

镁基复合氧化物催化烯烃环氧化反应

卢新宁, 林海强, 袁友珠

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室和醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005

摘要: 制备了一系列镁基复合氧化物 $MgM-n$ 样品 ($M=Sn, Al, Ti, La, Ce, Zr$; n 为 Mg/M 原子比), 用 X 射线衍射、 N_2 吸附-脱附、 CO_2 程序升温脱附、紫外可见漫反射光谱和电子自旋共振等手段表征了它们的结构和表面性质, 并考察了其以过氧化氢为氧化剂催化烯烃环氧化反应性能。结果表明, $MgM-n$ 样品表面碱量和催化性能与其中 M 的种类及含量密切相关。 $MgSn-4$ 样品的表面碱量比 $MgAl-4$ 低, 虽两者在催化苯乙烯环氧化反应中, 苯乙烯转化率和环氧化物选择性均为 95% 左右, 过氧化氢利用率大于 80%, 但在循环使用过程中 $MgSn-4$ 的催化性能更为稳定, 并在不同结构烯烃的环氧化反应中表现出优良的催化性能。这除与 $MgSn-4$ 表面碱强度适当有关外, 还与其中存在高分散的 Sn^{4+} 物种及其结构特性有关。

关键词: 镁; 锡; 复合氧化物; 过氧化氢; 烯烃; 环氧化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Epoxidation of Olefins Catalyzed by Magnesium-Based Mixed Oxides with Hydrogen Peroxide

LU Xinning, LIN Haiqiang, YUAN Youzhu*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: A series of Mg-based mixed oxides $MgM-n$ ($M = Sn, Al, Ti, La, Ce, Zr$; $n = Mg/M$ atomic ratio) were prepared. The physico-chemical properties of these mixed oxides were characterized by X-ray diffraction, N_2 -adsorption/desorption, CO_2 temperature-programmed desorption, ultraviolet and visible diffuse reflectance spectroscopy, and electron spin resonance. The catalytic activity of $MgM-n$ for the epoxidation of olefins was investigated with H_2O_2 as an oxidant. The results indicated that the catalytic performance and basicity of $MgM-n$ mixed oxides were correlated to the type and doping amount of M species. The $MgAl-4$ and $MgSn-4$ samples showed a conversion and epoxide selectivity as high as 95% along with over 80% H_2O_2 efficiency for the epoxidation of styrene. However, $MgSn-4$ possessed lower surface basicity and more stable performance during consecutive reuse in comparison with $MgAl-4$. Moreover, $MgSn-4$ could catalyze the epoxidation of olefins of different structure with excellent performance. With the characteristic studies, it was presumed that such a superior performance of $MgSn-4$ could essentially be ascribed to the highly dispersed Sn^{4+} species and its unique structure as well as the proper basicity.

Key words: magnesium; tin; mixed oxide; hydrogen peroxide; olefin; epoxidation

烯烃的环氧化物通过选择性开环和官能团转化可合成许多医药和精细化学品的中间体, 广泛应用于有机合成、医药化工和香精香料等领域^[1~4]。早在 1961 年, Payne 等^[5]发现, NaOH 和 KOH 等可溶性碱在以腈类化合物为溶剂的条件下是优良的烯烃环氧化反应催化剂, 但存在设备腐蚀和分离困难等不足。

随着环保意识的加强及绿色化学理念的推广, 固体碱替代液体碱已成为多相催化研究的热点之一。Ueno 等^[6]率先以水滑石为固体碱催化剂, 以 H_2O_2 为氧化剂, 在以苯甲腈为溶剂条件下进行烯烃环氧化反应, 催化效果良好。Kirm 等^[7]以 723 K 下焙烧水滑石而制得 $MgAl$ 复合氧化物固体催化剂, 在 H_2O ,

收稿日期: 2010-05-31.

联系人: 袁友珠. Tel: (0592)2181659; Fax: (0592)2181047; E-mail: yzyuan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2009CB939804); 国家自然科学基金(20873108, 20923004).

H₂O₂和CH₃CN共存的条件下,苯乙烯转化率和环氧化物选择性均较高.尽管MgAl复合氧化物是烯烃环氧化常用的固体碱催化剂^[8,9],但其结构稳定性较差,在反应过程中易发生结构变化,溶解流失以及表面有机物的残留率较高,十分不利于催化剂的循环使用. Romero等^[10]试图通过高温焙烧以提高催化剂稳定性及其再生性能,但过高的处理温度导致催化剂的比表面积、表面碱性位结构和数量显著变化,催化活性随之明显下降.研究发现,含Sn氧化物也可作为优良的H₂O₂氧化固体催化剂,文献[11]发现四配位Sn物种在浓度很低的H₂O₂氧化剂下具有良好的催化氧化能力;文献[12]制备的介孔硅磷酸锡,在催化苯乙烯环氧化反应中,苯乙烯转化率为88.5%,环氧苯乙烷选择性为85.8%.

可以推测,由于Sn⁴⁺的离子半径(0.69 nm)与Mg²⁺(0.66 nm)基本相同,较易进入MgO晶格中部分取代Mg²⁺,形成特殊结构的MgSnO复合氧化物;有关此类物质用于烯烃环氧化反应还鲜见报道.因此,本文制备并考察了几类MgM-*n*(M=Sn, Al, Ti, La, Ce和Zr; *n*为Mg/M原子比)复合氧化物在烯烃环氧化反应中的催化性能,并结合表征结果探讨催化剂性能与结构之间的关联.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以Mg-Sn复合氧化物制备为例,按照一定摩尔比称取MgCl₂·6H₂O和SnCl₄·5H₂O配制成混合金属盐溶液(1.0 mol/L),在恒温水浴333 K和磁力搅拌的条件下,向溶液中缓慢滴加Na₂CO₃(0.5 mol/L)-NaOH(3 mol/L)混合溶液,控制pH值约为10,保持搅拌和恒温状态持续晶化24 h.再将沉淀物用去离子水抽滤洗涤至中性,在373 K干燥后送入马弗炉,在873 K焙烧5 h,即制得Mg-Sn复合氧化物,记为MgSn-*n*.同法制备其它MgM-*n*(M=Al, Ti, La, Ce和Zr)复合氧化物,以及未掺杂的MgO和SnO₂固体.

1.2 催化剂的表征

催化剂的物相表征在Phillips X'Pert Pro型的X射线粉末衍射(XRD)仪上进行. Cu K_α(λ=0.154 06 nm)辐射源,管电压40 kV,管电流30 mA.样品的比表面积和孔径分布测定采用N₂吸附法在Micromeritics Tristar 3000型物理吸附仪上进行.比表面积和

孔径分布理论计算方法分别为BET和BJH法.紫外可见漫反射(UV-Vis-DRS)实验在Varian Cary 5000型可见漫反射光谱仪上进行,以BaSO₄为参比,扫描范围200~800 nm,扫描速率200 nm/min,用螳螂式检测器采集信号. CO₂程序升温脱附(CO₂-TPD)实验在Micromeritics AutoChem II 2920型全自动化学吸附仪上进行.气体组成用Hiden Qic-20型质谱仪检测,选用M_r/Z=44的信号来跟踪脱附CO₂.电子自旋共振(ESR)测试在Bruker EMX-10/12型电子自旋共振波谱仪上完成,于77 K进行.

1.3 烯烃环氧化反应

取5 mmol烯烃底物于三颈瓶中,加入5 ml乙腈,0.5 mmol内标十二烷,2 ml水和100 mg催化剂,最后滴加20 mmol的30% H₂O₂,在磁力搅拌状态下升温至323 K,保持6 h.将反应液过滤后用CH₂Cl₂萃取,在有机相中加入足量无水Na₂SO₄以干燥脱水.反应液的分析在Agilent 7890A型气相色谱仪上进行,HP-5色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),FID检测器.各组分的定性采用与标准样品对比而确定,以内标法确定各组分含量. H₂O₂浓度用高锰酸钾标准溶液滴定测量.

H₂O₂的利用率 $E(\text{H}_2\text{O}_2) = n_i / (n_0 - n_f)$,式中 n_i 为用于环氧化反应的H₂O₂摩尔量; n_0 为反应初始加入的H₂O₂摩尔量; n_f 为反应结束后剩余的H₂O₂摩尔量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和表面性质

2.1.1 XRD 结果

图1为MgM-4复合氧化物的XRD谱.可以看出,MgAl-4复合氧化物在2θ=43.1°,62.4°和78.8°处出现明显的立方晶型MgO特征衍射峰,而未出现明显的Al₂O₃特征衍射峰.这可能是由于Al嵌入MgO晶格取代Mg的位置,在MgAl尖晶石相中处于高度分散状态.在MgLa-4, MgSn-4和MgCe-4样品上仅出现较微弱的MgO特征衍射峰,La₂O₃, SnO₂和CeO₂等的衍射峰也不明显,主要分别是MgLa₂O_x(JCPDF 42-0339), MgSnO₃(JCPDF 30-0798)[及少量Mg₂SnO₄(JCPDF 24-0723), 未标识]和MgCeO₃(JCPDF 04-0641)等晶态复合氧化物.在MgTi-4复合氧化物上除了出现较强的MgO衍射峰外,还有MgTiO₃(JCPDF 06-0494)的衍射峰^[13].对于MgZr-4样品,

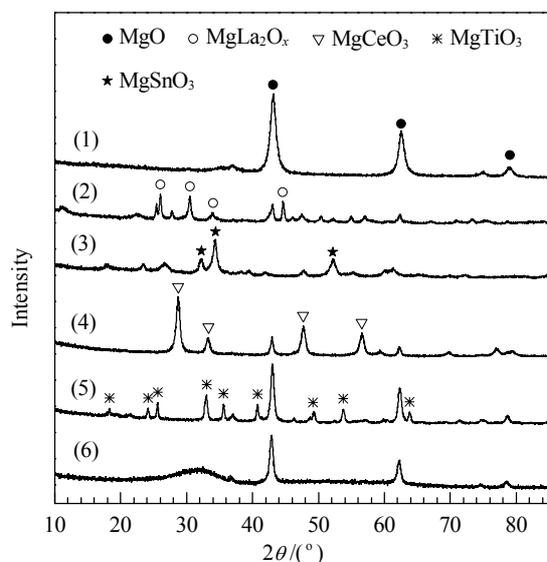


图1 MgM-4复合氧化物的XRD谱

Fig. 1. XRD patterns of the MgM-4 samples. (1) MgAl-4; (2) MgLa-4; (3) MgSn-4; (4) MgCe-4; (5) MgTi-4; (6) MgZr-4. The number after the sample means Mg/M atomic ratio.

MgO特征衍射峰明显, ZrO₂的衍射峰则显著宽化。

图2是不同Sn掺杂量的MgSn-*n*复合氧化物的XRD谱。由图可见,样品上主要出现有MgSnO₃晶态复合氧化物(同时也有少量的Mg₂SnO₄晶体生成),而SnO₂衍射峰不明显。当Mg/Sn比大于4时,尚可观察到微弱的MgO衍射峰;而Mg/Sn-1样品上MgO衍射峰消失。

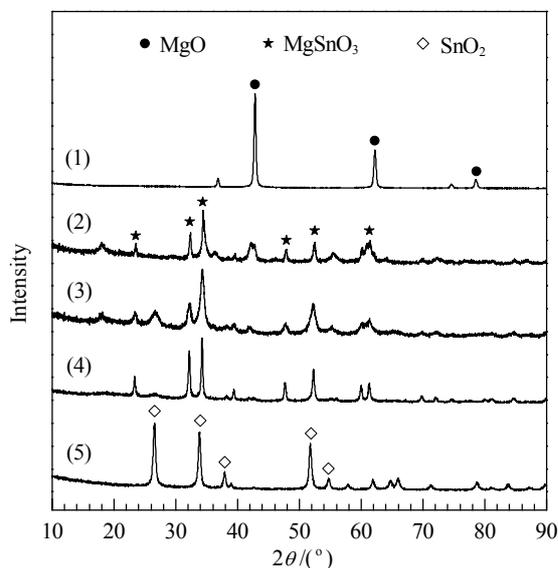


图2 MgSn复合氧化物的XRD谱

Fig. 2. XRD patterns of the MgSn-*n* samples. (1) MgO; (2) MgSn-8; (3) MgSn-4; (4) MgSn-1; (5) SnO₂.

2.1.2 复合氧化物的化学组成和结构参数

表1为系列MgM-*n*样品的化学组成和结构性质。可以看出, MgAl-4的比表面积最大, 其次为MgSn-4。对于MgSn-*n*复合氧化物, 其比表面积及孔体积均比相同条件制备的MgO及SnO₂的大, 说明在复合氧化物形成过程更易形成丰富的孔道体系。

表1 MgM复合氧化物的化学组成和结构参数

Table 1 Chemical compositions and structure properties of different MgM-*n* samples

Sample	Mg/M atomic ratio ^a	<i>A</i> _{BET} (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
MgTi-4	4.2	33.2	24.0	0.27
MgZr-4	3.9	38.5	23.6	0.22
MgCe-4	4.1	42.5	20.2	0.28
MgLa-4	3.9	37.6	19.6	0.37
MgAl-4	4.1	145.5	13.7	0.41
MgSn-1	1.1	33.6	24.5	0.35
MgSn-4	4.0	95.8	14.6	0.31
MgSn-8	7.9	57.3	16.7	0.38
MgO	—	22.3	22.5	0.11
SnO ₂	—	21.5	18.8	0.13

^aDetermined by ICP-OES.

图3为MgSn-4样品的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布。图3(a)表现为IV型; 由图3(b)可见, 样品主要含有10~25 nm范围的中孔, 孔分布范围相对较窄。

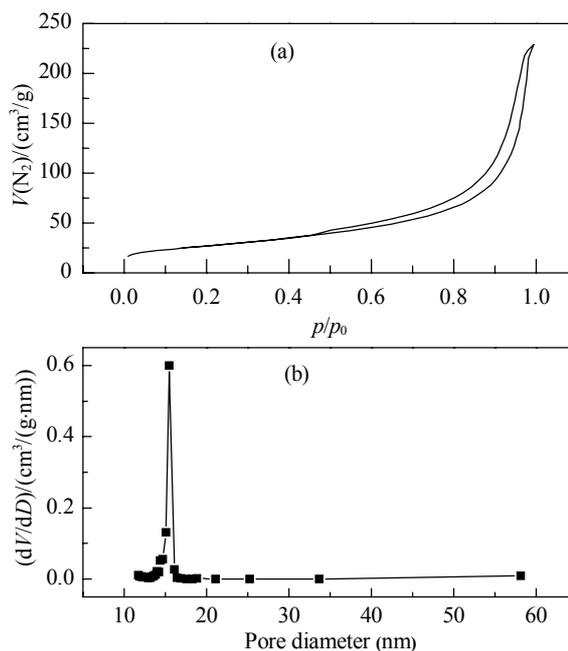


图3 MgSn-4样品的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of the MgSn-4 sample.

这种具有较大孔径的多孔材料较有利于暴露和增加表面碱性位,并可望提高反应物和产物分子的扩散速率,加速化学反应的进行.

2.1.3 CO₂-TPD 结果

所制备的系列复合氧化物作为固体碱催化剂用于烯烃环氧化反应中,催化剂性能与其表面碱中心的类型、强度及数量紧密关联.因此,本文采用CO₂-TPD技术表征了这些样品的表面碱性,结果示于图4.根据CO₂的脱附温度,将表面碱中心分为三类:(1)弱碱中心,CO₂脱附温度低于423 K,通常对应于碱性氧化物部分水解后形成的表面羟基;(2)中强度碱中心,CO₂脱附温度在473~723 K,一般为氧阴离子;(3)高强度碱性中心,CO₂脱附温度高于873 K,对应于强Lewis碱中心.由图4可见,MgAl-4和MgLa-4上主要存在中强度碱性位.MgSn-4和MgCe-4表面既存在中强度碱中心,也存在弱碱性中心.MgTi-4和MgZr-4表面主要存在弱碱性中心;在513和690 K附近亦出现强度较弱的CO₂脱附峰,表明中强度碱中心数量很少;在890 K附近还存在少量高强度碱性中心的CO₂脱附峰.

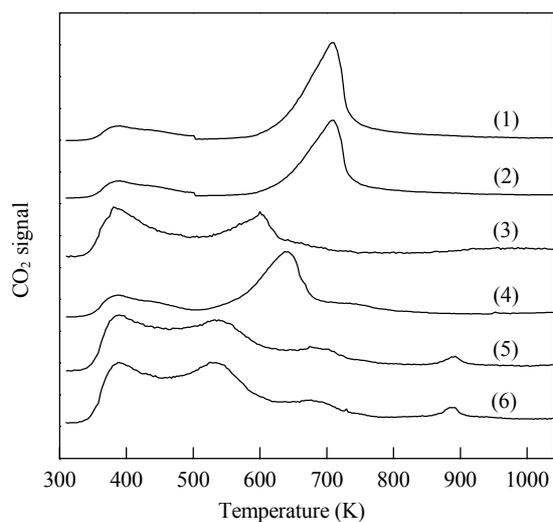


图4 MgM-4复合氧化物的CO₂-TPD谱

Fig. 4. CO₂-TPD profiles of the MgM-4 samples. (1) MgAl-4; (2) MgLa-4; (3) MgSn-4; (4) MgCe-4; (5) MgTi-4; (6) MgZr-4.

本文还考察了MgSn-*n*复合氧化物中Mg/Sn原子比对表面碱性位的影响,相应CO₂-TPD谱示于图5.可以看出,酸性氧化物SnO₂表面几乎不存在碱性位,碱性氧化物MgO表面存在弱碱性位和中等强度碱性位.其中中等强度碱性位的CO₂脱附峰位出现

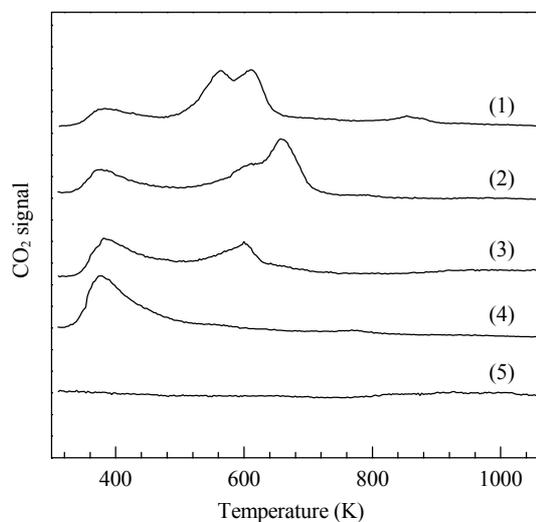


图5 MgSn-*n*样品的CO₂-TPD谱

Fig. 5. CO₂-TPD profiles of the MgSn-*n* samples. (1) MgO; (2) MgSn-8; (3) MgSn-4; (4) MgSn-1; (5) SnO₂.

在560和620 K处,说明有两种类型的中强度碱性位.对于MgSn复合氧化物,随着Sn含量的增加,弱碱性中心数量逐渐增加,中强度碱性位数量逐渐减少.Mg/Sn-1已几乎不存在中强度碱性中心.

2.1.4 UV-Vis 结果

图6为不同MgSn-*n*样品的UV-Vis谱.可以看出,MgO在紫外区没有特征吸收峰;SnO₂在290 nm左右有一个宽的特征吸收峰,可归属为多聚态六配位Sn-O-Sn物种^[14];MgSn-*n*复合氧化物在215 nm附近出现明显的吸收峰,这可能归属于复合氧化物

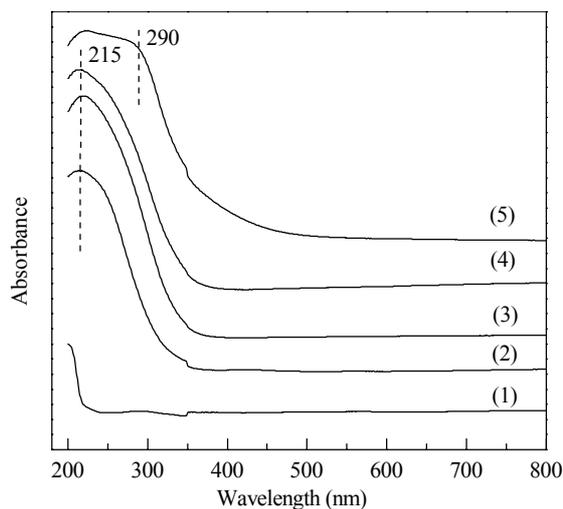


图6 MgSn-*n*样品的UV-Vis-DRS谱

Fig. 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra of the MgSn-*n* samples. (1) MgO; (2) MgSn-8; (3) MgSn-4; (4) MgSn-1; (5) SnO₂.

中以四配位形式存在的 Sn 物种^[15].

对于用于烯烃环氧化反应的固体碱催化剂, 反应溶剂或水等与催化剂表面作用生成表面羟基或其它表面物种, 对反应活性和稳定性的影响很大. 本文将 MgSn-4 分别与反应溶剂乙腈、水及 H₂O₂ 接触后再采集其 UV-Vis 谱, 结果示于图 7. 可以看出, 经水浸渍处理后 MgSn-4 样品在 200~350 nm 处吸收峰强度明显减弱, 并向长波方向宽化. 推测 MgSn-4 复合氧化物与水接触后发生表面水解, 使表面 Sn 物种的配位环境发生变化. 当用含 30% H₂O₂ 的乙腈浸渍后, 样品在 215 nm 处的吸收峰强度略有减弱. 这是由于乙腈与表面 Sn 物种之间形成配合物^[16], 从而抑制了 -Mg-O-Sn- 的部分水解所致.

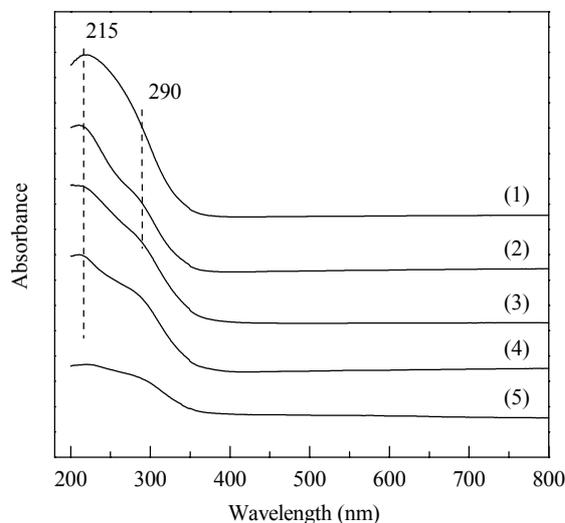


图 7 MgSn-4 经不同溶剂处理后的 UV-Vis-DRS 谱

Fig. 7. UV-Vis diffuse reflectance spectra of the MgSn-4 sample treated in different solvents. (1) As-prepared MgSn-4; (2) MeCN; (3) MeCN/H₂O₂; (4) MeCN/H₂O₂/H₂O; (5) H₂O.

2.1.5 ESR 结果

图 8 为 MgSn-4 和 MgAl-4 样品经 H₂O₂ 处理前后的 ESR 谱. 可以看出, 无论是否经 H₂O₂ 处理, MgAl-4 上均无共振信号出现, MgSn-4 则出现 $g = 1.89$ 和 1.97 的电子自旋共振信号, 其中前者为镁锡复合氧化物中 Sn²⁺ 离子化产生 Sn³⁺ 物种所致^[17]; 后者通常被认为是复合氧化物中晶体位错的氧阴离子所致^[18]. 经 H₂O₂ 处理后, MgSn-4 除保持原有信号外, 又出现了 $g = 2.00$ 和 2.02 较强的电子自旋共振信号, 推测是镁锡复合氧化物中 Sn⁴⁺ 与 H₂O₂ 形成了 Sn⁴⁺-O₂⁻ 过氧物种结构所致^[18].

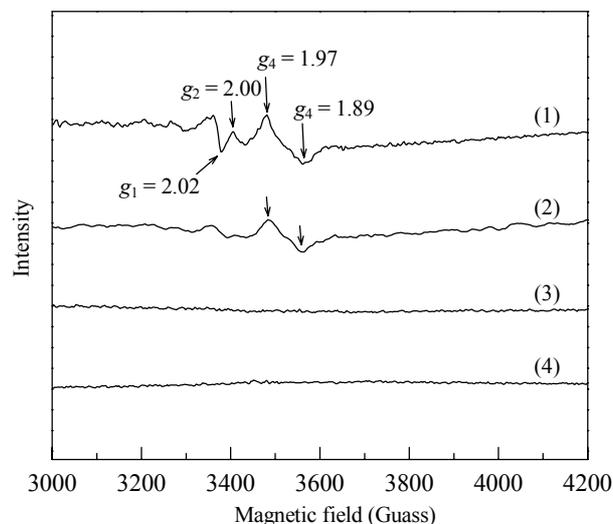


图 8 MgSn-4 和 MgAl-4 样品的 ESR 谱

Fig. 8. ESR spectra of MgSn-4 and MgAl-4 samples. (1) MgSn-4 treated in H₂O₂; (2) MgSn-4; (3) MgAl-4 treated in H₂O₂; (4) MgAl-4.

2.2 MgM-n 上烯烃环氧化反应性能

2.2.1 MgM-n 表面碱量对苯乙烯环氧化反应性能的影响

不同 MgM-n 样品催化苯乙烯环氧化反应结果列于表 2, 其中表面碱量由 CO₂-TPD 谱计算得到. 由表可见, SnO₂ 没有催化活性, 而 MgO 则具有较高的催化活性. 通常情况下, MgM-n 的催化活性随碱量的增加而升高^[19]; 但对于 MgO 和 MgSn-4 稍有例外. MgSn-4 样品中含有孤立态四配位 Sn 物种, 它作为一种强的 Lewis 酸而常作为氧化反应的催化中心, 即 MgSn-4 样品对苯乙烯环氧化反应的催化活性主要由 Lewis 酸和表面碱的协同催化作用, 故活性要高于 MgLa-4. 而 MgO 样品除了表面碱量高以外, 它还在反应中部分溶解, 使得其活性略高于 MgLa-4. MgSn-4 活性略高于 MgSn-8, 可能是由于 MgSn-4 的比表面积更高或者孤立态四配位 Sn 物种更多, 使得活性中心更分散或浓度更高所致. MgSn-4 和 MgAl-4 在催化反应中 $E(\text{H}_2\text{O}_2)$ 大于 80%, 但有些复合氧化物催化的反应中 $E(\text{H}_2\text{O}_2)$ 偏低. 当烯烃/H₂O₂ 摩尔比为 1/4 时, 可避免因 H₂O₂ 浓度过低而影响反应速率, 有利于各复合氧化物活性数据之间的对比. 这也与文献[20]中的实验条件类似.

2.2.2 催化剂的循环使用性能

固体碱催化剂的循环使用性能是其能否工业化应用的关键性指标之一. 因此, 考察了 MgM 系列复

表 2 MgM 复合氧化物的特征及催化苯乙烯环氧化性能

Table 2 Characteristics of MgM-*n* mixed oxides and their performance for the epoxidation of styrene

Sample	Mg/M atomic ratio	Surface basicity ($\mu\text{mol/g}$)	PhCH:CH ₂ conversion (%)	SO selectivity (%)	<i>E</i> (H ₂ O ₂)/%
MgTi-4	4.2	36	49.5	85.6	42.5
MgZr-4	3.9	47	53.7	83.5	43.4
MgAl-4	4.1	256	95.5	97.3	83.6
MgCe-4	4.1	69	56.2	89.3	50.7
MgLa-4	3.9	198	82.5	94.6	72.8
MgSn-1	1.1	89	56.2	90.3	51.6
MgSn-4	4.0	145	94.8	96.8	81.5
MgSn-4 ^a	4.0	145	15.3	95.5	91.0
MgSn-8	7.9	244	92.5	93.6	77.6
MgO	—	152	91.0	96.2	81.6
SnO ₂	—	0	0	0	0

Reaction conditions: catalyst 100 mg, styrene 5 mmol, MeCN 5 ml, 30% H₂O₂ 20 mmol, H₂O 2 ml, 323 K, 6 h.

^aMeCN was replaced with MeCOMe. SO—styrene oxide.

合氧化物催化剂的循环使用性能. 反应结束后, 经过滤将催化剂分离出来, 用 H₂O 和丙酮分别多次洗涤, 于 373 K 干燥后于 873 K 下焙烧 6 h, 所得样品用于下一次反应. 代表性的催化剂循环使用结果列于表 3. 由表可见, MgO 的稳定性最差, 循环使用至第 3 次时活性下降了 50% 以上. MgAl-4 和 MgSn-4 复合氧化物循环使用第 1 次后, Mg 有少量损失; 循环使用至第 2 次后, Mg 流失量低于 20 $\mu\text{g/ml}$, 但 Sn 的流失量在 ICP 检测极限以下. 这可能是在这些复合氧化物的制备过程中, 有部分 MgO 并没有与 Al 或 Sn 反应, 而是附着在复合氧化物表面, 导致反应过程中流失. 还可以看出, 催化剂中 Mg 的流失甚微, 其活性下降与 Mg 流失无明显关联. 经第 1 次循环后, MgSn-4 和 MgAl-4 的比表面积分别从 95.8 和 145.5 m^2/g 减至 85.0 和 93.5 m^2/g , 表面碱量则分别从 145 和 256 $\mu\text{mol/g}$ 减至 135 和 196 $\mu\text{mol/g}$ (表中未列出); 而 XRD 结果表明反应前后催化剂晶相结构没有变化. 因此, 循环使用后催化剂的比表面积及表面碱度等均减

表 3 不同 MgM 复合氧化物在苯乙烯环氧化反应中的循环使用性能

Table 3 The reusability of different MgM mixed oxides for the epoxidation of styrene

Reused number	PhCH:CH ₂ conversion (%)			Mg content ^a (%)	
	MgO	MgAl-4	MgSn-4	MgAl-4	MgSn-4
1	91.0	95.5	94.8	43.8	23.5
2	58.6	76.6	89.5	42.1	22.9
3	36.3	48.5	85.6	41.8	22.9
4	—	35.6	68.2	41.5	22.9
5	—	20.3	56.5	41.2	22.8

Reaction conditions: catalyst 100 mg, styrene 5 mmol, 30% H₂O₂ 20 mmol, H₂O 2 ml, 323 K, 6 h. ^aMass fraction determined by ICP-OES.

少, 导致其活性下降. 总体而言, MgSn-4 的稳定性比 MgAl-4 高, 第 2 次使用后, MgSn-4 上苯乙烯转化率从 94.8% 降为 89.5%, 而 MgAl-4 复合氧化物上的从 95.5% 降为 76.6%.

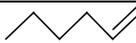
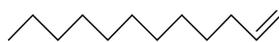
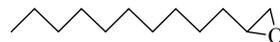
2.2.3 MgSn-4 对其它烯烃环氧化反应的催化性能

表 4 为 MgSn-4 催化不同烯烃环氧化反应结果. 由表可见, 直链或环状烯烃的环氧化反应转化率和选择性较高; 而对于缺电子烯烃 (如 2-环己烯酮), 其活性较低 (主要产物仍为相应的环氧化物). 这说明 MgSn-4 样品催化烯烃环氧化反应, 具有一定的烯烃底物普适性.

2.2.4 反应机理探讨

采用色谱-质谱联用仪分析反应的生成物, 可观察到乙酰胺的分子离子峰 ($M/z = 59$), 以及断裂 $-\text{NH}_2$ 和断裂 $-\text{CONH}_2$ 后碎片离子峰 ($M/z = 43, 15$). 乙酰胺的生成暗示该反应中可能存在类似如 Payne 等^[5]描述的机理, 即已被广泛接受的乙腈溶剂中 H₂O₂ 催化烯烃环氧化的反应机理^[20,21]: (1) 催化剂表面物种和 H₂O₂ 相互作用生成 HOO⁻ 离子; (2) 溶剂乙腈与 HOO⁻ 离子作用生成甲基过氧化亚胺酸; (3) 甲基过氧化亚胺酸中的氧转移到烯烃中. 因此, 推测溶剂乙腈与 MgSn-4 催化剂中 Sn⁴⁺ 进行配位的同时, 还与 HOO⁻ 离子反应形成过氧化亚胺酸, 然后进一步氧转移至烯烃, 得到环氧化产物, 并伴随有乙酰胺生成. 由于乙腈的这种配位作用可阻止 H₂O 分子与 MgSn-4 表面直接接触, 减缓其水解反应, 从而提高催化剂的稳定性. 另一方面, 由表 2 可见, 当用丙酮作为溶剂时, MgSn-4 上也能发生环氧化反应, 而

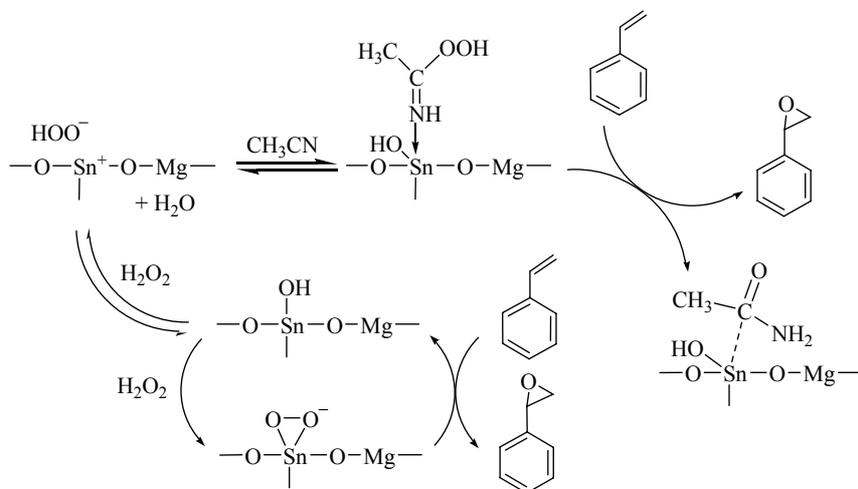
表 4 MgSn-4 催化几种烯烃的环氧化反应
Table 4 Epoxidation of several olefins catalyzed by MgSn-4 with H₂O₂ as an oxidant

Substrate	PhCH:CH ₂ conversion (%)	Major product	Selectivity (%)
	97.0		98.5
	98.5		98.0
	99.5		99.5
	99.5		99.5
	85.5		97.8

Reaction conditions: catalyst 100 mg, olefin 5 mmol, 30% H₂O₂ 20 mmol, H₂O 2 ml, 323 K, 6 h.

MgAl-4 则不能. 结合图 8 和文献[16]推测, Sn⁴⁺物种也可能成为环氧化反应的一个活性中心, 即四配位的 Sn⁴⁺物种与 H₂O₂ 结合生成超氧物种, 进而催化烯

烃环氧化反应. 因此, 以苯乙烯环氧化反应为例, MgSn-4 复合氧化物上烯烃环氧化可能的反应历程如图式 1 所示.



图式 1 MgSn-4 催化苯乙烯环氧化可能的反应机理

Scheme 1. A possible reaction mechanism for the epoxidation of styrene catalyzed by MgSn-4 mixed oxide with H₂O₂ as an oxidant.

3 结论

Sn⁴⁺易进入 MgO 晶格中部分取代 Mg²⁺, 高温焙烧后形成以 MgSnO₃ 为主、以 Mg₂SnO₄ 为辅的晶态复合氧化物. MgSn-4 样品的碱性虽比相同原子比的 MgAl-4 弱, 但其催化性能与之相当, 且前者稳定性明显较高, 重复使用后回收的催化剂中 Sn 基本上没有流失. 在 323 K 下 MgSn-4 催化苯乙烯环氧化反应时, 苯乙烯转化率高达 94.8%, SO 选择性为 96.8% 左右, H₂O₂ 利用率大于 80%. 同时, MgSn-4 对环烯烃和缺电子烯烃的环氧化反应也是高效催化剂. 这除与适当表面碱性有关外, 还与高分散的 Sn⁴⁺物种有关;

并推测 Sn⁴⁺物种易与溶剂乙腈配位, 使-(Mg-O-Sn)-结构单元的水解速度得到缓解, 进而提高催化剂稳定性. 高分散的四配位 Sn⁴⁺物种也可能是反应中的活性中心.

参 考 文 献

- 1 Espinal L, Suib S L, Rusling J F. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 7676
- 2 Patil N S, Uphade B S, Jana P, Bharagava S K, Choudhary V R. *J Catal*, 2004, **223**: 236
- 3 李宁宁, 刘月明, 吴海虹, 李晓红, 谢伟, 赵忠林, 吴鹏, 何鸣元. 催化学报 (Li N N, Liu Y M, Wu H H, Li X H, Xie W, Zhao Zh L, Wu P, He M Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**:

- 102
- 4 胡健平, 储伟, 许中强, 陈庆龄, 颜达予. 合成化学 (Hu J P, Chu W, Xu Zh Q, Chen Q L, Yan D Y. *Chin J Syn Chem*), 2000, **8**: 326
- 5 Payne G B, Williams P H. *J Org Chem*, 1961, **26**: 651
- 6 Ueno S, Yamaguchi K, Yoshida K, Kaneda K. *Chem Commun*, 1998: 295
- 7 Kirm I, Medina F, Rodriguez X, Cesteros Y, Salagre P, Sueiras J. *Appl Catal A*, 2004, **272**: 175
- 8 Yamaguchi K, Ebitani K, Kaneda K. *J Org Chem*, 1999, **64**: 2966
- 9 叶达洲, 卓广澜. 催化学报 (Ye D Zh, Zhuo G L. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1259
- 10 Romero M D, Calles J A, Ocana M A, Gomez J M. *Microporous Mesoporous Mater*, 2008, **111**: 243
- 11 Mal N K, Bhaumik A, Kumar R, Ramaswamy A V. *Catal Lett*, 1995, **33**: 387
- 12 Chandra D, Mal N K, Bhaumik A. *J Mol Catal A*, 2006, **247**: 216
- 13 Loperz T, Hernandez J, Gomez R, Bokhimi X, Boldu J L, Munoz E, Novaro O, Garcia-Ruiz A. *Langmuir*, 1999, **15**: 5689
- 14 Chaudhari K, Das T K, Rajmohanan P R, Lazar K, Sivasanker S, Chandwadkar A J. *J Catal*, 1999, **183**: 281
- 15 Samanta S, Mal N K, Manna A, Bhaumik A. *Appl Catal A*, 2004, **273**: 157
- 16 Mal N K, Ramaswamy A V. *J Mol Catal A*, 1996, **105**: 149
- 17 Popescu D A, Herrmann J-M, Ensuque A, Bozon-Verduraz F. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, **3**: 2522
- 18 Canevali C, Chiodini N, Morazzoni F, Scotti R. *J Mater Chem*, 2000, **10**: 773
- 19 Ionescu R, Pavel O D, Bîrjega R, Zăvoianu R, Angelescu E. *Catal Lett*, 2010, **134**: 309
- 20 Aramendía M A, Borau V, Jiménez C, Luque J M, Marinas J M, Ruiz J R, Urbano F J. *Appl Catal A*, 2001, **216**: 257
- 21 Palomeque J, Perez J, Figueras F. *J Catal*, 2002, **211**: 150