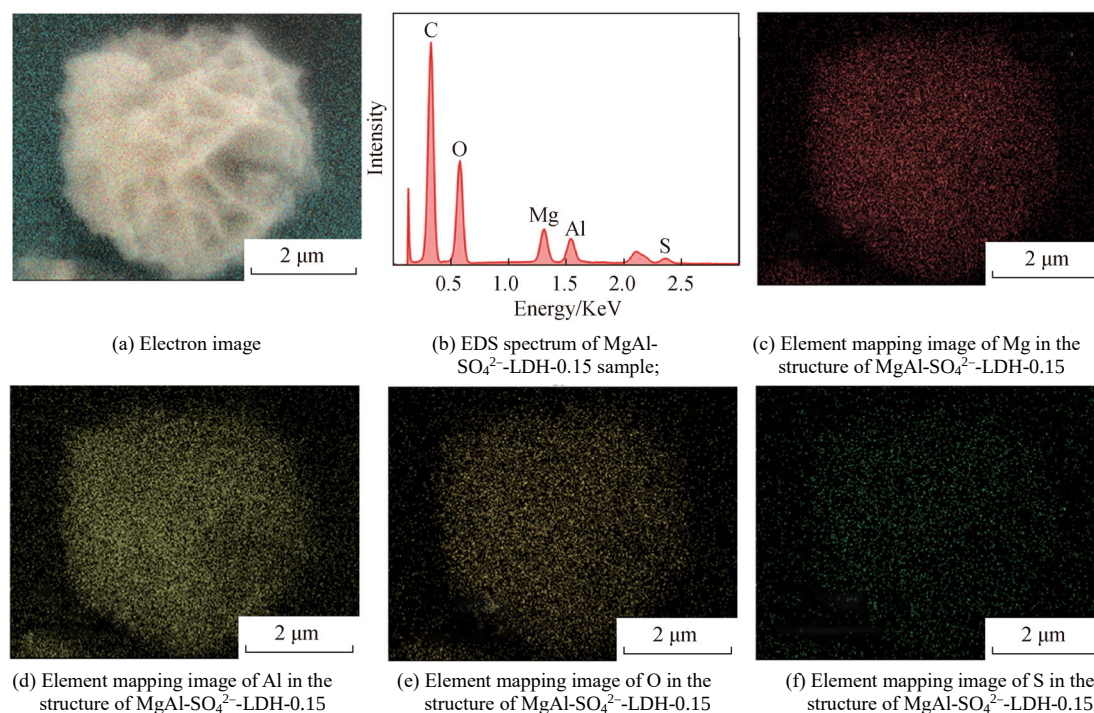


图 2 MgAl-SO_4^{2-} -LDH-0.15 的 EDS 能谱及元素面分布

Fig. 2 EDS spectrum and element mapping of MgAl-SO_4^{2-} -LDH-0.15

XRD 分析结果表明,在 MgAl-LDH 的 X 射线衍射图样中, 11.5° 、 23.3° 和 34.9° 处出现了强衍射峰,这些均为 MgAl-LDH 的典型 X 射线衍射特征,分别对应于 (003)、(006) 和 (009) 晶面^[11]。在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中的重构处理后, MgAl-SO_4^{2-} -LDH 的 XRD 谱与传统 MgAl-LDH 呈现出显著的差异,如图 3 所示。相较于 MgAl-LDH 的 XRD 谱, MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂的衍射峰强度明显减弱,

这主要是由于 SO_4^{2-} 进入水滑石层间后,导致其晶格发生紊乱,从而在一定程度上降低了晶格晶面的周期性^[12–13]。随着重构过程中加入的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.20 mol/L, XRD 衍射峰的强度逐渐降低,这主要是因为随着水滑石层间的 CO_3^{2-} 被 SO_4^{2-} 逐步取代,层间 SO_4^{2-} 含量的增加导致水滑石晶格扰动和畸变加剧,进一步扰乱了晶格的周期性,致使其衍射峰强度显著下降。

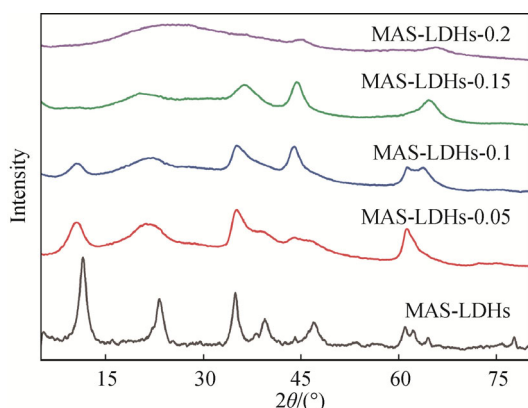


图3 MgAl-LDH和MgAl-SO₄²⁻-LDH-X (X = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)催化剂的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of MgAl-LDH and MgAl-SO₄²⁻-LDH-X (X = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20) catalysts

进一步通过对所有合成的MgAl-LDH及改性的样品的XRD谱进行精修和拟合,获得晶胞参数和结晶度以及(003)晶面间距如表1所示。随着SO₄²⁻进入MgAl-LDH层,晶胞参数 a 和 b 没有出现显著差异,而 c 逐渐增加,(003)晶面间距也在逐渐增加,其结晶程度也逐渐降低,这主要是由于SO₄²⁻引入以后,“撑开”了MgAl-LDH金属层,使其层间的晶面间距增大。然而,MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.2晶胞参数无法计算得出,这是由于过多的SO₄²⁻引入,MgAl-LDH层状结构被破坏,从而无法显示出典型的衍射峰。

表1 所有制备样品XRD谱经过精修和拟合后的数据

Table 1 Refined and fitted data from the XRD spectra of all prepared samples.

Samples	a	b	c	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	D	$d_{(003)}$
MgAl-LDH	3.036	3.036	22.62	90	90	120	91.7	0.754
MgAl-SO ₄ ²⁻ -LDH-0.05	3.038	3.038	22.66	90	90	120	81.6	0.758
MgAl-SO ₄ ²⁻ -LDH-0.1	3.038	3.038	22.90	90	90	120	76.1	0.766
MgAl-SO ₄ ²⁻ -LDH-0.15	3.038	3.038	23.32	90	90	120	70.2	0.078
MgAl-SO ₄ ²⁻ -LDH-0.20							39.4	

Note: a , b , c , α , β , γ are the unit cell parameters; D is the crystallinity; $d_{(003)}$ is interplanar spacing of the (003) plane.

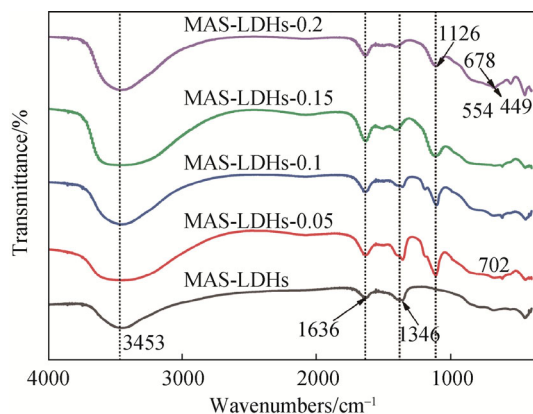


图4 MgAl-LDH和MgAl-SO₄²⁻-LDH-X催化剂的FT-IR谱

Fig. 4 FT-IR spectra of MgAl-LDH and MgAl-SO₄²⁻-LDH-X catalysts

FT-IR 可以用来探究MgAl-LDH和MgAl-SO₄²⁻-LDH的表面官能团和插层离子结构,结果如图4所示。在MgAl-LDH的FT-IR谱中:1636cm⁻¹和1346cm⁻¹处出现的明显吸收峰分别代表了水滑石结晶水的弯曲振动及金属层间的CO₃²⁻对称伸缩振动^[14];702cm⁻¹和678cm⁻¹处的吸收峰则分别对应于C—O的面外弯曲和面内弯曲振动^[15];而在450~600cm⁻¹之间出现的吸收峰,则归属于水滑石层板上阳离子与氧原子之间的振动吸收,即Mg—O和Al—O的振动吸收,这属于水滑石骨架结构的特征吸收峰^[14, 16]。当MgAl-LDH经过(NH₄)₂S₂O₈溶液重构形成MgAl-SO₄²⁻-LDH后,其在450~600cm⁻¹之间的Mg—O和Al—O振动吸收峰强度有所减弱。与MgAl-LDH相比,这部分吸收振动峰位置发生了轻微偏移^[17],主要是由于层间引入SO₄²⁻后,削弱了水滑石层板上阳离子与氧原子之间的相互作用,从而引发了Mg—O和Al—O吸收振动频率的改变^[13]。与MgAl-LDH的FT-IR谱相比,MgAl-SO₄²⁻-LDH的FT-IR谱中在1126cm⁻¹处出现了1个明显的吸收峰,这代表了层间SO₄²⁻的S=O键不对称伸缩振动^[13, 18]。通常,SO₄²⁻与水滑石基体的结合形式属于螯合双配位型,S=O键的诱导效应使金属原子上的电子向氧原子偏移,从而增强了金属原子的酸性^[14]。

此外,在MgAl-LDH的FT-IR谱中,3453cm⁻¹处的振动吸收峰归属于催化剂表面羟基振动吸收^[19]。在水滑石结构中,金属氧化物层表面的羟基团属于Brönsted酸性位,该酸性位点能够在醛酮缩合Aldol反应中促进醛酮类前驱体与水滑石催化剂之间的活化反应过程^[20]。因此,催化剂中Brönsted酸性位的存在对于促进醛酮缩合Aldol反应至关重要^[21]。需要指出的是,与MgAl-LDH的FT-IR相比,MgAl-SO₄²⁻-LDH中3453cm⁻¹处Brönsted酸性位振动吸收强度显著增强,这一结果表明:经过SO₄²⁻插层后,MgAl-SO₄²⁻-LDH中含有更丰富的Brönsted酸性位,这有利于MgAl-SO₄²⁻-LDH促进酸位点催化醛酮缩

合 Aldol 反应。

为了进一步探究合成水滑石的热稳定性特性,对 MgAl-LDH 及 MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15 进行了差热分析(DTA)与热重分析(TGA),结果如图 5 所示。在加热过程中,水滑石会经历一系列热分解步骤,包括层间水的脱除、酸根离子的释放、层板羟基的分解以及新相的形成等。具体而言,水滑石的热分解过程可分为 2 个阶段:1) 当加热温度低于 240 °C 时,样品主要失去表面吸附水和层间结晶水, MgAl-LDH 与 MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15 的失水量分别为 15.6% 和 17.8%,对应的吸收峰温度分别为 208 °C 和 206 °C,此阶段的水分脱除并未对样品的结构产生显著影响;2) 当加热温度介于 280~500 °C 之间时,样品发生层板羟基的脱水以及层间 CO₃²⁻ 的分解,最终转化为双金属复合氧化物(LDOs),此过程中 MgAl-LDH 与 MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15 的总失重率分别为 45.3% 和 40.8%,对应的吸收峰温度分别为

422 °C 和 420 °C。值得注意的是, MgAl-LDH 的热重曲线在 2 个主要吸热峰之间呈现出 1 个相对平缓的肩峰,这归因于层板 Al 羟基与层间 CO₃²⁻ 含量较高,导致该温度区间内的吸热效应较为明显^[22-23]。相比之下,对于经过改性的 MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15,由于 CO₃²⁻ 被 SO₄²⁻ 置换,该温度区间内未观察到明显的吸收峰,如图 5b 所示,这进一步证实了硫酸根离子已成功插入水滑石的层间结构中。

以丙酮和对硝基苯甲醛为前驱体,测试了 MgAl-LDH 和 MgAl-SO₄²⁻-LDH 的醛酮 Aldol 缩合反应性能,结果如图 6 所示。MgAl-LDH 在催化丙酮与对硝基苯甲醛的缩合反应中,转化率为 43.6%。而经过(NH₄)₂S₂O₈ 重构改性后的 MgAl-SO₄²⁻-LDH,在醛酮 Aldol 缩合反应中的转化率显著提升,结果表明:随着(NH₄)₂S₂O₈ 浓度的增加, MgAl-SO₄²⁻-LDH 的催化转化率呈现逐渐增加的趋势。当(NH₄)₂S₂O₈ 浓度达到 0.15 mol/L 时,所制备的花球

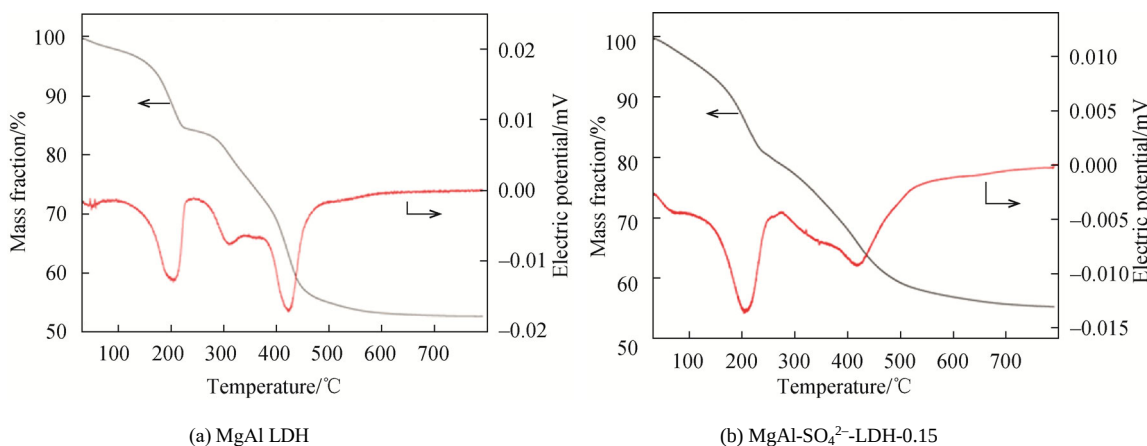


图 5 MgAl-LDH 和 MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15 的差热-热重曲线

Fig. 5 Differential thermal-gravimetric curves of MgAl LDH and MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15

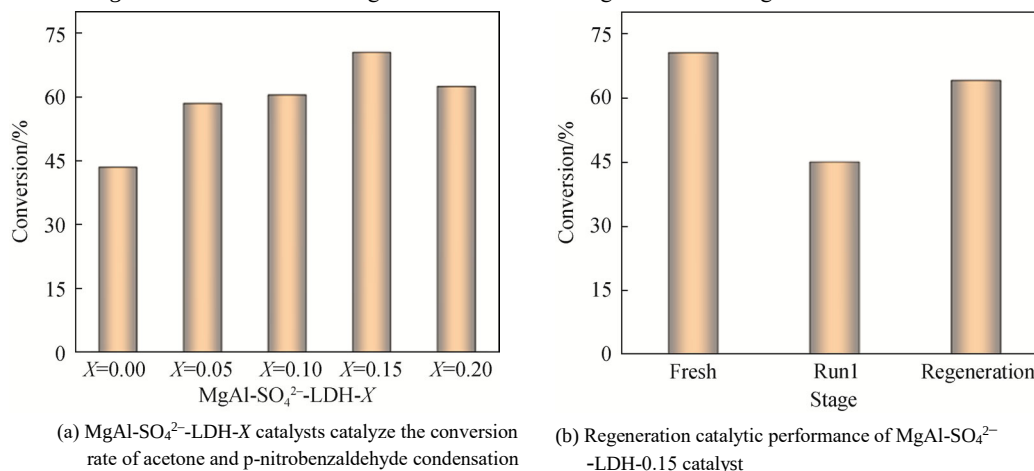


图 6 MgAl-SO₄²⁻-LDH-X 催化剂催化丙酮与对硝基苯甲醛缩合转化率以及 MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15 催化剂再生催化性能

Fig. 6 MgAl-SO₄²⁻-LDH-X catalysts catalyze the conversion rate of acetone and p-nitrobenzaldehyde condensation and regeneration catalytic performance of MgAl-SO₄²⁻-LDH-0.15 catalyst

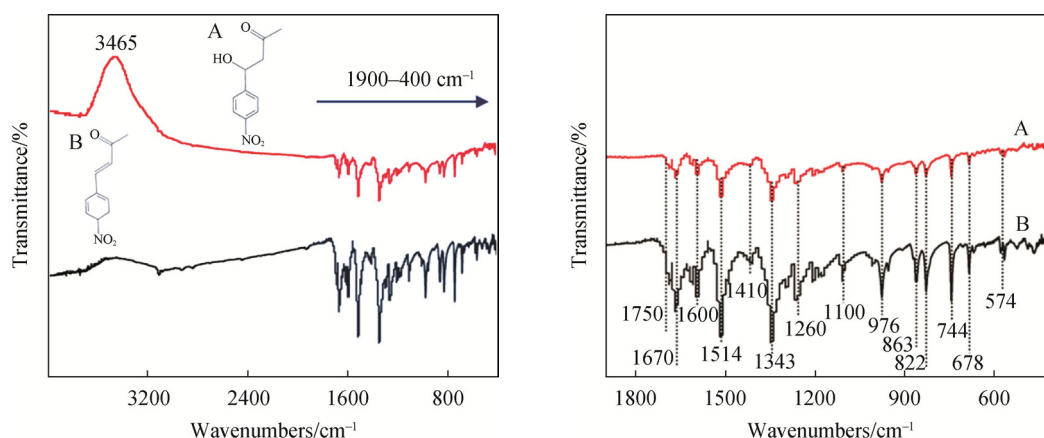
状 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂的催化转化率最高, 达到了 70.5%, 表明 SO_4^{2-} 插层改性可以显著增加 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 的 Brönsted 酸性位点数量, 从而有效提升了催化剂在丙酮与对硝基苯甲醛缩合反应中的转化率。然而, 当 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度进一步增加至 0.20 mol/L 时, MgAl-SO_4^{2-} -LDH-0.2 的催化转化率反而出现了下降, 这主要是由于继续增加溶液中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的供给, 已无法进一步有效提升催化剂的 Brönsted 酸性位点数量。这一现象与 MgAl-SO_4^{2-} -LDH-0.2 催化剂的 FT-IR 谱中, 羟基振动吸收峰强度未有进一步增加的结果相一致。

将催化反应后的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH-0.15, 经煅烧、水合重构后, 其对丙酮与对硝基苯甲醛催化缩合的转化率仍可达到 64.03%(图 6b)。这表明 SO_4^{2-} 插层的花球状 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 在催化丙酮与对硝基苯甲醛催化的缩合反应中, 表现出良好的重复性和稳定性。

将花球状 SO_4^{2-} 改性 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂催化丙酮与对硝基苯甲醛缩合后的产物进行了提纯处理, 采用过柱分离、萃取等方法, 并对提纯后的产物进行了 FT-IR 测试, 将该产物的 FT-IR 谱与纯 4-(4-硝基苯基)-3-戊烯-2-酮试剂的 FT-IR 谱进行对比, 结果如图 7 所示。4-(4-硝基苯基)-3-羟基-2-丁酮产物被标记为 A 产物, 其脱水产物 4-(4-硝基苯基)-3-戊烯-2-酮被标记为 B 产物。对于纯 B 产物的 FT-IR 谱: 1705 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1} 处的峰属于 $\text{C}=\text{O}$ 和甲基酮的特征振动吸收^[24], 1670、1514、1410、976 cm^{-1} 和 678 cm^{-1} 处的峰则属于结构中 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 和

$\text{C}-\text{H}$ 的各种振动吸收^[25], 1600、863、822 cm^{-1} 和 744 cm^{-1} 处的峰属于结构中苯环骨架吸收振动、苯环氢吸收振动以及苯环的呼吸振动^[26], 1343 cm^{-1} 和 574 cm^{-1} 处的峰属于 $\text{N}=\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{O}$ 吸收振动^[27-29]。相较于 B 产物的 FT-IR 谱, MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化丙酮与对硝基苯甲醛缩合后产物的 FT-IR 谱中吸收振动峰与纯 4-(4-硝基苯基)-3-戊烯-2-酮试剂几乎一致, 且在 3465 cm^{-1} 处呈现吸收峰, 这主要源于羟基的吸收^[30], 表明催化后产物中含有羟基组分, 即 A 产物中的羟基团。综上所述, FT-IR 结果表明 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化丙酮与对硝基苯甲醛缩合后产物为 A 产物和 B 产物的混合产物。

基于上述研究结果, 提出 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 对丙酮与对硝基苯甲醛的催化反应机理, 如图 8 所示。在 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 中的 Brönsted 酸性位的作用下, 丙酮分子中活泼的 β -氢原子被剥夺, 形成酮负离子, 或转化为烯醇负离子^[31], 这一过程使得 β -碳原子的负电性提升, 从而增强了其亲核能力, 使其能够进攻某些活泼的质子化组分。与此同时, 在 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化剂上的 Brönsted 酸性位的作用下, 对硝基苯甲醛分子中的醛羰基被质子化, 导致羰基正电性增强^[32], 进而提升了其亲电能力。随后, 活化后的丙酮形成的烯醇进攻质子化的对硝基苯甲醛的羰基, 发生亲核加成反应, 生成 A 产物, A 产物经过脱水反应形成 B 产物。最终, MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化的丙酮与对硝基苯甲醛缩合反应的产物中同时包含 A 产物和 B 产物 2 种组分。



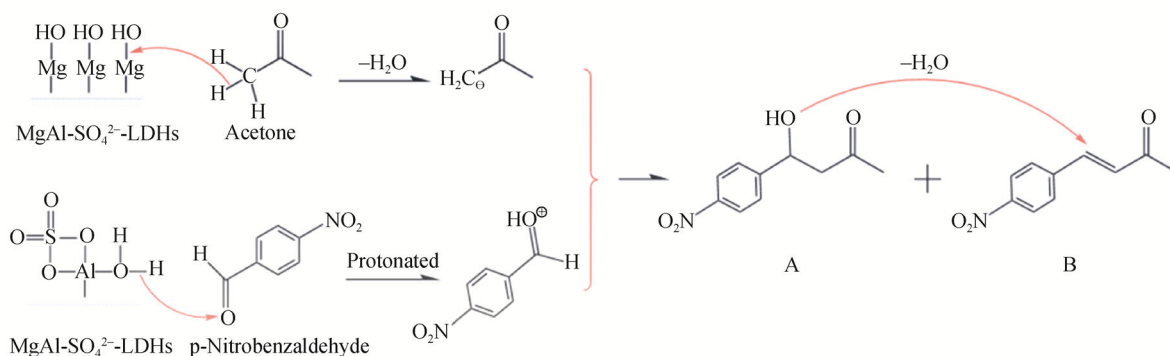
(a) FT-IR spectra of the condensation products of acetone with p-nitrobenzaldehyde and pure 4-(4-nitrophenyl)-3-penten-2-one catalyzed by MgAl-SO_4^{2-} -LDH catalyst

(b) Local spectra (400–1900 cm^{-1}) of Fig. 4a

A is 4-(4-nitrophenyl)-3-hydroxy-2-butanone; B is 4-(4-Nitrophenyl)-3-penten-2-one.

图 7 催化产物的 FT-IR 谱

Fig. 7 FT-IR spectrum of catalytic product

图8 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化丙酮与对硝基苯甲醛缩合反应的机理Fig. 8 Mechanism of MgAl-SO_4^{2-} -LDH catalyzed condensation reaction of acetone and p-nitrobenzaldehyde

3 结论

本工作成功制备出 SO_4^{2-} 改性的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH，微观结构为花球状，形貌均匀且直径 $2\ \mu\text{m}$ 左右，由二维 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 片状结构交联组装而成。EDS 能谱结果显示， SO_4^{2-} 均匀进入花球状 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 的结构中。与 MgAl-LDH 相比，改性的 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 由于 SO_4^{2-} 插层，其结晶性较差，使得更多内部原子暴露出来形成了催化活性位点，从而提升了表面活性位点数量。FT-IR 结果表明， MgAl-SO_4^{2-} -LDH 含有丰富的 Brønsted 酸性位点数量，能够显著地提升丙酮与对硝基苯甲醛的活化，从而有效提升催化性能。优化后 MgAl-SO_4^{2-} -LDH-0.15 对丙酮与对硝基苯甲醛缩合催化转化率为 70.5%，经过 1 次再生后，其催化转化率仍能达到 64.03% 以上，表现出良好的重复性。根据催化产物的 FT-IR 数据， MgAl-SO_4^{2-} -LDH 催化丙酮与对硝基苯甲醛缩合反应的产物为 4-(4-硝基苯基)-3-羟基-2-丁酮和 4-(4-硝基苯基)-3-戊烯-2-酮组分组成的混合产物，并提出在 MgAl-SO_4^{2-} -LDH 中 Brønsted 酸性位催化下，活化后丙酮形成的烯醇和质子化对硝基苯甲醛的羰基发生亲核加成反应的机理。

参考文献:

- [1] 邱俊, 周晶. 新型改性分子筛 FSM-16 催化对硝基苯甲醛与丙酮的 Aldol 缩合反应[J]. 化学试剂, 2016, 38(7): 621–624.
QIU Jun, ZHOU Jing. Chem Reag, 2016, 38(7): 621–624.
- [2] LAKSHMI KANTAM M, M CHOUDARY B, VENKAT REDDY C, et al. Aldol and Knoevenagel condensations catalysed by modified Mg–Al hydrotalcite: A solid base as catalyst useful in synthetic organic chemistry[J]. Chem Commun, 1998(9): 1033–1034.
- [3] 范艺萌, 孙楠, 崔雪晴, 等. pH 敏感型催化剂在不对称 Aldol 反应中的可控催化研究[J]. 山东化工, 2025, 54(01): 49–51.
FAN Yimeng, SUN Nan, CUI Xueqing, et al. Shandong Chem Ind,

2025, 54(1): 49–51.

- [4] XU H H, GUO D S, JIANG Q Z, et al. Catalytic performance of sulfated silica MCM-41 for the cyclization of pseudoionone to ionones[J]. Chin J Catal, 2006, 27(12): 1080–1086.
- [5] 汤颖, 陈刚, 马超, 等. 复原镁铝水滑石固体碱在 Aldol 反应中的应用[J]. 化学世界, 2010, 51(7): 385–387.
TANG Ying, CHEN Gang, MA Chao, et al. Chem World, 2010, 51(7): 385–387.
- [6] ABELLÓ S, MEDINA F, TICHIT D, et al. Aldol condensations over reconstructed Mg–Al hydrotalcites: Structure-activity relationships related to the rehydration method[J]. Chemistry, 2005, 11(2): 728–739.
- [7] 徐圣, 曾虹燕, 赵策, 等. 镁铝水滑石阻燃剂表面改性及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(4): 527–533.
XU Sheng, ZENG Hongyan, ZHAO Ce, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(4): 527–533.
- [8] 胡曦, 梁金花, 张锋, 等. 硫促进改性 MgAl 水滑石催化剂的制备及 Aldol 缩合反应性能[J]. 中国科学: 化学, 2015, 45(2): 194–201.
HU Xi, LIANG Jinhua, ZHANG Feng, et al. Sci Sin Chim, 2015, 45(2): 194–201.
- [9] 肖周荣, 郑前程, 张香文, 等. 花球状镁铝复合氧化物负载 Ni-Co 催化剂的合成及正十二烷水蒸气重整制氢[J]. 无机化学学报, 2021, 37(4): 629–637.
XIAO Zhouong, ZHENG Qiancheng, ZHANG Xiangwen, et al. Chin J Inorg Chem, 2021, 37(4): 629–637.
- [10] 刘定鹏, 秦军, 吕晴, 等. 以粉煤灰为原料制备镁铝水滑石[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(8): 1341–1347.
LIU Dingpeng, QIN Jun, LV Qing, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(8): 1341–1347.
- [11] RAO M M, REDDY B R, JAYALAKSHMI M, et al. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis[J]. Mater Res Bull, 2005, 40(2): 347–359.
- [12] MIYATA S, OKADA A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties: The systems Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} and Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-} [J]. Clays Clay Miner, 1977, 25(1): 14–18.
- [13] CHEN C R, ZENG H Y, XU S, et al. Microwave-assisted preparation of SO_4^{2-} intercalated hydrotalcites for ammonia–nitrogen removal[J]. RSC Adv, 2016, 6(16): 12753–12760.
- [14] KLOPPROGGE J T, WHARTON D, HICKEY L, et al. Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} and ClO_4^- in Mg/Al-hydrotalcite[J]. Am Mineral, 2002, 87(5–6): 623–629.
- [15] HE X Q, LIU X F, NIE B S, et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals[J]. Fuel,

- 2017, 206: 555–563.
- [16] PAN G X, XU M H, CHEN H F, et al. Interlayer structure and ion-exchange properties of hydrotalcite intercalated with CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} and NO_3^- [J]. *Adv Mater Res*, 2011, 287–290: 2102–2105.
- [17] DEL ARCO M, GUTIÉRREZ S, MARTÍN C, et al. FTIR study of isopropanol reactivity on calcined layered double hydroxides[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3(1): 119–126.
- [18] DUAN H Z, ZENG H Y, XIAO H M, et al. Optimization of ammonia nitrogen removal by SO_4^{2-} intercalated hydrotalcite using response surface methodology[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(54): 48329–48335.
- [19] KANNAN S. Influence of synthesis methodology and post treatments on structural and textural variations in MgAlCO_3 hydrotalcite[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(21): 6591–6596.
- [20] RAO K K, GRAVELLE M, VALENTE J S, et al. Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions[J]. *J Catal*, 1998, 173(1): 115–121.
- [21] SUTTIPAT D, WANNAPAKDEE W, YUTTHALEKHA T, et al. Hierarchical FAU/ZIF-8 hybrid materials as highly efficient acid-base catalysts for aldol condensation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(19): 16358–16366.
- [22] 杜亚丽, 谢鲜梅, 吴旭, 等. TG-DTA 技术在类水滑石化合物热分解研究中的应用[J]. *应用化工*, 2005, 34(9): 527–530.
- DU Yali, XIE Xianmei, WU Xu, et al. *Shaanxi Chem Ind*, 2005, 34(9): 527–530.
- [23] 贺昌荣, 孙波, 田惠芸, 等. Mg-Al 水滑石的制备及其对 Aldol 缩合反应的研究[J]. *天津理工大学学报*, 2011, 27(2): 82–88.
- HE Changrong, SUN Bo, TIAN Huiyun, et al. *J Tianjin Univ Technol*, 2011, 27(2): 82–88.
- [24] TRIYASMONO L, SCHOLLMAYER C, HOLZGRABE U. Chemometric analysis applied to ^1H NMR and FTIR data for a quality parameter distinction of red fruit (*Pandanus conoideus*, lam.) oil products[J]. *Phytochem Anal*, 2023, 34(7): 788–799.
- [25] EMAMI L, ZARE F, KHABNADIDEH S, et al. Synthesis, design, biological evaluation, and computational analysis of some novel uracil-azole derivatives as cytotoxic agents[J]. *BMC Chem*, 2024, 18(1): 3.
- [26] LI J J, YAN G C, ZHOU L, et al. Molecular mechanism of the effect of benzene ring structure in nonionic surfactants on the wettability of anthracite[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2023, 657: 130634.
- [27] 何沁阳, 张越, 赵铭鑫, 等. 重构水滑石催化丙酮与苯甲醛的羟醛反应[J]. *实验技术与管理*, 2018, 35(4): 73–78.
- HE Qinyang, ZHANG Yue, ZHAO Mingxin, et al. *Exp Technol Manag*, 2018, 35(4): 73–78.
- [28] KOLLIYEDATH G, CHATTOPADHYAY T, MONDAL A, et al. Modeling reactivity of nitrite and nitrous acid at a phenolate bridged dizinc(II) site: Insights into NO signaling at zinc[J]. *Chemistry*, 2023, 29(58): e202301409.
- [29] 颜再荣, 苗超, 刘庆贺, 等. Ni-Ru/TiO₂-凹凸棒石复合材料的制备及其 CO₂ 甲烷化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1377–1384.
- YAN Zairong, MIAO Chao, LIU Qinghe, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1377–1384.
- [30] ZHANG H L, ZHANG F, SUN W, et al. The effects of hydroxyl on selective separation of chalcopyrite from pyrite: A mechanism study[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 608: 154963.
- [31] ZEIDAN R K, HWANG S J, DAVIS M E. Multifunctional heterogeneous catalysts: SBA-15-containing primary amines and sulfonic acids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(38): 6332–6335.
- [32] CLIMENT M, CORMA A, FORNÉS V, et al. Aldol condensations on solid catalysts: A cooperative effect between weak acid and base sites[J]. *Adv Synth Catal*, 2002, 344(10): 1090–1096.

Synthesis of Flower-like Sulfate Interlayered Magnesium-aluminum Hydrotalcite for Catalytic Aldol Condensation Reaction

ZHANG Wench¹, TIAN Xu¹, CHEN Xinyi¹, XIA Pengfei², ZHU Linyu¹

(1. School of Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, Zhejiang, China;

2. School of Electronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Extended Abstract

Introduction The Aldol condensation reaction, as a pivotal organic reaction in forming C-C bonds, plays a crucial role in various fields such as pharmaceutical synthesis, total synthesis of natural products, and the industrial production of perfumes and dyes. Conventional Aldol condensation reactions often rely on liquid alkaline catalysts, which suffer from some issues such as difficulty in recovery, complex waste liquid treatment, strong corrosion to equipment, and severe environmental pollution, thereby restricting their application in industrial production. Therefore, the development of efficient, recyclable, and environmentally friendly solid alkaline catalysts becomes a key to promoting the greening and efficiency of the Aldol condensation reactions. Layered double hydroxides (LDHs), with their unique layered structure and adjustable composition have a great potential in catalysis. Recent research indicates that functional modifications, such as ion exchange, intercalation, and doping, can further enhance their catalytic performance. Among them, sulfate-intercalated magnesium aluminum LDH (MgAl-SO_4^{2-} -LDH) as a special LDH material, through the introduction of sulfate ions, can enhance the structural stability of LDH and introduce additional acidic sites. This makes MgAl-SO_4^{2-} -LDH effectively activate aldehyde or ketone molecules during the catalysis of Aldol condensation reactions, thereby promoting the progress of the condensation reaction. In addition, the morphology of the catalyst has a significant impact on its catalytic performance. The flower-like spherical structure, as a special nanostructure, has attracted much attention in the field of catalysis due to its high specific surface area, abundant pore structure, and superior mass transfer performance. Combining the flower-like spherical structure with

MgAl- SO_4^{2-} -LDH can be expected to further improve the catalytic efficiency of the catalyst.

Methods The flower-like MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst was prepared in the molar ratios of $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) = 2 : 1$ and $n(\text{urea}) : n(\text{NO}_3^-) = 1 : 1$. In the preparation, magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) and urea were mixed and dissolved in deionized water under stirring. The mixed solution was then transferred to a hydrothermal reaction vessel and reacted at 120°C for 6 h. The resulting product was washed with deionized water for several times and then dried thoroughly in an oven. The dried material was calcined in a muffle furnace at 500°C for 8 h to obtain the magnesium-aluminum composite oxide (LDO). Subsequently, a series of ammonium persulfate solutions ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) with different concentrations (*i.e.*, 0, 0.05, 0.10, 0.15 mol/L, and 0.20 mol/L) were prepared. The reaction was proceeded in a nitrogen atmosphere at room temperature for a certain period, and the solvent was removed through filtration and drying, yielding the $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ intercalated magnesium-aluminum hydrotalcite compounds (*i.e.*, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /LDH). Finally, the prepared $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /LDH was calcined in a muffle furnace at 550°C for 8 h to obtain the modified magnesium-aluminum composite oxide. The modified magnesium-aluminum composite oxide was uniformly dispersed in deionized water, and the hydration-reduction process was repeated when sulfate ions were introduced to replace persulfate ions. A final catalyst MgAl- SO_4^{2-} -LDH was obtained after completing the hydration-reduction and subsequent treatment.

Results and Discussion MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst prepared has a flower-like spherical structure assembled from two-dimensional MgAl- SO_4^{2-} -LDH sheets with a uniform morphology and a diameter of $2\ \mu\text{m}$. The SEM images reveal that, in contrast to the irregular shape of traditional MgAl-LDH catalysts, the MgAl- SO_4^{2-} -LDH sample after sulfate ion intercalation modification exhibits a flower-like spherical structure. This interconnected sheet structure divides the catalyst surface into numerous small chambers, which provides abundant reaction sites for the catalytic reaction and promotes the mass transfer process between reactants and products, thereby contributing to an enhanced catalytic performance. The results of EDS analysis confirm that sulfate ions are introduced into the catalyst structure and distributed uniformly.

The XRD patterns indicate that the crystallinity of MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst is inferior to that of the MgAl-LDH, exposing more active sites due to the intercalation of sulfate ions. The FTIR spectra reveal that MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst contains a rich number of Brönsted acid sites, enhancing the activation of acetone and p-nitrobenzaldehyde, thus effectively improving catalytic performance. The optimized MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst has a p-nitrobenzaldehyde conversion rate of 70.5%, and after one regeneration the catalytic conversion rate remains 64.03%, demonstrating a good reusability. The FTIR spectra of the reaction products indicate a mixture of 4-(4-nitrophenyl)-3-hydroxy-2-butanone and 4-(4-nitrophenyl)-3-penten-2-one.

Conclusions The study prepared a flower-like sulfate-intercalated MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst with a uniform microstructure and a diameter of $2\ \mu\text{m}$, assembled from two-dimensional MgAl- SO_4^{2-} -LDH sheet structures. The catalyst showed an improved surface activity due to the intercalation of sulfate ions, thus increasing the number of active sites. The FTIR spectra confirmed the abundance of the Brönsted acid sites in MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst, which significantly enhanced the activation of acetone and p-nitrobenzaldehyde, effectively improving catalytic performance. The optimized catalyst showed a high conversion rate of 70.5% for the aldol condensation of acetone with p-nitrobenzaldehyde, and after regeneration it maintained a conversion rate of 64.03%, indicating a good reusability. The reaction products consisted of a mixture of 4-(4-nitrophenyl)-3-hydroxy-2-butanone and 4-(4-nitrophenyl)-3-penten-2-one, indicating a possible mechanism involving the Brönsted acid sites on MgAl- SO_4^{2-} -LDH catalyst facilitating the nucleophilic addition reaction between the activated enol of acetone and the protonated aldehyde group of p-nitrobenzaldehyde.

Keywords hydrotalcite; sulfate intercalation modification; aldol condensation; catalysis; mechanism