

壳聚糖改性镁铝水滑石制备 及其催化 Aldol 缩合反应

司宇梦, 郑依伦, 何家俊, 沈佳斌, 陈超

(浙江树人学院 生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310015)

摘 要:在 Mg/Al 比(物质的量比)为 3 : 1、晶化时间为 12 h、晶化温度为 75 °C、焙烧温度为 500 °C 的条件下制备镁铝水滑石, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、光电子能谱仪(XPS)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对水滑石进行表征。同时, 用壳聚糖改性制备的水滑石, 并考察其催化芳基苯甲醛和丙酮的 Aldol 缩合反应的性能。结果表明, 壳聚糖改性镁铝水滑石在 Aldol 缩合反应中表现出更优异的催化性能, 且在经过 5 次循环使用后依然能有效地催化 Aldol 缩合反应。

关键词:镁铝水滑石, 壳聚糖, Aldol 缩合反应, 循环使用

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1009-1734(2025)08-0034-07

水滑石(Hydrotalcite, HT)是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间电荷平衡阴离子构成的层状微孔结构双羟基金属氢氧化物^[1]。其主体一般由两种金属的氢氧化物构成, 因此又被称为层状双羟基复合金属氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)。水滑石独特的孔结构、阴离子的可交换性、表面呈碱性, 以及特殊的结构复忆功能等显著特征^[2], 使得其在催化、功能高分子材料、污水处理、化妆品、医药等方面得到了广泛的应用^[3]。

Aldol 缩合反应是一类重要的碳-碳键形成反应, 被广泛应用于 β -羟基醛(酮)、 α, β -不饱和羰基化合物及 1,2-二醇等关键有机中间体的合成^[4]。该反应在药物中间体、杀虫剂和精细化学品合成中具有重要价值。传统 Aldol 缩合通常采用均相碱催化剂(如 NaOH、KOH 等), 但存在催化剂难回收、反应后处理复杂及废水排放量大等问题^[5]。相比而言, 固体碱催化剂因其可回收性及环境友好性成为更具潜力的替代选择。因此, 本文以镁铝水滑石材料为固体碱, 并进一步通过壳聚糖(Chitosan)改性以提高其催化性能。壳聚糖分子中的羟基可与 LDH 层板金属离子(如 Mg^{2+} 、 Al^{3+})配位结合^[6], 从而抑制水滑石在反应体系中的水解, 增强其结构稳定性。此外, 壳聚糖分子中的游离氨基($-NH_2$)可作为碱性活性位点, 协同参与 Aldol 缩合反应的催化过程。该改性策略不仅提升了水滑石的催化稳定性, 还赋予其更高的催化活性和可回收性。

1 实验试剂与方法

1.1 试剂

硝酸铝、硝酸镁、氢氧化钠、碳酸钠、壳聚糖、取代苯甲醛、丙酮均采购自安耐吉化学。

收稿日期: 2025-06-12

基金项目: 浙江省新苗人才计划项目(2025R421A018); 浙江省自然科学基金项目(LQN25B060012)

通信作者: 陈超, 博士, 副教授, 从事无机化学研究。E-mail: chence@zjsru.edu.cn

1.2 镁铝氧化物的制备

称取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.75 g, 10 mmol), 分别按 Mg/Al 比(物质的量比) 1:1、2:1、3:1、4:1, 加入适量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 配制成混合溶液, 记为溶液 A。配制氢氧化钠和碳酸钠的混合溶液(物质的量比为 0.35:0.15), 记为溶液 B。在室温下, 将溶液 A 与 B 混合, 控制溶液的 pH 值保持在 10 左右。随后, 在 75 °C 条件下晶化 12 h, 经抽滤、洗涤、干燥后, 分别获得 Mg/Al 比为 1:1、2:1、3:1、4:1 的镁铝水滑石前体, 其质量分别为 3.47、4.64、6.29、7.75 g。将合成的水滑石前体于 500 °C 煅烧 5 h, 冷却后所得的固体即为镁铝氧化物(Mg/Al-LDO)。

1.3 镁铝水滑石的制备

分别称取 0.5 g 镁铝氧化物(Mg/Al-LDO)置于玻璃管中, 通入饱和水蒸气, 在室温下保持 6 h。随后, 抽滤、干燥后分别得到 Mg/Al 比为 1:1、2:1、3:1、4:1 的 Mg/Al 水滑石($\text{LDH}_{\text{Mg/Al}}$), 其质量分别为 0.52、0.50、0.54、0.53 g。

1.4 壳聚糖改性镁铝水滑石的制备

称取镁铝水滑石($\text{LDH}_{\text{Mg/Al}=3/1}$) 1.0 g 于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 去离子水, 用 4 mol/L NaOH 调整溶液 pH 值为 10。将 0.5 g 壳聚糖溶解于 10% 醋酸水溶液(50 mL), 边搅拌边缓慢滴加到 250 mL 圆底烧瓶中, 在滴加过程中维持溶液为碱性, 直到出现凝胶状。滴加完毕后, 继续搅拌 1 h, 以保证壳聚糖与水滑石充分接触。在反应结束后, 减压抽滤, 并用去离子水洗涤材料至中性, 干燥后, 得到 1.35 g 浅黄色壳聚糖改性镁铝水滑石($\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg/Al}=3/1}$)。

1.5 表征与测试

X-射线粉末衍射(XRD)、傅里叶红外分析、扫描电镜(SEM)、X-射线光电子能谱分别采用 XD-2/XD-3X 射线衍射仪、Tensor27 型红外光谱仪、FESIRION-100、Axis Ultra DLD 型多功能光电子能谱仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 镁铝水滑石的制备

通过 XRD 对制备的镁铝水滑石样品进行表征, 并采用单因素法探究镁铝水滑石的制备条件。不同镁铝比制备的水滑石的 XRD 图谱见图 1。所有镁铝水滑石样品均在 2θ 为 11.93°、23.44°、34.74°、39.76°、46.65°、61.03°、62.12° 处出现特征峰, 为典型的碳酸根插层水滑石(003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113)晶面的衍射峰。这表明, 所制备的镁铝水滑石样品晶型结构均完整, 且具有明显的镁铝水滑石特征峰^[7]。当 Mg/Al 比为 3:1 时, 样品衍射峰最为尖锐且无杂相, 其层间距增大有利于反应物扩散; 当 Mg/Al 比为 1:1、2:1 时, 样品出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 杂峰。不同晶化时间制备的镁铝水滑石的 XRD 图谱见图 2。当晶化时间为 12 h 时, 样品的结晶度最高; 当晶化温度为 3 h 和 6 h 时, 样品存在宽峰和杂相。不同晶化温度制备的镁铝水滑石的 XRD 图谱见图 3。在 75 °C 条件下合成的样品结晶性最佳, 在 60 °C 条件下合成的样品结晶度差, 在 90 °C 条件下合成的样品存在杂相。不同焙烧温度制备的镁铝水滑石的 XRD 图谱见图 4。经 500 °C 处理后的样品特征峰尖锐明显、杂峰少, 显著优于经 400 °C 和 450 °C 处理后的样品(后者呈现宽峰和杂相特征)。综合各因素, 确定最佳制备条件为: Mg/Al 比为 3:1, 晶化时间为 12 h, 晶化温度为 75 °C, 焙烧温度为 500 °C。在此条件下制备的镁铝水滑石具有完整的晶型结构和优异的结晶纯度。

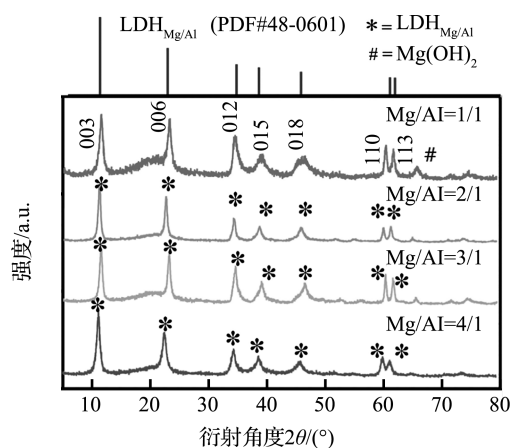


图 1 不同 Mg/Al 比制备的水滑石的 XRD 图谱

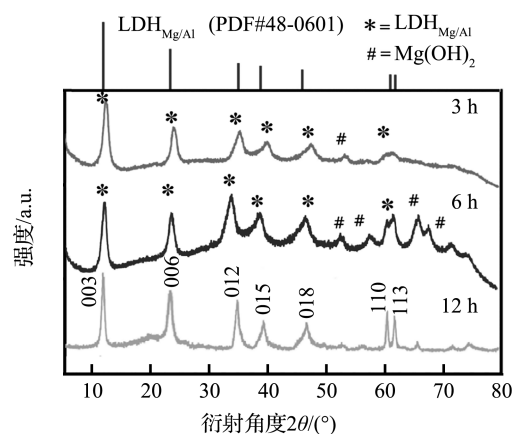


图 2 不同晶化时间制备的水滑石的 XRD 图谱

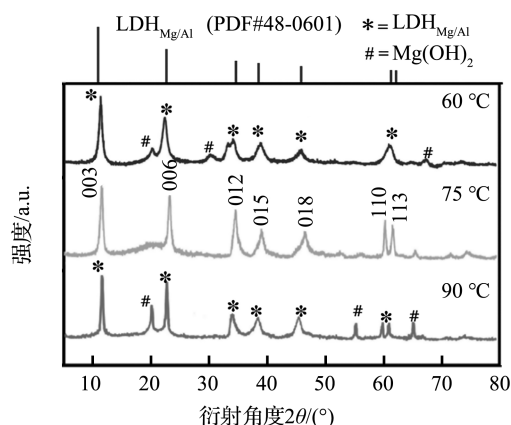


图 3 不同晶化温度制备的水滑石的 XRD 图谱

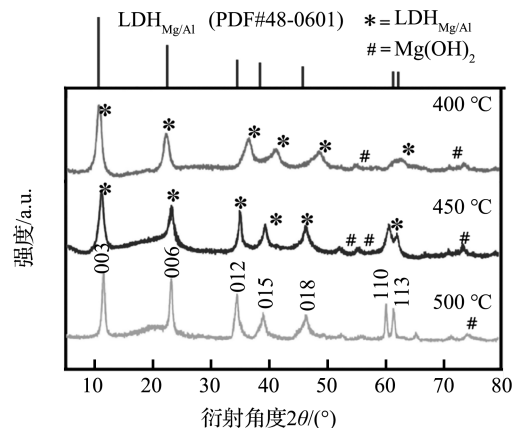
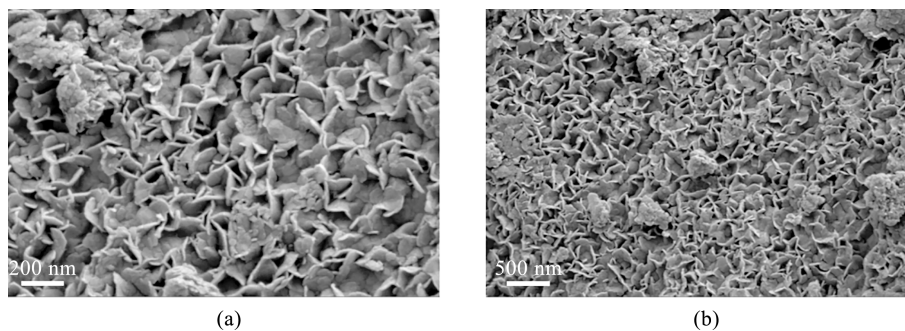


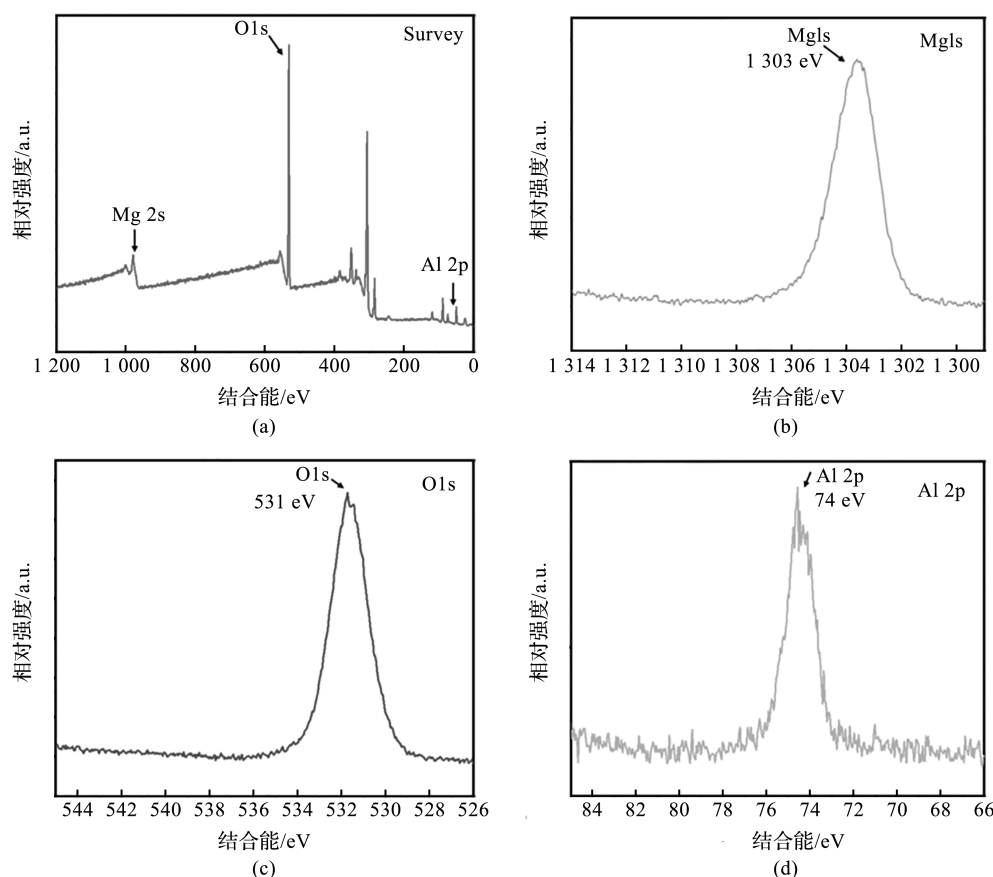
图 4 不同焙烧温度制备的水滑石的 XRD 图谱

2.2 镁铝水滑石的表征

将 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 进行扫描电镜分析,其微观形貌见图 5。样品呈现出球形层片聚集体的形貌,具有水滑石类化合物的典型六方层片结构^[8],层板之间相互支撑形成大的层间孔,因此体现出较大的比表面积和丰富的介孔结构。

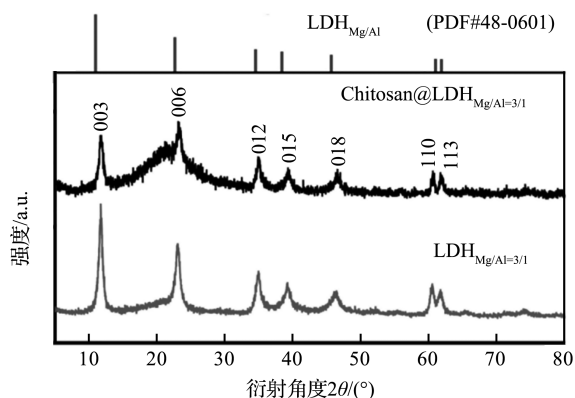
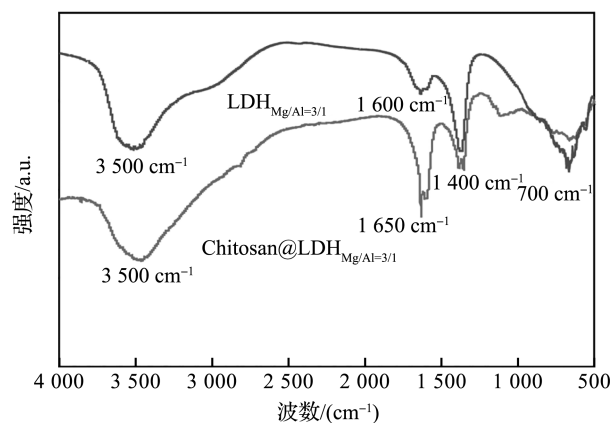
图 5 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的 SEM 图谱

$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的 XPS 电子能谱见图 6。在 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 中主要检测到 Mg、Al、O、C 四种元素,这与其组成和结构相符。样品的 $\text{O}1\text{s}$ 光谱在 531 eV 处出现强峰,归属于水滑石表面的羟基,符合水滑石多羟基结构;样品的 $\text{Mg}1\text{s}$ 光谱图 6(b)在 1303 eV 处出现主峰,归属于 Mg^{2+} ^[9-10];样品的 $\text{Al}2\text{p}$ 光谱图 6(d)在 74 eV 处出现主峰,说明铝以 Al^{3+} 形式存在。

图 6 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的 XPS 电子能谱

2.3 壳聚糖改性镁铝水滑石的表征

$\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的 XRD 粉末衍射图谱见图 7。在样品中同样出现水滑石的 7 种特征峰,并在 2θ 为 20° 处出现壳聚糖特征的宽峰,这说明水滑石上被成功包覆了壳聚糖。 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 和 $\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的红外光谱图(FT-IR)见图 8。在 3500 cm^{-1} 附近,两个样品均表现出宽泛的吸收峰,对应于层板羟基($-\text{OH}$)及层间水分子的伸缩振动,且该峰向低波束发生了移动,这说明层板上羟基与水分子存在氢键作用。相对于未改性的镁铝水滑石,壳聚糖负载后的镁铝水滑石的羟基数量增多,使得该吸收峰更强更宽,这表明壳聚糖已成功负载^[11]。同时,壳聚糖改性的镁铝水滑石在 1650 cm^{-1} 处出现典型的氨基尖峰,这也说明壳聚糖已成功结合在水滑石表面。

图 7 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 和 $\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的 XRD 图谱图 8 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 和 $\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的红外谱图

2.4 镁铝水滑石催化 Aldol 缩合反应的性能

合成镁铝水滑石并对其进行壳聚糖改性后,以 4-硝基苯甲醛和丙酮的 Aldol 缩合反应为模板反应,对其催化性能进行探究(表 1)。在反应体系中可加入少量水,以促进水滑石催化剂碱性释放,从而加快反应进程。结果表明,分别在 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=1/1}$ 和 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=2/1}$ (80 mg/mol) 的作用下,于 30 °C 反应 1 h 后,反应仍存在较多的原料 4-硝基苯甲醛,反应转化率不高(表 1, 编号 1 和 2)。在相同条件下,分别用 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 和 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=4/1}$ 催化反应 1 h 后,分别以 91% 和 93% 分离产率得到了缩合产物(表 1, 编号 3 和 4)。显然,随着水滑石材料中 Mg/Al 比的增大,水滑石中 Al-O 八面体的数量减少,而 Mg-O 八面体结构数量相对增加,导致 Al-O 八面体间的 Mg^{2+} 增多,从而显著提高了催化剂的表面碱量,进而使得其催化 Aldol 缩合反应的活性相应增强。 $\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 比 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 展现出更优异的催化性能,催化反应 1 h 后,以 95% 的分离产率得到了缩合产物(表 1, 编号 5),这说明壳聚糖改性可以影响镁铝水滑石的催化活性。

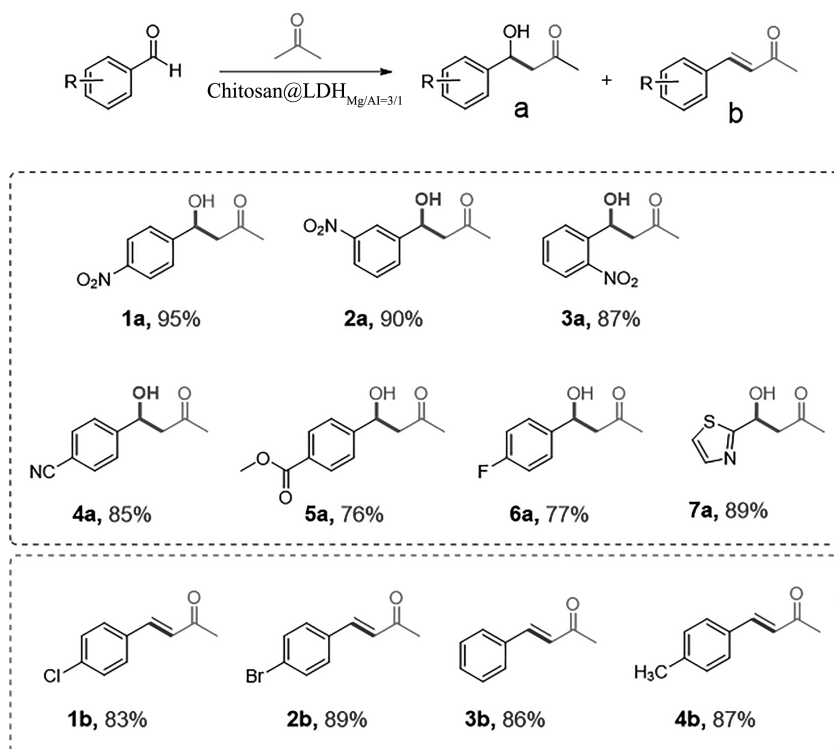
催化剂用量同样对 Aldol 缩合反应具有重大影响。当 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 降低到 40 mg/mol 和 60 mg/mol 时(表 1, 编号 6 和 7), 30 °C 催化反应 1 h 后,仍然有大量 4-硝基苯甲醛存在。当 $\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 增加到 100 mg/mol 时, 30 °C 催化反应 1 h 后,反应依然不能完全进行,缩合产物收率只提升到 92% (表 1, 编号 8)。在 $\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 的作用下,当催化剂用量为 40 mg/mol 时,缩合产物收率降低到 90% (表 1, 编号 9)。但当催化剂用量增加到 60 mg/mol 时, 4-硝基苯甲醛已基本反应完全(表 1, 编号 10)。从这些实验中可以看出,壳聚糖改性可以显著增强镁铝水滑石的催化效果。

表 1 不同催化剂及用量对 4-硝基苯甲醛和丙酮 Aldol 缩合反应的影响

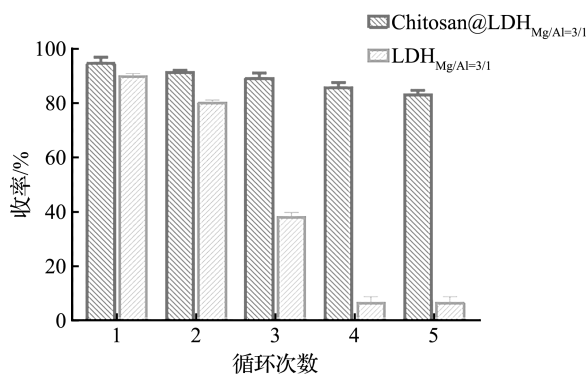
编号	催化剂	催化剂用量/(mg/mol)	分离产率/%
1	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=1/1}$	80	—
2	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=2/1}$	80	—
3	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	80	91
4	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=4/1}$	80	93
5	$\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	80	95
6	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	40	—
7	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	60	—
8	$\text{LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	100	92
9	$\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	40	90
10	$\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$	60	94

注:反应条件为在 20 mL 反应瓶中加入 4-硝基苯甲醛(151 mg, 1.0 mmol)、丙酮 2 mL、水 0.2 mL、催化剂 40~80 mg/mol, 30 °C 反应 1 h。

壳聚糖改性镁铝水滑石在 Aldol 缩合反应中表现出了优越的催化活性。在最优催化条件下,将该催化体系扩展到其他底物,即在 20 mL 反应瓶中加入不同取代基苯甲醛(1.0 mmol)、丙酮 2 mL、水 0.2 mL 和 $\text{Chitosan@LDH}_{\text{Mg}/\text{Al}=3/1}$ 80 mg, 30 °C 反应 1 h, 实验结果见图 9。当苯甲醛苯环上的取代基为强吸电子基团硝基($-\text{NO}_2$)时,分别以 95%、90% 和 87% 的优秀分离产率得到了 β -羟基酮化合物 1a、2a 和 3a。当在苯环 4-位引入其他吸电子基团时,如氰基($-\text{CN}$)、酯基($-\text{COOR}$)、氟($-\text{F}$),同样以较好的产率分离得到了 β -羟基酮化合物 4a、5a 和 6a(分离产率分别为 85%、76% 和 77%)。该催化体系同样适用于杂环化合物,在壳聚糖改性镁铝水滑石的催化下,以 89% 的分离产率得到了噻吩甲醛与丙酮缩合产物 4-羟基-4-(2-噻吩)-2-丁酮(7a)。当苯环上取代基为较弱吸电子基团的氯($-\text{Cl}$)和溴($-\text{Br}$),以及推电子基团的甲基($-\text{CH}_3$)时,虽然在壳聚糖改性镁铝水滑石的催化下发生了缩合反应,但分离后的主要产物是 α, β -不饱和酮(1b~4b)。显然,当苯环上电子密度较大时,产物更容易脱水,最终形成苯环-烯炔-酮的 $\pi-\pi-\pi$ 共轭结构。

图 9 Chitosan@LDH_{Mg/Al=3/1} 催化 Aldol 缩合反应的产物

固体碱催化剂可通过简单的过滤分离回收处理后继续循环使用,这是其相对于均相催化剂的最大优点^[12]。本文对 LDH_{Mg/Al=3/1} 和 Chitosan@LDH_{Mg/Al=3/1} 进行了循环使用性能评价,结果见图 10。在 4-硝基苯甲醛和丙酮的 Aldol 缩合反应中,LDH_{Mg/Al=3/1} 经 3 次使用后,β-羟基酮化合物的分离产率迅速下降到了 37%;经第 4 次和第 5 次使用后,LDH_{Mg/Al=3/1} 几乎没有催化效果。Chitosan@LDH_{Mg/Al=3/1} 催化相同 Aldol 缩合反应,经第 5 次使用后,缩合产物分离产率仍有 83%。显然,壳聚糖改性镁铝水滑石具有更好的循环再生能力。

图 10 LDH_{Mg/Al=3/1} 和 Chitosan@LDH_{Mg/Al=3/1} 催化 Aldol 缩合反应的循环使用性能

3 结论

以共沉淀法探索不同的 Mg/Al 比、晶化时间、晶化温度、焙烧温度等合成因素对镁铝水滑石制备的影响。结果表明,在最佳条件下制备的镁铝水滑石形貌完整、立方体晶型规则、层状结构良好。对镁铝水滑石 LDH_{Mg/Al=3/1} 进行壳聚糖改性,实验结果表明壳聚糖对镁铝水滑石进行了成功的负载。以 4-硝基苯甲醛和丙酮的 Aldol 缩合反应为模板反应,对镁铝水滑石 (LDH_{Mg/Al=3/1}) 和壳聚糖改性镁铝水滑石

(Chitosan@LDH_{Mg/Al=3/1}) 的催化活性进行了探究。结果显示,两者均能有效地催化芳基苯甲醛与丙酮的 Aldol 缩合反应。壳聚糖改性镁铝水滑石在循环使用 5 次后,依然能有效催化 4-硝基苯甲醛与丙酮的 Aldol 缩合反应。

参考文献:

- [1] 潘国祥,蒋黎豪,周凯,等. 锌铝水滑石/甲基红复合颜料的制备与结构表征[J]. 湖州师范学院学报,2020,42(4):46-50.
- [2] 刘浩东,冉真真,季生福. 水滑石催化剂及催化氧化反应性能[J]. 工业催化,2022,30(1):1-9.
- [3] TRUJILLANO R, LABAJOS F M, RIVES V. Hydrotalcites, a rapid survey on the very recent synthesis and applications procedures[J]. Applied Clay Science,2023,238:106927.
- [4] BHAT B M. Synthesis and characterization of hydrotalcite and hydrotalcite compounds and their application as a base catalyst for aldol condensation reaction[J]. Oriental Journal of Chemistry,2012,28(4):1751-1760.
- [5] TAMPIERI A, LILIC M, CONSTANTÍ M, et al. Microwave-assisted aldol condensation of furfural and acetone over Mg-Al hydrotalcite-based catalysts[J]. Crystals,2020,10(9):833.
- [6] MARÍN-SILVA D A, RIVERO S, PINOTTI A. Chitosan-based nanocomposite matrices: development and characterization[J]. International Journal of Biological Macromolecules,2019,123:189-200.
- [7] YANG C X, LIAO L B, LV G C, et al. Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2016,479:115-120.
- [8] BING W, ZHENG L, HE S, et al. Insights on active sites of CaAl-hydrotalcite as a high-performance solid base catalyst toward aldol condensation[J]. Acs Catalysis,2018,8(1):656-664.
- [9] MENG X, BI X, CHEN G, et al. Heterogeneous esterification from α -hydroxyl ketone and alcohols through a tandem oxidation process over a hydrotalcite-supported bimetallic catalyst[J]. Organic Process Research And Development, 2018,22(12):1716-1722.
- [10] BI X, XU M, CHEN G, et al. Manganese oxide catalyzed synthesis of anti-HIV N-substituted benzimidazoles via a one-pot multistep process[J]. Catalysis Communications,2018,116:27-31.
- [11] 宋河儒,李秋荣,燕丽,等. 壳聚糖包覆水滑石药物载体的制备及缓释性能[J]. 燕山大学学报,2018,42(4):356-362.
- [12] STAWIŃSKI W, WĘGRZYN A, FREITAS O, et al. Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties: Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2017,250:72-87.

Preparation of Chitosan-Modified Mg/Al Hydrotalcite and Its Catalytic Performance in Aldol Condensation Reactions

SI Yumeng, ZHENG Yilun, HE Jiajun, SHEN Jiabin, CHEN Chao

(School of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang Shuren University, Hangzhou 310015, China)

Abstract: Mg/Al hydrotalcite was synthesized under optimized conditions with a Mg/Al molar ratio of 3 : 1, a crystallization time of 12 h, a crystallization temperature of 75 °C, and a calcination temperature of 500 °C. The hydrotalcite was comprehensively characterized using SEM, XPS, and FT-IR. Subsequently, chitosan was employed to modify the Mg/Al hydrotalcite, and its catalytic performance in the Aldol condensation reaction between aryl aldehydes and acetone was investigated. The results demonstrated that chitosan-modified Mg/Al hydrotalcite exhibited superior catalytic activity in the Aldol condensation reaction and maintained effective catalytic performance even after five consecutive reuse cycles.

Keywords: Mg/Al hydrotalcite; chitosan; Aldol condensation; recyclability

[责任编辑 高俊娥]