

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 固態觸媒在特用化學品反應之應用(II) Applications of Solid Catalysts in the Reactions of Fine Chemicals (II)

計畫編號：NSC 88-2113-M-002-030

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：鄭淑芬 國立台灣大學化學系

Email: chem1031@ccms.ntu.edu.tw

### 一、中文摘要

今年是此二年長期研究計畫執行的第一年，成果報告主要為過渡金屬取代之磷酸鋁分子篩在 2,3,6-三甲基苯酚 (trimethylphenol 簡稱 TMP) 氧化生成 2,3,6-三甲基苯醌 (trimethylbenzoquinone 簡稱 TMBQ) 反應的研究。

**關鍵詞：**特用化學品、分子篩、催化、氧化反應、三甲基苯酚、三甲基苯醌

#### Abstract

This is the end of the first year in the two-year long term research project. This report contains mainly the work dealing with oxidation of 2,3,6-trimethylphenol (TMP) to 2,3,6-trimethylbenzoquinone (TMBQ) over transition metal-substituted aluminophosphate molecular sieves.

**Keywords:** fine chemicals, molecular sieves, catalysis, oxidation, trimethylphenol, trimethylbenzoquinone

### 二、緣由與目的

在此兩年長期計畫中，本研究室的 research 重點在延續前一個三年計畫，開發固態無機觸媒在一些特用化學品相關反應的應用。在第一年裡，我們導入第一列過渡金屬原子於  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  磷酸鋁分子篩的架構之

中以取代磷或是鋁原子的位置，以形成具有氧化還原性質的活性位置。在以含鈦矽與含鈳兩大系列的磷酸鋁分子篩為觸媒，測試了一些典型的異相催化氧化反應，如烷類、烯類及苯酚的氫氧化反應。發現這些含金屬的磷酸鋁分子篩表現了較強的親水性，適合應用於反應物具極性而產物具較低極性的反應。但是含銅  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  磷酸鋁分子篩卻對苯氫氧化生成苯酚有極佳的轉化率與選擇率，結果已由國科會提出專利申請。2,3,6-三甲基苯氫醌 (trimethylhydroquinone 簡稱 TMHQ) 是製造維他命 E 的起始物，目前全球維他命 E 產品供需市場急遽增加，主要的消費主流是醫療原料藥劑與健康營養食品。而維他命 E 之所以價格高昂乃因其起始物不易大量獲取，因此要如何以快速有效又節省成本的方式來製造 TMHQ 在近幾年來已引起廣泛的研究。目前較被看好的製程是先把三甲基苯酚 (TMP) 氧化生成三甲基苯醌 (TMBQ)，再氫化生成 TMHQ [1]。本報告則是我們利用含第一列過渡金屬原子於  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  磷酸鋁分子篩做為觸媒催化 2,3,6-TMP 氧化生成 2,3,6-TMBQ 反應的研究結果，將針對各項反應變因進行探討 [2]。

### 三、結果與討論

#### a) 催化反應之結果

在合成 2,3,5-TMBQ，我們採用 2,3,6-TMP 當起始物，雙氧水為氧化劑，在不同溶劑

中測試了含不同過渡金屬離子的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子篩的活性，所得產物如 Scheme 1 所示，而主產物分佈結果則示於 Table 1，估計每次反應轉換率的誤差值約  $\pm 3\%$ 。

Table 1. TMP oxidation catalyzed by different metal substituted  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

Catalyst	Conv (%)	TMBQ yield (%)
blank	15 (36) <sup>d</sup>	15
$\text{AlPO}_4\text{-5}$	21 (51)	18
1% Ti-APO-5	84 (203)	78
1% V-APO-5	30 (73)	25
1% Cr-APO-5	67 (162)	58
1% Mn-APO-5	68 (165)	59
1% Fe-APO-5	61 (148)	51
1% Co-APO-5	73 (177)	65
1% Ni-APO-5	42 (102)	34
1% Cu-APO-5	91 (220)	72
1% Zn-APO-5	39 (94)	32
1% Cu-APO-5 (used) <sup>a</sup>	76 (184)	61
1% Cu-APO-5 (imprg) <sup>c</sup>	90 (218)	11
1% Nb-APO-5	28 (68)	21
1% Ru-APO-5	24 (58)	19
$\text{CuO}^b$	87 (211)	9
$\text{Cu}_2\text{O}^c$	86 (208)	12

Reaction condition: 333 K; catalyst 0.2 g; TMP 1.0 g; acetic acid 2.2 g;  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.2 ml; reaction duration 3 h.

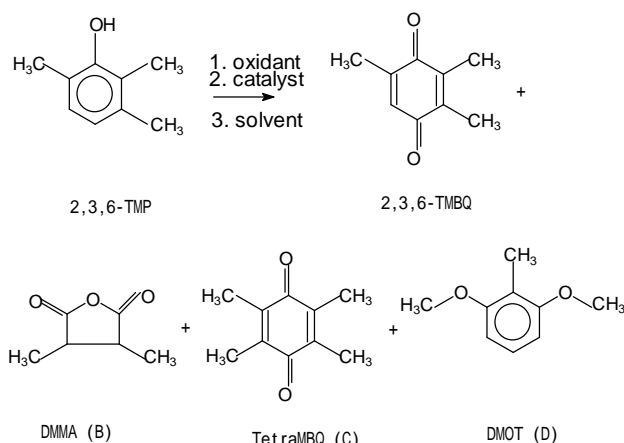
<sup>a</sup> The used sample was calcined at 823 K for 8 h.

<sup>b</sup>  $\text{CuO}$   $2.65 \times 10^{-3}$  g    <sup>c</sup>  $\text{Cu}_2\text{O}$   $2.38 \times 10^{-3}$  g

<sup>d</sup> Values in parentheses are TON.

<sup>e</sup> Impregnation 1% Cu-APO-5

從 Table 1 可以清楚地知道含過渡金屬的  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  分子篩在此反應條件下對三甲基苯酚氧化反應都或多或少有催化效果，其中以含 Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ti 此六種金屬的活性為最佳，在此篇論文中，我們特別選了活性最佳的 Cu-APO-5 來進行不同溶劑，不同銅含量等多種變因之探討。當使用等金屬量的  $\text{CuO}$  及  $\text{Cu}_2\text{O}$  或以含浸法合成的 1% Cu-APO-5 來當觸媒時，其轉化率都很高，但 2,3,6-TMBQ 產率卻極少，大多數的產物為高分子量的聚合物，反應後的溶液已非一般反應後的橘紅色澄清液，



Scheme 1. Products formed in TMP oxidation

而呈咖啡色。由此可知，骨架外以金屬氧化物形式呈現的銅並不是有效的活性中心。Table 1 亦顯示使用過的 Cu-APO-5 觸媒在 823 K 鍛燒處理後，仍可能恢復 90% 的活性。

在 Table 2 中顯示了另一值得注意的結果，含 Ti 及 Cu 的磷酸鋁分子篩其活性最佳，但含了矽的 Ti-SAPO-5 及 Cu-SAPO-5 的活性反而下降，猜測其可能原因在於分子篩表面親水性之差異。相對於矽氧化物，磷酸鋁分子篩鍵結的陰電性差異大，因此對整個觸媒骨架而言，其離子鍵的性質十分強，當我們在骨架中導入矽原子時，其離子鍵性質減弱，同時也使表面的親水性下降，而此反應的反應物 2,3,5-TMP 為一高極性之有機物，故不含矽的純磷酸鋁分子篩有更多機會吸附反應物，以利提高催化活性。

為了探討不同溶劑所造成的效應，我們取用了數種常見的有機溶劑如 toluene, DMF, acetone, acetonitrile, acetic acid 來測試其效果。Table 3 為以 1% Cu-APO-5 為觸媒來測試不同溶劑之效應。從此表中可以看出只有 acetonitrile 及 acetic acid 有活性，尤其以 acetic acid 所帶來的活性最佳，其 TON 可達 220。在同樣以醋酸當溶劑的環境下，多數含過渡金屬離子的磷酸鋁分子

Table 2. TMP oxidation catalyzed by Ti- and Cu-SAPO-5 with different amount of Si-substitution.

Catalyst	Conv (%)	TMBQ yield (%)
1%Ti-APO-5	84 (203) <sup>a</sup>	78
1%Ti-10%SAPO-5	50 (121)	36
1%Ti-20%SAPO-5	37 (90)	24
1%Cu-APO-5	91 (220)	72
1%Cu-10%SAPO-5	43 (104)	21
1%Cu-20%SAPO-5	37 (90)	22

<sup>a</sup>Values in parentheses are TON.

篩都發揮了催化的功能，猜測其原因為當醋酸受雙氧水氧化成 acetic peroxide 時，含過渡金屬的 AlPO<sub>4</sub>-5 幫助了此步驟的形成，也間接提高了氧化 2,3,5-TMP 的能力。但是以 acetonitrile 當溶劑時，並未偵測到醋酸產物，所以其氧化途徑應該不是經過相同的途徑。

Table 3. Solvent effect on TMP oxidation.

Solvent	Conv (%)	TON
toluene	0	0
DMF	0	0
acetone	0	0
acetonitrile	22	53
Acetic acid	91	220

Reaction condition: 333 K; 1%CuAPO-5 as catalyst.

從上段討論清楚地看見了在以醋酸當溶劑，雙氧水當氧化劑的條件下，含過渡金屬的 AlPO<sub>4</sub>-5 確實扮演了極佳的催化劑角色，因此我們嘗試改變分子篩中異原子的含量，來探討其金屬含量的多寡是否會對反應活性造成影響。從 Table 4 中可以知道 1% 及 2% 的 CuAPO-5 其活性效果比 0.5% 少量來得佳，但 1% 與 2% 並無明顯差異，值得關心的是，雖然其轉化率接近，但主要產物 TMBQ 卻增加了。

從反應後所測得的產物中，我們可以發現主產物 2,3,5-TMBQ 為直接由反應物

Table 4. TMP oxidation with different Cu-loading AlPO<sub>4</sub>-5.

Catalyst	Conv (%)	TMBQ yield (%)
AlPO <sub>4</sub> -5	21	18
0.5%CuAPO-5	75	64
1%CuAPO-5	91	72
2%CuAPO-5	94	81

2,3,6-TMP 加氧所得到的產物，但其副產物 B, C 則經過了 C-C 鍵或 C-O 鍵的斷裂及重組才能獲得，因此若改變溫度勢必會對各種產物的產率或分佈有所影響。在 Table 5 中我們選擇了室溫 298 K, 313 K, 323 K, 333 K 及 343 K 五個溫度來進行測試，從實驗結果發現，在室溫下此反應是完全無法進行的，而當溫度到達 323 K 之後，主產物 TMBQ 的產率就一直維持在 72~75 % 之間無太大影響，此時溫度增高所造成的效應則為副產物 B, C 的明顯增加，這和我們上面所描述的反應途徑吻合，副產物 B 及 C 需經由化學鍵的斷裂及重新排列才能完成，而溫度上升提高了此斷鍵及重組的機會，因此副產物 B, C 的產率會增加。

Table 5. Temperature effect on TMP oxidation.

Rxn Temp (K)	Conv (%)	Product yield (%)			
		TMBQ	B	C	D
298	0	0	0	0	0
313	51	46	2	0	2
323	83	75	5	3	0
333	91	72	11	8	0
343	100	74	15	11	0

1%CuAPO-5 as catalyst.

為了探討在此異相催化反應中，反應物 TMP 是否必須吸附在固態觸媒的表面上，我們改變了 TMP 濃度以觀察其對活性是否有影響。在此實驗中為維持整個反應溶液的總量為一常數，我們選擇了 heptane 來當稀釋溶劑，TMP 加 heptane 的總和均為 1.0 g，而 TMP 在每個反應中的含量分

別為 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 與 1.0 g。結果發現不論是轉化率或主產物 TMBQ 的產率和 TMP 濃度均呈一接近線性的正比關係, 因此無法清楚的看出 TMP 有吸附在分子篩上的效應。猜測其可能原因有二: (1) 由於 TMP 對醋酸的溶解度, 實驗無法往更高 TMP 濃度的方向探討其活性, 所以其吸附效應在此低濃度下尚未顯現出來。(2) TMP 在此反應過程中可能不需要經由吸附在催化劑上這個步驟, 醋酸在含有雙氧水及 CuAPO-5 分子篩的環境下會自行氧化成 acetic peroxide, 此過氧化物和雙氧水比起來為更強的氧化劑, 可直接將 TMP 氧化成產物。

我們另外做了一個改變雙氧水濃度的實驗, 在此實驗前, 為求達到雙氧水濃度的變化, 我們將市售 35% 的雙氧水以去離子水稀釋成 7, 14, 21, 與 28%, 並取相同的量注入每個反應溶液中, 在其他條件均維持不變的情況之下, 三個小時後偵測其活性。此實驗結果所畫出的曲線圖, 在雙氧水濃度較小的情況下, 幾乎沒有副產物 B, C 的形成, 由此可見產物 B, C 需要在較多氧化劑的劇烈條件下才有可能產生。而轉化率與主產物 TMBQ 對雙氧水濃度的曲線並沒有明顯呈正比的趨勢產生, 所以我們猜測在此反應中雙氧水需要先行吸附在觸媒活性位置上。

在前段文章中曾提出一個有趣的看法, 即醋酸在有含活性金屬分子篩的狀況下, 很容易被氧化成更強的氧化劑 acetic peroxide, 於是我們設計一個改變醋酸含量的實驗, 來觀察醋酸是否也同時扮演了催化劑的角色。Table 6 為不同醋酸含量所做的實驗結果, 相同的為了維持 TMP 與雙氧水在每次實驗中的濃度固定, 我們取了另一不干擾反應的溶劑 THF 來做稀釋物, 使醋酸與 THF 的總含量不變。由此表可以清楚的看出醋酸的含量多寡明顯的影響著活性大小, 因此我們在此可以明確的下一個結論, 那就是醋酸在扮演溶劑角色之外, 也扮演了催化劑的角色。

Table 6. Solvent amount effect on TMP oxidation

CH <sub>3</sub> COOH (g)	Conv (%)	Product yield (%)		
		TMBQ	B	C
1.5	9	0	0	0
2.5	16	4	0	0
3.5	41	24	5	4
4.5	64	47	4	3
5.5	94	79	6	5

1% CuAPO-5 as catalyst.

#### 四、計畫成果自評

本計畫希望開發固態觸媒在特用化學品反應之應用。固態觸媒方面, 我們主要針對發現已逾十七年, 但實際應用尚少之磷酸鋁分子篩。前一個計畫執行期間已合成出含第一列過渡金屬之四種不同晶型磷酸鋁分子篩, 並對其催化烯類氧化反應作探討。發現磷酸鋁分子篩表面之親水性使其適合催化具極性之反應物, 運用此理論, 進行苯酚氫氧化反應及 Pinacol 重排反應的催化活性研究。不但印證前述理論, 並得到相當突破性的結果。尤其不同過渡金屬元素的氧化還原能力、溶劑的影響等, 皆是文獻上尚未報導過的, 這些結果更讓我們有信心本計畫執行期間能擴張到其他特用化學品反應。本報告顯示在選擇了適當溶劑與氧化劑, 多種含過渡金屬的磷酸鋁分子篩可以有效催化較大分子的 TMP 之氧化反應, 生成維他命 E 之中間產物 TMBQ, 目前本研究室已針對不同官能基的反應物做系列研究, 相信此二年長期計畫完成時, 將可得到更豐碩的成果。

#### 五、參考文獻

- [1] C. Mercier and P. Chabardes, in M.G. Scaros and M. Prunier (Eds.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Decker, New York, **1994**, pp. 213-221.
- [2] 周惠英, 碩士論文, 國立台灣大學化學研究所, 1998。