

## 铁掺杂 HTiNbO<sub>5</sub> 纳米片及其催化环氧苯乙烷醇解的性能

张丽宏<sup>1</sup> 胡晨晖<sup>1</sup> 张俊峰<sup>1</sup> 程立媛<sup>1</sup> 侯文华<sup>\*,1</sup> 陈 静<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup> 南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

(<sup>2</sup> 南京工业大学理学院, 南京 211816)

**摘要:** 通过先将层状 HTiNbO<sub>5</sub> 用四丁基氢氧化铵层离成单层纳米片, 然后与铁溶胶重组, 最后在不同温度(200~500 °C)下焙烧, 得到了一系列铁掺杂的 HTiNbO<sub>5</sub> 纳米片。研究表明, 铁溶胶掺杂有利于提高催化剂的比表面积和酸性, 所得催化剂在环氧苯乙烷的醇解反应中表现出很好的催化效果。其中, 水解时间为 1 h 的铁溶胶与 HTiNbO<sub>5</sub> 纳米片重组且在 400 °C 下焙烧后所得催化剂的催化效果最好, 优于未掺杂和 Fe<sup>3+</sup> 直接絮凝的 HTiNbO<sub>5</sub> 纳米片。

**关键词:** 多相催化; 纳米技术; 层状化合物; 铁掺杂 HTiNbO<sub>5</sub>; 纳米片; Fe; 醇解; 环氧苯乙烷

**中图分类号:** TQ426.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2014)08-1813-08

**DOI:** 10.11862/CJIC.2014.199

## Fe-Doped HTiNbO<sub>5</sub> Nanosheets and Their Catalytic Performance for Alcoholysis of Styrene Oxide

ZHANG Li-Hong<sup>1</sup> HU Chen-Hui<sup>1</sup> ZHANG Jun-Feng<sup>1</sup>

CHENG Li-Yuan<sup>1</sup> HOU Wen-Hua<sup>\*,1</sup> CHEN Jing<sup>\*,2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(<sup>2</sup>School of Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** Iron-doped HTiNbO<sub>5</sub> nanosheets catalysts were prepared via the assembly of exfoliated-HTiNbO<sub>5</sub> nanosheets and iron sols followed by calcination at a temperature range of 200~500 °C. Doping by Fe sols is beneficial to the enhancement of surface area and acidity of the catalysts. The title catalysts exhibit excellent catalytic performance in the alcoholysis of styrene epoxide with different alcohols. Compared with undoped HTiNbO<sub>5</sub> nanosheets, the Fe ions doped catalyst obtained through the Fe sols with a hydrolysis time of 1 h and a calcination temperature of 400 °C shows a higher catalytic performance.

**Key words:** heterogeneous catalysis; nanotechnology; layered compounds; Fe-doped HTiNbO<sub>5</sub>; nanosheets; iron; alcoholysis; styrene epoxide

环氧化合物在医药合成等领域中有着广泛的应用。由于环的张力较大, 环氧化合物比较活泼, 能与许多亲核试剂反应而开环, 进而转换成相应的

1,2-双官能化的化合物。其中, 环氧化合物与醇发生醇解反应生成  $\beta$ -烷氧基醇, 经常被用来制备非常有用的醚类化合物<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2013-12-26。收修改稿日期: 2014-03-14。

国家自然科学基金(No.21073084), 国家基础科学人才培养基金(No.J1103310), 江苏省自然科学基金(No.BK2011438), 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(No.20130091110010), 国家重点基础研究发展计划(No.2009CB623504)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: whou@nju.edu.cn, Tel: (025)83686001, Fax: (025)83317761; E-mail: cj1908@126.com, Tel: (025)86206472,

Fax: (025)83317761

目前,在以环氧化物合成 $\beta$ -烷氧基醇的反应中,许多均相催化剂如 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{TiCl}_3(\text{OTf})$ 、 $\text{Er}(\text{OTf})_3$ 和 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ <sup>[2]</sup>都表现出了较好的催化性能。但是,均相催化剂存在诸如产品的分离较为困难和繁琐,催化剂难以回收和重复使用等固有的缺点。因此,非均相催化环氧苯乙烷的醇解反应受到人们越来越多的重视。常见的催化剂有 $\text{CuO}/\text{SiO}_2$ 、大孔树脂15、硅铝酸盐、 $\text{SiO}_2$ 负载的铁(III)配合物、聚合物负载的铁和钕配合物、以及Cu和Fe的金属有机框架化合物<sup>[3]</sup>。这些催化剂在醇解反应中存在一定的局限性,如制备过程复杂、反应条件苛刻、成本较高、产率不高。因此,开发新型高效的非均相醇解催化剂,并使之用于温和的反应条件下环氧化物醇解,仍然是一个很大的挑战。

层状过渡金属氧化物(如 $\text{KNb}_3\text{O}_8$ 、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 、 $\text{KTiNbO}_5$ 等)由金属氧化物的聚阴离子层板和插层的碱金属阳离子所组成,其层间的碱金属离子可以被 $\text{H}^+$ 离子交换从而形成 $\text{H}^+$ 型层状过渡金属氧化物,是一类潜在的固体酸催化剂。但是,其层间距较小(一般均在1 nm以下)不利于较大分子的反应。解决这一问题的有效途径之一是先将H型层状过渡金属氧化物层离成阴离子纳米片,然后再用 $\text{H}^+$ 离子絮凝成纳米片的聚集体<sup>[4]</sup>。然而,这种催化剂的酸种类和酸强度的可控性不强,不利于其在催化有机反应中的广泛应用。目前,与其他载体负载金属氧化物相比,通过金属阳离子与阴离子纳米片絮凝重组得到的金属掺杂的纳米片复合材料具有很多优点<sup>[5]</sup>。例如,金属(或氧化物)在纳米片上的分散度很高,加热后不易团聚且金属离子的种类可以调变。另外,层离絮凝堆积而成的材料比表面积较大。基于本课题组已有的研究<sup>[6]</sup>,我们探讨了铁源对铁掺杂的 $\text{HTiNbO}_5$ 纳米片及其对于开环反应的影响。

本文分别以氧化铁溶胶和铁离子为铁源,通过层离-絮凝-焙烧的方法成功制备了不同的铁掺杂 $\text{HTiNbO}_5$ 纳米片,并且以环氧苯乙烷的醇解反应为探针,详细探讨了铁源对催化剂物理化学性质的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 和 $\text{TiO}_2$ 按化学计量比混合后充分研磨,然后于100℃下焙烧24 h,得到 $\text{KTiNbO}_5$ 。室温下,将 $\text{KTiNbO}_5$ 和 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 搅

拌3 d后,洗涤干燥得到 $\text{HTiNbO}_5$ <sup>[7]</sup>。

将1.0 g  $\text{HTiNbO}_5$ 分散在100 mL蒸馏水后,加入10wt% 四丁基氢氧化铵(TBAOH)至pH值为10。室温搅拌5 d后,高速离心,得到含有 $[\text{TiNbO}_5]$ 纳米片的悬浮液<sup>[8]</sup>。向上述悬浮液中加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 后得到大量絮凝沉淀。将沉淀用蒸馏水充分洗涤并于70℃干燥过夜,研细后即得 $\text{HTiNbO}_5$ 纳米片(记作 $\text{HTiNbO}_5\text{-NS}$ )。取一定量的 $\text{HTiNbO}_5$ 纳米片,在400℃下焙烧2 h,所得样品记为TNNS-400。

氧化铁溶胶按照文献<sup>[9]</sup>制备: $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 和 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 以体积比为1:3比例混合后,加入300 mL蒸馏水稀释。将该混合液在96℃下分别加热1、24、48 h后冷却至室温,即得到不同水解时间的氧化铁溶胶。

铁溶胶与 $[\text{TiNbO}_5]$ 纳米片复合物制备如下:分别将1、24、48 h的氧化铁溶胶缓慢加入到 $[\text{TiNbO}_5]$ 纳米片悬浮液中,室温搅拌12 h,得到絮凝产物。将絮凝产物离心,用去离子水反复洗涤后,在60℃下干燥过夜得到氧化钛溶胶和纳米片的复合物,记为 $x\text{FTN}(x=1, 24\text{ 和 } 48, x\text{ 为水解时间})$ 。最后,将 $x\text{FTN}$ 在400℃下焙烧2 h,得到铁掺杂 $\text{HTiNbO}_5$ 纳米片,记为 $x\text{FTN-400}(x=1, 24\text{ 和 } 48)$ 。此外,为了比较焙烧温度的影响,将1FTN依次在200、300、350、400、450、500℃下焙烧2 h,产物记为1FTN-X(X为焙烧温度)。

作为比较,将没有水解的 $\text{FeCl}_3$ 溶液加入到 $[\text{TiNbO}_5]$ 纳米片悬浮液中,室温搅拌12 h后,得到絮凝产物。将产物离心、洗涤、干燥过夜。最后,在400℃下焙烧2 h,得到的产物记为0FTN-400。另外,将水解1 h的铁溶胶低温旋蒸,然后在400℃下焙烧2 h,得到的产物记为1Fe sol-400。

### 1.2 催化剂的表征

样品的X射线衍射图(XRD)通过Philips X'Pert Pro衍射仪得到( $\text{Cu K}\alpha$ 射线,  $\lambda=0.154\text{ 18 nm}$ )。

样品的形貌通过扫描电子显微镜(SEM, JEOL JEM-6300F)得到。X射线光电子能谱(XPS)通过X射线光电子仪(Thermo Fisher Scientific, K-Alpha)研究,采用 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6\text{ eV})$ 辐射源,半球电子分析仪为检测器,利用 $\text{C1s}$ 峰(284.6 eV)进行荷电校正。比表面积和孔径通过型号为Micromeritics ASAP 3020的氮气吸附脱附仪器测试,测定温度为77 K。样品的红外光谱通过Nicolet 6700仪器测定。催化剂的酸性通过吸附吡啶红外测定。吸附量热是在Tian-

Calvet Type C-80 microcalorimeter (Setaram, France) 仪器上测试定。

### 1.3 醇解反应

环氧苯乙醇解反应如下:将 50 mg 催化剂、1 mmol 环氧苯乙醇、2 mL 醇(甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和正丁醇)和 40  $\mu$ L 甲苯(内标物)依次加入到烧瓶中,一定温度下反应。反应过程用气相色谱(GC-122)检测,内标法定量。色谱检测条件:手性环糊精柱 (RESTEK RT-BetaDEXse, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m),进样器温度和 FID 检测器温度均为 230  $^{\circ}$ C,程序升温(初始温度 60  $^{\circ}$ C, 5  $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>, 终止温度 170  $^{\circ}$ C,载气为 N<sub>2</sub>。

反应完毕后,将催化剂用相应的醇洗涤,干燥备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

从图 1A 可以看出,HTiNbO<sub>5</sub> (PDF No.75-2062) 具有尖锐的(002)特征衍射峰( $2\theta=10.6^{\circ}$ ),说明其具有典型的层状结构,且层间距为 0.83 nm。当 HTiNbO<sub>5</sub> 纳米片在 400  $^{\circ}$ C 焙烧后得到的 TNNS-400, 对应层状结构的(002)衍射峰仍然清晰可见,只是强度大幅度降低,表明焙烧后的纳米片具有一定的层状结构,但是有序度降低。然而,HTiNbO<sub>5</sub> 层离的纳米片与铁离子或不同水解时间的铁溶胶重组后,于 400  $^{\circ}$ C 焙烧,代表层状结构的(002)首衍射峰消失,表明有序层状结构不复存在,取而代之的是氧化铁与纳米片的无序堆积,这与 TNNS-400 不同。此外,所有

焙烧样品均在  $2\theta=20\sim30^{\circ}$  出现归属于纳米片的(011)和(200)衍射峰,表明经过层离-絮凝-焙烧处理后,纳米片基本单元结构仍然存在,只是层状结构有序度发生了变化。

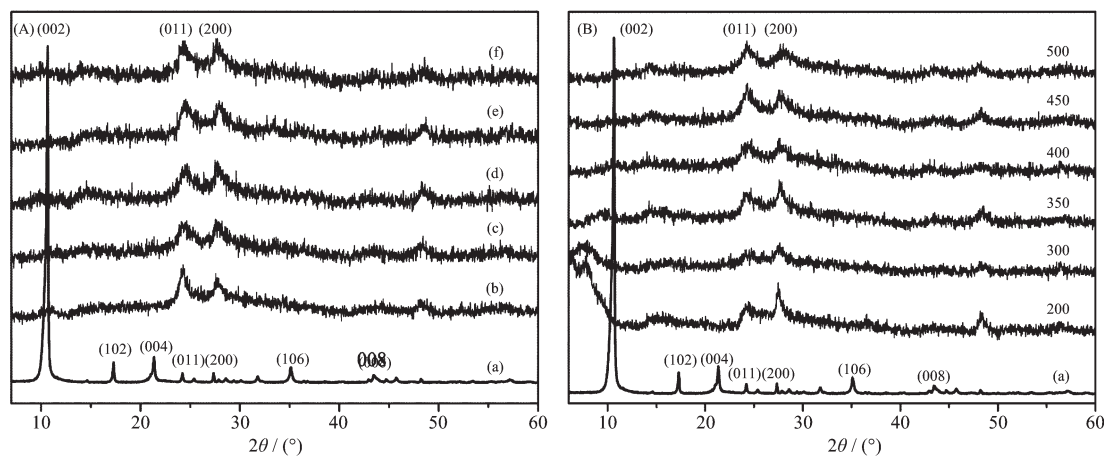
从图 2B 可以看出,1FTN 在低于 400  $^{\circ}$ C 下焙烧后所得到的催化剂(002)首衍射峰存在,表明层状结构依旧存在。当焙烧温度进一步升高至 400  $^{\circ}$ C, (002)衍射峰消失,说明层状结构消失。结合 TBAOH 的分解温度范围为 200~400  $^{\circ}$ C(峰值为 323  $^{\circ}$ C)<sup>[10-11]</sup>, 我们认为,当焙烧温度小于 400  $^{\circ}$ C 时,催化剂 1FTN 中 TBA<sup>+</sup>分解不完全,而焙烧温度大于等于 400  $^{\circ}$ C 时,TBA<sup>+</sup>可以完全分解。此外,即使在 500  $^{\circ}$ C 的高温下焙烧,归属于纳米片的(011)和(200)面内衍射峰依旧存在,表明载体层板具有较高的热稳定性。

### 2.2 形貌分析

图 2 为 HTiNbO<sub>5</sub>、TNNS-400 和 xFTN-400 的扫描电镜图。可以看出,HTiNbO<sub>5</sub> 具有明显的层状结构,堆积得紧密有序,而 TNNS-400 的层状结构受到严重破坏。而纳米片负载铁溶胶和铁离子后,400  $^{\circ}$ C 焙烧得到的样品为不规则粒子的聚集体,层状结构消失,这与 XRD 结果一致。另外,1FTN-400 的扫描电镜元素分布图表明催化剂中 Fe 的分布是集中的。

### 2.3 比表面和孔径分布

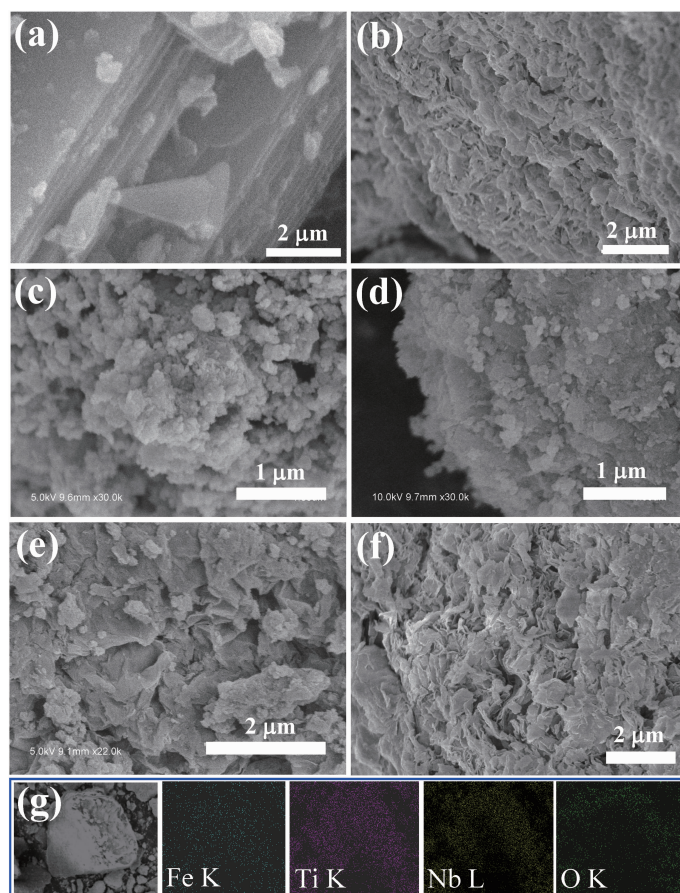
图 3 为 1FTN-400、24FTN-400 和 48FTN-400 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线和孔分布曲线图。如图 3A 所示,所有样品的 N<sub>2</sub> 吸附脱附曲线都属于 BDDT IV 型,表明所得到的催化剂均具有介孔结构。H3 型滞



(A) (a) HTiNbO<sub>5</sub>, (b) TNNS-400, (c) 0FTN-400, (d) 1FTN-400, (e) 24FTN-400, (f) 48FTN-400;  
(B) (a) HTiNbO<sub>5</sub>, b~g 1FTN-X (X=200, 300, 350, 400, 450 和 500)

图 1 X-射线衍射图

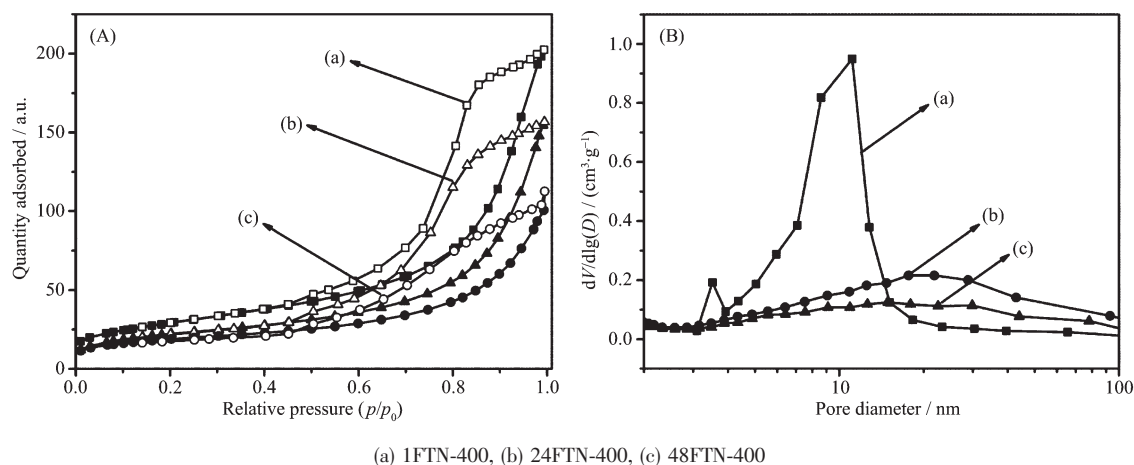
Fig.1 XRD patterns



(a) HTiNbO<sub>5</sub>, (b) TNNS-400, (c) 1FTN-400, (d) 24FTN-400, (e) 48FTN-400 and (f) 0FTN-400; mapping: (g) 1FTN-400

图 2 样品的扫描电镜及元素分布照片

Fig.2 SEM and mapping images



(a) 1FTN-400, (b) 24FTN-400, (c) 48FTN-400

图 3 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线(A)和孔分布曲线图(B)

Fig.3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (A) and pore-size distribution curves (B)

后环表明存在狭缝状孔结构,这来源于层板状单元的随意堆积<sup>[12]</sup>。另外,所有样品的等温线在低压范围内的吸附较弱,表明样品中的微孔对 N<sub>2</sub> 的吸附贡献较小。

从孔径分布图(图 3B)可以看出,1FTN-400 孔分布范围相对较窄 (~8.4 nm),表明其孔结构相对均一。而 24FTN-400 和 48FTN-400 孔分布相对较宽,孔结构明显不均一。原因可能是不同水解时间,铁

溶胶的粒径不同,与纳米片堆积后得到的复合材料孔结构不同。

此外,HTiNbO<sub>5</sub> 及其相关衍生物的结构参数见表 1。未层离的 HTiNbO<sub>5</sub> 比表面积较小,仅为 4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,而 TNNS-400 的比表面积明显增加到原始 HTiNbO<sub>5</sub> 的大约 10 倍。这说明层离有利于增加材料的比表面积。直接用铁离子酸溶液絮凝得到的催化剂 0FTN-400 比表面积是原始 HTiNbO<sub>5</sub> 的大约 30 倍,这说明用金属离子絮凝对于提高催化剂的比表面积也有很大的影响。同样,铁溶胶絮凝得到的

1FTN-400、24FTN-400 和 48FTN-400 也具有较高的比表面积和孔体积。此外,1FTN-400、24FTN-400 和 48FTN-400 的比表面积和孔体积依次减小,原因是随着水解时间延长,铁溶胶粒子变大<sup>[9]</sup>,与纳米片堆积所形成的狭隙较少。这一现象与相应的 SEM 一致。

## 2.4 XPS 分析

通过 XPS 研究了 HTiNbO<sub>5</sub> 和 1FTN-400 中 Fe、Ti 和 Nb 的化学环境,见图 4。如图 4A 所示,1FTN-400 中的 Fe2p<sub>3/2</sub> 的结合能为 710.2 和 712.5 eV, Fe2p<sub>1/2</sub> 的 723.4 和 726.4 eV。相应的卫星峰,分别处于 717~721 eV 和 728~734 eV 区间。这一结果表明 1FTN-400 催化剂表面的铁是+3 价<sup>[13]</sup>,且 Fe<sup>3+</sup>有两种化学环境,结合[TiNbO<sub>5</sub>]纳米片的结构特征,我们认为样品中形成了 Fe-O-Ti 和 Fe-O-Ti(Nb)键<sup>[14-15]</sup>。

图 4B~C 为 HTiNbO<sub>5</sub> 和 1FTN-400 中 Ti2p 和 Nb3d 的 XPS 谱图。可以看出,1FTN-400 中 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Ti2p<sub>1/2</sub> 的结合能分别为 458.1 和 464.6 eV,说明钛以+4 价的形式存在<sup>[16]</sup>。与 HTiNbO<sub>5</sub> 相比,1FTN-400 中 Ti2p<sub>3/2</sub> 结合能降低了 0.8 eV, Nb3d<sub>5/2</sub> 的结

表 1 HTiNbO<sub>5</sub> 及其相关衍生物的组织参数  
Table 1 Some textural parameters of HTiNbO<sub>5</sub> and their derivatives

| Sample              | $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore volume / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|---------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| HTiNbO <sub>5</sub> | 4                                                   | —                                                   |
| TNNS-400            | 35                                                  | 0.13                                                |
| 0FTN-400            | 95                                                  | 0.42                                                |
| 1FTN-400            | 106                                                 | 0.32                                                |
| 24FTN-400           | 81                                                  | 0.24                                                |
| 48FTN-400           | 68                                                  | 0.18                                                |

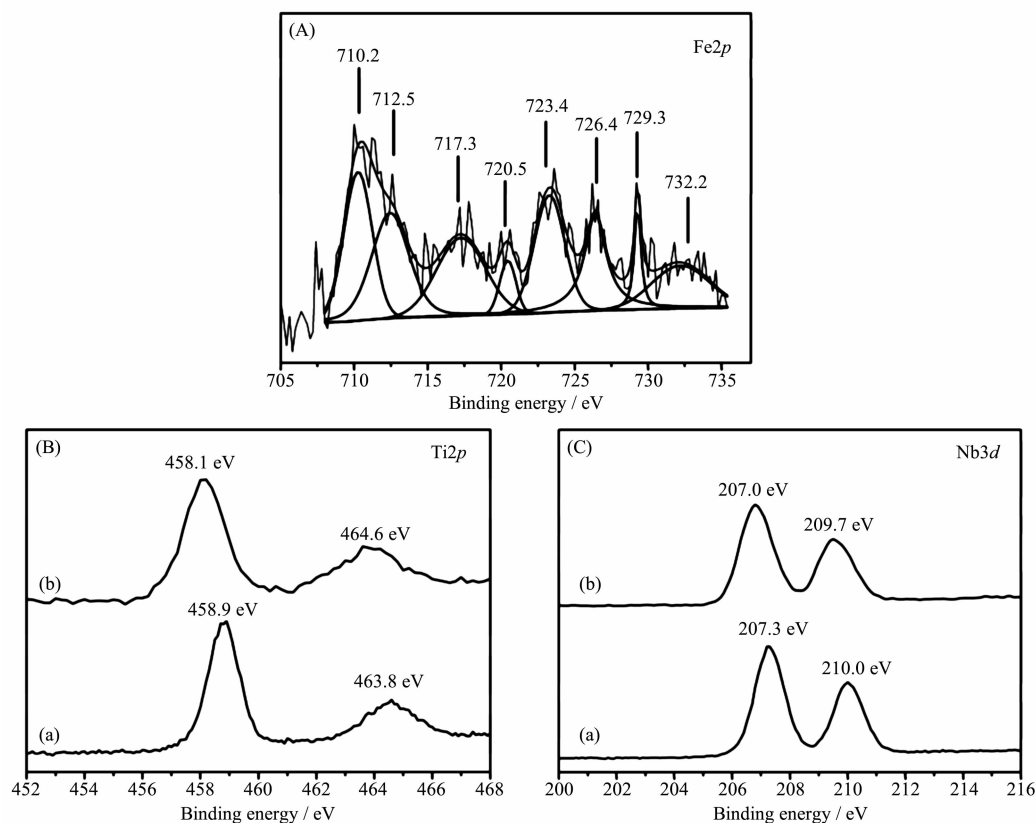


图 4 (a) HTiNbO<sub>5</sub> 和(b) 1FTN-400 的 XPS 图  
Fig.4 XPS spectra of (a) HTiNbO<sub>5</sub> and (b) 1FTN-400

能降低了 0.3 eV, 表明 Fe 与  $[\text{TiNbO}_5]$  纳米片表面存在较强的相互作用。1FTN-400 中  $\text{Ti}2p_{3/2}$  结合能降幅较大, 可能的原因是  $\text{Fe}^{3+}$  半径与  $\text{Ti}^{4+}$  半径相近, 在 400 °C 焙烧下进行掺杂, 铁易于进入层板表层晶格中成键<sup>[17]</sup>。

## 2.5 表面酸性分析

纳米片掺杂铁前后样品表面酸强度和酸量由  $\text{NH}_3$  吸附量热确定, 酸种类由吡啶吸附红外确定, 相应的结果见图 5。

如图 5A 所示, 1FTN-400 的起始吸附热是  $115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 饱和覆盖度  $332 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均大于未掺杂铁的样品 TNNS-400。由此可见, 铁掺杂后, 样品的酸性增强, 酸量增加。此外, 由微分吸附热随覆盖度的变化可知, 1FTN-400 的酸量分布不均。 $\text{NH}_3$  的吸附热在  $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以上的较强酸中心的量约为  $40 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\text{NH}_3$  的吸附热在  $75 \sim 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间的酸量约为  $80 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\text{NH}_3$  的吸附热在  $20 \sim 35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间的弱酸中心的量约为  $40 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

如图 5B 所示, TNNS-400 吡啶红外吸收峰的峰位为  $1580$ 、 $1482$ 、 $1444$  和  $1438 \text{ cm}^{-1}$ , 而 1FTN-400 的红外吸收峰位于  $1605$ 、 $1580$ 、 $1483$ 、 $1444$  和  $1438 \text{ cm}^{-1}$ 。这些吡啶红外吸收峰都归属于配位路易斯酸的吡啶峰<sup>[18]</sup>。可见, 催化剂的酸位主要是路易

斯酸。另外, 两种催化剂的吡啶红外吸收的峰位略有不同, 源于酸位中心金属不同。

由上述表征结果可知, 铁掺杂不仅可以提高催化剂的比表面积和孔体积, 而且可以提高催化剂的酸强, 增加酸量, 这在一定程度上对环氧化合物的醇解催化反应有利。

## 2.6 催化性能

以水解 1 h 的铁溶胶为铁源制备的不同温度下焙烧的催化剂 1FTN 为例, 探讨了催化剂的焙烧温度对环氧苯乙烷甲醇醇解产率的影响, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 当反应温度为 60 °C, 反应时间为 8 h 时, 未焙烧的 1FTN 直接用于催化环氧苯乙烷甲醇醇解, 几乎没有产物 (Entry 1)。原因可能是铁溶胶与纳米片仅以静电相互作用结合, 没有形成具有一定酸性的复合物。当焙烧温度为 200 °C, 甲醇醇解的产率显著升高, 达到 67%。催化剂在 300~500 °C 区间焙烧后, 所得到的甲醇醇解产率较为稳定, 均大于 90%, 明显高于低温度 200 °C 下焙烧的催化剂的催化活性。在 400 °C 以下得到的催化剂很可能残存  $\text{TBA}^+$  离子, 而且从节能方面考虑, 催化剂 1FTN 的焙烧温度以 400 °C 为宜 (即 1FTN-400)。

表 3 为不同催化剂催化环氧苯乙烷与甲醇的醇解效果。可以看出, 不加催化剂或加入 1Fe sol-

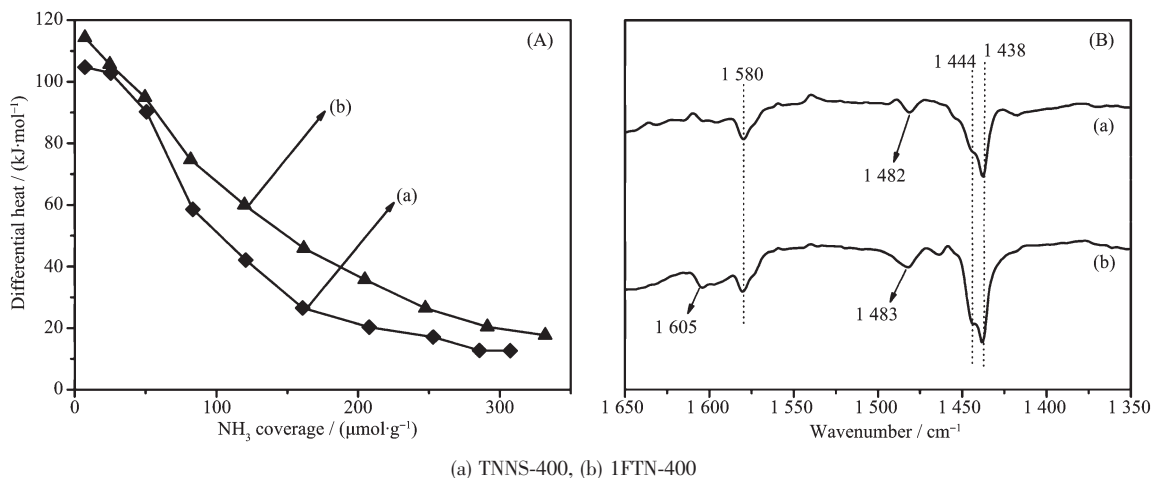


图 5 (A) 催化剂的  $\text{NH}_3$  吸附量热和 (B) 吡啶吸附红外图

Fig.5 (A) Microcalorimetric adsorption of  $\text{NH}_3$  and (B) pyridine adsorption IR spectra

表 2 焙烧温度对 1FTN 催化环氧苯乙烷甲醇醇解产率的影响

Table 2 Methanolysis of styrene epoxide with 1FTN calcinated at different temperatures

| Entry                        | 1            | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
|------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Calcination temperature / °C | Uncalcinated | 200 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| Yield / %                    | Trace        | 67  | 96  | 98  | 95  | 93  | 91  |

Reaction conditions: styrene epoxide (1 mmol), methanol (2 mL), catalyst (1FTN, 50 mg), 60 °C, 8 h.

Table 3 不同催化剂催化环氧苯乙烷与甲醇的醇解反应

Table 3 Methanolysis of styrene epoxide with different catalysts

| Entry | Catalyst                            | Conversion / % | Selectivity / % | Yield / % |
|-------|-------------------------------------|----------------|-----------------|-----------|
| 1     | —                                   | Trace          | Trace           | Trace     |
| 2     | 1Fe sol-400                         | Trace          | Trace           | Trace     |
| 3     | bulk Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22             | 4               | 1         |
| 4     | HTiNbO <sub>5</sub>                 | 55             | 80              | 44        |
| 5     | HTiNbO <sub>5</sub> -NS             | 100            | 45              | 45        |
| 6     | TNNS-400                            | 80             | 99              | 79        |
| 7     | 0FTN-400                            | 96             | 51              | 49        |
| 8     | 1FTN-400                            | 100            | 95              | 95        |
| 9     | 24FTN-400                           | 100            | 76              | 76        |
| 10    | 48FTN-400                           | 100            | 49              | 49        |

Reaction conditions: styrene epoxide (1 mmol), methanol (2 mL), catalyst (50 mg), temperature(60 °C), time (8 h)

400 时(Entries 1~2),醇解反应几乎不发生。此外,氧化铁催化效果很差,反应 8 h 转化率仅为 22%, $\beta$ -甲氧基苯乙烷的选择性只有 4%。

HTiNbO<sub>5</sub> 及其纳米片 HTiNbO<sub>5</sub>-NS 催化醇解反应的产率几乎相等(44% vs 45%),但转化率和选择性呈现相反的趋势,即 HTiNbO<sub>5</sub> 转化率低但选择性较好,而 HTiNbO<sub>5</sub>-NS 转化率高但选择性低。可能的原因是 HTiNbO<sub>5</sub> 和 HTiNbO<sub>5</sub>-NS 的结构特征不同,即 HTiNbO<sub>5</sub> 层状结构规整且 H<sup>+</sup>离子位于层间,而层间距较小,用于醇解反应时,环氧苯乙烷不易进入层间,因此反应较慢,转化率较低。而 HTiNbO<sub>5</sub>-NS 层状较为无序且 H<sup>+</sup>离子充分暴露在纳米片的基本面上,因此催化反应较快,转化率较高,但同时可能会导致一系列副反应,使选择性降低。

纳米片掺杂铁后,情况明显不同(Entries 7~10)。可以看出,以铁离子的酸溶液为铁源制备的催化剂 0FTN-400 催化环氧苯乙烷与甲醇醇解反应的转化率为 96%,但选择性较低,仅为 51%。对于不同铁溶胶为铁源的催化剂,催化效果为 1FTN-400>24FTN-400>48FTN-400。1FTN-400 比表面积较大,催化效果较好。可见,比表面积有利于环氧苯乙烷的醇解反应。相比而言,1FTN-400 要优于 TNNS-400 (Entries 6 和 8)。可能的原因是掺杂后的催化剂的比表面积增大和表面酸性提高。

除此之外,反应温度对环氧苯乙烷的醇解反应影响较大。我们以 1FTN-400 为催化剂(50 mg),甲醇(2 mL)为亲核试剂,反应时间 8 h,考察了反应温度对环氧苯乙烷甲醇醇解产率的影响,见图 6。

由图 6 可以看出,反应温度对环氧苯乙烷与甲

醇醇解产率的影响较大。温度为 30 °C,产率仅为

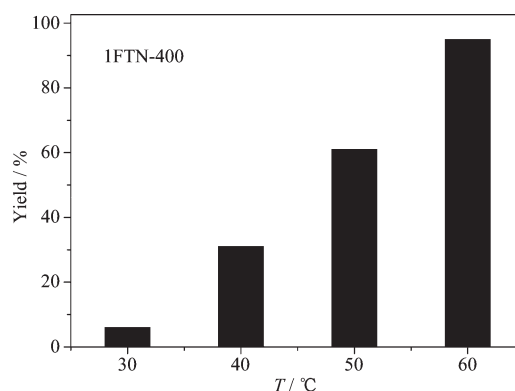


图 6 不同反应温度对环氧苯乙烷与甲醇醇解产率的影响

Fig.6 Influence of reaction temperature on the yield

6%。随着温度依次增加到 40、50 和 60 °C 时,醇解产率分别为 31%、61%和 95%,温度每升高 10 °C,产率增加~30%。综合考虑,醇解反应温度以 60 °C 为宜。而文献报道的 CuO/SiO<sub>2</sub> 为催化剂<sup>[3a)]</sup>,在 60 °C 下反应 8.5 h,而且需要一直通 N<sub>2</sub>,产率只能达到 89%。

除甲醇外,我们也初步考察了其他醇的醇解反应。反应条件为催化剂 50 mg、环氧苯乙烷 1 mmol,醇 2 mL,反应温度 60 °C和反应时间 8 h,见图 7。随着碳链的增加,产率降低。异丙醇为亲核试剂,产率最低(~76%),可能是空间位阻的影响。

根据催化剂的表面酸性,环氧苯乙烷的结构特征及其醇解反应选择性,我们推测 1FTN-400 催化环氧苯乙烷醇解反应属于 SN1 机理,即催化剂活性位点铁(III)先与环氧苯乙烷三元环上的氧通过酸碱

反应配位,导致三元环上碳的亲核性增加,靠近苯环的碳倾向于形成稳定的碳正离子,亲核试剂醇进攻碳正离子,生成相应的 $\beta$ -烷氧基醇。

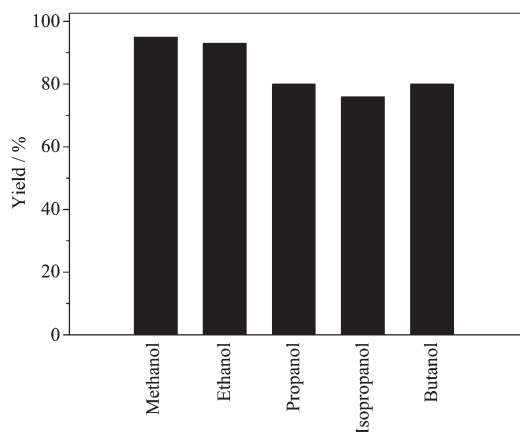


图7 环氧苯乙烷与不同醇的醇解反应的产率

Fig.7 Yield for the alcoholysis of styrene epoxide with different alcohols

### 3 结论

通过层离-絮凝-焙烧法,以铁溶胶为铁源,制备了Fe掺杂HTiNbO<sub>5</sub>纳米片,并研究了该催化剂在环氧苯乙烷醇解反应中的催化性能。与铁离子直接掺杂相比,铁溶胶掺杂效果更好。铁溶胶掺杂纳米片的催化效果与铁溶胶的水解时间有关,水解时间为1 h时,环氧苯乙烷与甲醇醇解效果最好。初步优化条件为:50 mg 1FTN-400、1 mmol 环氧苯乙烷、2 mL 甲醇、60 °C时反应8 h,醇解的产率可以达到95%。研究发现,环氧化合物的醇解反应与催化剂的表面酸种类、酸强、反应温度和醇的种类有密切关系。铁溶胶掺杂不仅可以提高催化剂的比表面积和孔体积,而且可以提高催化剂的酸性,为酸催化反应提供了一个新的途径。

#### 参考文献:

- [1] (a)Smith J G. *Synthesis*, **1984**(8):629-656  
(b)Bonini C, Righi G. *Synthesis*, **1994**(3):225-238
- [2] (a)Kim B H, Piao F, Lee E J, et al. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2004**,**25**(6):881-888  
(b)Barluenga J, Vázquez-Villa H, Ballesteros A, et al. *Org. Lett.*, **2002**,**4**:2817-2819
- (c)Iranpoor N, Zeynizadeh B. *Synth. Commun.*, **1999**,**29**(6):1017-1024  
(d)Dalpozzo R, Nardi M, Oliverio M, et al. *Synthesis*, **2009**,**20**:3433-3438  
(e)Salehi P, Seddighi B, Irandoost M, et al. *Synth. Commun.*, **2000**,**30**:2967-2973
- [3] (a)Zaccheria F, Santoro F, Psaro R, et al. *Green Chem.*, **2011**,**13**:545-548  
(b)Liu Y H, Liu Q S, Zhang Z H. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**,**296**:42-46  
(c)Robinson M W C, Buckle R, Mabbett I, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2007**,**48**:4723-4725  
(d)Das S, Asefa T. *ACS Catal.*, **2011**,**1**:502-510  
(e)Lee S H, Lee E Y, Yoo D W, et al. *New J. Chem.*, **2007**,**31**:1579-1582  
(f)Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**(28):8530-8536
- [4] Takagaki A, Tagusagawa C, Hayashi S, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2010**,**3**:82-93
- [5] Kim T W, Hur S G, Hwang S J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**:307-314
- [6] Zhang L H, Hu C H, Zhang J F, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**:7507-7509
- [7] Hou W H, Ma J, Yan Q J, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**:1144-1145
- [8] Takagaki A, Sugisawa M, Lu D L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:5479-5485
- [9] Kan S H, Yu S, Peng X G, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**,**178**:673-680
- [10] Xu B H, Lin B Z, Wang Q Q, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**147**(1):79-85
- [11] Wang Q Q, Lin B Z, Xu B H, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**130**(1-3):344-351
- [12] Kruk M, Jaroniec M. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:3169-3183
- [13] Qi H, Qian C, Liu J. *Nano Lett.*, **2007**,**7**:2417-2412
- [14] Faye A, Bayle A, Trentesaux M, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**,**126**:134-143
- [15] Prakasham R S, Devi G S, Laxmi K R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:3842-3847
- [16] Shao G S, Wang F Y, Ren T Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**92**:61-67
- [17] Yu J G, Xiang Q J, Zhou M H. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**90**:595-602
- [18] Niu Y X, Xing M Y, Zhang J L, et al. *Catal. Today*, **2013**,**201**:159-166