

环己烯液相环氧化催化剂的研究进展

章亚东 蒋登高 高晓蕾
(郑州大学化工学院, 郑州 450002)

摘要: 烯烃环氧化是一类重要的有机合成反应, 其中环己烯经催化环氧化制得的环氧环己烷可广泛用作精细化学品的原料。阐述了 Mo(VI)、V(V)、Ti(IV) 络合物、过渡金属卟啉络合物等环氧化用催化剂以及无机过氧酸盐、过氧化氢、分子氧、有机过氧酸及烷基过氧化氢等常用氧化剂在环己烯液相环氧化中的应用研究进展。还介绍了无机固体负载催化剂和高分子负载催化剂的负载化方法。最后展望了烯烃环氧化的研究开发趋势。

关键词: 环己烯; 环氧化; 环氧环己烷; 催化剂

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

Research progress in catalysts for liquid-phase epoxidation of cyclohexene

ZHANG Ya-dong, JIANG Deng-gao, GAO Xiao-lei

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Epoxidation of olefins is a kind of important reaction in organic synthesis. Cyclohexene oxides which are obtained by the epoxidation reaction of cyclohexene with catalysts have been widely used as raw materials to synthesize fine chemicals. Research progress in liquid-phase epoxidation reaction of cyclohexene is introduced, including catalysts (eg. molybdenum (VI), vanadium (V), titanium (IV) complexes and transition metal porphyrin complexes, etc.) and normal oxidation reagents (eg. inorganic peroxy-acid salts, hydroperoxide, molecule oxygen and organic peroxy acids, alkyl hydroperoxide, etc.). Methods of solid inorganic substances-supported and polymer-supported catalyst are also summarized. Research trends in this field are also predicted.

Key words: cyclohexene; epoxidation; cyclohexene oxide; catalyst

环己烯分子有一个不饱和双键和多个活泼的 α -氢原子, 据此可设计使其衍生出大量的中间体, 用于医药、农药、表面活性剂和高分子材料等领域。环己烯环氧化产品环氧环己烷分子中含有三元氧环结构, 化学性质活泼。在碱或酸性催化剂作用下, 三元氧环极易开环, 与水、醇、氨、胺、酚或羧酸等亲核物质发生加成反应生成中间体, 重要品种有反式-1, 2-环己二醇和 2-氨基环己醇等, 可用于合成盐酸苯海索、农药三环锡、克螨特、聚碳酸酯和邻苯二酚等, 亦可直接应用于光敏涂料和光敏胶粘剂。且环氧环己烷与亲核试剂的加成反应, 是生成两个相邻的立体化学确定的 sp^3 碳原子的最好方法之一, 所得产品是对烯烃进行反式加成产物。为此, 开展环己烯环氧化研究具有重要意义, 笔者重点阐述环己烯环氧

化催化剂的研究进展。

1 环己烯液相环氧化反应

将有机过氧化物 (RCO_2OH 或 $ROOH$) 过氧部分的氧选择性地转移给烯烃, 生成环氧化合物, 此法称为哈康 (Halcon) 法^[1], 在 20 世纪 60 年代末开始工业化生产。环己烯环氧化主要方法如下。

1.1 次卤酸环氧化法

目前, 国内主要用次氯酸生产环氧烷^[1]。该法制备环氧环己烷要分步进行, 即先制备 2-氯环己醇, 然后制备环氧环己烷, 产率为 70% ~ 73%。后有人用金属卟啉作催化剂、次氯酸钠作环氧化剂进行环氧化反应^[2,3]。它的特点是反应过程从原来的两步缩减到一步, 而且金属卟啉化合物催化活性很高, 反

应体系简单,常温即可。

1.2 有机过氧酸环氧化法

过氧甲酸、过氧乙酸和过氧苯甲酸等,因结构简单、易制备、价廉,能环氧化各种双键而得到广泛使用。由于上述过氧酸有不稳定、易分解、不便储存等缺点,通常可用过氧化氢制得且不经分离直接使用。乙酸与过氧化氢反应时,只能慢慢地达到平衡,因而常加入硫酸作催化剂来加速过氧酸的生成^[4]。

有机过氧酸和烯烃的环氧化过程是亲电加成^[5],当双键上带有供电基或过氧酸中带有吸电基时,环氧化的速率就会增大(如过氧三氟乙酸的活性比过氧乙酸强)。 α -烯烃与大多数过氧酸的反应只能缓慢地进行,而且反应速率随烷基取代度的增加而增加。用过氧酸进行的环氧化反应具有很高的立体选择性,它是按顺式加成的方式加到烯烃的双键上的。目前过氧酸环氧化过程多用间氯过氧苯甲酸,该过氧酸在许多情况下都能对烯烃双键进行环氧化,且环氧化反应效果极好^[5]。间氯过氧苯甲酸是制备环氧化物的较佳试剂。稳定性高,甚至在较高温度下也能使用(如能在二氯乙烷介质中90℃下反应)。

1.3 烷基过氧化氢环氧化法

在V(V)或Mo(VI)(如钼、钒的CO络合物、1,2-二醇或1,3-二醇络合物、乙二胺四乙酸络合物等)或其他过渡金属(如铜、铈、镍、钴等)络合物催化下,烯烃与叔丁基过氧化氢作用生成环氧化物的反应也是一种制备环氧化物的好方法^[6,7]。章亚东等人^[8]用钼合乙酰丙酮络合物催化叔丁基过氧化氢环氧化环己烯得到优良效果,以叔丁基过氧化氢计产率接近理论量。

1.4 氧气环氧化法

秦笃捷等人^[9]将单取代杂多化合物 $\text{Na}_5[\text{PZ}(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (简写PZMo)的有机铵盐用于环己烯的均相氧化反应,考察了该类催化剂活化分子氧的催化性能,并与相应的磷钨杂多化合物(PZW)及四苯基卟啉(ZTPP)进行比较,发现PZMo对分子氧的活化作用要高于普通的金属卟啉,催化活性主要来源于参与取代的过渡金属离子。

Iwamoto等人^[10]在醛存在下采用杂多酸(Keggin型,如 $\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}^-$)催化分子氧环氧化环己烯、苯乙烯及1-癸烯等烯烃。Yamanaka等人^[11]分别用 EuCl_3 、 LaCl_3 、 SmCl_3 、 CeCl_3 催化分子氧环氧化环己烯和苯乙烯,选择性最高可达到81.4%。戚建英等人^[12,13]合成了吡啶酰胺基配体的金属Mn、Fe、Ru以

及Co的配合物,在纯氧作氧源下,考察了不同配体的金属配合物催化环己烯氧化反应的性能,结果发现Ru、Co的配合物有着较高的催化活性。用钴60的 γ 射线照射,亦可使环己烯在液相和氧气条件下发生环氧化反应^[14]。

宋国强等人^[15]采用分子氧/正戊醛/三氧化二钴的新型氧化体系氧化环己烯生成环氧环己烷,与使用过氧化物直接氧化的传统工艺相比,此法反应条件温和,操作简便、安全。环氧环己烷的收率最高可达94%。Wang等人^[16]在NaY沸石笼中合成了Mn(III)希夫碱,发现具有较好的环氧化活性。

1.5 双氧水环氧化法

该法是以双氧水作氧化剂,反应的关键是高活性催化剂。20世纪60年代,三氧化钨作为此反应的催化剂曾经占有一定地位。目前出现了众多新型的催化剂,它们通常带有过渡金属离子,如 Ti^{4+} 、 V^{4+} 、 Cr^{3+} ,其中效果较好的是Ti/SiO₂催化剂^[17,18],它可以在低温下催化氧化分子质量较小的分子。

肖友发等人^[19]将一类长链烷氧基取代金属卟啉化合物,用于以H₂O₂为氧源催化苯乙烯环氧化反应,发现有显著催化作用。此外亦可用磷酸二氢苯络合三辛基甲氧钨酸酯,再溶于二氯乙烷中,以此为催化剂,可促使环己烯环氧化反应生成环氧环己烷^[14]。Kuznetsova等人^[20]用含铬杂多酸催化H₂O₂环氧化环己烯,并提出了 $\text{PW}_{11}\text{CrO}_{39}^{7-}$ 催化环氧化的机理。

1.6 高价金属或非金属酸盐环氧化法

铬酸和高锰酸钾等是常用氧化剂,但到目前为止,它作为环氧化剂仅出现在一些特殊的环氧化反应中,如含有共轭双键的 α -蒎烯和氧气发生[2+4]环化反应,再经过重排得双环氧化合物^[21]。侯薇等人^[22]采用过碳酸钠、过硼酸钠为氧化剂,室温下氧化环己烯、苯乙烯等烯烃18~20h,环氧化产率约达90%。

1.7 仿生环氧化法

卟啉铁作为血细胞中的生物活性物质,对氧气有非常高的活性。人们受此启发,使用金属卟啉进行催化环氧化反应。1979年,Groves等人^[23]用金属卟啉模仿生物体系催化环氧化烯烃。但金属卟啉较昂贵,所以人们使用各种方法负载金属卟啉^[24],如把卟啉锰简单吸附在硅胶上,或者和高分子单体结合,再聚合成功能高分子。

Smith等人^[25]用铁(III)和锰(III)卟啉作催化剂,用PhOI作氧化剂,研究了环己烯的环氧化,并与

H₂O₂ 氧化进行比较,选择出了较好的卟啉类催化剂。Delmon 等人^[26]用金属铁、钴酞菁作催化剂,t-BuOOH 和 PhOI 作氧化剂,进行环氧化环己烯反应,发现金属酞菁具有优良的催化性能。Keilani 等人^[27]用聚硅氧烷作载体负载金属锰(Ⅲ)、锡(Ⅳ)卟啉环氧化烯烃,结果发现反应 10 h 仅得到 2-环己烯-1-酮。近年李东红等人^[28]用杯[6]芳烃-双卟啉金属锰配合物催化环己烯环氧化反应,显示出良好的催化性能,且反应遵从 Michaelis-Menten 规律。

2 催化剂固载化

目前已知的环氧化用高活性催化剂大多是均相催化剂,因此选择合适的方法将活性物种负载到有机或无机载体上,是均相催化剂多相化研究的关键之一。对载体的要求,从化学的观点看,希望它具有较强的抗氧化性能,作为配位基的官能团易于通过反应加以变化与金属络合物形成较为牢固的键合;从工艺的观点看,希望具有一定的热稳定性、机械强度、多孔、高比表面,底物及溶剂易在其中扩散渗透。许多研究表明,高分子不仅是负载金属催化剂的惰性载体,而且还可以是一种大的配体,它可以对催化剂活性中心进行修饰,使催化剂结构发生变化,从而影响催化剂性能。

均相催化剂固载有物理法和化学法两种。物理法是将催化剂组分沉淀、浸渍或包裹在凝胶中或微胶囊化等;化学法是将催化剂活性中心通过价键(配位键居多,也可以是离子键甚至共价键)接入载体。

2.1 无机载体负载催化剂

无机载体如硅胶等利用其表面上的活泼羟基进行反应,将活性组分直接接入,亦可通过偶联剂联接活性组分^[25]。此外,人们还利用沸石分子筛的择形选择性,将酞菁、卟啉、希夫碱等诱捕在八面超笼内,不仅改善了这些化合物的某些性质,还提高了稳定性,作为催化剂在催化环氧化上具有重要意义^[29~31]。

2.2 高分子负载催化剂

在过渡金属中 Mo(Ⅳ)、V(Ⅴ)、W(Ⅵ)等高价金属通常是催化烯烃环氧化反应的活性中心,一些小分子化合物例如钼酸盐、MoO₂(acac)₂、MoO₂Cl₂、Mo(CO)₆以及 VO(acac)₂、W(CO)₆ 等可作为均相催化剂,这些小分子化合物负载到高分子载体上可提高催化剂的活性、稳定性或选择性。使用的高分子载体主要是聚苯乙烯及其改性聚合物^[32~34]。

金属卟啉配合物是细胞色素 P450 加氧酶的有

效模拟物,在催化烯烃环氧化反应方面具有独特的性质。金属卟啉是均相仿生催化剂,反应条件温和,选择性好和转化率高,其缺点是难于从反应体系中分离回收和重复使用。金属卟啉的高分子负载化^[35],是当前催化领域的一个热门研究课题。

3 结语及展望

传统环氧化方法存在着产物分离量大、原子经济性较差等缺陷,因此目前人们对绿色氧化剂且化学反应上具有很高原子经济性的反应(如分子氧和过氧化氢作氧化剂的环氧化)进行了大量研究,但由于与烯烃发生的环氧化反应的机理不很清楚,这类研究还处于探索阶段,尚不能在工业过程进行应用。另外,人们也开展了大量烯烃环氧化方法的研究,其中具有潜在工业价值的是电化学环氧化法。

近年来,通过对环氧化用催化剂的研究,发展了高分子负载催化剂。高分子负载催化剂结合了均相催化和多相催化的优点,通过三维空间的多点作用以达到高活性和选择性。具有高活性的金属卟啉配合物,负载化能使卟啉分子之间有效间隔,抑制了在催化反应中氧化金属卟啉二聚反应的发生。此外,载体能为卟啉提供特殊的微环境,在催化性能上具有协同作用,并由于显示出某些聚合物特有的高分子效应,表现出更高的催化活性和稳定性,使负载的金属卟啉配合物表现出更优良的性能。负载化金属卟啉集均相和多相催化的优点于一体,既能使反应在温和条件下达到高选择性和高转化率,又因其不易溶解而便于分离、回收循环使用。由于易加工成为粉料、颗粒或薄膜等,可满足使用上的多种需要,因而特别受青睐。对均相催化剂负载化方法和负载物的催化性能的研究,现已逐渐成为国内外研究的热门课题。

负载型金属卟啉目前仍存在一些问题,其稳定性还需进一步提高,负载化材料与催化性能的关系有待进一步研究,距实际工业应用还有一定距离。但是,据目前的研究,发现了一类稳定性较好和催化性能高的金属卟啉化合物。若将其负载化用于催化烯烃类环氧化,在工业应用上则具有广阔发展前景。

由于无机载体来源和成本上的优势,因此在均相催化剂的固载化方面,进行了中孔分子筛、Y 分子筛、Ti 分子筛上负载活性催化剂的大量研究,亦可望取得良好进展。

参考文献

- [1] 蒋登高,章亚东,周彩荣.精细有机合成反应及工艺[M].北京:

- 化学工业出版社, 2001
- [2] Turk H, Ford W T. Epoxidation of styrene with aqueous hypochlorite catalyzed by a manganese porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles[J]. *J Org Chem*, 1991, 56(3): 1253 ~ 1260
- [3] 马红竹, 索继栓. MnTFPPCl 模拟体系催化环己烯氧化反应性能研究[J]. *分子催化*, 1999, 13(3): 165 ~ 168
- [4] 沈敏敏, 哈成勇. 酯环族环氧树脂的合成[J]. *广州化学*, 2000, 25(1): 50 ~ 57
- [5] Carruthers W. Some modern methods of organic synthesis[M]. 3rd edition, Cambridge: Cambridge University Press, 1986
- [6] 李金林, 张曼征. 烯烃环氧化催化剂的种类和特征[J]. *中南民族大学学报*, 1994, 13(2): 81 ~ 88
- [7] 杨启云, 戚建英, 刘振义, 等. 环己烯催化环氧化反应的研究进展[J]. *云南师范大学学报*, 2000, 20(4): 36 ~ 40
- [8] 章亚东, 蒋登高, 高晓蕾, 等. 叔丁基过氧化氢环氧化合成环氧环己烷工艺研究[J]. *精细化工*, 2002, 19(5): 291 ~ 294
- [9] 秦笃捷, 王国甲, 吴越, 等. 单取代杂多化合物在以分子氧为氧化剂的环己烯氧化反应中的催化作用[J]. *高等学校化学学报*, 1994, 15(2): 279 ~ 280
- [10] Iwamoto M, Tateishi M, Mizuno N, et al. Regioselectivity in epoxidation of dienes on $PW_{11}CoO_{39}^-$ by molecular oxygen in the presence of aldehyde[J]. *Chemistry Letters*, 1993(11): 1125 ~ 1131
- [11] Yamanaka I, Nakagaki K, Otsuka K, et al. Epoxidation of alkenes with O_2 catalyzed by $EuCl_3$ under ambient conditions[J]. *Chemistry Letters*, 1994(9): 911 ~ 917
- [12] 戚建英, 马红霞, 杨启云, 等. $[Co(p-Me-PPA)_2(H_2O)_2]Cl$ 的合成及其催化环己烯氧化反应的研究[J]. *化学研究与应用*, 1999, 11(5): 537 ~ 538
- [13] 戚建英, 杨启云, 胡家元, 等. 吡啶酰胺基配体与 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{3+} 配合物的合成和催化环己烯的氧化反应[J]. *化学研究与应用*, 1999, 11(5): 535 ~ 536
- [14] 韩飞. 环氧环己烷的制备和回收及光固化应用[J]. *甘肃化工*, 1999(3): 5 ~ 12
- [15] 宋国强, 王钊, 吕晓玲, 等. 应用分子氧/正戊醛/三氧化二钴体系氧化环己烯的研究[J]. *江苏石油化工学院学报*, 1999, 11(3): 13 ~ 15
- [16] Wang R M, Feng H X, He Y F, et al. Preparation and catalysis of NaY-encapsulated Mn(III) schiff-base complex in presence of molecular oxygen[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2000, 151: 253 ~ 259
- [17] Baiker A, Mallat T. Heterogeneously catalyzed selective oxidation in the liquid phase[J]. *Catalysis Today*, 1994, 19(2): 274 ~ 283
- [18] Jorda E, Tuel A, Teissier R. New Ti/SiO₂ catalysis for liquid-phase epoxidations with aqueous H₂O₂[J]. *J Chem Soc, Chem Commu*, 1995, 17: 1775 ~ 1776
- [19] 肖友发, 游劲松, 余孝其, 等. 长链烷氧基金属卟啉/H₂O₂ 体系催化烯烃环氧化反应研究[J]. *化学研究与应用*, 1996, 8(2): 270 ~ 272
- [20] Kuznetsova I I, Kuznetsova N I, Likhobolov V A. Catalytic properties of Cr-containing heteropolytungstates in H₂O₂ participated reactions: H₂O₂ decomposition and oxidation of unsaturated hydrocarbons with H₂O₂[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1996, 108(3): 56 ~ 62
- [21] Grwello J V, Yang B. Studies of synthesis and cationic photopolymerization of three isomeric monoterpene diepoxides[J]. *J Polym Sci, Part A: Poly Chem*, 1995, 33(11): 1881 ~ 1890
- [22] 侯薇, 陶凤岗. 合成环氧化物的新途径[J]. *化学工业与工程*, 1996, 13(3): 47 ~ 50
- [23] Groves J T, Nemo T E, Myers R S. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphyrin complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 1979, 101(4): 1032 ~ 1045
- [24] 游劲松, 蓝仲薇, 余孝其. 负载化金属卟啉研究进展[J]. *石油化工*, 1996, 25(1): 56 ~ 61
- [25] Smith J R L, Cooke P R. Alkene epoxidation catalysed by iron(III) and manganese(III) tetraarylporphyrins coordinatively bound to polymer and silica supports[J]. *J Chem Soc, Perkin Transactions*, 1994(1): 14 ~ 19
- [26] Delmon B, Gaigneaux E M, Ruiz P, et al. Epoxidation of cyclohexene by iron and cobalt phthalocyanines, study of the side reactions[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1996, 109(1): 11 ~ 16
- [27] Keilani A, Schreiner A F, Hilal H S, et al. The catalytic activity of poly(siloxane)-supported metalloporphyrins in olefin oxidation reactions: the effect of the support on the catalytic activity and selectivity[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1996, 113(1/2): 151 ~ 157
- [28] 李东红, 索继栓, 赵华明. 杯[6]芳烃-双金属卟啉仿 P450 酶模型的研究(Ⅰ)[J]. *分子催化*, 1999, 13(2): 82 ~ 86
- [29] 王荣民, 冯辉霞, 何玉凤, 等. 分子筛基类卟啉金属络合物模拟生物氧催化作用[J]. *精细石油化工*, 2000(2): 48 ~ 51
- [30] 王杏乔, 高爽, 曹昌盛, 等. 诱捕在沸石超笼内的金属卟啉的催化性能[J]. *催化学报*, 1996, 17(4): 343 ~ 345
- [31] Herron N. The selective partial oxidation of alkanes using zeolite based catalysis. phthalocyanine (PC) "ship-in-bottle" species [J]. *J Coord Chem*, 1988, 19: 25 ~ 38
- [32] Sherrington D C, Miller M M. Alkene epoxidations catalysed by Mo(VI) supported on imidazole containing polymers. 1. Synthesis, characterisation, and activity of catalysts in the epoxidation of cyclohexene[J]. *J Catal*, 1995, 152(2): 143 ~ 149
- [33] 余孝其, 魏适贤, 蓝仲薇, 等. 键联聚乙二醇高分子担载钨(III)卟啉的合成及催化烯烃环氧化反应性能研究[J]. *分子催化*, 1995, 9(4): 244 ~ 250
- [34] Miller M M, Sherrington D C, Simpson S. Alkene epoxidations catalysed by molybdenum(VI) supported on imidazole containing polymers. 3. Epoxidation of oct-1-ene and propene[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans*, 1994(2): 2091 ~ 2096
- [35] 肖友发, 游劲松, 余孝其, 等. 高分子负载钨卟啉的合成及其催化烯烃环氧化反应研究[J]. *化学研究与应用*, 1996, 8(3): 376 ~ 380 ■

欢迎订阅 2003 年《现代化工》!