科技创新

山西煤化所在中长链α-烯烃环氧化选择性调控上取得新进展

发布时间：2024-12-19 | 【大 中 小】 分享：

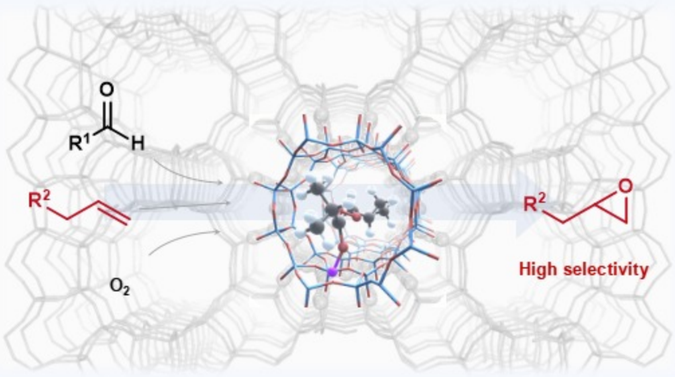
中长链α-烯烃经环氧化转化途径可获得重要基础化学品 ——中长链环氧化合物，其是合成环氧树脂、药物和高端聚合物的重要基础原料。在已报道的环氧化反应路线中，Mukaiyama环氧化能够以氧气为氧化剂、醛为还原剂原位生成过氧酰基自由基，该自由基可以在温和条件下将烯烃高效转化为环氧化合物。在该反应过程中，目标环氧产物主要是由过氧酰基自由基与烯烃双键的加成反应得到。然而，过氧酰基自由基同时还可以与烯烃的烯丙基氢发生氧化反应，生成其它副

近日，山西煤化所606课题组在该研究方向取得了突破性进展，通过对Mukaiyama环氧化反应机制的深入分析，发现不同路径中关键反应中间体的动力学直径存在着显著的差异。其中，烯丙基氢氧化路径与醛自氧化路径的关键中间体具有更大的动力学直径，提出选取具有合适孔径的Beta分子筛，基于不同关键中间体动力学直径，利用分子筛的孔道限域效应，允许动力学直径最小的环氧化关键中间体顺利形成，并有效抑制具有更大空间位阻的烯丙基氢氧化中间体以及醛自氧化中间体产生，从而同时提高生成环氧化合物的选择性和醛的利用效率。

研究结果表明，相比于开放结构的催化剂（SiO_2，Al_2O_3和Co_3O_4）和介孔Beta分子筛，Beta分子筛可以显著提高环氧化合物的选择性至93.7%。为进一步提升活性，作者合成了具有更强路易斯酸性的Sn-Beta分子筛。该催化剂可促进醛的吸附活化过程，从而加速关键自由基的生成，显著降低了环氧化反应所需活化能，烯烃转化率得以提升至90.0%。针对底物拓展的进一步研究表明，该催化剂对于其它一系列α-烯烃原料的环氧化转化也能够表现出优异的催化性能，在超过90%的烯烃转化率下，环氧化产物的选择性可达94%~97%。

该研究揭示了分子筛限域效应调控中长链α-烯烃环氧化反应路径的核心机制，提供了一条基于氧气的绿色环氧化路线，为中长链α-烯烃的高值化利用开辟了新途径。

12月10日，相关研究成果发表在Angew. Chem. Int. Ed.（DOI:10.1002/anie.202419900）。本研究工作得到国家重点研发计划、国家自然科学基金、中国科学院引才计划等的支持。



（606课题组）

下一篇： 废弃密胺树脂制取高纯度三聚氰胺——山西煤化所在密胺树脂解聚制化学品领域取得新进展

中国科学院 CHINESE ACADEMY OF SCIENCES
版权所有 © 中国科学院山西煤炭化学研究所
地址：山西省太原市桃园南路27号
晋ICP备05000519号 晋公网安备14010602060666号
事业单位
微信公众号