

中孔载体上组装 Ti 催化活性中心的研究 I —钛配合物在中孔 HMS 载体上的组装

伏再辉^{*,a} 尹笃林^a 赵 伟^{a,**} 毛丽秋^a 张鲁西^b 银董红^a 张友玉^b

(^a 湖南师范大学精细催化合成研究所,长沙 410081)

(^b 湖南师范大学实验中心,长沙 410081)

利用六角中孔硅载体(G₂为 HMS)上丰富的表面羟基与钛酸异丙酯、四氯化钛的交换反应,实现了钛配合物在载体上的组装。FT-IR 表征表明载体与钛化合物的键合作用会使样品出现一个新的 960cm⁻¹ 带,该带可归属于与钛化合物键合的 Si-OH 振动带;交换温度会明显影响钛化合物与载体羟基的交换反应模式;酒石酸二乙酯(DET)被键合后其 C=O 带没有明显位移证明 DET 是以其 OH 与键合在载体上的钛化合物发生键合作用。在催化苯乙烯环氧化反应中,键合于载体上的钛配合物比其均相配合物的催化活性要高得多,钛源、配体和交换温度对催化氧化活性和环氧化选择性均有较大影响。

关键词: 中孔分子筛 HMS 钛配合物 组装 催化氧化 苯乙烯环氧化
分类号: O614.41⁺¹ O643

0 前 言

近年来用表面活性剂作模板剂合成如 MCM-41^[1]、HMS^[2]和 MSU^[3]等中孔分子筛的研究十分活跃,由于这些中孔材料有较大的孔径(1.5~10.0nm)和高的比表面积(~1000m²·g⁻¹),以及丰富的表面羟基^[4,5],是进行大分子转化和过渡金属配合物组装的理想载体材料。因此利用载体表面羟基来键合过渡金属配合物如二茂钛^[6]、钛酸异丙酯和四氯化钛^[7]、锰西佛碱^[8]以及 Mn₂(CO)₁₀^[9]等已有报道。钛配合物特别是手性钛配合物在烯烃环氧化、Diels-Alder 反应、加氢和聚合等催化不对称合成反应中有着诱人的应用前景^[10],特别是 Sharpless 催化体系(Ti(OⁱPr)₄+DET)催化烯醇环氧化已成为合成手性环氧醇的经典方法^[11]。将均相配合物固载化可以克服均相催化体系一些固有缺陷,因而倍受关注,这方面不乏成功的范例,近来将 Sharpless 手性钛配合物固载于高分子载体已有报道^[12]。

这里我们要报道中孔 HMS 载体上键合 Ti(OⁱPr)₄+DET 和 TiCl₄+DET 两钛配合物的组装方法,FT-IR 表征载体表面羟基与钛配合物的键合作用,EDTA 返滴定方法测定钛配合物的负载量,苯乙烯环氧化反应考察这些固载型催化剂的催化环氧化性能。

1 实 验

1.1 中孔 HMS 的制备和表征

HMS 的合成根据文献^[2]描述的方式进行,这里用十四胺(TDA)作模板剂,胶液组成为:

收稿日期:1999-12-21。收修改稿日期:2000-02-25。

国家自然科学基金资助项目(No. 29773013)。

* 通讯联系人。

** 现在复旦大学化学系读博士学位。

第一作者:伏再辉,男,37岁,教授,研究方向:催化。

1.0Si-0.2TDA-72H₂O-8.0EtOH。胶液在室温下搅拌老化 24h 后,再过滤、洗涤、烘干,最后在空气中 873K 下焙烧 6h。焙烧样品经 XRD (SIEMENS D-500, Cr K α , $\lambda = 2.292\text{\AA}$, $2\theta = 2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) 确证为有六方中孔结构的 HMS ($\theta = 1.46^\circ$, $d_{100} = 45.0\text{\AA}$, 见图 1)。HMS 在使用前经 573K 下抽空处理 2h 以除去吸附水和其它杂质。

1.2 钛配合物在 HMS 载体上的组装方法

0.5g HMS 加 1.25mmol 钛化合物的甲苯溶液,在氮气保护一定温度下交换反应 48h 后,样品用甲苯洗涤数次以除去未反应的钛化合物,在 413K 下抽空 16h 得 HMS-Ti(OⁱPr)₄ (记为 HMS-A) 或 HMS-TiCl₄ (记为 HMS-B)。然后 0.15g 上述处理的样品加入 0.06g DET 和 2mL 甲苯,在 288K 下交换 6h,静止后用甲苯和氯仿各洗两次,323K 下烘干备用 (分别记为 HMS-A-DET 和 HMS-B-DET)。

1.3 红外表征、钛负载量和异丙醇配体的测定

样品经 KBr 混合压片后用 NICOLET 510P 型 FT-IR 在 4000 ~ 400cm⁻¹ 摄取红外谱图。钛负载量测定:称取 0.1g 左右的样品用王水溶解后,用 EDTA 返滴定法测样品中的钛含量。用 PE-2400 型碳氢氮分析仪测定样品中的碳氢量,根据测得的碳氢量确定样品中异丙醇配体量。

1.4 苯乙烯环氧化反应

将 0.1g 样品、3.6mmol 苯乙烯、1.2mmol 叔丁基过氧化氢 (TBHP) 和 2mL 二氯甲烷加入反应瓶中,在搅拌回流 (323K) 下反应一定时间,然后取样用 1102 型气相色谱仪分析 (SE-30 石英毛细管柱, FID 检测器) 校正面积归一化计算产物组成。

2 实验结果和讨论

2.1 交换反应温度对钛化合物与载体键合作用的影响

在 303K、333K、373K 和 393K 下,考察了 Ti(OⁱPr)₄ 和 TiCl₄ 与 HMS 载体交换反应。FT-IR 表征表明 (见表 1 和图 2):载体用钛化合物处理后,大多会在 960cm⁻¹ 附近出现一个较弱的吸收带,该带与 TS 沸石中 960cm⁻¹ 很类似^[13]。对该带的归属曾有一些争论^[14,15],但在枝接钛化合物的硅烷聚合物^[16]和 SiO₂^[17]上均存在该带的实验事实,特别是近来李灿等^[18]报道有关该带归属的最新表征结果,使我们有充分理由相信该带不能归属于骨架钛振动带,而应归属于与钛键合的 Si-OH 振动带。交换温度对键合反应的影响有明显的规律 (见表 1):即随着交换温度的升高,960cm⁻¹ 带逐渐减弱,测得的钛含量也逐渐下降。其原因可能是交换温度会影响钛化合物与载体羟基作用的数目,较低的交换温度下,一个钛化合物可能主要与一个载体羟基反应,从而只占据一个羟基位;随着交换温度的升高,一个钛化合物可能主要与二个羟基发生交换,而占据二个羟基位,这势必造成钛负载量的下降。为了证实上述推论,我们测定了不同交换温度下 Ti(OⁱPr)₄ 被负载后其剩余的异丙醇配体量 (见表 1):发现配体异丙醇量与钛量的比值是随交换温度升高而下降的,这完全证实上面的推论。TiCl₄ 与 HMS 载体表面羟基交换规律与 Ti(OⁱPr)₄ 的类似,从低温交换时钛负载量前者比后者高,高温交换时钛负载量却是前者比后

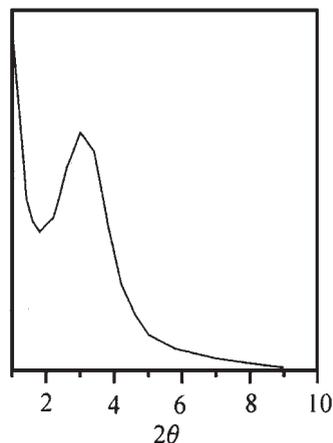


图 1 HMS 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of HMS

表 1 交换温度对钛化合物与载体交换反应的影响

Table 1 Effects of Exchanged Temperature on the Exchanged Reaction between Ti Compounds and HMS

exchanged temp. /K	HMS-A			HMS-B		
	contents. /mmol · g ⁻¹			960cm ⁻¹ intensity	Ti loading /mmol · g ⁻¹	960cm ⁻¹ intensity
	Ti	<i>i</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH/Ti			
303	1.38	3.54	2.57	0.35	1.67	0.52
333	1.30	3.17	2.44	0.30	1.17	0.22
373	1.08	1.87	1.83	0.18	0.89	—
393	0.93	1.52	1.63	0.12	0.80	—

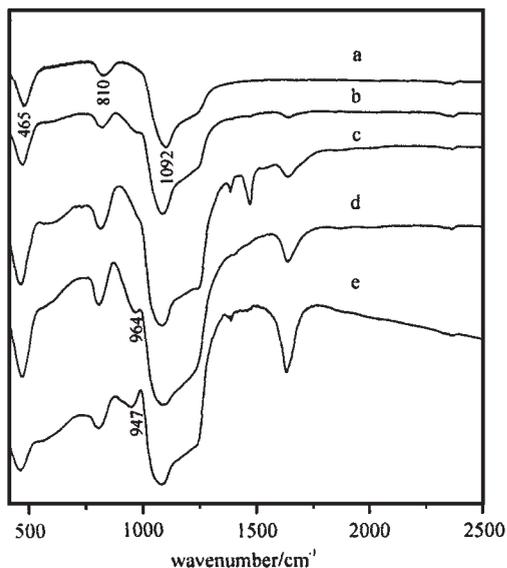


图 2 HMS 键合钛化合物的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of HMS binding Ti compounds

- a: HMS; b: HMS-A(393K); c: HMS-B(393K)
d: HMS-A(303K); e: HMS-B(303K)

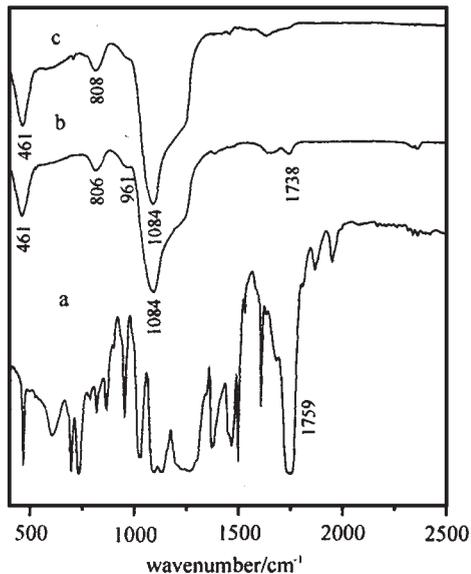


图 3 HMS 键合钛配合物的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of HMS binding Ti complexes

- a: Ti(O^{*i*}Pr)₄ + DET; b: HMS-A-DET;
c: HMS-B-DET

者低的实验结果表明 TiCl₄ 比 Ti(O^{*i*}Pr)₄ 更易与载体羟基反应, 从而造成 TiCl₄ 在低温交换有更大的负载量, 在高温交换占据更多的羟基位。

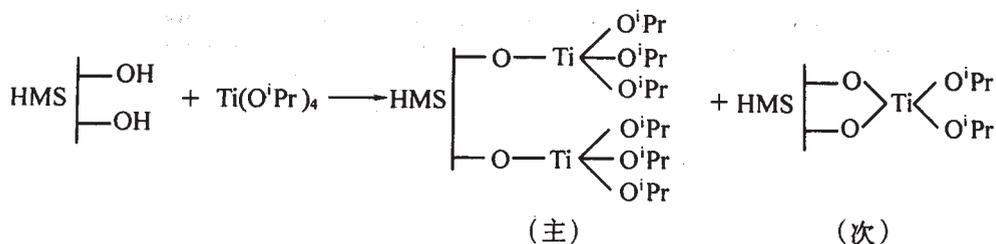
2.2 DET 配体的键合反应

键合 Ti(O^{*i*}Pr)₄ 的载体 (393K 下制备) 再用 DET 处理后, 会在 1738cm⁻¹ 出现一个属于 DET 的酯羰基带 (图 3b), 与自由 DET 的酯羰基带 (1740cm⁻¹) 相比几乎没有位移; 键合 TiCl₄ 的载体用 DET 处理后, 不存在酯羰基带 (图 3c), 这表明键合的 Ti(O^{*i*}Pr)₄ 比 TiCl₄ 更易与 DET 键合。组装于载体上的 DET 酯羰基带的位移 (HMS-A-DET) 比其匀相的 Ti(O^{*i*}Pr)₄ + DET 配合物的甲苯溶液中的位移要小 (图 3b 和 3a, 前者只有约 2cm⁻¹, 后者有 11cm⁻¹), 这可能表明 DET 不是通过其 C=O 与钛化合物配位作用, 而是通过其 OH 与负载于载体上的钛化合物的交换反应而被键合的。

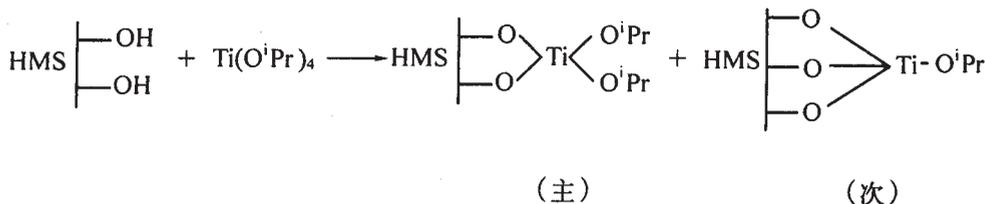
2.3 交换反应机理讨论

通过上面测得的钛负载量和异丙醇配体量, 结合 FT-IR 表征结果, 可以提出如下的载体与钛化合物交换反应机理:

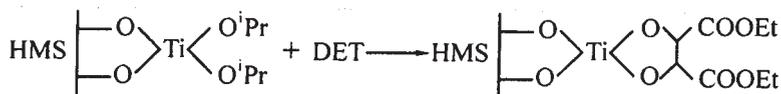
较低交换温度下:



高温交换条件下:



HMS-Ti(OⁱPr)₄ 进一步与 DET 交换反应:



HMS-Ti(OⁱPr)₄ 进一步与 DET 交换反应:

TiCl₄ 与 HMS 的交换反应模式和 Ti(OⁱPr)₄ 与 HMS 的交换模式相同。

2.4 组装催化剂催化苯乙烯环氧化反应

2.4.1 交换温度对 HMS-Ti(OⁱPr)₄ 催化性能的影响

由于交换温度影响钛化合物与载体羟基作用的数目,进而会影响被负载后钛中心的配位环境。为了证实它,我们考察了上述交换温度下制备的 HMS-A 四个样品在 303K 下催化苯乙烯环氧化反应(见表 2):发现随着交换温度的升高钛负载量的下降,催化剂活性是下降的;交换温度对产物分布的影响则更大,低温交换制备的催化剂主要产物为苯甲醛(83.9%),没有环氧化产物;随着交换温度的升高,苯甲醛明显下降,苯乙醛明显增加,393K 下制备的样品,其苯甲醛量已降到 5.0%,并有一定的环氧化物生成。这种催化性能上的差异反映了载体上钛活性中心所处配位环境的差异,这完全证实了上面提出的交换机理。

表 2 交换温度对 HMS-Ti(OⁱPr)₄ 催化性能的影响^a

Table 2 Effects of Exchanged Temperature on the Catalytic Properties of HMS-Ti(OⁱPr)₄

exchanged temp. /K	Ti loading /mmol · g ⁻¹	conv. of styrene/%	product distribution /%		
			PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCHOCH ₂
303	1.38	11.6	83.9	16.1	—
333	1.30	8.2	57.4	42.6	—
373	1.08	7.4	20.3	68.5	11.2
393	0.93	6.3	5.0	78.5	16.5

a: Reaction temperature and time were 303K and 24h respectively

2.4.2 反应时间和温度的影响

比较 303K 和 323K 反应温度下 HMS-A(393K 下制备)的催化剂性能发现(比较表 2 和表 3):反应温度对催化剂活性有显著影响,而对产物分布影响则不大。反应时间对活性和产物分布的影响在各种催化剂上均有类似的规律,即随反应时间的延长,苯乙烯转化率上升,环氧化

表 3 组装催化剂催化苯乙烯环氧化反应结果^a

Table 3 Results of Styrene Epoxidation over Assembled Catalysts

catalysts	Ti loading /mmol · g ⁻¹	reaction time/h	conv. of styrene/%	product distribution/%		
				PhCHO	PhCH ₂ CHO	PhCHOCH ₂
HMS-A	0.93	2	16.4	8.2	70.1	21.7
		4	27.8	8.1	70.8	21.1
		7	33.1	11.6	69.2	19.2
HMS-B	0.80	2	3.8	7.6	65.8	26.6
		4	7.6	5.4	70.7	23.9
		7	10.4	7.3	75.2	17.5
HMS-A-DET	0.93	2	12.7	0.9	27.2	71.9
		4	13.5	2.4	41.5	56.1
		7	16.4	5.6	50.4	44.0
HMS-B-DET	0.80	2	3.6	0.0	36.2	63.8
		4	5.4	0.0	46.7	53.3
		7	7.3	0.0	52.4	47.6
Ti(O ⁱ Pr) ₄ ^b		7	100 ^b	—	—	—
Ti(O ⁱ Pr) ₄ + DET ^c		7	6.9	28.4	54.6	17.0

a: Reaction temperature was 323K ;

b: 0.1mmol of Ti(OⁱPr)₄ as catalyst, styrene was completely polymerized;

c: 0.1mmol of Ti(OⁱPr)₄ plus 0.12mmol of DET as catalyst.

物选择性下降,而重排产物苯乙醛明显上升,苯甲醛量也稍有增加。

2.4.3 DET 配体对钛活性中心的调变作用

键合 Ti(OⁱPr)₄ 或 Ti(OⁱPr)₄ + DET 的催化剂比其对应的匀相配合物有更高的环氧化活性。匀相 Ti(OⁱPr)₄ 只催化苯乙烯的聚合反应,键合 Ti(OⁱPr)₄ 的催化剂有着最高的催化活性,在反应 7h 后苯乙烯转化率达 33.1%,已达到其理论转化率,但其环氧化物选择性较低(9.2%);该催化剂进一步键合 DET 后,催化活性明显下降,而环氧化选择性则有大幅度的增加(转化率和选择性分别为 16.4% 和 44.0%)。键合 TiCl₄ 的催化剂活性和选择性都较低(HMS-B 的活性和选择性分别为 10.4% 和 17.5%);再用 DET 处理后,其催化活性有所下降(7.3%),但选择性明显上升(47.6%)。

我们估计影响催化剂活性和选择性的原因很复杂,除了钛化合物本身性质、所处的配位环境、配体性质等因素外,钛配合物的 L 酸性质也是值得考虑的因素之一。较强的 L 酸中心如 Ti(OⁱPr)₄、TiCl₄ 匀相化合物易催化苯乙烯的聚合反应,将它们键合到载体上后,其 L 酸强度有不同程度的下降,因而适合作为烯烃环氧化催化剂。TiCl₄ 比 Ti(OⁱPr)₄ 具有更强的 L 酸中心,被键合后仍可能催化烯烃的聚合反应,生成的聚合物堵孔毒化钛中心,致使催化剂活性下降。反应产物苯乙醛是由 L 酸催化其环氧化物重排而产生的^[19],它的选择性可以衡量催化剂的 L 酸的强度。键合于载体上的钛化合物再键合 DET 后,原钛中心的配体都被取代,其配位环境发生显著变化,造成催化活性下降,但环氧化物的重排反应受到明显抑制,说明其 L 酸强度又有所下降。当然要更好关联催化活性中心与其催化性质的关系还须做更细致的表征工作。

3 结 论

有丰富表面羟基和较大孔径的 HMS 中孔分子筛适合于作为组装钛配合物的载体材料。利

用其表面羟基与 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 或 TiCl_4 的交换反应,可将 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 + \text{DET}$ 或 TiCl_4 键合到载体上去。

FT-IR 表征表明中孔载体上键合 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 或 TiCl_4 均会在 960cm^{-1} 附近出现一个弱的 IR 带,该带强度随交换反应温度升高而减弱;DET 是通过其 OH 与载体上钛化合物的交换反应而被键合上去的。

组装钛配合物催化剂在催化苯乙烯环氧化中,均显示出比其匀相配合催化剂更优异的催化性能。键合 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的催化剂有着最高的氧化活性,再键合 DET 后,催化活性明显下降,但环氧化选择性明显提高;由 TiCl_4 组装的催化剂均比由 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 组装的差。

参 考 文 献

- [1] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. *Nature*, **1992**, **359**, 710.
- [2] Tanev P. T., Pinnavaia T. J. *Science*, **1995**, **267**, 865.
- [3] Prouzel E., Pinnavaia T. J. *Angew Chem Int Ed Engl*, **1997**, **36**, 516.
- [4] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **359**, 10834.
- [5] Llewellyn P. C., Schuth F., Grillet Y. et al *Langmuir*, **1995**, **11**, 574.
- [6] Maschmeyer T., Rey F., Sankar G., Thomas J. M. *Nature*, **1995**, **378**, 159.
- [7] Cativiela C., Fraile J. M., Garcia J. I., Mayoral J. A. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, **1996**, **112**, 259.
- [8] Sutra P., Brunel D. *J. Chem Soc., Chem. Commun*, **1996**, 2485.
- [9] Burch R., Cruise N., Gleeson D., Tsang S. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1996**, 951.
- [10] Wang Bo-Quan(王伯全), Xu Shan-Sheng(徐善生), Zhou Xiu-Zhong(周秀中) *Youji Huaxue (Chin. Organic Chemistry)*, **1996**, **16**, 481.
- [11] Katsuli T., Sharpless K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 1025974.
- [12] Canali L., Karjalainen J. K., Sherrington D. C., Hormi O. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1997**, 123.
- [13] Fu Zai-Hui(伏再辉), Yin Du-Lin(尹笃林), Zhang Lu-Xi(张鲁西), Zhang You-Yu(张友玉) *Wuji Cailiao Xuebai (Chin. J. Inorg Materials)*, **1996**, **11**(4), 679.
- [14] Boccuti M. R., Rao K. M., Zecchina A., Leofanti G., Petrini G. *Surf Sci Catal*, **1989**, **48**, 133.
- [15] Cambor M. A., Corma A., Perez pariente J. *J. Chem Soc., Chem. Commun*, **1993**, 685.
- [16] Abe Y., Gunji T., Kuramata M., Kasgoz A., Misono J. *Non-Cryst Solids*, **1990**, **121**, 23.
- [17] Liu Z., Davis R. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**, 1253.
- [18] Li C., Xiong G., Xin Q. et al *Angew Chem Int Ed*, **1999**, **38**(15), 2220.
- [19] Fu Z. H., Yin D. L., Yin D. H., Zhang L. X., Zhang Y. Y. *J. Chem. Soc., J. Chem. Research(S)*, **1998**, 764.

Assembly of Titanium Catalytic Active Center over Mesoporous Silicas I —Assembly of Titanium Complexes over HMS

FU Zai-Hui^a YIN Du-Lin^a ZHAO Wei^a MAO Li-Qiu^a
ZHANG Lu-Xi^b YIN Dong-Hong^a ZHANG You-Yu^b

(^a *Institute of Fine Catalysis and Synthesis, Hunan Normal University, Changsha 410081*)

(^b *Experimental Center of Hunan Normal University, Changsha 410081*)

The assembled methods for anchoring titanium complexes over hexagonal mesoporous silicas (HMS) were studied by bonding interaction of the surface's OH groups on HMS with $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ or TiCl_4 . The characterized results indicate that the stronger binding of Ti compounds with HMS leads to the appearance of 960cm^{-1} band which is attributed to the vibration of Si-OH connected with Ti compound. The shift of the carbonyl band of diethyl tartate (DET) anchored on HMS-Ti compound is smaller than that of DET mixed with $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in toluene at room temperature, this indicates that DET is anchored on the carrier through the bonding of the OH groups of DET with Ti compounds. Ti complex bound on HMS is more active than the free Ti complex for the epoxidation of styrene with tertbutyl hydroperoxide (TBHP). Ti source, ligand and exchanged temperature have significant influences on the oxidative activity and the selectivity to epoxide of assembled catalysts.

Keywords: mesoporous molecular sieves HMS bond assembly
catalytic oxidation epoxidation of styrene