

DDA⁴⁻ 柱撑水滑石类层状超分子化合物的合成和表征

王 军^{1,2}, 赵林桐², 章有国², 程凤凯², 蔡中会²

(1. 四川理工学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:以尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀法,制备得到柱撑水滑石 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 化合物,并用 XRD、FT-IR 和荧光对化合物的结构和性质进行表征。结果表明合成的水滑石 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 具有良好的层状结构,其荧光光谱与有机物(H₄DDA)进行对比,结果表明有机物插层后荧光光谱发生明显红移。

关键词:3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸;水滑石;荧光光谱

中图分类号:0614. 121;0625. 621

文献标识码:A

水滑石(Layered Double Hydroxides,简称 LDHs)是一类阴离子型层状材料。由带正电荷的层板和层间填充带负电荷的阴离子所构成。其化学式为[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂]^{x+}[Aⁿ⁻]_x⁻·mH₂O,其中 M^{II}、M^{III}分别代表二价和三价金属阳离子,A 代表阴离子。由于 LDHs 独特的层状结构,二维孔道的可调控性和层间阴离子的可交换性,利用水滑石层间阴离子的可交换性,人们设计合成了许多具有新型结构和性质的水滑石类材料^[1]。在这些材料中,近来颇受人们关注的是有机阴离子柱撑水滑石/无机-有机杂化材料^[2-5],可以利用有机物的性质自行设计合成出特殊的结构和性能的超分子材料,在催化、离子交换、吸附、医药、农药、光化学等方面展示了良好的应用前景,水滑石作为新型无机功能材料已引起了研究者的广泛关注^[6-10]。

当层状的水滑石作为主体时,选择具有光活性有机客体分子插入层间形成无机有机纳米复合材料具有独特的光化学性质。有机物柱撑水滑石的合成常用制备方法有:水热合成法、离子交换法、共沉淀法、成核/晶化隔离法、焙烧复原法等。共沉淀法操作简便,可以得到晶形较好的晶体沉淀。本文选择均匀共沉淀法^[11],利用尿素作沉淀剂,用具有荧光性质的 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸(H₄DDA)作为有机原料成功合成了层状有机柱撑水滑石 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

用 SIEMENS 公司的 D5005 分析样品化合物的粉末 X-射线衍射(XRD),用 NICOLET MAGNA-IR 560 型红外光谱仪,测定样品的 FT-IR 谱,KBr 压片,扫描范围 4000~400 cm⁻¹,用 FL-2T2(SPEX, USA)光谱仪测得水滑石化合物的荧光光谱(室温下固体粉末样品)。

Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、尿素、乙醇及其它试剂均为分析纯。所有试剂使用前未进一步纯化。

1.2 样品合成

有机阴离子柱撑水滑石 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 合成:按物质的量比为 2:1 称取 Zn²⁺ 和 Al³⁺ 的硝酸盐,Zn(NO₃)₂·6H₂O(0.01 mol, 2.97 g)、Al(NO₃)₃·9H₂O(1.87 g, 0.005 mol)、3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸(H₄DDA 0.00125 mol,0.56 g)、尿素(0.15 mol,9.00 g)在水溶液中迅速混合,溶解,搅拌加热至沸腾,至有白色沉淀出现后再继续加热 8 h,然后于室温下沉化 12 h,过滤,热水洗涤,室温晾干。

2 结果和讨论

2.1 样品的晶体结构分析

采用均匀沉淀法合成的样品 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 的 X-ray 衍射粉末(XRD)谱图如图 1(b)所示。谱图中出现了反应层状结构的三个衍射强度较大的特征衍射峰(001),2θ 扫描角度分别出现 5.58°, 11.5° 和

收稿日期:2012-02-12

基金项目:四川理工学院科研基金项目(2009xjkl003、2010XJKYL005 和 2011KY02);四川理工学院大学生创新基金项目(CX20111308)

作者简介:王 军(1980-),男,山西长治人,讲师,主要从事功能材料方面的研究,(E-mail) wangj799@yahoo.com.cn

17.34°。对应的层间距分别为 1.58 nm, 0.77 nm 和 0.51 nm, 而且(003)和(006)衍射峰所对应的 d 值之间具有良好的倍数关系($d_{003} \approx 2d_{006}$), 表明合成的样品符合晶体结构规则。2 $\theta = 5.58^\circ$ 处出现的(003)特征衍射峰所对应的层间距(d_{003})为 1.58 nm, 和图 1(a) NO₃⁻ 阴离子插层水滑石(Zn₂Al-LDH/NO₃⁻) (003) 衍射峰相比较, 明显向小角度方向移动, 表明 H₄DDA 已经成功进入到了 Zn₂Al-LDHs 的层间, 并具有良好的晶体结构。

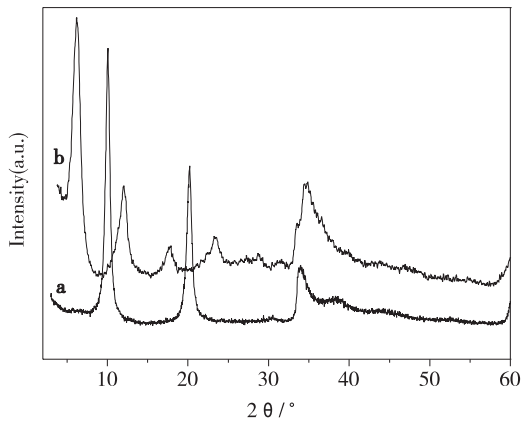


图 1 Zn₂Al-LDH/NO₃⁻ 和 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 的 XRD 图

2.2 层间分布示意图

从 LDHs 的整体结构看, 层板内原子间以共价键结合, 层板和层间阴离子的相互作用力除了静电作用力和范德华力之外, 还可以通过弱的化学键如氢键结合。根据 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 的 XRD 图可以看出, 合成的 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 样品具有良好的层状结构, 其对应的层间距为 1.58 nm。DDA⁴⁻ 离子在长轴方向上的尺寸为 1.32 nm, 插层后层间通道高度等于层间距(d_{003}) 1.58 nm 扣除一个层板厚度 0.48 nm, 即为 1.10 nm。根据其层间高度, 推断 DDA⁴⁻ 离子在层间不可能以垂直方式与层板作用, 因为 DDA⁴⁻ 离子虽然具有较高负电荷, 分子之间也存在有电荷排斥作用, 以及 $\pi-\pi$ 堆积。所以 DDA⁴⁻ 离子在层间是以一定角度交错来存在。图 2 为其层间分布示意图。

2.3 红外光谱 (IR) 分析

从红外光谱图(图 3)中可以看到, 图 3(a)中, 1 384 cm⁻¹ 的吸收峰为 NO₃⁻ 的特征伸缩振动峰, 3 450 cm⁻¹ 附近的宽峰对应于 LDHs 层板羟基及层间结晶水的 ν_{OH} 峰; 在图 3(b)中, 在 1 556 cm⁻¹, 1 396 cm⁻¹ 处出现了 COO⁻ 的非对称和对称伸缩振动吸收峰, 且在 426 cm⁻¹ 出现了层板中 O-M-O 振动峰, 在 3 424 cm⁻¹ 层板 OH⁻ 的伸缩振动峰, 证明客体 DDA⁴⁻ 离子的 COO⁻ 与主体层板

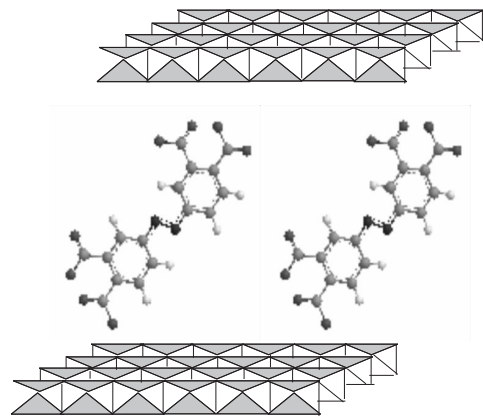


图 2 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 层间分布示意图

的 OH⁻ 或层间水分子之间存在较强的氢键, 这就说明 DDA⁴⁻ 离子进入了层间。由于 DDA⁴⁻ 高度对称, 苯环的骨架呼吸振动峰和 C-H 伸缩振动减弱, 被强的 COO⁻ 伸缩振动和 OH⁻ 伸缩振动峰所掩盖。

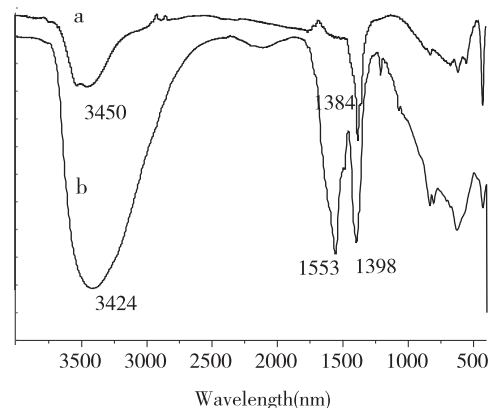


图 3 Zn₂Al-LDH/NO₃⁻ 和 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 的红外光谱

2.4 荧光分析

图 4 为 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 固体粉末荧光光谱。化合物 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 在 302 nm 的波长下激发时, 在 558 nm 处表现出荧光发射峰。由于有机化合物 H₄DDA 本身存在有荧光性质, 它在 240 nm 的波长下激发时, 在 390 nm 处表现出荧光发射峰^[12]。对比两者的荧光光谱发现, 当 H₄DDA 有机物, 插层进入层间形成 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻ 水滑石后, 荧光光谱发生明显增强和位置红移。这是由于有机化合物进入层间后, 与层板之间相互作用所造成的。

3 结束语

采用均匀共沉淀法, 用具有荧光性质的 3, 3', 4, 4'-偶氮苯四甲酸(H₄DDA) 作为有机反应原料成功合成具有新型结构的 Zn₂Al-LDH/DDA⁴⁻, 通过 XRD 表征表

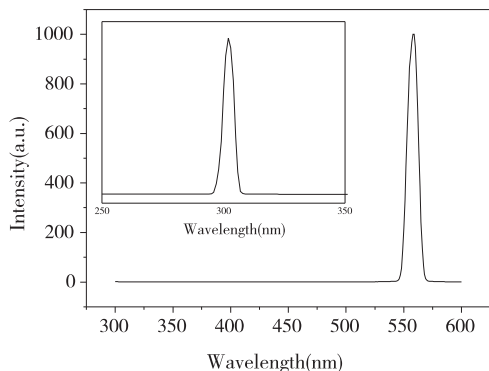


图4 $Zn_2Al-LDH/DDA^{4-}$ 荧光光谱图

明 $Zn_2Al-LDH/DDA^{4-}$ 层间距为 1.58 nm, 且具有良好的层状结构。FT-IR 表明主客体之间, 以及客体间存在超分子相互作用力。荧光光谱表征发现有机物在插层后发射波长明显向红波方向移动, 且强度明显加强。

参考文献:

- [1] Cavani F, Trifiro F, Vaccaro A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications [J]. Catal Today, 1991, 11(2): 173-301.
- [2] Suman K J, Wu P, Takashi T. NiAl hydrotalcite as an efficient and environmentally friendly solid catalyst for solvent-free liquid-phase selective oxidation of ethylbenzene to acetophenone with 1 atm of molecular oxygen [J]. J Catal, 2006, 240(2): 268-274.
- [3] He Q, Yin S, Sato T. Synthesis and photochemical properties of layered double hydroxides/2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulfonic acid [J]. Trans Mat Res Soc Jpn, 2003, 28(2): 301-304.
- [4] 邢颖, 李殿卿, 任玲玲, 等. 超分子结构水杨酸根插层水滑石的组装及结构与性能研究 [J]. 化学学报, 2003, 61(2): 267-272.
- [5] 庞海霞, 刘恒胜, 刘长珍, 等. 荧光黄阴离子插层镁铝水滑石的合成、表征及光学性能研究 [J]. 非金属矿, 2011, 34(4): 12-18.
- [6] 黄粤, 刘昌胜, 邵慧芳, 等. 萘普生钠/磷酸钙骨水泥药物缓释体系的研究 [J]. 药学报, 2000, 35(1): 44-47.
- [7] Li Lei, Zhang Li, Zheng Wen. Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties of Materials Obtained by Cointercalation of Chromophores into Layered Double Hydroxides [J]. Chin. J. Chem, 2010, 28(2): 171-178.
- [8] 矫庆泽, 赵芸, 谢晖, 等. 水滑石的插层及其选择性红外吸收性能 [J]. 应用化学, 2002, 19(10): 1011-1013.
- [9] 邢颖, 李殿卿, 李郭, 等. $Zn-Al-CO_3$ 水滑石晶粒尺寸控制与光屏蔽作用研究 [J]. 精细化工, 2003, 20(1): 1-5.
- [10] Sun W, He Q, Lu L. Synthesis and properties of layered double hydroxides intercalated with cinnamic acid series organic UV ray absorbents [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 107(3): 261-265.
- [11] 许宪祝, 丁红, 蒋大振, 等. 均匀沉淀法直接合成有机阴离子柱撑水滑石 [J]. 分子科学学报, 2004, 20(4): 6-10.
- [12] 王军, 谢斌, 何锡阳, 等. 3,3',4,4'-偶氮苯四甲酸配合物的合成、结构与表征 [J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2010, 23(5): 572-575.

Synthesis and Properties of Layered Hydroxides Intercalated with DDA^{4-}

WANG Jun^{1,2}, ZHAO Lin-tong², ZHANG You-guo², XUE Feng-kai², CAI Zhong-hui²

(1. Institute of Functional Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: H_4DDA -pillared hydrotalcites, $Zn_2Al-LDH/DDA^{4-}$ were successfully synthesized through precursor in an organic solvent by a homogeneous precipitation method using the urea as a precipitant. The obtained samples were characterized by XRD, FT-IR and fluorescence spectral. The results show that $Zn_2Al-LDH/DDA^{4-}$ have good layered structure. The fluorescence results indicate that the Fluorescence spectral shift to long wavelength and the intensity enhanced.

Key words: 3,3',4,4'-Diazenediyldipthalic acid; LDHs; fluorescence spectrum