

β -环糊精纳米反应器催化环己烯 氧化制己二酸

邓一达^{1,2}, 刘一冰^{1,2}, 张典^{1,2}, 程玉强^{1,2}, 邓敏^{1,2}, 胡绪则^{1,2*}
(1. 三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室, 重庆 404100;
2. 重庆三峡科技大学环境与化学工程学院, 重庆 404100)

摘要:以 β -环糊精为骨架,通过逐步功能化修饰并引入钨酸根,构建了一种季铵型超分子纳米反应器(β -CD-PPQAT),并用于催化环己烯在过氧化氢体系中的氧化反应。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)及核磁共振波谱(NMR)表征证实目标结构成功构建。结果表明,在优化条件下,环己烯转化率可达约96%,己二酸产率约78%。该体系通过限域效应与相转移作用促进中间体深度氧化,提高了目标产物选择性。同时催化剂具有良好的稳定性与可重复使用性,为己二酸的绿色高效制备提供了新思路。

关键词: β -环糊精;相转移纳米反应器;环己烯;己二酸

中图分类号:O643.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0177-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.030

β -Cyclodextrin nanoreactor catalyzes the oxidation of cyclohexene to adipic acid

DENG Yi-da^{1,2}, LIU Yi-bing^{1,2}, ZHANG Dian^{1,2}, CHENG Yu-qiang^{1,2}, DENG Min^{1,2}, HU Xu-ze^{1,2*}

(1. Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing 404100, China; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Sanxia University of Science and Technology, Chongqing 404100, China)

Abstract: Using β -cyclodextrin as the framework, through stepwise functionalization modification and the introduction of tungstate ions, a quaternary ammonium type supramolecular nanoreactor (β -CD-PPQAT) was constructed, and it was used for catalyzing the oxidation reaction of cyclohexene in the hydrogen peroxide system. The target structure was confirmed to be successfully constructed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) characterization. The results showed that under optimized conditions, the conversion rate of cyclohexene could reach approximately 96%, and the yield of adipic acid was about 78%. This system promotes the deep oxidation of intermediates through confinement effect and phase transfer, improving the selectivity of the target product. At the same time, the catalyst has good stability and reusability. This study provides a new approach for the green and efficient preparation of adipic acid.

Key words: β -cyclodextrin; phase transfer nanoreactor; cyclohexene; adipic acid

己二酸是一类重要的脂肪族二元羧酸,在尼龙-6,6、聚氨酯、增塑剂及精细化学品等领域具有不可替代的应用价值,其市场需求持续增长^[1-5]。传统工业上主要采用环己醇/环己酮(KA油)经硝酸氧化制备己二酸,但该工艺在反应过程中会产生大量氮氧化物等有害气体,对环境造成较大压力,也与当前绿色化工的发展理念存在一定矛盾^[6-8]。因此,探索以环境友好氧化剂为基础的新型合成路径,逐步替代传统工艺,已成为该领域的重要研究方向。

以环己烯为原料、过氧化氢为氧化剂直接制备己二酸的方法,因原料来源广泛、副产物清洁而受到关注^[9-12]。然而,该反应体系本质上属于多步串联

氧化过程,通常需要经历环氧化、开环生成二醇以及进一步深度氧化等阶段。由于各步反应对反应条件及活性物种的要求存在差异,导致体系中间体易发生副反应,从而降低目标产物的选择性与整体收率。因此,如何在温和条件下实现对反应路径的有效调控,提高深度氧化效率,是该体系亟需解决的关键问题。

在众多催化体系中,钨基催化剂在过氧化氢参与的氧化反应中表现出较高活性,能够形成过氧钨活性物种,从而促进烯烃的转化^[13-15]。但传统均相或非限域体系中,活性物种分布较为分散,且在反应过程中容易发生失活或流失,不利于反应的持续进

收稿日期:2026-04-07;修回日期:2026-06-19

基金项目:材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金(2023CL16);重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2025NSCQ-GPX0243);重庆三峡科技大学研究生科研创新项目(YJSKY25080、YJSKY25101)

作者简介:邓一达(2000-),男,硕士生,研究方向为超分子功能化材料,1186247258@qq.com;胡绪则(1982-),男,博士,副教授,研究方向为超分子功能化材料,通讯联系人,hj127@163.com。

行。因此,构建具有空间限域与界面调控能力的新催化体系,对于提升反应效率具有重要意义。

β -环糊精作为一种典型的环状低聚糖,具有疏水内腔与亲水外表面的结构特征,能够通过主-客体相互作用对有机分子进行选择性的包结,从而在分子尺度上调节反应环境^[16-20]。通过对 β -环糊精进行化学修饰,引入带电基团或功能链段,可进一步增强其水溶性及结构稳定性,并赋予其相转移能力,使其在水相体系中更好地发挥作用。与此同时,多胺类结构的引入不仅有助于构建稳定的三维网络,还可为阴离子型活性物种提供结合位点,从而实现催化中心的有效固定。

基于上述思路,将功能化 β -环糊精与钨酸根相结合,有望构建兼具底物富集、活性位点固定及限域调控功能的超分子纳米反应器。其中, β -环糊精空腔可提高底物局部浓度,季铵结构有助于稳定钨酸根活性物种,从而促进中间体的进一步氧化并提高选择性。

基于此,本文以 β -环糊精为基础,通过功能化修饰构建多胺桥联季铵结构,并引入钨酸根制备纳米反应器。结合傅里叶红外光谱(FT-IR)与核磁共振波谱(NMR)对其结构进行表征,并以环己烯氧化为模型反应,系统考察其催化性能及反应条件对产物分布的影响,为绿色高效制备己二酸提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: β -环糊精(β -CD,分析纯,CAS:7585-39-9)、2-氯乙胺盐酸盐(CEA,分析纯,CAS:870-24-6)、对甲苯磺酰氯(PTSC,分析纯,CAS:98-59-9)、多乙烯多胺($C_{2n}H_{5n}N_n$,摩尔质量275,CAS:68131-73-7)、钨酸钠(Na_2WO_4 ,分析纯,CAS:10213-10-2)、氢氧化钠(NaOH,化学纯,CAS:1310-73-2)、环己烯(C_6H_{10} ,化学纯,CAS:110-83-8)、盐酸(HCl,37%,CAS:7647-01-0)、无水乙醇(CH_3CH_2OH ,分析纯,CAS:64-17-5)、己二酸标准品($C_6H_{10}O_4$,分析纯,CAS:124-04-9)、过氧化氢溶液(H_2O_2 ,30%,CAS:7722-84-1)、乙腈(CH_3CN ,分析纯,CAS:75-05-8)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,CAS:68-12-2)以上试剂均由成都华夏试剂有限公司提供,所有试剂均没有进行纯化而直接使用。实验室用水均为去离子水。

仪器:分析天平(AE224,上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、水热反应釜(50 mL,上海力辰仪器科

技有限公司)、制冰机(WZB-25AFS,沃拓莱公司)、电热恒温干燥箱(DGG-9240A,上海齐欣科技有限公司)、循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ,北京科伟永兴仪器有限公司)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,上海力辰邦西仪器科技有限公司)、傅里叶变换红外光谱仪(WQF-520,北京瑞利分析器材公司)、核磁共振波谱仪(BRUKER AVANCE 400,德国布鲁克公司)、X射线衍射仪(Smart Lab SE,深圳市蓝星宇电子科技有限公司)、X射线光电子能谱仪(Thermo Kalpha,赛默飞公司)、液相色谱分析仪(HP-6890,安捷伦公司)。

1.2 β -环糊精纳米反应器的制备

1.2.1 对甲苯磺酰基- β -环糊精的制备

将 β -CD(22.4 g)溶于150 mL 2.6% NaOH 溶液中。在冰水浴条件下,将对甲苯磺酰氯(3.9 g,溶于10 mL 乙腈)按照 $n(\beta\text{-CD}):n(\text{PTSC})=1:1$ 滴加,反应3 h。反应液经抽滤后,滤液用盐酸中和,于5℃静置结晶,抽滤、重结晶并干燥,制得对甲苯磺酰基- β -环糊精(Ts- β -CD)。

1.2.2 二氯乙胺基- β -环糊精的制备

将Ts- β -CD(5.64 g)与2-氯乙胺盐酸盐(0.64 g)按照 $n(\text{Ts-}\beta\text{-CD}):n(\text{CEA})=1:1.1$ 溶于30 mL DMF中,在氮气保护下于80℃反应36 h。反应结束后冷却,将反应液倒入500 mL 无水乙醇中析出固体,抽滤并用乙醇洗涤,45℃干燥24 h。随后将产物用氯仿浸泡30 min,抽滤并以少量乙醇洗涤,干燥后得到二氯乙胺基- β -环糊精(CEA- β -CD)。

1.2.3 基于 β -环糊精的纳米反应器的制备

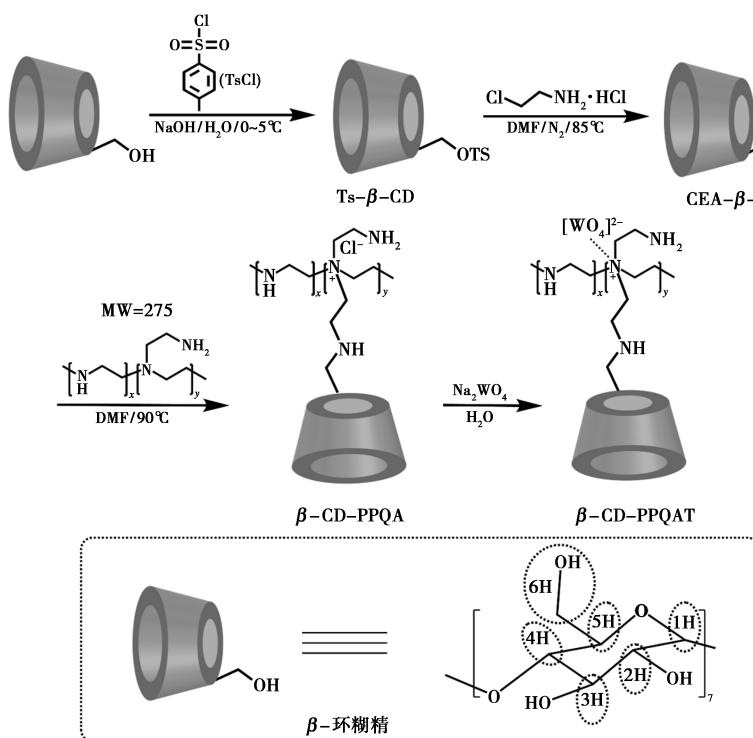
将多乙烯多胺(0.41 g,1.5 mmol)与CEA- β -CD(3.10 g,3 mmol)溶于30 mL DMF中,滴加2~3滴盐酸,在室温下搅拌反应4 h。反应结束后抽滤,所得固体用无水乙醇洗涤3次并干燥,得到多乙烯多胺桥连 β -环糊精季铵盐(β -CD-PPQA)。

将 β -CD-PPQA(0.29 g,0.2 mmol)与钨酸钠(0.07 g,0.2 mmol)溶于20 mL 去离子水中,室温下搅拌反应1 h。反应结束后过滤,收集滤液并蒸发浓缩、干燥,得到 β -环糊精纳米反应器(β -CD-PPQAT),如图1所示。

1.3 产物表征与分析方法

1.3.1 红外(FT-IR)表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(WQF-520)对样品进行表征。样品采用KBr压片法制备,扫描范围为4 000~500 cm^{-1} ,分辨率为1.9 cm^{-1} ,扫描16次。通过特征吸收峰对比分析样品官能团变化。

图 1 β -CD-PPQAT 的制备流程

1.3.2 核磁共振(NMR)表征

采用 Bruker Avance NEO 型核磁共振波谱仪 (400 MHz) 对样品进行 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 分析。测试在 293 K 下进行,以 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂,化学位移以残余溶剂峰 (δ 2.48) 为内标,单位为 ppm。

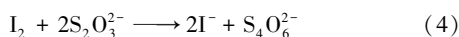
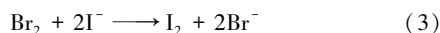
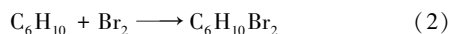
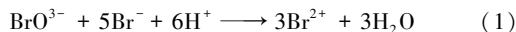
1.3.3 X 射线粉末衍射(XRD)分析

本研究使用 Rigaku SmartLab SE 型号衍射仪 (采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线为射线源,波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$,功率 2 kW) 在 $10 \sim 70^\circ$ 的 2θ 角度的范围内以 $2^\circ/\text{min}$ 的速率对样品进行扫描得到相应样品的 X 射线衍射图谱。

1.3.4 环己烯含量的测定

本研究采用溴-碘量法对反应体系中环己烯的转化率进行测定。实验中加入过量溴酸钾-溴化钾体系,使其在酸性环境中原位生成溴,与环己烯反应消耗部分溴。随后加入碘化钾,将剩余溴转化为碘,再以硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,根据消耗量计算环己烯的转化率。

涉及到的化学方程式如式(1)~(4)所示。



环己烯含量的测定计算方法如式(5)~(7)

所示。

$$n_{\text{I}_2} = 1/2 C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (5)$$

式中, n_{I_2} 为剩余对应的碘的物质的量, mol; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液浓度, 0.1 mol/L; $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 为滴定消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液体积, L。

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = n_{\text{Br}_2} \quad (6)$$

$$C_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = n_{\text{C}_6\text{H}_{10}} / V_{\text{样}} \quad (7)$$

式中, $V_{\text{样}}$ 为取样体积, L; $C_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$ 为环己烯含量, mol/L。

1.3.5 己二酸收率的计算

在反应过程中取样,将反应液置于 5°C 条件下冷却,使反应终止并结晶析出产物。过滤收集固体,经冰水洗涤并干燥后称重,得到己二酸质量 m ,同时记录滤液体积 V_3 。取体积为 V_1 的滤液于锥形瓶中,加入 1~2 滴酚酞指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定至终点,记录消耗体积 V_2 ,并据此通过式(8)计算己二酸综合产率。

己二酸产率计算公式如式(8)所示。

$$X = [(m/M + C_s V_2 V_3 / 2000 V_1) (1/n)] \times 100\% \quad (8)$$

不同时刻下己二酸的浓度计算公式如式(9)

所示。

$$C_t = C_s V_t / 2000 V_1 \quad (9)$$

式中, m 为结晶己二酸质量, g; M 为己二酸摩尔质量; C_s 为氢氧化钠标准溶液浓度, $C_s = 0.1000 \text{ mol/L}$; V_1 为取样体积, mL; V_2 为滴定消耗氢氧化钠标准溶

液体积, mL; V_3 为反应溶液体积, mL; X 为己二酸产率; N 为环己烯用量, mol; C_t 为 t 时刻下己二酸的浓度, mol/L; V_t 为 t 时刻时取样体积, L。

1.3.6 催化性测试

将催化剂与过氧化氢加入三口烧瓶中, 随后通过恒压漏斗在 50 min 内将 5 mL (49.9 mmol) 环己烯缓慢滴加至反应体系。反应初期, 体系在加入过氧化氢和催化剂后升温至 75℃ 并保持 30 min, 此后每隔 30 min 升高 5℃, 直至达到相应温度后并维持至反应结束。反应完成后, 将反应液置于冰水浴中冷却, 过滤分离所得白色晶体, 并用少量冰水多次洗涤。本实验的实验装置如图 2 所示。

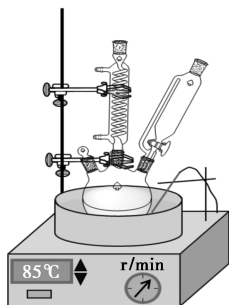


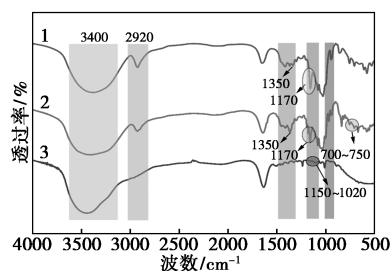
图 2 实验装置图

2 结果与讨论

2.1 β -环糊精纳米反应器的表征

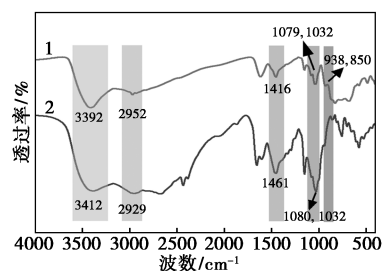
2.1.1 FT-IR 分析

图 3 和图 4 分别为合成 β -CD-PPQAT 的中间产物最终产物的 FT-IR 光谱图。如图 3 所示, 对 β -CD 及其逐步改性产物进行了红外光谱分析。 β -CD 在约 3 400 cm^{-1} 处表现出宽而强的吸收峰, 归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动; 在 2 920 cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰; 在 1 150~1 020 cm^{-1} 范围内出现明显的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{O}$ 振动特征峰, 体现其典型的多糖骨架结构。



1—CEA- β -CD; 2—Ts- β -CD; 3— β -CD

图 3 合成 β -CD-PPQAT 的中间产物 FT-IR 光谱图



1— β -CD-PPQAT; 2— β -CD-PPQA

图 4 β -CD-PPQA 和其与钨酸钠作用前后的 FT-IR 光谱图

与 β -CD 相比, Ts- β -CD 在约 1 350 cm^{-1} 和 1 170 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰, 分别归属于磺酰基 ($-\text{SO}_2-$) 的不对称和对称伸缩振动, 表明对甲苯磺酰基成功引入。同时, 在 1 500~1 600 cm^{-1} 区域吸收有所增强, 并在 700~750 cm^{-1} 附近出现弱吸收峰, 可能与芳香环结构振动有关, 说明体系中引入了苯环结构。此外, 羟基吸收峰强度有所减弱, 表明部分羟基参与了取代反应。

进一步地, 经 2-氯乙胺取代后的产物 CEA- β -CD 中, 1 350 cm^{-1} 和 1 170 cm^{-1} 处磺酰基特征峰明显减弱甚至消失, 说明对甲苯磺酰基被取代。同时, 在 1 500~1 600 cm^{-1} 区域仍可观察到一定吸收变化, 且在 1 000~1 200 cm^{-1} 区域峰形进一步改变, 表明分子结构环境发生变化。结合反应过程推测, 氨基取代反应已发生。

综上, 红外光谱结果表明, 从 β -CD 到 Ts- β -CD, 再到 CEA- β -CD 的结构转变具有连续性特征, 说明各步反应均成功进行。

图 4 为合成 β -CD-PPQAT 及其与钨酸钠作用前后的 FT-IR 光谱图。如图 4 所示, 对 β -CD-PPQA 及其进一步改性产物 β -CD-PPQAT 进行了红外光谱分析。 β -CD-PPQA 在 3 412 cm^{-1} 处表现出羟基伸缩振动吸收峰, 在 2 929 cm^{-1} 附近为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动特征峰, 在 1 080 cm^{-1} 和 1 032 cm^{-1} 处为环糊精骨架中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰。

与 β -CD-PPQA 相比, β -CD-PPQAT 在 3 392 cm^{-1} 处羟基吸收峰发生位移, 同时在 2 952 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{H}$ 吸收增强, 表明有机结构环境发生变化。此外, 在 1 416 cm^{-1} 附近吸收峰相较于 1 461 cm^{-1} 发生偏移, 说明氮原子周围化学环境发生改变, 支持季铵化反应的发生。

更为重要的是, β -CD-PPQAT 在 938 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 处出现新的特征吸收峰, 可归属于 $\text{W}-\text{O}$ 键的振动, 表明钨酸根成功引入体系。综上所述, 红

外光谱结果表明 β -CD-PPQA 经季铵化并与钨酸钠作用后成功转化为 β -CD-PPQAT。

2.1.2 NMR 分析

为进一步确认产物结构及取代位点,对 β -CD-PPQA 与 β -CD-PPQAT 进行了 ^1H NMR 分析。核磁共振谱如图 5 所示。

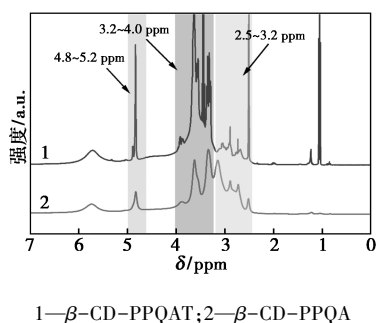


图 5 β -CD-PPQA 和其与钨酸钠作用前后的 ^1H NMR 谱图

针对谱图分析可知, β -CD 骨架在 δ 4.8~5.2 ppm 范围内出现的信号归属于葡萄糖单元的端基质子 H-1,而 δ 3.2~4.0 ppm 区域的多重峰对应 H-2、H-3、H-4、H-5 及 H-6 质子,表明改性过程中环糊精主体结构保持完整。

对于 β -CD-PPQA,在 δ 2.5~3.2 ppm 区域可观察到明显信号,归属于多乙烯多胺链中 $-\text{CH}_2-\text{N}-$ 结构质子,说明胺类基团已成功引入。同时,相较于原始 β -CD, δ 3.6~3.9 ppm 范围内的信号发生明显变化,表明 C6 位 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 所处化学环境发生改变,推测取代反应优先发生在 C6 位。

进一步地,在 β -CD-PPQAT 中, δ 2.8~3.5 ppm 区域信号明显展宽并整体向低场轻微移动,说明氮原子周围电子环境发生变化,归因于胺基发生季铵化后形成 $-\text{N}^+$ 结构。此外,谱图整体信号呈现一定程度展宽,表明分子间相互作用增强,结合红外结果推测与钨酸根的静电作用有关。

综上, ^1H NMR 结果表明:多乙烯多胺成功接枝于 β -CD 分子上,且主要发生在 C6 位;进一步经季铵化并与钨酸根作用后,生成 β -CD-PPQAT,验证了目标产物的成功构建。

如图 6 所示,对 β -CD-PPQA 及其进一步改性产物 β -CD-PPQAT 进行了 ^{13}C NMR 分析。两者在约 102 ppm 处均出现信号,归属于葡萄糖单元的 C1 碳;在 72~74 ppm 范围内的多重峰对应 C2、C3 及 C5 碳,在约 81 ppm 处为 C4 碳,在 60.4 ppm 附近为 C6 碳,说明改性过程中 β -CD 骨架结构保持完整。

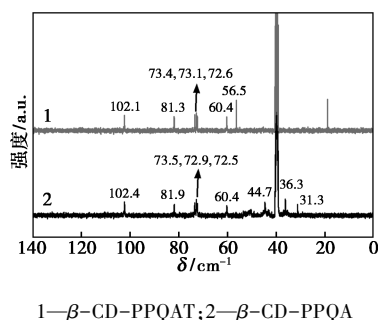


图 6 β -CD-PPQA 和其与钨酸钠作用前后的 ^{13}C NMR 谱图

在 β -CD-PPQA 中,30~50 ppm 范围内可观察到 44.7、36.3、31.3 ppm 等信号,归属于多乙烯多胺链中 $-\text{CH}_2-\text{N}-$ 结构碳,表明胺类链段成功引入。与之相比, β -CD-PPQAT 中该区域信号明显减弱,同时在 56.5 ppm 处出现新的吸收峰,归属于季铵结构中 $-\text{CH}_2-\text{N}^+$ 碳,说明胺基发生季铵化反应。

此外, β -CD-PPQAT 谱图整体信号较 β -CD-PPQA 有所展宽,表明分子结构刚性增加及分子间相互作用增强,结合红外分析结果,推测与钨酸根的引入有关。综上, ^{13}C NMR 结果进一步证明了 β -CD-PPQA 经季铵化并与钨酸根作用后成功转化为 β -CD-PPQAT。

2.2 β -CD-PPQAT 的催化性能评价

2.2.1 β -CD-PPQAT 用量对反应体系的影响

考察了纳米反应器 β -CD-PPQAT 的不同反应条件对环己烯转化率以及己二酸产率的影响。

如图 7 所示,在反应温度为 85℃、反应时间为 2 h、30%过氧化氢用量为 22.97 mL 的条件下,系统考察了 β -CD-PPQAT 添加量对环己烯转化率及己二酸产率的影响。

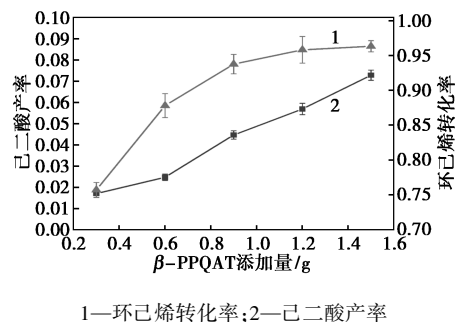


图 7 β -CD-PPQAT 用量对环己烯转化率以及己二酸产率的影响

由图可见,随着 β -CD-PPQAT 用量由 0.3 g 增加至 1.5 g,环己烯转化率和己二酸产率均呈现明显上升趋势,但两者的变化规律存在差异。在低添加

量阶段(0.3~0.8 g),环己烯转化率由约78%迅速提升至约95%左右,表现出较强的敏感性;而已二酸产率由约1.8%提高至约4.5%,增幅相对较缓,说明此阶段主要促进了底物的初步氧化过程。

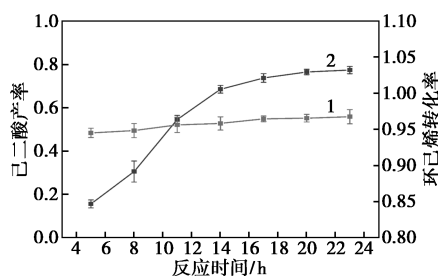
当 β -CD-PPQAT用量进一步增加至1.0~1.2 g时,环己烯转化率趋近于平稳,增长速率明显降低,表明体系中有效活性位点或传质过程逐渐达到饱和状态;与此同时,己二酸产率持续提升至约5.5%~6.0%,说明反应由“转化控制”逐步转向“深度氧化控制”,中间产物进一步被氧化生成目标产物。

当用量增加至1.5 g时,环己烯转化率基本稳定在约96%,而已二酸产率达到最高(约7.3%)。这一结果表明,继续增加 β -CD-PPQAT用量对提高转化率贡献有限,但仍有助于促进中间体向己二酸的进一步转化,从而提高目标产物选择性。

综上, β -CD-PPQAT在体系中不仅影响环己烯的初始转化效率,同时对后续深度氧化过程具有重要促进作用。综合考虑反应效率与试剂利用率, β -CD-PPQAT的适宜添加量为1.2~1.5 g(42.9~53.5 mg/L)。

2.2.2 反应时间对环己烯转化率以及己二酸产率的影响

如图8所示,在反应温度为85℃、 β -CD-PPQAT用量为42.9 mg/L、30%过氧化氢用量为22.97 mL的条件下,系统考察了反应时间对环己烯转化率及己二酸产率的影响。



1—环己烯转化率;2—己二酸产率

图8 反应时间对环己烯转化率以及己二酸产率的影响

由图可见,随着反应时间的延长,己二酸产率显著提高,而环己烯转化率变化相对较小。在反应初期(6~10 h),己二酸产率由约15%左右迅速提高至约55%左右,增幅较大,说明该阶段反应速率较快,环己烯及其中间产物被快速氧化。当反应时间延长至12~16 h时,己二酸产率继续上升至约70%~75%,但增长速率明显减缓,表明反应逐渐由快速反应阶段进入缓慢转化阶段,体系中可进一步氧化的

中间体逐渐减少。当反应时间超过16 h后(18~24 h),己二酸产率基本趋于稳定(约76%~78%),说明反应已接近平衡状态或受限于氧化剂利用效率及副反应的影响,进一步延长反应时间对产率提升作用有限。相比之下,环己烯转化率在整个反应过程中始终维持在较高水平(约96%),且随时间延长仅略有提升,表明环己烯在反应初期已基本被消耗完全,后续反应主要为中间产物向己二酸的逐步深度氧化过程。

上述结果表明,该反应体系具有明显的“分步氧化”特征:环己烯在 β -CD-PPQAT构建的限域微环境中首先快速转化为中间产物(如环氧化物、二醇或酮类),随后这些中间体进一步被氧化生成己二酸。反应后期速率降低,可能与过氧化氢逐渐消耗、活性物种浓度降低以及副反应增强有关。

综合考虑反应效率与能耗,较优反应时间为20 h,在保证较高己二酸产率的同时避免不必要的时间延长。

2.2.3 催化体系的可重复性

通过连续的反应循环考察了 β -CD-PPQAT的可重复使用性和连续反应的稳定性。考察结果如图9所示,在催化系统循环了5次后,己二酸的产率为71.9%,相对初始产率仅略有下降,表明 β -CD-PPQAT具有良好的可重复使用性和稳定性。

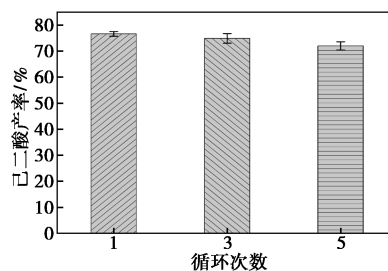
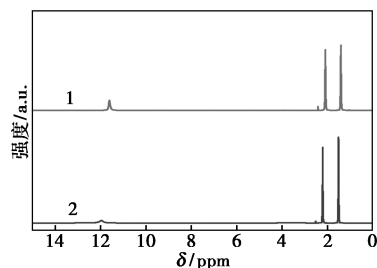


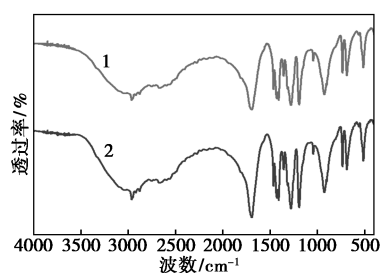
图9 β -CD-PPQAT不同循环次数下的己二酸产率

2.2.4 制得己二酸的纯度表征

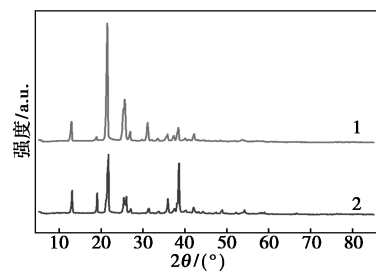
对制得的己二酸与购买的标准己二酸样品分别进行了 ^1H NMR、FT-IR以及XRD表征。表征结果如图10所示。



(a) ^1H NMR 波谱



(b) FT-IR 光谱



(c) XRD 光谱

1—制备己二酸;2—己二酸标准样品

图 10 ^1H NMR 波谱、FT-IR 光谱和 XRD 光谱

结合图 10 可知, ^1H NMR、FT-IR 及 XRD 表征结果均与己二酸的标准特征一致,未观察到明显杂质信号或杂相峰,说明产物结构正确。综合分析表明所得己二酸纯度较高,体系具有良好的选择性。

3 结论

本文通过水热合成的方法成功制备了 β -环糊精基的季铵钨酸盐 β -CD-PPQAT,并通过 NMR 以及 FT-IR 等表征方法对其进行了结构分析,该 β -CD-PPQAT 将作为超分子相转移纳米反应器用于催化环己烯制备己二酸。以环己烯的转化率和己二酸的产率为指标,考察了 β -CD-PPQAT 的催化性能。

β -CD-PPQAT 表现出良好的催化性能与稳定性。在反应温度为 85°C 、 β -CD-PPQAT 用量为 42.9 mg/L 、30%过氧化氢用量为 22.97 mL 、反应时间 20 h 的条件下,环己烯转化率可达约 96%,己二酸产率最高约 78%,且催化剂在多次循环后仍保持较高活性,体现出优异的可重复使用性。结果表明, β -CD 构建的限域微环境能够有效促进反应的分步氧化过程,提高目标产物选择性。本研究为环糊精基超分子纳米反应器在绿色氧化体系中的应用提供了新的思路与实验依据。

参考文献

[1] 宫红,姜恒,吕振波.己二酸绿色合成新途径[J].高等学校化学

学报,2000,(7):1121-1123.

- [2] 周艳东,徐二垒.己二酸生产技术与市场分析[J].化工管理,2021,(26):57-58.
- [3] 崔艳杰,王聪,刘新伟,等.己二酸绿色合成技术研究进展[J].山东化工,2023,52(22):95-97,100.
- [4] 印秀秀,李敢.己二酸二辛酯的合成研究[J].广州化工,2014,(42):24-26.
- [5] 林洵,陈建福.己二酸二辛酯的合成工艺研究[J].精细石油化工进展,2011,12(11):37-39.
- [6] 李其涛,关乾.己二酸生产中异常工况下尾气净化系统的改造和优化[J].河南化工,2025,42(5):42-44.
- [7] 于志日,李楠,安勋,等.氮氧化物吸附剂的研究进展[J].辽宁化工,2023,52(3):433-435.
- [8] Van de Vyver S, Román-Leshkov Y. Emerging catalytic processes for the production of adipic acid[J]. Catalysis Science and Technology, 2013, 3: 1465-1479.
- [9] 曹发斌,姜恒,宫红.钨酸/无机酸性配体催化氧化环己烯合成己二酸[J].合成纤维工业,2004,(6):34-36.
- [10] Jiang H, Gong H, Yang Z, et al. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene in the absence of phase transfer agents[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2002, 75(2): 315-321.
- [11] Jin P, Zhao Z, Dai Z, et al. Influence of reaction conditions on product distribution in the green oxidation of cyclohexene to adipic acid with hydrogen peroxide[J]. Catalysis Today, 2011, 175(1): 619-624.
- [12] Holmberg K. Organic reactions in microemulsions[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003, (8): 187-196.
- [13] 倪凤超,陈明珠,李彦飞,等.钨酸催化氧化环己烯合成己二酸[J].合成化学,2017,25(8):681-685.
- [14] Oguchi T, Ura T, Ishii Y, et al. Oxidative cleavage of olefins into carboxylic acids with hydrogen peroxide by tungstic acid[J]. Chemistry Letters, 1989, (5): 857-860.
- [15] Sato K, Aoki M, Noyori R. A "Green" route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide[J]. Science, 1998, 281(5383): 1646-1647.
- [16] 王赛丹,江振西,曹秀丽,等.香根油 β -环糊精微胶囊制备工艺优化[J].现代化工,2017,37(1):136-139,141.
- [17] 丁远民,李莎莎,赵洁,等. β -环糊精基复合材料快速吸附污染物的研究进展[J].现代化工,2019,39(12):34-38.
- [18] Kim M, Alizar Y Y, Syam R H R, et al. Thiolated β -cyclodextrin-based host-guest interactions: Investigating and tuning chemical interface damping in single gold nanorods[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2025, 27(28): 14754-14758.
- [19] Mazurek A H, Szeleszczuk Ł. Current status of quantum chemical studies of cyclodextrin Host-Guest complexes[J]. Molecules, 2022, 27(12): 3874.
- [20] Baghel D, Banjare M K. Host-guest complexation between β -cyclodextrin and phosphonium-based ionic liquid and influence of its inclusion complex on the binding property of paracetamol drug[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 389: 122867. ■