

MCM-41 负载甲基三氧化铼的制备及其对 环氧化反应的催化性能

刘晓莉, 张月成, 高 宇, 赵继全¹⁾

(河北工业大学 化工学院, 天津 300130)

摘 要: 通过多步接枝法将双吡啶-甲基三氧化铼配合物负载到 MCM-41 上, 获得多相化的甲基三氧化铼催化剂. 通过傅里叶变换红外光谱、紫外-可见漫反射光谱、元素分析、原子吸收、X-光射线衍射以及氮气吸附等方法对负载催化剂进行了表征. 将其用于过氧化氢、尿素过氧化氢络合物环氧化环己烯、苯乙烯以及 1-辛烯的催化剂, 显示很高的催化活性和环氧化物选择性, 但循环使用性能较差.

关 键 词: MCM-41; 甲基三氧化铼; 多相化; 环己烯; 环氧化

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

自从 1991 年 Herrmann 发现甲基三氧化铼 (CH_3ReO_3 , 简称 MTO) 可作为烯烃环氧化反应催化剂以来^[1], 甲基三氧化铼的优异性能已引起人们的广泛关注^[2]. 甲基三氧化铼可催化过氧化氢对烯烃进行环氧化, 催化活性和选择性都很高; 由于氧化剂是过氧化氢, 其副产物为水, 因此是很好的绿色反应过程. 但是, 与所有的均相催化剂一样, 甲基三氧化铼在均相条件下难于与产物分离, 不能循环使用, 限制了其在大规模生产中的应用. 因此, 设法使甲基三氧化铼多相化, 使之既具有均相条件下催化活性高、选择性好又具有多相催化剂易于分离能够循环使用的双重优点, 在理论和实践上都具有重要意义. 为此, 人们已经开始对 MTO 的多相化进行研究^[3-10], 以期得到具有均相 MTO 优点, 又能循环使用的多相化催化剂. 研究发现负载到五氧化二铌上的 MTO 在催化尿素过氧化氢复合物对烯烃的环氧化反应时, 环氧化反应的选择性比均相 MTO 为催化剂时要高^[5]; 利用 NaY 沸石为主体组装 MTO 得到的多相化催化剂对环氧化反应也具有很好的催化活性和选择性^[6]; 将 MTO 负载到用聚醚官能团化的硅胶上, 当在无溶剂存在下, 用 30% 的过氧化氢对烯烃环氧化时, 比均相条件下环氧化物的收率高, 开环化合物大大减少^[7]. 更好的方法是通过 MCM-41 与三乙氧基硅丁基-4'-甲基-2, 2'-联吡啶

反应使之官能团化, 进而利用联吡啶的螯合作用与 MTO 配位, 使 MTO 负载到介孔材料 MCM-41 上, 得到具有应用前景的多相化催化剂^[8]. 粉末 XRD 和 N_2 吸附研究表明, MCM-41 的骨架结构得到保持, 其孔道能够允许反应分子自由通过. 该方法的优点是, 由于联吡啶的螯合作用, MTO 被固定, 使 MTO 流失量很小甚至不流失, 而 MCM-41 的孔道允许底物及氧化剂分子的进入与逸出; 而且, 吡啶或其它路易斯碱, 还能使甲基三氧化铼 (MTO) 与过氧化氢 (H_2O_2) 组成的环氧化体系催化环氧化反应的选择性大大提高^[9, 10].

鉴于上述, 我们以 MCM-41 为载体, 通过对其氨丙基化, 进而利用氨基与 2, 2'-吡啶酮中羰基的缩合, 得到双吡啶官能团化的 MCM-41, 然后再利用双吡啶与 MTO 的配位得到 MCM-41 负载的 MTO 催化剂, 考察了其对环氧化反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-氨基丙基三乙氧基硅烷、甲基三氧化铼 (MTO) 以及尿素过氧化氢复合物 (UHP) 购自 Alfa Aesar. 2, 2'-吡啶酮购自 J&K Chemical Ltd. 环己烯、苯乙烯以及 1-辛烯购自 Acros Organics. MCM-41 按文献^[11]制备. 所有有机溶剂用前干燥重蒸.

收稿日期: 2012-04-20; 修回日期: 2012-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (20776035).

作者简介: 刘晓莉, 女, 1972 年出生, 大学本科, 讲师.

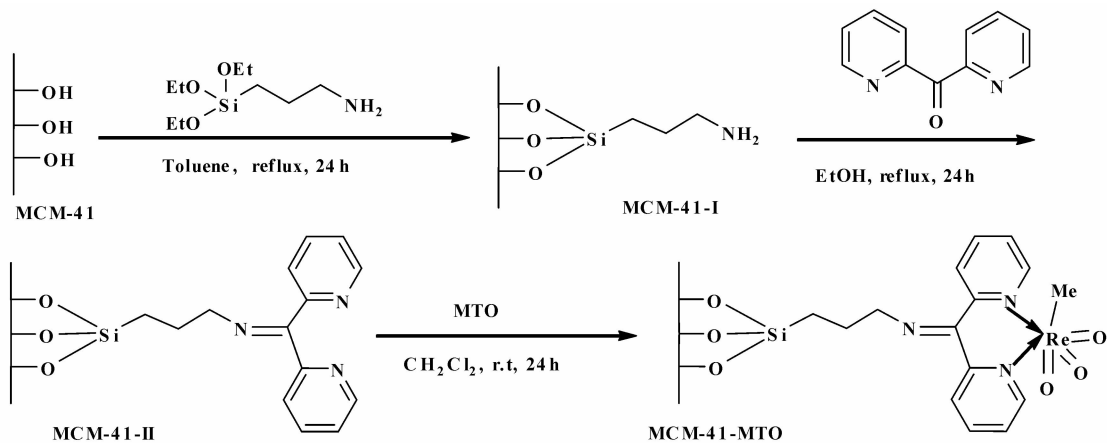
1) 通讯联系人, E-mail: zhaojq@hebut.edu.cn.

红外光谱采用德国 Bruker Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪测定,使用石蜡糊涂膜法;紫外漫反射光谱采用美国 Varian Cary 300 型紫外-可见分光光度计测定;采用德国 Elementar vario EL 型元素分析仪测定样品中的碳、氢、氮含量;催化剂中铼的含量采用美国 Thermo SOLAAR M6 型原子吸收光谱仪测定,用酸溶法(硝酸)溶解试样;X 射线衍射分析采用日本 Rigaku D/max-2500 X 射线衍射仪测定,石墨单色器单色化的 Cu K α 射线辐射,小角度

($2\theta = 0 \sim 10^\circ$) 扫描,对样品的晶格结构进行分析; N_2 吸附-脱附等温线采用美国 ASAP2010 表面积和孔容测定仪测定,同时给出比表面积、孔容及孔径.

1.2 MCM-41 负载甲基三氧化铼 MCM-41-MTO 的制备

1.2.1 MCM-41 负载甲基三氧化铼 MCM-41-MTO 的合成路线 MCM-41 负载甲基三氧化铼 MCM-41-MTO 的合成路线如图式 1.



图式 1 MCM-41 负载甲基三氧化铼的合成路线

Scheme 1 Synthesis of MCM-41 supported catalyst MCM-41-MTO

1.2.2 新型多相化甲基三氧化铼 MCM-41-MTO 的制备 参考文献[12,13], N_2 保护下向装有磁力搅拌的 500 mL 三口瓶中加入 12 g MCM-41, 300 mL 处理过的无水甲苯, 匀速搅拌, 加热至回流后滴加 18 mL 3-氨基三乙氧基硅烷(按 1 g MCM-41 对应 1.5 mL 3-氨基三乙氧基硅烷投料)与 50 mL 无水甲苯的混合液. 滴加完毕后继续保持回流 24 h, 冷却后过滤, 无水乙醇抽提, 90°C 下干燥得白色粉末 13.7 g, 即初级官能团化产物 MCM-41-I.

N_2 保护下, 在 250 mL 三口瓶中依次加入 2.5 g 初级官能团化产物 MCM-41-I, 100 mL 无水乙醇, 磁力搅拌下滴加 7.9 g 2,2'-吡啶酮的 50 mL 无水乙醇溶液, 滴加完毕开始加热, 保持回流 24 h, 过滤, 无水乙醇抽提, 干燥后得产品 MCM-41-II 2.42 g, 淡黄色粉末.

N_2 保护下, 在 100 mL 三口瓶中依次加入 2.0 g MCM-41-II, 40 mL 二氯甲烷, 磁力搅拌下滴加 0.25 g 甲基三氧化铼的 10 mL 二氯甲烷溶液, 滴加完毕后, 室温下避光搅拌 24 h, 过滤, 二氯甲烷抽提, 干燥后得 MCM-41-MTO 1.97 g, 棕黄色粉末.

1.2.3 催化烯烃环氧化反应 MCM-41-MTO 催化烯烃环氧化反应中, 分别以环己烯、苯乙烯、1-辛烯为底物, 尿素过氧化氢复合物(UHP)或 30% H_2O_2 为氧化剂, MCM-41-MTO 为催化剂, 甲醇为溶剂, 恒温水浴控制温度. 催化剂: 底物: 氧化剂的摩尔比为 1:100:200. 采用气相色谱仪监测反应进程.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 红外光谱 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II、MCM-41-MTO 及催化剂用后 MCM-41-MTO(h) 的红外光谱如图 1 所示. 谱图中 $2\,800 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间的强吸收峰是液体石蜡本身结构所造成的. 在 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 左右出现的宽而钝且带有肩峰的强吸收峰是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰, 而在 800 cm^{-1} 左右出现的相对较弱的吸收峰则是 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰. MCM-41 表面因含有 -OH 因而在 $3\,680\text{ cm}^{-1}$ 处出现 O-H 伸缩振动峰. MCM-41-I 与 MCM-41 相比, O-H 伸缩振动峰消失, 其表面 -OH 大部分转化为 $(-\text{O})_3\text{-SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 而 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{NH}_2$ 的特

征峰被石蜡糊本身的吸收峰所掩盖. MCM-41-II 的红外谱图在 $1\,500\sim1\,700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现亚胺键 $\text{C}=\text{N}$ 和吡啶环上 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动的两个特征峰, 表明实现了 MCM-41 的官能团化. 负载甲基三氧化铼后, 在 949 cm^{-1} 处出现了 $\text{Re}=\text{O}$ 的对称伸缩振动吸收峰, 在 925 cm^{-1} 出现了不对称伸缩振动吸收峰, 未配位的甲基三氧化铼中 $\text{Re}=\text{O}$ 键的不对称伸缩振动吸收峰 ν_{as} 为 965 cm^{-1} , $\text{Re}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动吸收峰 ν_{s} 为 998 cm^{-1} ^[14], 可见与未配位甲基三氧化铼的 $\text{Re}=\text{O}$ 吸收峰相比发生了明显红移, 这与文献报道的甲基三氧化铼与氮配体配位后的吸收峰值相吻合^[15,16]. 其原因是配位后铼原子上的电子云密度增加, 从而削弱了 $\text{Re}=\text{O}$ 的键常数, 使振动频率减小, 相应的吸收峰出现在较低的波数区域. 红外光谱图表明甲基三氧化铼已成功地通过配位键组装到 MCM-41 中.

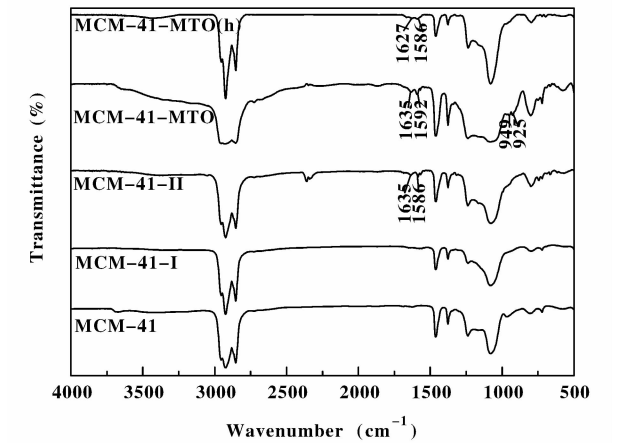


图1 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II、MCM-41-MTO 及催化剂用后 MCM-41-MTO(h) 的 FT-IR 谱图
Fig.1 The FT-IR spectra of MCM-41, MCM-41-I, MCM-41-II, MCM-41-MTO and MCM-41-MTO (h)

2.1.2 紫外漫反射光谱 图2为MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II、MCM-41-MTO的紫外漫反射光谱图. 在纯硅分子筛MCM-41结构内没有 π 电子和n电子存在, 因而在紫外可见光范围内观察不到吸收峰. 由于初级官能团化产物MCM-41-I结构中没有 π 电子, 故在250 nm以上仍没有跃迁带. MCM-41-II的紫外漫反射谱图中235 nm左右处是亚胺键 $\text{C}=\text{N}$ 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰, 270 nm左右处是吡啶环上的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁产生的吸收峰, 这两个吸收峰的出现说明2,2'-吡啶酮与初级官能团化后形成的氨基生成了亚胺键, 完成了初级官能团的转

化. 负载甲基三氧化铼以后, 在370 nm左右处出现了一个较宽的谱带, 这是由于电荷在金属与配体之间的跃迁而引起, 450 nm左右出现的宽而弱的谱带, 是金属所具有的d电子在受到配体的影响而发生了d-d电子跃迁所致. 紫外漫反射光谱也证明了MCM-41-II中亚胺键的生成以及MCM-41-MTO中配位键的形成, 与红外光谱的分析结果一致.

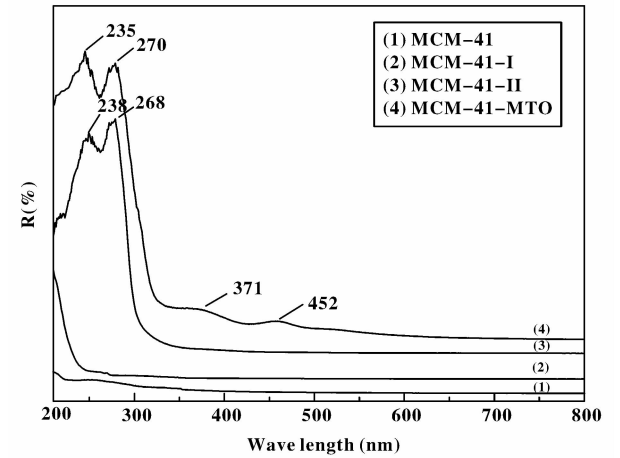


图2 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 DR UV-vis 谱图
Fig.2 The DR UV-Vis spectra of MCM-41, MCM-41-I, MCM-41-II and MCM-41-MTO

2.1.3 元素分析 分别采用元素分析和原子吸收手段测定了MCM-41-II和MCM-41-MTO中N、C、H和Re的含量, 结果列于表1.

表1 MCM-41-II、MCM-41-MTO 的元素分析数据				
Table 1 Elemental analysis data of MCM-41-II and MCM-41-MTO				
Sample	N(%)	C(%)	H(%)	Re(%)
MCM-41-II	4.07	16.45	2.62	0
MCM-41-MTO	3.12	12.16	2.03	8.01

表1的元素分析数据明显显示MCM-41-MTO中N、C、H的含量比MCM-41-II中N、C、H的含量均相应减少, 主要是负载MTO后N、C、H在整个催化剂中所占比例下降所致, 此时铼的质量含量为8.01%. 如图式1所示, 理论上每N和Re的数量比为3:1, 则N含量3.12%时Re理论质量含量应为13.8%, 较测量含量高, 说明有部分负载的配体没有与MTO配位.

2.1.4 X-射线衍射 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 XRD 谱图如图 3 所示. MCM-41 的 XRD 谱图中在低衍射角 $2\theta = 2^\circ \sim 8^\circ$ 范围内可观察到 4 个衍射峰, 是典型的 MCM-41 介孔分子筛的特征衍射峰^[17]. 这 4 个衍射峰分别对应着(100)、(110)、(200)、(210)晶面, 其中 $2\theta = 2.10^\circ$ 处显示很强的(100)晶面衍射峰, 对应的面间距为 4.20 nm; 在 $2\theta = 3.68^\circ$ 处弱的(110)晶面衍射峰对应的面间距为 2.40 nm, 显示 MCM-41 的孔道具有六方对称性. MCM-41 官能团化的中间体 MCM-41-I, MCM-41-II 及负载甲基三氧化铈后的 MCM-41-MTO 的 XRD 谱图中只是整体的吸收强度下降, 但六边形的衍射特征没有变, 衍射角及对应的面间距也基本不变, 说明 MCM-41 的孔道结构没有被破坏, 仍为六方规则排列的一维孔道.

2.1.5 N₂ 吸附 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 N₂ 吸附结果列于表 2. MCM-41 的比表面 821.6 m²/g, 与文献[13]报道的 MCM-41 的比表面基本一致. MCM-41-I、MCM-41-II、MCM-

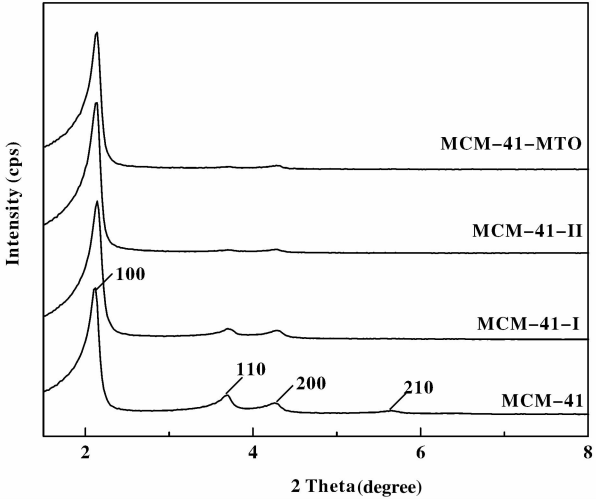


图 3 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 XRD 谱图
Fig. 3 The XRD patterns of MCM-41, MCM-41-I, MCM-41-II and MCM-41-MTO

41-MTO 的比表面、孔体积、孔径均呈递减趋势, 但是孔径减小不是很大, 与 XRD 的分析结果一致.

表 2 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 N₂ 吸附结果

Table 2 The N₂ adsorption results of MCM-41, MCM-41-I, MCM-41-II and MCM-41-MTO

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volum (cm ³ /g) ^a	Pore diamet (Å)
MCM-41	821.6	0.617	25.2
MCM-41-I	690.3	0.395	23.4
MCM-41-II	673.0	0.224	22.7
MCM-41-MTO	580.8	0.144	21.0

^a BJH 法

MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 4 所示. MCM-41 的 N₂ 吸附-脱附等温线是典型的 Langmuir IV 型, 有明显的单层吸附区 (Regin A), 毛细管凝结区 (Regin B) 和外表面的多层吸附区 (Regin C), 说明 MCM-41 具有较大的比表面积和孔体积. 氮气在毛细管凝结区发生毛细凝聚现象而产生突跃, 是介孔结构存在的标志. MCM-41-I、MCM-41-II 和 MCM-41-MTO 的 N₂ 吸附-脱附等温线基本可归为 Langmuir IV 型, 表明介孔结构得到了较好的保持. 但 MCM-41-II 和 MCM-41-MTO 等温线的毛细管凝结区 (Regin B) 不太明显, 说明负载后孔道有所减小, 这

正与表 2 中的数据相吻合.

2.2 催化性能的考察

将多相化的甲基三氧化铈 MCM-41-MTO 用作催化 UHP 及 30% H₂O₂ 环氧化环己烯、苯乙烯、1-辛烯的催化剂, 结果列于 3.

由表 3 可以看出, 以 UHP 为氧化剂时, 体系中没有水的存在, MCM-41-MTO 催化环氧化环己烯、苯乙烯、1-辛烯反应的选择性接近 100%, 即没有出现环氧化物的开环. 由于多相化催化剂中碱性配体的作用, 降低了铈原子的酸性, 故以 30% H₂O₂ 为氧化剂时, MCM-41-MTO 催化环氧化环己烯、1-辛烯反应的选择性仍较高, 但以苯乙烯为底物时选

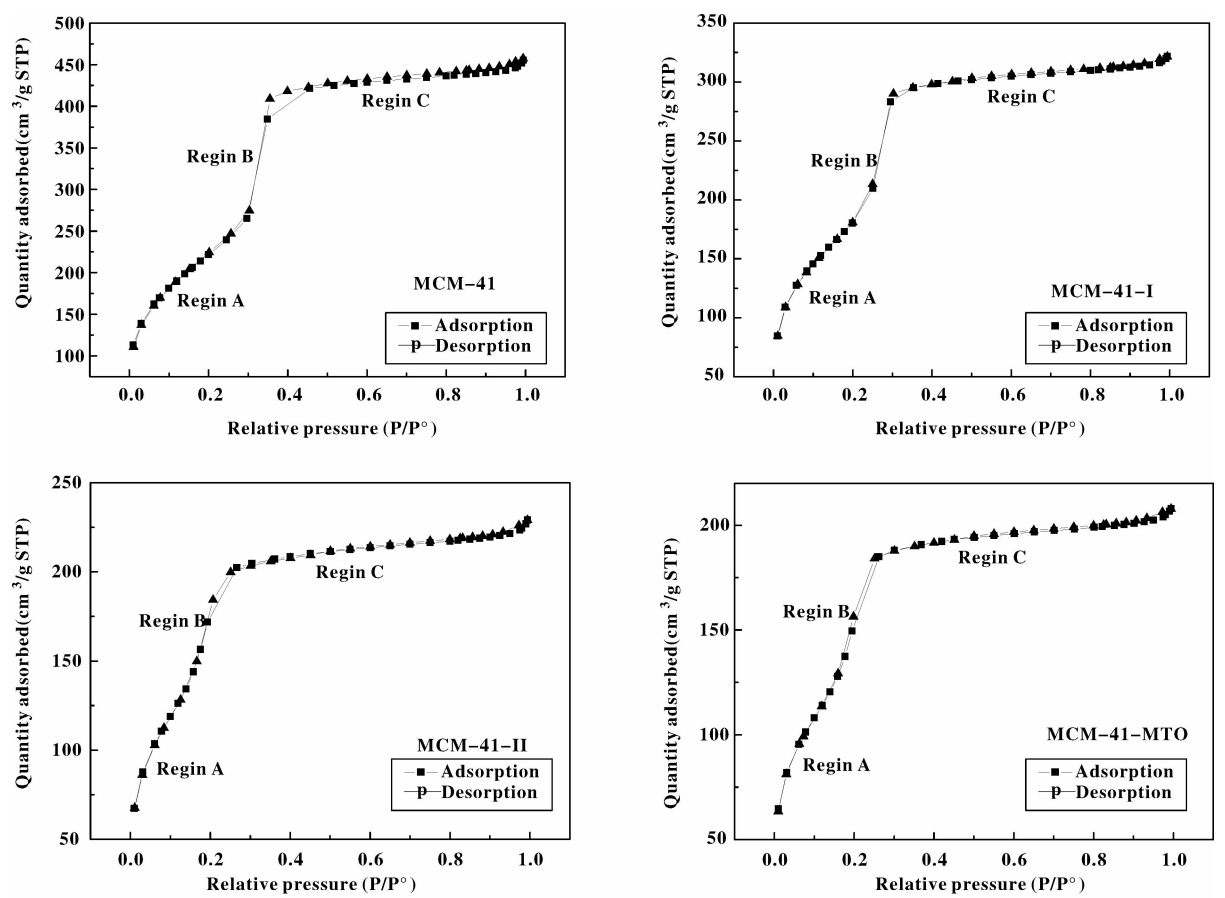


图4 MCM-41、MCM-41-I、MCM-41-II 及 MCM-41-MTO 的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 4 The Nitrogen sorption isotherm of MCM-41, MCM-41-I, MCM-41-II and MCM-41-MTO

表 3 多相化催化剂 MCM-41-MTO 对烯烃环氧化反应的催化性能

Table 3 Epoxidation of alkenes catalyzed by MCM-41-MTO

Entry	Substrate	Oxidant	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	Cyclohexene	UHP	4	> 99	> 99
2	Cyclohexene	30% H ₂ O ₂	12	92	87
3	Styrene	UHP	12	75	> 99
4	Styrene	30% H ₂ O ₂	12	45	21
5	1-Octene	UHP	12	33	> 99
6	1-Octene	30% H ₂ O ₂	12	24	97

Reaction conditions: substrate 2.5 mmol, UHP or 30% H₂O₂ 5 mmol, catalyst 0.025 mmol, methanol 3.5 mL, reaction temperature 20 ℃

择性较低，这是因为其产物非常敏感，极易开环所致。当以环己烯为底物，UHP 为氧化剂时 MCM-41-MTO 显示出非常高的活性，4 h 后底物即完全反应，收率接近 100%。由于 UHP 不含水，所以以其为氧化剂时环氧化物的选择性比以 30% H₂O₂ 为氧

化剂时的高。总的来说，多相化后的 MTO 催化剂活性比未负载的 MTO 的活性有所降低但仍保持较高水平，而选择性有所提高。

由于多相化催化剂 MCM-41-MTO 在以环己烯为底物，UHP 为氧化剂时具有较好的催化性能，因

此考察了催化剂的循环使用情况,结果列于表 4.

表 4 新型多相化催化剂 MCM-41-MTO 循环利用情况

Table 4 Recycle test results of the heterogenized catalyst
MCM-41-MTO

Entry	Run times	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	2	6	87	>99
2	3	16	62	>99
3	4	16	33	>99
4	5	16	14	>99

Reaction conditions: cyclohexene 2.5 mmol, UHP 5 mmol, catalyst 0.025 mmol, methanol 3.5 mL, reaction temperature 20 °C

由表 4 可以看出,催化剂第 2 次使用反应 6 h 时后转化率为 87%,说明催化剂活性有所减低,随着循环次数增多,催化活性越来越低. 为了分析催化剂的失活原因,将使用后的催化剂进行 AAS 分析,发现铼原子流失严重,第 5 次循环使用后催化剂铼原子含量下降到 0.92%. 将第 5 次使用后的催化剂进行红外光谱分析,结果如图 1 中的 MCM-41-MTO(h). 与 MCM-41-MTO 的红外光谱比,949、925 cm^{-1} 代表 MTO 存在的 $\text{Re}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰消失,而 1 500 ~ 1 700 cm^{-1} 范围内代表亚胺键 $\text{C}=\text{N}$ 和吡啶环上 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动的特征峰仍然存在. 此外,将第 1 次催化反应结束后反应液过滤,向滤液中继续加入底物和氧化剂,并没有发生环氧化反应,说明使用后的多相化催化剂中铼原子的流失并不是以甲基三氧化铼分子的形式脱落. 根据上述实验结果并结合文献[18]可以认为,随着反应进行,MTO 生成的中间体逐渐与负载的螯合配体解离,并生成没有催化活性的铼的化合物,如高铼酸盐等^[19,20],而负载的吡啶酮没有脱落. 实验结果还表明,以吡啶酮为螯合剂与文献[8]中以 2,2'-联吡啶为螯合剂得到的负载 MTO 催化剂相比,MTO 流失严重,说明 2,2'-联吡啶与 MTO 配位更牢固. 因此,负载催化剂的稳定性与采用的螯合剂密切相关.

3 结 论

通过接枝法制得双吡啶官能团化的介孔分子筛

MCM-41,再经配位作用将甲基三氧化铼负载到 MCM-41 上,考察了其对烯烃环氧化反应的催化性能和循环使用情况. 多相化催化剂首次使用表现出较好的催化活性,特别是在以环己烯为底物,UHP 为氧化剂的反应体系中收率可接近 100%,但是催化剂在反应体系中比较容易分解,铼原子流失严重,循环使用情况较差.

参考文献:

- [1] Herrmann W A, Fischer R W, Marz D W. Methyltrioxorhenium as catalyst for olefin oxidation [J]. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**(12): 1 638 – 1 641
- [2] Kühn F E, Scherbaum A, Herrmann W A. Methyltrioxorhenium and its applications in olefin oxidation, metathesis and aldehyde olefination[J]. *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**(24): 4 149 – 4 164
- [3] Bianchini G, Crucianelli M, Canevali C, *et al.* Efficient and selective oxidation of methyl substituted cycloalkanes by heterogeneous methyltrioxorhenium-hydrogen peroxide systems [J]. *Tetrahedron*, 2006, **62**(52): 12 326 – 12 333
- [4] Gago S, Fernandes J A, Abrantes M, *et al.* *Mesopor Micromor Mater*[J]. 2006, **89**: 284
- [5] Li M, Espenson J H. Kinetic study of epoxidations by urea-hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium (VII) on niobia[J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **208**(1–2): 123 – 128
- [6] Adam W, Saha-Möller C R, Weichold O. NaY zeolite as host for the selective heterogeneous oxidation of silanes and olefins with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium [J]. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**(10): 2 897 – 2 899
- [7] Neumann R, Wang T J. Methyltrioxorhenium supported on silica tethered with polyethers as catalyst for the epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide [J]. *Chem. Commun.*, 1997, (19): 1 915 – 1 916
- [8] Nunes C D, Pillinger M, Valente A A, *et al.* Synthesis and characterization of methyltrioxorhenium (VII) immobilized in bipyridyl-functionalized mesoporous silica[J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, (5): 1 100 – 1 107
- [9] Altmann P, Cokoja M, Kühn F E. Halide substituted schiff-bases: different activities in methyltrioxorhenium (VII) catalyzed epoxidation via different substitution patterns[J]. *J. Organomet. Chem.*, 2012, **701**: 51 – 55
- [10] Gao Y, Zhang Y C, Qui C J, *et al.* Synthesis of di-nitrogen schiff base complexes of methyltrioxorhenium (VII)

- and their application in epoxidation with aqueous hydrogen peroxide as oxidant[J]. *Appl. Organomet. Chem.*, 2011, **25**: 54–60
- [11] Grün M, Unger K K, Matsumoto A, *et al.* Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 material: control of porosity and morphology[J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, **27**(2–3): 207–216
- [12] Zhang C, Zhou W, Liu S. Synthesis and characterization of organofunctionalized MCM-41 by the original stepped templated sol-gel technology[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2005, **109**: 24 319–24 325
- [13] Caps V, Tsang S C. Heterogenisation of os species on MCM-41 structure for epoxidation of *trans*-stilbene[J]. *Appl Catal A*, 2003, **248**(1): 19–31
- [14] Mink J, Keresztury G, Stirling A, *et al.* Vibrational spectroscopic and force field studies of organorhenium (VII) trioxides – I. methyltrioxorhenium(VII), ethyltrioxorhenium(VII) and (*n*-Propyl) trioxorhenium(VII)[J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 1994, **50**(12): 2 039–2 057
- [15] Ferreira P, Xue W M, Kühn F E. Bidentate lewis base adducts of methyltrioxorhenium(VII) and their application in catalytic epoxidation[J]. *Inorg. Chem.*, 2001, **40**(23): 5 834–5 841
- [16] Kühn F E, Santos A M, Roesky P W, *et al.* Trigonal-bipyrimidal lewis base adducts of methyltrioxorhenium(VII) and their bisperoxo congeners: characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study[J]. *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**(12): 3 603–3 615
- [17] Park M, Komarneni S. Stepwise functionalization of mesoporous crystalline silica materials[J]. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, **25**(1–3): 75–80
- [18] Di Giuseppe A, Crucianelli M, Passacantando M, *et al.* Chitin- and chitosan-anchored methyltrioxorhenium: an innovative approach for selective heterogeneous catalytic epoxidations of olefins[J]. *J. Catal.*, 2010, **276**(2): 412–422
- [19] Vezzosi S, Guimerais A, Crucianelli M, *et al.* A novel and efficient catalytic epoxidation of olefins with adducts derived from methyltrioxorhenium and chiral aliphatic amines[J]. *J. Catal.*, 2008, **257**(2): 262–269
- [20] Mealli C, López J A, Calhorda M J, *et al.* Multiple bonds between main-group elements and transition metals. 123. Re-C bond homolysis in alkyl- and arylrhenium trioxides: a qualitative MO interpretation[J]. *Inorg. Chem.*, 1994, **33**(6): 1 139–1 143

Preparation of MCM-41 Supported Methyltrioxorhenium and Its Catalytic Performance on Epoxidation of Olefins

LIU Xiao-li, ZHANG Yue-cheng, GAO Yu, ZHAO Ji-quan¹⁾

(School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A bipyridyl methyltrioxorhenium (MTO) complex was supported onto the surface of MCM-41 by a multi-step grafting method. The resulting supported MTO catalyst was characterized by FT-IR, DR UV-Vis, EA, AAS, XRD and nitrogen adsorption. The material was used as catalyst in the epoxidation of cyclohexene, styrene and 1-octanene with hydrogen peroxide and UHP as oxidants, respectively. Catalytic study results indicated that the heterogenized methyltrioxorhenium catalyst displayed highly active and selective performances when applied to the epoxidation of alkenes in general, but poor performance in the case of recycle run.

Key word: MCM-41; methyltrioxorhenium; heterogenization; cyclohexene; epoxidation