

Ti-MWW/H₂O₂ 体系催化官能化烯烃环氧化

李宁宁, 刘月明, 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: 研究了 Ti-MWW/H₂O₂ 催化体系对多种官能化烯烃液相环氧化的催化性能。结果表明, 与钛硅分子筛 TS-1 相比, Ti-MWW 具有更高的催化活性和环氧化产物选择性。溶剂对 Ti-MWW 催化环氧化反应的活性影响较大, 其中水是催化丙烯酸乙酯和乙酸烯丙酯的最佳溶剂, 随着 C=C 双键相邻官能团吸电子能力的增强, 环氧化反应的催化活性下降。

关键词: Ti-MWW; TS-1; 官能化烯烃; 环氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

环氧化合物作为一类重要的有机合成中间体, 被广泛应用于有机化工和精细化工中。传统制备环氧化合物的方法为氯醇法和共氧化法, 它们均存在较严重的环境污染问题。钛硅分子筛/H₂O₂ 催化体系的发现为烯烃环氧化反应提供了一条环境友好的绿色途径。尽管第一代钛硅分子筛 TS-1 对烯烃氧化有较高的催化活性^[1,2], 但是属 MFI 拓扑结构的 TS-1 为 10 元氧环孔道体系, 分布在孔道中的钛活性中心因孔口的立体空间效应, 与反应分子的接触受到一定限制, 其环氧化产物的绝对收率还有待进一步提高。此外, 制备高性能 TS-1 需要使用价格昂贵的四丙基氢氧化铵为结构导向剂, 制备成本较高, 这也在一定程度上限制了 TS-1 的应用和推广^[3]。

近年来, MWW 结构的新型钛硅分子筛(Ti-MWW)得到了研发。它具有独特的孔道结构, 由两种独立的 10 元氧环孔道组成, 其中一种孔道还有 0.7 nm×0.7 nm×1.8 nm 的 12 元氧环超笼, 另外, 在分子筛表面还存在着 12 元氧环的杯状空穴^[4,5]。因此, 相对于其它钛硅分子筛, Ti-MWW 在烯烃的环氧化反应中具有一定的优越性^[6-8], 有待深入研究和推广到具有重要工业应用背景的各类官能化烯烃的环氧化上。本文重点研究了 Ti-MWW 对多种官能化烯烃环氧化的催化性能。

参考文献[9,10]采用水热合成法制备一系列不同 Si/Ti 比的 Ti-MWW 和 TS-1 催化剂。X 射线粉

末衍射(XRD)、扫描电镜以及氮气吸附等表征表明所制备的样品具有很好的结晶度。紫外可见光谱(UV-Vis)和红外光谱(IR)表明钛主要以四配位骨架钛的形式存在。用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析了样品的 Si/Ti 比。环氧化反应在 50 ml 圆底烧瓶中进行, 磁力搅拌, 使用日本岛津公司的 14B 型气相色谱仪定量分析反应产物, 采用 C₆(SO₄)₂ 溶液滴定测定 H₂O₂ 含量。

首先, 对不同钛含量的 Ti-MWW 和 TS-1 催化丙烯酸醇环氧化的性能进行比较(图 1)。反应分别在 Ti-MWW 和 TS-1 的合适溶剂乙腈和甲醇中进行^[11]。由图可知, 在钛含量较低时, Ti-MWW 和 TS-1 催化丙烯酸醇环氧化的转化率较低。但随着钛含量的增加, Ti-MWW 的催化活性大幅度提高, 丙烯酸醇的最高转化率可达 82.4%, 而 TS-1 催化下丙烯酸醇的最高转化率仅为 20.6%。此外, 在 TS-1 上环氧丙醇与甲醇容易发生溶剂化开环反应, 生成大量醇醚副产物; 而 Ti-MWW 适合在非质子性溶剂中催化氧化丙烯酸醇, 其产物环氧丙醇的最高选择性可达 99%, 明显高于 TS-1 催化体系。

以 Ti-MWW 作催化剂, 进一步研究了其在丙烯酸乙酯和乙酸烯丙酯与 H₂O₂ 环氧化反应中的溶剂效应。由表 1 可知, 溶剂对 Ti-MWW 催化氧化烯烃的活性影响很大。丙烯酸乙酯和乙酸烯丙酯环氧化的溶剂效应与丙烯酸醇和丙烯酸醚的不同。文献[11],

收稿日期: 2007-12-04。第一作者: 李宁宁, 女, 1984 年生, 硕士研究生。

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

基金来源: 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); 国家自然科学基金(20673038); 上海市科学技术委员会项目(06SR07101, 07QA14017); 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>)。

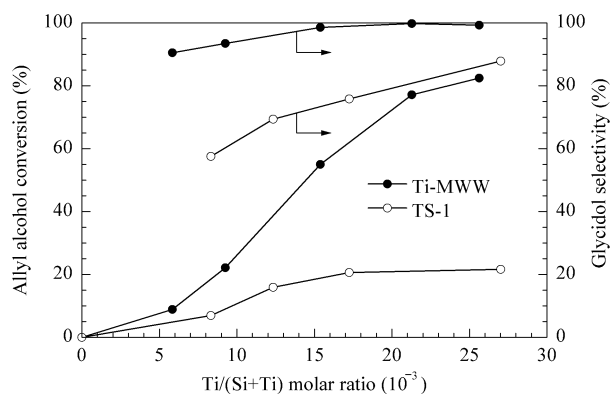


图 1 不同钛含量的 Ti-MWW 和 TS-1 催化丙烯醇环氧化性能的比较

Fig 1 A comparison of allyl alcohol epoxidation catalyzed by Ti-MWW and TS-1 with different Ti contents

(Reaction conditions: catalyst 50 mg, allyl alcohol 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol, solvent (acetonitrile for Ti-MWW and methanol for TS-1) 5 ml, T = 333 K, t = 0.5 h.)

12 表明, 丙烯醇和丙烯醚的最佳溶剂为乙腈和丙酮。而实验表明, 丙烯酸乙酯和乙酸烯丙酯的最佳溶剂为水, 其次为丙酮和乙腈。这是因为丙烯酸乙酯溶于水, 乙酸烯丙酯微溶于水, 它们在溶剂中的扩散能力依次为水 > 丙酮 > 乙腈, 而丙烯醇和丙烯醚的水溶性相对较差。同时, 非质子溶剂(乙腈和丙酮) 优于质子性溶剂(甲醇和乙醇), 这是由于质子性溶剂易与钛活性中心形成体积较大的 5 元环过渡态中间体^[1], 在孔道中产生立体位阻效应, 使得转化率较低。此外, 这些质子性溶剂易使环氧化物开环, 生成醚化副产物, 降低环氧化产物的选择性。

表 1 不同溶剂对 Ti-MWW 催化乙酸烯丙酯和丙烯酸乙酯环氧化的影响

Table 1 Effect of solvents on the epoxidation of ethyl acrylate and allyl acetate over Ti-MWW catalyst

Substrate	Solvent	X/%	S/%		X(H ₂ O ₂) %	E(H ₂ O ₂) %
			Epoxide	Others ^c		
Ethyl acrylate ^a	water	10.1	97.8	2.2	31.2	32
	acetone	1.6	91.1	8.9	22.0	9
	methyl cyanide	1.1	93.5	6.5	16.2	7
	methanol	1.1	87.2	12.8	11.5	10
	alcohol	1.0	49.2	50.8	19.6	6
Allyl acetate ^b	water	51.9	91.0	9.0	64.0	77
	acetone	48.3	95.5	4.5	62.7	75
	methyl cyanide	34.0	94.6	5.4	40.2	76
	methanol	13.8	85.3	4.7	16.3	80
	alcohol	6.2	88.5	11.5	14.2	42

^a Catalyst 0.1 g, ethyl acrylate 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol, solvent 5 ml, T = 333 K, t = 2 h.

^b Catalyst 0.2 g, allyl acetate 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol, solvent 5 ml, T = 333 K, t = 30 min.

^c Mainly diols together with the products from the ester hydrolysis. X, conversion; S, selectivity; E, efficiency.

进一步研究表明, 延长乙酸烯丙酯环氧化的反应时间能加剧乙酸环氧丙酯的开环水解, 当反应 2 h 时, 相应二醇的选择性为 14.7%。另外, 未经脱硼处理的 Ti-MWW 和脱硼后的 Ti-MWW 相比, 更易发生环氧基团的开环水解, 这是由于前者催化剂的质子酸性较强所致。将使用过的 Ti-MWW 用丙酮洗涤, 在 773 K 空气氛围中焙烧 5 h 再生, 重复催化乙酸烯丙酯 4 次, 其转化率和 H₂O₂ 的选择性基本保持不变。ICP 测试表明, 在 Ti-MWW 重复使用

表 2 Ti-MWW 催化不同官能化烯烃的环氧化结果

Table 2 The results of epoxidation of various functionalized olefins over the Ti-MWW catalyst

Entry	Substrate	Catalyst amount (g)	Time (h)	Conversion (%)	Epoxide selectivity (%)	H ₂ O ₂ conversion (%)	H ₂ O ₂ efficiency (%)
1		0.1	2	<0.2	trace	—	—
2 ^a		0.1	0.5	10.1	97.8	31.2	32
3		0.1	1	95.2	99.4	96.7	98
4		0.1	2	83.4	99.9	89.5	96
5		0.1	0.5	8.1	41.5	26.6	13
		0.1	3	38.6	20.4	88.6	9
6		0.1	0.5	28.7	94.1	38.0	72
		0.1	3	42.7	85.5	64.2	64
7		0.2	1	11.6	96.4	17.1	57
8		0.2	1	81.2	91.9	95.7	87

Reaction conditions: substrate 10 mmol, H₂O₂ 10 mmol, solvent methyl cyanide 5 ml, T = 333 K. ^a Using water as solvent.

过程中,骨架上的钛基本不流失.由 XRD 和 UV-Vis 表征可知,使用前后分子筛的晶体结构和钛配位状态保持不变.这表明 Ti-MWW 在催化环氧化不饱和酯类化合物反应中可循环使用.

表 2 比较了 Ti-MWW 催化不同官能化烯烃环氧化反应的结果.由于反应物为不饱和链状化合物,不受 MWW 晶体结构的择形限制,因此反应物可以自由吸附并扩散到 Ti-MWW 孔道中.可以看出,乙酸烯丙酯的转化率和环氧化产物选择性(实验 6)明显高于乙酸乙烯酯(实验 5),乙基丙烯基醚的转化率(实验 8)也高于乙基乙烯基醚(实验 7).这是因为乙烯基的 C=C 键与 C=O 键共轭或近邻 C-O 键,与丙烯基的 C=C 键相比更缺电子.其余几类烯烃的环氧化活性顺序为丙烯醇>氯丙烯>乙酸乙烯酯>丙烯酸乙酯>>丙烯酸.由此可见,C=C 键所连接的基团给电子能力越强,环氧化反应越易进行;而吸电子能力越强,越不容易进行.醇羟基的亲核性比氯的亲核性强,因此更容易发生氧化生成环氧丙醇.乙酸丙烯酯的 C=C 双键离羰基较远,因而环氧化活性高于丙烯酸乙酯.当 C=C 键紧邻羧基时,由于羧基的强吸电子效应和共轭作用,环氧化反应几乎不能进行.

以上研究表明,Ti-MWW 是催化官能化烯烃环氧化的良好催化剂,它在一系列的烯烃催化中都显示出良好的活性和选择性,并可多次重复利用,是

一种极具潜力的环境友好的催化材料.

参 考 文 献

- 1 Cleric M G, Bellussi G, Romano U. *J Catal*, 1991, **129** (1): 159
- 2 Sheldon R A, Dakka J. *Catal Today*, 1994, **19**(2): 215
- 3 Jung K T, Shul Y G. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **21**(4-6): 281
- 4 Leonowicz M E, Lawton J A, Lawton S L, Rubin M K. *Science*, 1994, **264**(5167): 1910
- 5 Lawton S L, Leonowicz M E, Partridge R D, Chu P, Rubin M K. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **23**(1-2): 109
- 6 Wu H H, Liu Y M, Wang L L, Zhang H J, He M Y, Wu P. *Appl Catal A*, 2007, **320**: 173
- 7 Wang L L, Liu Y M, Xie W, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, He M Y, Wu P. *J Catal*, 2007, **246**(1): 205
- 8 汪玲玲,刘月明,张海娇,吴海虹,蒋咏文,吴鹏,何鸣元.催化学报(Wang L L, Liu Y M, Zhang H J, Wu H H, Jiang Y W, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2006, **27** (8): 656
- 9 Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, Yashima T. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(15): 2897
- 10 Thangaraj A, Eapen M J, Sivasanker S, Ratnasamy P. *Zeolites*, 1992, **12**(8): 943
- 11 Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2003, **214**(2): 317
- 12 Wu P, Liu Y M, He M Y, Tatsumi T. *J Catal*, 2004, **228**(1): 183

Epoxidation of Various Functionalized Olefins by a Ti-MWW/H₂O₂ Catalytic System

LI Ningning, LIU Yueming, 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: The catalytic properties of Ti-MWW catalysts for the epoxidation of olefins with different functional groups using hydrogen peroxide as an oxidant were studied. Ti-MWW shows higher olefin conversion and epoxide selectivity than the conventional titanosilicate TS-1. Solvents influence the catalytic activity of Ti-MWW, and water is the best one in the epoxidation of ethyl acrylate and allyl acetate. The functional groups with high electrophilicity and adjacent to the C=C bonds retard the catalytic activity for olefin epoxidation.

Key words: Ti-MWW; TS-1; functionalized olefin; epoxidation