

## 季铵盐功能化的钛硅分子筛催化丙烯氧化酯化合成碳酸丙烯酯

张 婧, 刘月明, 李宁宁, 吴海虹, 李晓红, 谢 伟, 赵忠林, 吴 鹏, 何鸣元

(华东师范大学化学系上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

**摘要:** 将有机卤素季铵盐以硅烷化键合方式嫁接到钛硅分子筛上, 制备了兼备催化烯烃合成环氧化物和环氧化物碳酸酯化反应的新型双功能催化剂, 考察了其在丙烯、过氧化氢和二氧化碳一步合成碳酸丙烯酯的催化性能。研究表明, 具有大外表面积的层剥离的钛硅分子筛是一种嫁接季铵盐合适的载体, 丙基三丁基卤化铵是酯化催化性能优良的功能化基团, 两者的偶合使一步法催化丙烯环氧化酯化合成碳酸丙烯酯的收率达 48%。该催化剂具有较好的稳定性和重复使用性能。

**关键词:** 钛硅分子筛; 层剥离; 季铵盐; 碳酸丙烯酯; 功能化

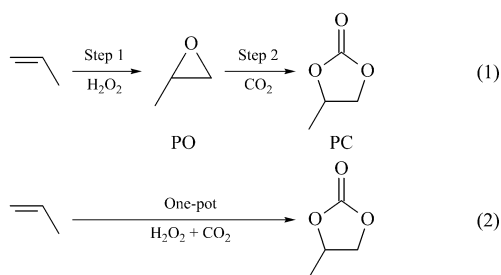
**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

环状碳酸酯类化合物是一类重要的化工产品, 其中碳酸丙烯酯(PC)在有机合成、化妆品、气体分离、电池介电质及金属萃取等领域均有广泛的应用。合成 PC 的方法主要有光气法、酯交换法、氯丙醇法及环氧丙烷(PO)与 CO<sub>2</sub> 环加成法等, 其中 PO 与 CO<sub>2</sub> 环加成合成 PC 是一条环境友好的合成路线(图式 1(1))<sup>[1]</sup>。目前, 对由环氧化物与 CO<sub>2</sub> 碳酸酯化制备环状碳酸酯的研究较多, 已报道的催化剂包括有机碱<sup>[2]</sup>、季铵盐、金属配合物<sup>[3]</sup>、碱金属卤化物<sup>[4]</sup>、MgO<sup>[5]</sup>、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>、KI/ZnO<sup>[7]</sup>、KI/冠醚、KI/聚乙二醇<sup>[8]</sup>以及离子液体<sup>[9]</sup>等。然而, 有效的催

化过程以均相反应为主, 存在着催化剂重复利用和产物分离困难以及催化剂活性有待进一步提高等问题。近年来, 将烯烃的环氧化和 CO<sub>2</sub> 环加成偶合一步生成环状碳酸酯的研究受到了关注。采用钛硅分子筛和有机碱的混合催化剂体系进行烯烃一步氧化酯化合成环状碳酸酯的报道较少<sup>[10-12]</sup>, 真正有效的双功能多相催化材料还没有文献报道。

本文将卤素季铵盐((OEt)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>-Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>)经硅氧键缩合嫁接到剥离后的钛硅分子筛(Del-Ti-MWW)上, 合成了新型双功能催化剂。研究表明, 该双功能催化材料同时保持了 Ti-MWW 良好的烯烃环氧化催化功能和季铵盐的环加成催化功能, 在不需添加任何助剂的情况下, 实现了丙烯氧化碳酸酯化一步法反应合成碳酸丙烯酯。

参考文献 [13] 采用水热法合成 Ti-MWW。参考文献 [14] 对 Ti-MWW 进行层剥离处理得到 Del-Ti-MWW。在甲苯溶剂中, 将 (OEt)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup> 与 Del-Ti-MWW 按 1.5 mmol/g 的比例回流处理, 得到季铵盐离子嫁接材料 Del-Ti-MWW-N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>。X 射线粉末衍射以及 N<sub>2</sub> 吸附测定表明所制备的样品具有很好的结晶度, 紫外-可见光谱表明 Ti 主要以四配位骨架 Ti 的形式存在。图 1 的红外



图式 1 两步法和一步法合成 PC 反应式

Scheme 1 Synthesis of PC by the two-step method (1) and the one-step method (2)

(PO—Propylene oxide, PC—Propylene carbonate)

收稿日期: 2008-04-03.

联系人: 刘月明. Tel: (021) 62232292; E-mail: ymliu@chem.ecnu.edu.cn. 吴鹏. Tel: (021) 62232292; pwu@chem.ecnu.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20673038); 上海市科委(06SR07101, 07QA14017); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2006CB202508); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2007AA03Z342); 上海市重点学科建设项目(B409).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

光谱 (FT-IR) 表明, 嫁接处理后在 2 960 和 2 880  $\text{cm}^{-1}$  处出现了归属于  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  基团对称和反对称伸缩振动的吸收峰, 在 1 468 和 1 384  $\text{cm}^{-1}$  出现了归属于  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  基团的弯曲振动峰. CHN 元素分析表明, Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  的有机基团的量为 1.2 mmol/g. 这说明季铵盐离子成功地嫁接到了 Del-Ti-MWW 分子筛的表面. 另外, 分别以 Ti-MWW, TS-1 和  $\text{Ti-}\beta$  为载体进行了  $(\text{OEt})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  嫁接处理, 制备了季铵盐离子修饰的不同结构的钛硅分子筛催化剂.

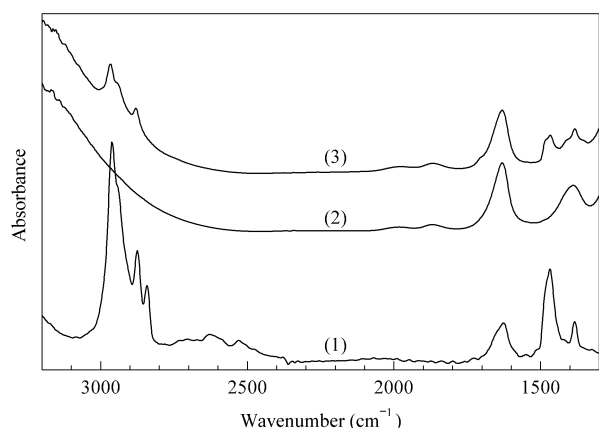


图 1 不同样品的 FT-IR 谱

Fig 1 FT-IR spectra of quaternary ammonium bromide (1), Del-Ti-MWW (2), and Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  (3) (Del — delaminated)

表 1 给出了不同钛硅分子筛催化剂的反应结果. 可见, 季铵盐离子修饰的 Del-Ti-MWW, Ti-MWW 和 TS-1 均对丙烯的过氧化氢环氧化反应 (图式 1(1)) 显示出了较好的反应活性和较高的有效利用率; 而  $\text{Ti-}\beta$  分子筛虽然具有 12 元氧环的三维孔道, 但是由于其多晶结构和较强的亲水性, 因此

在该催化剂上 PO 的收率较低. 在催化 PO 与  $\text{CO}_2$  环加成时 (图式 1(1)), PO 在 Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  催化剂上 100% 转化, PC 收率达到了 94%, 产生的少量副产物主要为 PO 与体系中微量水的开环反应产物丙二醇; 而在其它催化剂, 尤其是在季铵盐离子修饰的 TS-1 和  $\text{Ti-}\beta$  上 PC 收率很低. 这是由于  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  基团的体积较大, 只能嫁接到微孔分子筛的外表面, 导致在 TS-1 和  $\text{Ti-}\beta$  上的负载量有限, 仅为 0.4 和 0.2 mmol/g. Ti-MWW 具有一定的表面 12 元氧环孔穴, 能够容纳较多季铵盐离子, 所以嫁接后表现出较好的 PC 收率, 但是其活性依然不如 Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$ . 这说明在设计合成烯烃环氧化和碳酸酯化双功能催化材料时, 具有超大外表面积的钛硅分子筛既能提高烯烃环氧化活性, 又适合嫁接大分子季铵盐离子, 形成较多碳酸环加成的催化中心. 研究表明, 在丙烯、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的一步法反应中, Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  同样显示出最优越的催化性能, PC 收率达到 48%. 而 TS-1- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  虽然在 Step 1 上有较好的活性, 但由于其 Step 2 的环加成反应活性较低, 所以一步法反应中 PC 收率只有 5%.

使用过的 Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  催化剂经过滤、乙醚充分洗涤和 373 K 烘干后, 考察了其在 Step 2 和一步法反应中的重复使用性能. 结果表明, 对于 PO 与  $\text{CO}_2$  环加成反应, 催化剂经重复使用 4 次, PC 的产率基本不变, 保持在 90% 以上, 说明嫁接的季铵盐离子稳定性良好. 表 2 给出了 Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  在一步法反应中的重复使用情况. 结果表明, 催化剂在第二次使用时反应活性降低. 这是因为反应经过了 413 K 的高温历程, 生成的高沸点

表 1 不同钛硅分子筛载体制备的催化剂的催化性能

Table 1 Catalytic activity of the catalysts with different supports for the two-step and one-pot reactions

Catalyst	C mmol/g	Two-step reaction				One-pot reaction <sup>c</sup>					
		Step 1 <sup>a</sup>			Step 2 <sup>b</sup>		Y(PO) %	Y(PC) %	Y(diol) %	Y(others) %	S( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) %
		Y(PO) %	X( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) %	S( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) %	Y(PC) %	Y(diol) %					
Del-Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$	1.2	78	85	92	94	5	0	48	25	8	81
Ti-MWW- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$	0.9	65	70	93	79	6	0	30	29	10	69
TS-1- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$	0.4	70	75	93	19	5	0	5	48	20	73
Ti-Beta- $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$	0.2	35	44	80	15	4	0	2	26	10	38

<sup>a</sup> Reaction conditions: catalyst 0.1 g,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (69.2%) 1 mmol,  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 g, 1 h, 313 K.

<sup>b</sup> Reaction conditions: PO 1 mmol, catalyst 0.1 g,  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 g, 413 K,  $p(\text{CO}_2)$  2 MPa, 6 h.

<sup>c</sup> Reaction conditions: catalyst 0.1 g,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (69.2%) 1 mmol,  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 g, 313 K for 1 h first and then 413 K for 6 h,  $p(\text{CO}_2)$  2 MPa.

C —  $\text{N}^+ \text{Bu}_3\text{Br}^-$  concentration, Y — Yield, X — Conversion, S — Selectivity.

大分子聚醚类化合物容易吸附在催化剂表面和孔道中,导致分子筛比表面积降至  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  左右,严重影响反应物与  $\text{Ti}$  活性中心的充分接触,导致 Step 1 的环氧化活性降低,最终使总反应活性降低。但之后每次重复使用中其活性基本保持不变,PC 的选择性和产率基本维持同一水平。

表 2 Del-Ti-MWW- $\text{N}^+\text{Bu}_3\text{Br}^-$  催化剂在一步法反应中的重复使用性能

Table 2 Reusability of Del-Ti-MWW- $\text{N}^+\text{Bu}_3\text{Br}^-$  in the one-pot reaction

Reuse number	Y(PO)/%	Y(PC)/%	Y(diols)/%	Y(others)/%
1	0	48	25	8
2	3	29	8	6
3	3	28	7	5
4	3	27	8	6

Reaction conditions: Del-Ti-MWW- $\text{N}^+\text{Bu}_3\text{Br}^-$  0.1 g,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (69.2%) 1 mmol,  $\text{CH}_3\text{CN}$  5 g, 313 K for 0.5 h first and then at 413 K for 6 h,  $p(\text{CO}_2)$  2 MPa.

以上研究表明,本文成功合成了一种催化丙烯、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  一步法合成碳酸丙烯酯的良好的双功能固体催化剂 Del-Ti-MWW- $\text{N}^+\text{Bu}_3\text{Br}^-$ , 其具有较高的催化活性及目标产物选择性。

### 参 考 文 献

- Darensbourg D J, Holtcamp M W. *Coord Chem Rev*, 1996, **153**: 155
- Shen Y M, Duah W L, Shi M. *Adv Synth Catal*, 2003, **345**(3): 337
- Paddock R L, Hiyama Y, McKay J M, Nguyen S T. *Tetrahedron Lett*, 2004, **45**(9): 2023
- Iwasaki T, Kihara N, Endo T. *Bull Chem Soc Jpn*, 2000, **73**(3): 713
- Yano T, Matsui H, Koike T, Ishiguro H, Fujihara H, Yoshihara M, Maeshima T. *Chem Commun*, 1997, (12): 1129
- Yamaguchi K, Ebitani K, Yoshida T, Yoshida H, Kaneda K. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**(18): 4526
- Zhao T Sh, Han Y Zh, Sun Y H. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, **1**(12): 3047
- 唐占忠, 陈彦, 瞿志坚, 郑全福, 金子林. 石油化工 (Tang Zh Zh, Chen Y, Qu Zh J, Zheng Q F, Jin Z L. *Petrochem Technol*), 1996, **25**(6): 409
- 杨宏洲, 顾彦龙, 邓友全. 有机化学 (Yang H Zh, Gu Y L, Deng Y Q. *Chin J Org Chem*), 2002, **22**(12): 995
- Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P. *Catal Lett*, 2003, **91**(1-2): 133
- Sun J M, Fujita S, Zhao F Y, Hasegawa M, Arai M. *J Catal*, 2005, **230**(2): 398
- Aresta M, Dibenedetto A. *J Mol Catal A*, 2002, **182-183**: 399
- Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(15): 2897
- Wu P, Nuntasri D, Ruan J F, Liu Y M, He M Y, Fan W B, Terasaki O, Tatsumi T. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(50): 19126
- Kihara N, Hara N, Endo T. *J Org Chem*, 1993, **58**(23): 6198
- Calo V, Nacci A, Monopoli A, Fanizzi A. *Org Lett*, 2002, **4**(15): 2561

## Synthesis of Propylene Carbonate on a Bifunctional Titanosilicate Modified with Quaternary Ammonium Halides

ZHANG Jing, LIU Yueming\*, LI Ningning, WU Haihong, LI Xiaohong, XIE Wei, ZHAO Zhonglin, WU Peng\*, HE Mingyuan

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract**: A novel bifunctional catalyst that exhibits catalytic activity for both the epoxidation of olefins and the carbonation of organic epoxides has been prepared through grafting quaternary ammonium halide on a titanosilicate. The one-pot synthesis of propylene carbonate from propylene, hydrogen peroxide, and carbon dioxide has been investigated. Delaminated titanosilicate with an open external surface is an excellent support for the immobilization of quaternary ammonium salts, and propyl tributyl ammonium halides are active functional species for the cycloaddition. The combination of delamination and functionalization leads to an active catalyst giving a yield of propylene carbonate as high as 48% and good stability and reusability.

**Key words**: titanosilicate; phase delamination; quaternary ammonium halide; propylene carbonate; functionalization