

NaY固载酒石酸钛配合物的研究

吕爱霞 伏再辉* 尹笃林 徐友志 明杜鹃 阳 清 银董红
(湖南师范大学化学化工学院,长沙 410081)

关键词: NaY 微孔分子筛 钛配合物 催化氧化 肉桂醇环氧化
分类号: O614.112

0 引言

钛配合物是一类很有用的匀相催化剂,在烯烃环氧化、Dieles-Alder 反应、加氢和聚合等催化合成反应中有着诱人的应用前景^[1],特别是 Sharpless 催化体系($\text{Ti}(\text{OiPr})_4 + \text{DET}$)催化烯丙醇类环氧化反应已成为合成手性环氧醇的经典方法^[2]。均相钛配合物催化剂虽具有催化活性高、产物选择性好等优点,但它们不太稳定,在反应体系中易发生水解、自聚合等反应,从而造成钛配合物失活。另外,均相配合物催化剂可溶于反应介质,因而存在催化剂分离、回收、再生等问题,且对热稳定性差,对金属反应器腐蚀严重。为了解决这些问题,人们试图将钛配合物固载在载体上制备固载型钛配合物催化剂。如 Thomas 等人制备 MCM-41 键合 Cp_2TiCl_2 催化剂应用于催化烯烃的环氧化反应^[3],Laetitia Canali 等人利用线性聚酒石酸酯为载体,负载钛酸异丙酯用于烯丙醇类的环氧化获得了高的产率和 ee% 值^[4]。伏再辉等人^[5]报导用介孔 HMS 化学接枝手性酒石酸钛配合物用于烯烃的环氧化。

将金属配合物化学接枝到载体上是常用的固载方法,但该方法存在一些缺陷,如接枝过程较复杂、影响因素多,此外配合物被锚在载体上其自由运动受到限制,不利于对底物的活化和立体选择作用^[6]。利用 NaY 孔道结构的独特性,即有超笼结构,孔口直径 0.74 nm,金属离子和配体可自由进入其超笼内,在孔内原位衍生过渡金属配合物,由于孔口的限

制作用,配合物被封装在载体的超笼内,从而达到固载化的目的。这种瓶中造船的固载方法,由于配合物是载体孔内衍生的,与载体间不存在化学键合作用,且在孔内有一定的自由活动空间,有着与匀相催化体系相似的环境,同时还具有位分离和择形效应等独特的优越性,这是传统的均相催化剂和其它多相催化剂所不可比拟的,是“形式上的多相催化,实质上的均相催化”^[7]。有关 NaY 封装过渡金属 $\text{Co}^{[8]}$ 、 $\text{Mn}^{[9]}$ 、 $\text{Fe}^{[10]}$ 和 $\text{Ru}^{[11]}$ 等配合物已有不少文献报导,但用它来封装酒石酸钛还未见有关报导。这里我们要报道以 NaY 载体封装钛配合物,制备的固相化催化剂用紫外-可见漫反射和 FT-IR 进行表征,分光光度法测其钛负载量,肉桂醇环氧化反应考察其催化环氧化性能,并与介孔 HMS 化学键合钛配合物催化剂的催化性能进行对比。

1 实验部分

1.1 钛配合物在 NaY 载体上的组装

将 5g 预先活化的 NaY(773K、空气中处理 4h)于 473 K 下抽空处理 2 h,再降至室温,通氮保护下加入 15 mmol 钛酸异丙酯和 10 mL 甲苯,分别于 298 K、333 K、363 K 和 393 K 温度下搅拌 4 h,然后降至 298 K 继续搅拌 4 h,再加入 18 mmol DET 于 298 K 下搅拌 8 h,静置后用甲苯和二氯甲烷各洗 3 次,烘干备用(记为 NaY-Ti-DET)。

1.2 钛配合物在 HMS 载体上的组装

将 2 g 根据文献^[12]合成的介孔 HMS 于 473 K

收稿日期:2003-09-09。收修改稿日期:2003-12-08。

国家自然科学基金资助项目(No.29773013)和湖南省自然科学基金资助项目(No.湘计科学-2000-237-00JJY201)。

* 通讯联系人。E-mail: fzhhu@163.net, Tel: 0731-8872576

第一作者:吕爱霞,女,27岁,硕士研究生;研究方向:多相催化。

下抽空处理 2 h, 再降至室温, 通氮保护下加入含 5 mmol 钛酸异丙酯的甲苯溶液 (5 mL), 加热回流交换反应 24 h。然后样品用甲苯洗涤数次以除去未反应的钛化合物, 得到 HMS-Ti。接着称取 0.25 g HMS-Ti, 加入 0.12 g DET 和 2 mL 甲苯, 于 288 K 下交换 6 h, 静置后用甲苯和二氯甲烷各洗 3 次, 323 K 下烘干得到 HMS-Ti-DET。

1.3 紫外-可见漫反射和红外表征及钛含量的测定

以 BaSO_4 为参比, 10% 的样品与 BaSO_4 混匀、压片后, 用 TU1221 型紫外-可见漫反射仪在 200~800 nm 测定样品的漫反射光谱。样品经 KBr 混合压片后, 用 NICOLET-510P 型 FT-IR 在 4 000~400 cm^{-1} 摄取红外图。钛负载量测定: 称取 0.1 g 左右的样品用王水溶解后, 加 H_2O_2 显色, 分光光度法测样品中的钛含量。

1.4 肉桂醇环氧化反应

在典型的催化反应中, 将 0.1 g 催化剂、0.9 mmol 肉桂醇、1.08 mmol 叔丁基过氧化物 (TBHP) 和 1 mL 二氯甲烷加入反应瓶中, 在 298 K 下搅拌反应 24 h, 然后取样用 Agilent 1100 高效液相色谱仪分析 (C-18 柱, 流动相: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=55:45$, 流速: $0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度: $25 \text{ }^\circ\text{C}$)。校正面积归一化计算转化率和选择性, 肉桂醇和环氧化物的校正因子分别为 0.966 和 1.047。

2 结果与讨论

2.1 NaY-Ti-DET 催化剂的表征

紫外漫反射是表征固体样品中过渡金属配位环境常用的方法之一, 我们用它表征 NaY-Ti-DET (393 K 下制备) 新鲜和回收样品, 其结果表明 (见图 1): 两个样品均在 220~300 nm 范围内有一个稍宽的吸收带。根据有关文献表征^[13]认为它是一种四面体、畸变四面体和八面体的混合配位状态, 其中以四面体配位为主。此外样品中没有出现 325 nm 的 TiO_2 特征带, 表明在样品的制备过程中, 有效地避免了钛酸异丙酯的水解。另外新鲜和回收的样品比较, 两者的谱图形状、谱带位置和强度均没有可察觉的变化, 表明被封装在 NaY 超笼内的钛配位物是稳定的, 应该有着良好的重复使用性能。

FT-IR 表征表明: 在 NaY 分子筛的骨架振动区域 ($400\sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$), 封装钛配合物的样品与 NaY 载体的红外谱图完全一样 (见图 2), 这表明钛配合

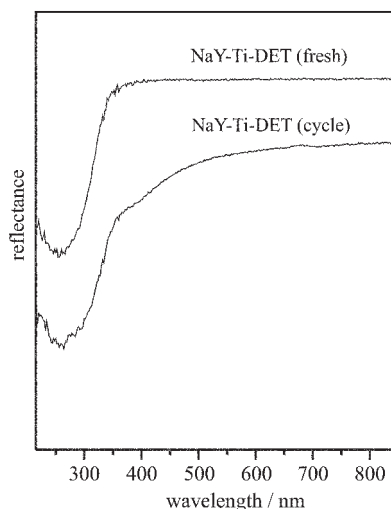


图 1 NaY 封装钛配合物的紫外-可见漫反射光谱
Fig.1 UV-Vis diffuse reflectance spectra of Ti complex encapsulated NaY

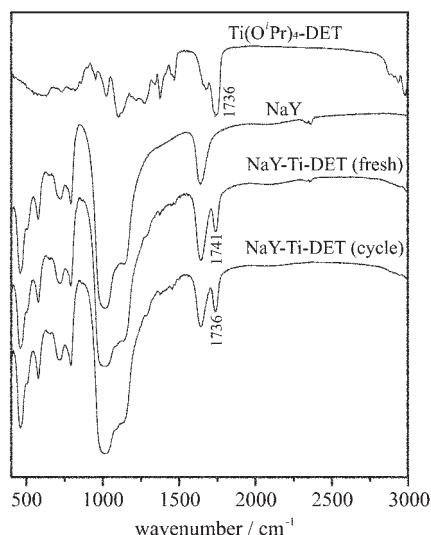


图 2 NaY 封装钛配合物的红外光谱
Fig.2 FT-IR spectra of Ti complex of Ti complex encapsulated NaY

物封装过程中并不影响 NaY 晶体结构。此外曾报导在 HMS-Ti-DET 的红外光谱中存在的 960 cm^{-1} 带^[5, 12], 在 NaY-Ti-DET 的红外光谱中并不存在。根据有关表征认为 960 cm^{-1} 是由于 HMS 载体与钛配合物发生键合作用而造成 Si-O 四面体发生畸变所引起的^[13, 14], 在 NaY 固载样品中缺乏该带可认为钛配合物不是以键合形式而是以包配位形式被封装在 NaY 的超笼内。样品在 $1\,740 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现了较弱的 IR 带, 此带也出现在匀相 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 + \text{DET}$ 配合物中 ($1\,736 \text{ cm}^{-1}$), 这是钛配合物中配体的 C=O 带^[15]。

新鲜与回收样品的 IR 谱图非常类似,进一步证实钛酸异丙酯与 DET 形成的配合物能被稳定地封装在 NaY 超笼内,预计应该有着良好的催化稳定性。

2.2 肉桂醇的环氧化反应

2.2.1 化学键合与封装钛配合物催化剂的催化性能比较

比较封装法制备的 NaY-Ti-DET 和化学键合法制备的 HMS-Ti-DET 的催化性能可以发现(见表 1):尽管前者的催化反应活性比后者的要低一些,但它比后者有着更优的环氧产物选择性。后者催化活性好主要与它的钛负载量特别高有关,但就它们的单个钛中心的转化效能(转化数)比较,可发现前者的转化数是后者的 3 倍多,这说明在催化效能上,封装型催化剂明显优于化学键合型催化剂。至于环氧选择性上的差别可能与它们的孔结构有关,因为 HMS 的一维中孔结构对环氧产物的开环加成、聚合副反应没有抑制作用,因此其环氧选择性会差一些;而 NaY 属微孔分子筛,其微孔结构对副反应有抑制作用,因而有着优异的环氧选择性。

表 1 HMS-Ti-DET 和 NaY-Ti-DET 的催化性能比较^a

Table 1 Comparisons of the Catalytic Performances of HMS-Ti-DET and NaY-Ti-DET

catalyst	Ti loading / (mmol·g ⁻¹)	conversion / mol%	turnover number ^b	selectivity / %
NaY-Ti-DET ^c	0.21	31.1	0.55	100
HMS-Ti-DET	0.93	40.1	0.16	78.1

a: Reaction conditions: 0.1 g of catalyst, 0.9 mmol of cinnamyl alcohol, 1.08 mmol of TBHP, 1 mL of CH₂Cl₂.

Reaction was carried out at 298 K for 24 h.

b: Calculated from (the conversion of cinnamyl alcohol × the molar amount of cinnamyl alcohol) / (Ti loading (the used amount of catalyst × reaction time (h))).

c: Catalyst was prepared at 393 K.

2.2.2 制备温度对 NaY 固载钛配合物催化性能的影响

表 2 数据表明:NaY 固载钛配合物催化剂的钛负载量和催化活性受制备温度的影响是比较显著的,分别在不同温度下先用钛酸异丙酯处理 NaY,再在室温下配位 DET 得到的 4 个 NaY-Ti-DET 样品,其测得的钛负载量以 393 K 的最高,333 K 的最低,温度对钛负载量的影响没有明显的规律。有关制备温度影响钛负载量的原因我们还不清楚,是否在较高的温度下钛酸异丙酯与载体间除了吸附作用

表 2 制备温度对 NaY-Ti-DET 催化性能的影响^a

Table 2 Effects of Prepared Temperature of NaY-Ti-DET on Their Catalytic Properties

temperature / K	Ti loading / (mmol·g ⁻¹)	reaction time / h	conversion / mol%	selectivity / %
298	0.15	12	10.0	100
		24	23.5	100
		30	26.6	100
333	0.10	12	10.2	100
		24	17.5	100
		30	21.8	100
363 ^b	0.16	12	14.0	97.7
		24	24.3	97.5
		36	35.8	93.7
393	0.21	72	41.3	91.2
		12	21.2	100
		24	31.1	100

a: Reaction conditions were the same as Table 1.

b: A small of by-product was formed through the opening of the epoxides in presence of a trace of water.

外,还存在一定交换作用,从而可获得较高的钛负载量,这方面还有待进一步研究。从肉桂醇环氧化结果看出:这些固载催化剂的催化活性与它们的钛含量呈对应关系,即钛含量高的样品,其催化活性就要好些;就环氧化选择性而言,除 363 K 外,其他温度下制备的 NaY-Ti-DET 催化剂的环氧产物选择性都非常优异,为 100%;但 363 K 下制备的催化剂选择性稍差(91.2%~97.7%),少量的副产物是由于体系中微量的水对环氧物的亲核加成而发生开环反应生成的(已经 HPLC-MS 鉴定)。反应体系中微量水的来源可能有两个:一是样品本身抽空脱水不干净;二是反应系统未能很好隔绝潮湿空气而在反应中带入了水。后面有些反应结果的选择性偏低均出自这两个原因。

2.2.3 反应时间的影响

由表 2 看出:在所有催化剂上肉桂醇转化率是随着反应时间的延长而上升的,其增幅在反应前到中期较大,到后期则较小。如 363 K 制备的催化剂,在反应前 36 h,转化率增加了 1.5 倍,而后 36 h,只增加 15%;选择性受反应时间的影响较小。

2.2.4 反应温度的影响

由于 393 K 下制备的催化剂其催化性能最好,因此我们选择该温度下制备的 NaY-Ti-DET 为催化

剂,分别考察了 273 K、298 K 和 313 K 下催化肉桂醇环氧化结果(见表 3)。结果表明:反应温度对转化率有着显著的影响;而对选择性影响不大。在这几个温度下随着时间的延长,肉桂醇的转化率均明显上升,环氧化选择性则变化较小。对比不同温度下的反应结果,我们发现升高温度,催化反应速率明显加快,如在冰水温度下反应 24h 转化率也只有 23.1%, 298 K 下反应 24 h 转化率达 31%,而在 313 K 下反应 8 h 转化率就达到了 33.9%。但在 313K 下环氧选择性略有下降,这可能是由于温度较高有少量开环副产物生成所致。

表 3 反应温度对 NaY-Ti-DET 催化反应的影响^a

Table 3 Effects of Temperature on the Catalytic Reaction of NaY-Ti-DET

temperature / K	time / h	conversion / mol%	selectivity / %
273	4	3.6	100
	12	12.3	100
	24	23.1	100
298	4	6.5	100
	12	21.2	100
	24	31.1	100
313	4	28.5	96
	8	33.9	98

a: Reaction conditions were the same as Table 1, except for reaction temperature.

2.2.5 催化剂和氧化剂用量对反应的影响

从表 4 我们可以看出:当催化剂的用量低时,肉桂醇的转化速度是比较慢的,如反应 48 h,转化率只有 22.2%,只相当于 0.1 g 催化剂反应 12 h 的水平;当用量增加到 0.1 g 时,转化速度明显加快,如反应 24 h,转化率可达 31.1%;当催化剂用量进一步增加到 0.15 g 时,肉桂醇转化率增幅不大,与催化剂用量为 0.1 g 时的反应结果接近。在各种催化剂用量下计算的转化数随反应时间的变化规律相似,即在反应的前、中期,变化不大,到反应后期则有一定程度的下降。在 0.1 g 用量下有着最高的转化数,因此催化剂用量 0.1 g 为最佳值。

由表 5 我们看出,氧化剂的用量对环氧化反应的速度有直接的联系,增加氧化剂的用量反应速率明显加快,肉桂醇转化率明显上升;而对环氧化选择性并无太大影响。

2.2.6 催化剂重复使用性能

催化剂的重复使用性能是衡量催化活性中心是

表 4 催化剂用量对反应的影响^a

Table 4 Effects of Amount of NaY-Ti-DET Catalyst on the Reaction

amount of catalyst / g	time / h	conversion / mol%	turnover number	selectivity / %
0.05	12	7.1	0.51	89.9
	24	14.7	0.53	96.9
	48	22.2	0.40	99.2
0.1	4	6.5	0.70	100
	12	21.2	0.76	99.5
	24	31.1	0.56	99.8
0.15	4	8.2	0.59	100
	12	22.8	0.54	100
	24	31.4	0.37	99.4

a: Reaction conditions were the same as Table 1, except for the amounts of catalyst.

表 5 氧化剂用量对反应的影响^a

Table 5 Effects of Amount of Oxidant on the Reaction

TBHP : cinnamyl alcohol (mol ratio)	time / h	conversion / mol%	selectivity / %
0.5 ^b	12	8.7	87.9
	24	11.1	91.1
0.8	12	16.9	100
	24	18.2	100
1.2	12	21.2	100
	24	31.1	100

a: Reaction conditions were the same as Table 1, except for amounts of oxidant.

b: A small of by-product was formed through the opening of the epoxides in presence of a trace of water.

否有效、稳定地固载于载体上的一个重要依据,为此我们对 NaY-Ti-DET 的重复使用性能进行了初步考察。其结果表明(见表 6):回收催化剂的反应活性是随重复使用次数的增加而呈上升趋势,环氧化选择

表 6 催化剂在肉桂醇环氧化中的重复使用^a

Table 6 Recycling Experiment for the Epoxidation of Cinnamyl Alcohol with TBHP

catalysts	cycle	conversion / mol%	selectivity / %
NaY-Ti-DET	fresh	31.1	100
	1	34.0	96.7
	2	42.8	100

a: Reaction conditions: Reaction time and temperature were 24 h and 298 K, 0.1 g of catalyst, 0.9 mmol of cinnamyl alcohol, 1.08 mmol of TBHP, 1 mL of CH₂Cl₂ as solvent.

性则没有太大的变化。尽管这类催化剂在重复使用时,其催化活性会增加的原因我们尚不清楚,但至少表明钛配合物能够被有效地封装在载体的超笼中,且不存在聚合副产物对其催化活性中心的毒化作用,因此它具有稳定的催化性能,能够被回收重复使用多次而不会失活,这与前面的紫外漫反射和红外表征是完全吻合的。

3 结 论

采用瓶中造船技术,Sharpless 酒石酸钛配合物能够被封装在 NaY 分子筛的超笼内。制备的固载化催化剂在催化肉桂醇的环氧化反应进行中,显示出良好的环氧化活性和特别优异的环氧化选择性,而且催化剂在使用过程中没有活性组分的流失,有着很好的重复使用性能。

参 考 文 献

- [1] WANG Bo-Quan(王伯全), XU Shan-Sheng(徐善生), ZHOU Xiu-Zhoug(周秀中) *Youji Huaxue (Chinese Organic Chemistry)*, **1996**,**16**(6),481.
- [2] Katsuli T., Sharpless K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**,**102**, 5 974.
- [3] Maschoneyer T., Sankar F. Rey G., Thomas J. M. *Nature*, **1995**,**378**,159.
- [4] Canali L., Karjalainen J. K., Sherrington D. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**,123.
- [5] FU Zai-Hui(伏再辉), XU You-Zhi(徐友志), ZENG Lei(曾雷), ZHOU Si-Ging(周四清), ZHANG Lu-Xi(张鲁西), YIN Du-Lin(尹笃林) *Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao (J. Nat. Sci. Hunan Norm. Uni.)*, **2002**,**25**(1),41.
- [6] Canali L., Cowan E., Deleuze H., Gibson C. L., Sherrington D. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**,2 561.
- [7] Fan Qinghua, Li Yueming, Chan Albert S. C. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**(10),3 385.
- [8] Trissa J., Pawant S. D., Gopinath, Halligudi J. *Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**184**,289.
- [9] Kim G. J., Shin J. H. *Tetrahedron Lett.*, **1999**,**40**,6 827.
- [10]Maurya M. R., Titinchi S. J. J., Chand S., Mishra I. M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**,**180**,201.
- [11]Laine P., Lanz M., Calzaferri G. *Inorg. Chem.*, **1996**,**35**, 3 514.
- [12]FU Zai-Hui(伏再辉), YIN Du-Lin(尹笃林), ZHOU Wei(赵伟) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(4),624.
- [13]Zhang W. Z., Fröba M., Wang J. L., Tanev P. T., Wong J., Pinnavaia T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**,9 614.
- [14]Srinivasan S., Datye A. K., Smith M. Hampden, Wachs I. E., Deo G., Jehng J. M., Turek A. M., Peden C. H. F. *J. Catal.*, **1991**,**131**,2 605.
- [15]Williams I. D., Pedersen S. F., Sharpless K. B., Lippard S. J. *J. Am. Soc.*, **1984**,**106**,6 430.

Studies on NaY Encapsulated Titanium Tartrate Complex

LU Ai-Xia FU Zai-Hui* YIN Du-Lin XU You-Zhi MING Du-Juan YANG Qing YIN Dong-Hong
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Titanium tartrate complex has been embedded into the super-cage of NaY zeolite carriers by using a “ship-in-bottle” method, which was confirmed by FT-IR. and UV-Vis diffuse reflection spectra. In catalyzing the epoxidation of cinnamyl alcohol with TBHP as an oxidant, Ti complex encapsulated into NaY showed the high catalytic turnover number and the better selectivity for the epoxides than Ti complex grafted onto HMS. The reused test indicated that NaY-Ti-DET possessed the excellent stability, and could be recovered and repeatedly used many times without being loss of activity.

Keywords: NaY Ti tartrate catalytic oxidation epoxidation of cinnamyl alcohol