

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 89-2113-M-002-005

執行期限：88 年 8 月 1 日至 88 年 9 月 30 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二年，成果報告主要為以鐵離子取代的 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 、ZSM-5 及 MCM-41 等分子篩作為觸媒在甲苯溶液中進行雙醇化合物的片吶可(pinacol)重排反應，發現鐵離子為此反應的活性中心，相較於磷酸鋁分子篩，ZSM-5 分子篩表面是比較疏水性，而 MCM-41 分子篩擁有較大孔洞。本文亦探討不同取代基團的雙醇化合物如：氫基團、烷基基團、苯環基團對於重排反應的結果，發現基團轉位優先順序有 $\text{ph} > \text{H} > \text{alkyl}$ 的趨勢產生，與酸催化反應比較，有異曲同工之妙。

關鍵詞：特用化學品 分子篩 鐵離子、催化、片吶可重排反應、雙醇化合物

Abstract

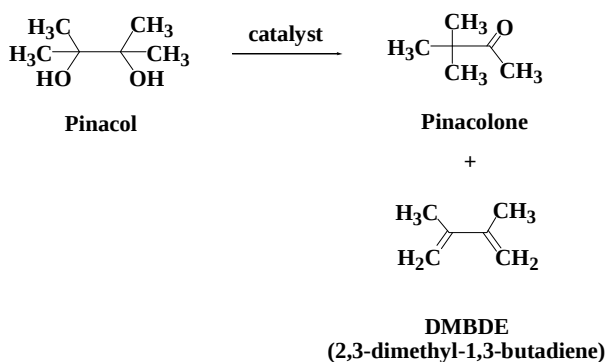
This is the end of the second year in the two-year long term research project. This report contains mainly the work dealing with pinacol-type rearrangement reactions catalyzed by iron-substituted molecular sieves of various pore structures, including $\text{AlPO}_4\text{-5}$, ZSM-5 and MCM-41. Ten diol reactants of various alkyl or aryl substitution were examined. The results showed that The substitution groups migrating priority decreases in order of aryl > hydrogen > alkyl, that is similar to what observed on acid-catalyzed reactions.

Keywords: fine chemicals, iron-substituted molecular sieves, catalysis, Pinacol rearrangement, diols

二、緣由與目的

在此兩年長期計畫中，本研究室的研究重點在延續前一個計畫，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，我們研究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 反應的結果，針對各項反應變因進行探討。在這第二年裡，則主要探討含鐵離子於骨架的幾種具不同孔洞大小之分子篩做為觸媒，催化雙醇化合物的片吶可重排反應之效應。由於片吶可重排反應是利用雙醇的脫水及骨架重排合成醛類或酮類，是有機合成中的一個重要反應；傳統上是利用至少等當量的無機強酸，如硫酸、過氯酸做為觸媒。此反應若能用固態觸媒取代腐蝕性極強之無機強酸，可減少相關污染物的產生。本研究室先前發現鐵離子取代之 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 分子篩可有效催化此反應[1]，本文將進一步研究不同取代基團的雙醇化合物在不同孔洞大小之分子篩催化下的反應效果，以利推廣相關應用。

三、結果與討論



上式為 pinacol 重排反應最基本的反應式，本報告以不同 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 取代 pinacol 上的四個甲基作為反應物，這些反應物之構造式、分子式及分子量示於 Table 1。

Table 1. The compounds, structure, chemical formula, M.W. and e of various reactants

Compound	Name	Formula	M. W.
1	Ethylene glycol	$C_2H_6O_2$	62
2	1,2-propanediol	$C_3H_8O_2$	76
3	1,2-butanediol	$C_4H_{10}O_2$	90
4	2,3-butanediol	$C_4H_{10}O_2$	90
5	Pinacol	$C_6H_{14}O_2$	118
6	1,2-hexanediol	$C_6H_{14}O_2$	118
7	1,2-octanediol	$C_8H_{18}O_2$	146
8	1-phenyl-1,2-ethanediol	$C_8H_{10}O_2$	146
9	2,3-pinenediol	$C_{10}H_{18}O_2$	176
10	1,2-diphenyl-1,2-ethanediol	$C_{14}H_{14}O_2$	214

a. 小分子(no. 1~4 及 no. 6~7)反應物

化合物 1~4 的極性較大，吸水性強，為避免水的吸附覆蓋觸媒表面活性位置，使用 Dean-Starkh 的裝置，將苯與這些小分子之雙醇類在適當比例下，予以除水工作

再進行反應。但是化合物 1~4 及 6~7 作反應物時，所得結果並無重排反應的產物產生。因此，推測是由於這些反應物本身之極性過大，在觸媒表面有強力吸附作用覆蓋住活性位置，讓觸媒達不到催化的效果。

b. pinacol (no. 5)反應物

利用不同含鐵分子篩作為觸媒，催化化合物 pinacol 的重排反應，Table 2 顯示在 $AlPO_4-5$ 、ZSM-5 及 MCM-41 三種分子篩中，含鐵磷酸鋁分子篩 FeAPO-5 有最好的催化活性。對 $AlPO_4-5$ 而言，不含鐵的 $AlPO_4-5$ 完全沒有催化活性，鐵含量達 0.5~2% 之 $AlPO_4-5$ 均具有相當好的催化活性，pinacol 轉化率幾乎百分之百，pinacolone 的產率也幾乎達 70%。若鐵含量增加至 3%，活性即有下降的趨勢，此結果顯示催化活性位置應是分子篩骨架上的鐵離子，當鐵的含量大於 3%，部分鐵離子未能夠完全的放入骨架中，而未放入骨架的鐵離子可能以氧化物形式存在於孔道中，此些氧化物亦可能覆蓋住反應活性點而讓催化效果降低。孔洞較小且表面較疏水性的 ZSM-5 及 FeZSM-5，對此 pinacol 的重排反應則完全無催化活性，推測是反應物無法進入孔道內反應而無活性產生。對於中孔洞分子篩 MCM-41 而言，不含鐵的分子篩即有少許的催化活性，含鐵的 FeMCM-41，則有較高的 pinacolone 產率，但其效果皆不如 FeAPO-5。催化活性會受到反應物平衡濃度的影響，或是觸媒的活性位置在慢慢被產生的水所吸附之後，漸漸的失去活性，此點我們可由反應完之反應性較好的 0.5%、1%、2% FeAPO-5 觸媒，經過濾分離，560°C 鍛燒、烘乾後回收利用，依然回復相近的活性測試中，得到證實。

Table 2. Pinacol rearrangement over various Fe-molecular sieves

Catalyst	Pinacol Conv. (%)	Pinacolone Select. (%)
	0	0
Blank		
Imp-1%Fe/ AlPO₄-5	0	0
AlPO₄-5		
0%Fe	0	0
0.5%Fe	98	70
1%Fe	~100	71
2%Fe	~100	68
3%Fe	60	72
4%Fe	26	83
ZSM-5		
0%Fe	0	0
1%Fe	0	0
2%Fe	0	0
MCM-41		
0%	13	14
1%Fe	33	64
2%Fe	30	67
3%Fe	35	26
4%Fe	16	81
Regenated FeAPO-5		
0.5%Fe	91	69
1%Fe	~100	66
2%Fe	94	67

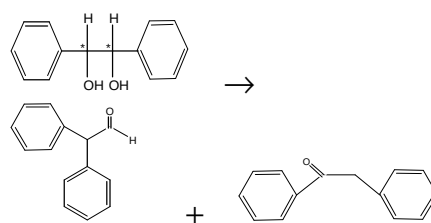
Conditions: weight ratio of pinacol : catalyst = 1:1, solvent = 5g toluene; 110°C, 6 h

c. 含單一苯環 (no. 8)及雙苯環 (no. 10)反應物

含單一苯環取代的反應物在空白實驗即有重排反應產生，觸媒加入反應後，相較於空白實驗的反應結果，並沒有很明顯的差距，而且無法找到合理的規律性，因此，我們推測觸媒對此反應物無明顯貢獻。對於含有單一苯環取代的化合物，於空白實驗中，即有重排反應產生，推測其反應結果可能由於 benzyl cation 特別穩

定，系統中若有少許的酸性雜質即會導致酸催化的重排反應結果。

Scheme 1 為雙苯環取代之雙醇類 (no.10)，在不同觸媒的催化下進行重排反應所得的反應產物。在空白實驗測試下，反應也會進行，轉化率約 14%。加入分子篩之後，含鐵之 AlPO₄-5 與 MCM-41 有催化活性，轉化率約 20-45%與 56-84%。而含鐵之 ZSM-5 則幾乎與空白實驗一樣的效果，推測是由於 ZSM-5 孔洞太小無法讓反應物進入反應。對於 AlPO₄-5，發現 1%FeAPO-5 是其中催化活性較佳的，苯環轉位產物稍高於氫轉位產物，而含鐵量更高的 FeAPO-5 則對兩種轉位產物的轉化率幾乎相同。比較值得注意的是不同含鐵量的 MCM-41，對重排反應具有相當高的催化活性，尤其是含鐵 3~4%的樣品，轉化率可高達 80%以上，推測由於反應物分子較大，MCM-41 才有足夠大的孔洞讓反應物及產物有進出的空間，因此，其催化活性較好。而對於兩種轉位產物的選擇率，與 FeAPO-5 的情形類似，在低鐵含量的分子篩催化下，產生較多的苯環移位產物，但高鐵含量的分子篩上則兩者的產率幾乎相同。我們也將反應後活性較好的 3%、4%FeMCM-41 觸媒，過濾分離，560°C 鍛燒，回收再利用，仍然可以得到不錯的催化活性。



Scheme 1. products obtained from pinacol rearrangement of 1,2-diphenyl-1,2-ethanediol

d. 環狀雙醇化合物 (no. 9)反應物

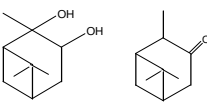
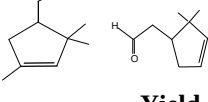
Table 3 顯示環狀雙醇化合物 2,3-pinenediol 進行反應的結果，反應物在空白實驗，不含鐵的 AlPO₄-5、ZSM-5 及含浸法製備的 Fe/AlPO₄-5 中皆不進行反應，當具微孔洞之 FeZSM-5 及 FeAPO-5 做觸媒，只有些微的催化活性，但以中孔洞之 FeMCM-41 做觸媒，則可得到相當高的轉

換率，推測由於此反應物的分子較大，MCM-41 才有足夠大的孔道讓分子進出，以進行催化反應，而在 FeZSM-5 及 FeAPO-5 上，則只有外表面的鐵離子可為催化的活性點。由此反應結果知，反應性最好的為含鐵 MCM-41，主要的產物為含酮官能基的產物，推其反應機構發現，在反應過程中由氫基團的轉位所形成，並非由烷基基團的轉位，因此，可知此一反應

的進行，關鍵性轉位的氫優先於烷基基團 ($H > \text{alkyl}$)。

由進行重排反應所得到的結果，發現反應的過程中，最關鍵的轉位優先順序有：苯環基 > 氫基團 > 烷基基團 ($\text{aryl} > H > \text{alkyl}$) 的規律性出現，而之前以含鐵的磷酸鋁分子篩 FeAPO-5 催化 pinacol 重排反應研究中，我們發現此反應的反應機構應不同於酸催化，鐵中心可能是以電子轉移方式進行此類型的反應機構。但由本研究不同取代基團轉位的優先順序相較於酸催化反應，似乎有異曲同工之妙。

Table 3. Pinacol rearrangement of 2,3-pinenediol over various Fe-molecular sieves.

Catalyst				
	Conv.(%)	Yield (%)	Yield (%)	Yield (%)
Blank	0	0	0	0
Imp-1%Fe	0	0	0	0
AlPO ₄ -5				
AlPO ₄ -5				
0%Fe	0	0	0	0
0.5%Fe	12	3.7	5.6	2.7
1%Fe	18	4.5	9.2	4.5
2%Fe	8.3	2.6	3.6	2.0
3%Fe	8.4	1.5	4.7	2.2
4%Fe	7.7	2.2	3.5	2.0
ZSM-5				
0%Fe	0	0	0	0
1%Fe	7.1	1.2	3.1	2.8
2%Fe	9.4	2.0	4.3	4.0
MCM-41				
0%	23	15	13	4.0
1%Fe	75	31	34	10
2%Fe	99	51	34	15
3%Fe	~100	52	39	8.9
4%Fe	~100	58	32	10
Regenerated FeMCM-41				
3%Fe	72	29	28	13
4%Fe	~100	60	33	6.9

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十八年，但實際應用尚少之磷酸鋁分子篩，以及發現不到十年而其應用仍在蓬勃發展的中孔道分子篩 MCM-41。前一個計畫執行期間我們已合成出含第一列過渡金屬之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。本報告顯示分子篩的孔洞大小是決定不同反應物能否接近觸媒活性中心的主要因素；此外，反應物取代基團的大小也會影響其極性，進而影響其吸附觸媒表面的強弱，以及反應活性。過去幾年本研究室針對固態觸媒在催化特用化學品反應的研究已五篇論文發表，兩篇專利申請中，這些研究結果將作為未來幾年我們繼續研究的基礎，未來應可得到更豐碩的成果。

五、參考文獻

- [1] B.-Y. Hsu, S. Cheng, Microporous & Mesoporous Mater. 21 (1998) 505.