

新型钼(VI)系配合物 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 催化苯乙烯环氧化研究

王茜茹¹, 李效玉¹, 王戈², 王治强³

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京科技大学材料学院, 北京 100083; 3. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘要:合成出3种Mo(VI)配合物 $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$, 并用红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征。首次报道以 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 为催化剂、以叔丁基过氧化氢(TBHP)为氧源, 催化环氧化苯乙烯反应, 反应体系温和有效。研究表明, 反应温度、反应时间、溶剂种类、氧源用量和催化剂用量等反应条件对苯乙烯环氧化反应具有重要影响。在优化条件下, 苯乙烯转化率达到60.07%, 环氧化产物选择性达到46.35%。

关键词:钼(VI)系配合物; 苯乙烯; 环氧化; 环氧苯乙烯

中图分类号: TQ136.12; TQ426.92

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0044-04

Studies on epoxidation of styrene catalyzed by new molybdenum(VI) complexes

WANG Qian-ru¹, LI Xiao-yu¹, WANG Ge², WANG Zhi-qiang³

(1. Department of Material Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. School of Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100029, China)

Abstract: Three new molybdenum complexes, $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPMePh}_2)_2$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$, and $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$, have been prepared, then characterized by infrared spectrum and ¹H nuclear magnetic resonance. It is the first report that the epoxidation of styrene catalyzed by $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ has been studied using tert-butylhydroperoxide (TBHP) as an oxidant source. This reaction system is mild but very efficient. The results show that the influences of solvent, reaction time, and molar ratio of styrene to catalyst or TBHP on the reaction is very important. And the highest conversion of styrene and product selectivity is obtained at 60.07% and 46.35%, respectively, under the optimal conditions.

Key words: molybdenum(VI) complexes; styrene; epoxidation; epoxyethylbenzene

环氧化合物是一类非常重要的有机化工原料和中间体, 可广泛用于众多领域, 合成方法始终是关注热点^[1-4], 其中的环氧苯乙烯(又叫氧化苯乙烯)可用作环氧树脂稀释剂、UV吸收剂、增香剂, 同时也是有机合成、制药工业、香料工业的重要中间体^[5], 而烯烃直接氧化是制备环氧化合物的重要途径之一^[6-9]。笔者在前期的工作^[10]中, 发现高价钼基配合物 $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ (其中 X 为 F、Cl、Br, L 为 OPPh_3 、 OPMePh_2) 对烯烃环氧化具有催化活性, 且制备方法简单, 成本低廉, 稳定性好, 具有良好的实际应用前景; 它们还是一类理想的模型化合物, 通过调变配体等可以考察微电子环境和化学环境对催化性能的影响; 同时还发现这6种配合物中以 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 催化效果最为显著。本文首次报道以 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 为催化剂, 叔丁基过氧化氢为氧

源, 催化环氧化苯乙烯的反应, 研究了温和条件下该配合物催化苯乙烯环氧化的催化性能, 包括反应时间、溶剂种类、氧源与苯乙烯摩尔比和催化剂与苯乙烯摩尔比的影响等。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

苯乙烯、二氯甲烷、四氯甲烷、1,1-二氯乙烷、甲苯、苯、甲醇、乙醇, 均为分析纯; 甲基二苯基氧化磷, 纯度大于98%, Acros; 三苯基氧化磷, 纯度99%, Acros; 叔丁基过氧化氢(TBHP), 制成5~6 mol/L的癸烷溶液; HF, AR, 质量分数大于40%; HCl, AR, 质量分数36%~38%。

采用80Hz Bruker AC-80型核磁共振仪和5DXC傅里叶转换红外光谱仪(FT-IR)对合成出的催化剂

收稿日期: 2004-12-08

作者简介: 王茜茹(1979-), 女, 硕士生; 李效玉(1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事乳液聚合研究, 通讯联系人, lixy@mail.buct.edu.cn; 王戈(1970-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事新型催化材料的研究, gewang33@yahoo.com。

进行表征。

1.2 催化剂的制备及表征

在文献方法^[11-12]的基础上,在催化剂的制备方法上进行了一定改进。把尽量少的氢卤酸缓慢滴加到钼酸中,搅拌,反应至固体溶解。把配体甲基二苯基氧化磷(或三苯基氧化磷)溶解在少量的无水乙醇中,然后加入到上述溶液中,搅拌。反应1 h,过滤,得到的沉淀用少量乙醇冲洗,真空状态下抽干。然后对得到的固体在二氯甲烷中重结晶,从而得到催化剂 $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ [配合物 1 为 $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPMePh}_2)_2$, 配合物 2 为 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$, 配合物 3 为 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$] 产率分别为 61%、55%、60%,外观分别为白色颗粒状晶体、淡黄色粉末状晶体和淡黄色粉末状晶体。

IR(σ , cm^{-1}): 配合物 1, 950, $\gamma_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 914, $\gamma_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 1155, $\gamma(\text{P}=\text{O})$ 。配合物 2, 943, $\gamma_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 904, $\gamma_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 1155, $\gamma(\text{P}=\text{O})$ 。配合物 3, 942, $\gamma_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 902, $\gamma_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 1155, $\gamma(\text{P}=\text{O})$ 。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$: 配合物 1, 2.02(d, $J = 13.6$ Hz, 6H, CH_3), 7.36 ~ 7.73(m, 20H, Ph)。配合物 2, 2.13(d, $J = 13.4$ Hz, 6H, CH_3), 7.30 ~ 7.76(m, 20H, Ph)。

对配合物 2 所得到的单晶进行单晶 X 射线衍射分析结果^[13]也证明了该物质结构。

1.3 苯乙烯的环氧化反应

环氧化反应在 50 mL 的圆底烧瓶中进行,反应器配备有恒温水浴、回流冷却和磁力搅拌装置,催化剂、溶剂、叔丁基过氧化氢和苯乙烯依次加入到 50 mL 圆底烧瓶中,反应温度为 70℃,反应时间 1 h。反应结束后样品用气-质联用仪分析。因为氧化反应过程中不可避免地存在一些副反应,故苯乙烯转化率和环氧化产物选择性按照下式计算:

$$\text{苯乙烯转化率}(C) = [1 - n(\text{苯乙烯})/\Sigma n(\text{产物})] \times 100\%$$

$$\text{环氧化产物选择性}(S) =$$

$$n(\text{环氧化苯乙烯})/\Sigma n(\text{氧化产物}) \times 100\%$$

上述两参数通过色谱标准曲线(外标法)求得。

(上接第 43 页)

- [13] Kanungo S B, Jena P K. [J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(1): 41 - 58.
 [14] 陈晓洪,傅崇说. [J]. 中南矿业学院学报, 1994, 25(1): 39 - 43.
 [15] 郭学益,康思琦,傅崇说,等. [J]. 有色金属, 1996, 48(2): 50 - 53.
 [16] 孙传尧,张亚辉,王淀佐. [J]. 有色金属, 1997, 49(2): 36 - 40.
 [17] 蒋训雄,尹才研. [J]. 有色金属, 1997, 49(3): 46 - 51, 64.

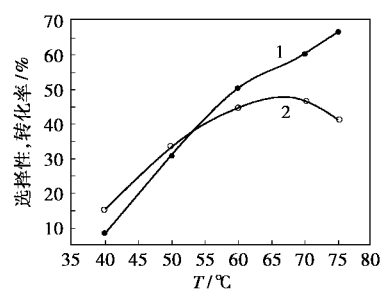
1.4 评价方法

采用岛津 QP2010 气-质联用仪(GC-MS)对样品组成进行分析。色谱条件:色谱柱为 SE54 毛细管柱,柱长 30 m,直径 0.25 mm,检测器为氢火焰离子化检测器,起始温度 50℃,终温 250℃,色谱柱程序升温 12℃/min,载气(He)流量 12.6 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

考察温度对 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 催化苯乙烯环氧化反应的影响,结果见图 1。可看出在 40 ~ 75℃ 之间,随着温度的升高,苯乙烯的转化率一直在提高。在 70℃,环氧化物的选择性达到最大值,为 46.35%。但是温度高于 70℃ 之后,环氧化物的选择性有所下降,这是由于在较高的温度下,苯乙烯更易于进行聚合反应^[14]。



1—转化率; 2—选择性

反应条件为溶剂 CCl_4 , 反应时间 1 h, n (催化剂): n (苯乙烯):

$n(\text{TBHP}) = 5:100:150$

图 1 温度对苯乙烯环氧化反应的影响

2.2 反应时间的影响

考察反应时间对 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 催化苯乙烯环氧化反应的影响,结果见表 1。在 1 h 时,环氧化物的选择性达到了最大值 46.35%,继续延长反应时间,环氧化物的选择性却大大下降了,说明此催化体系的苯乙烯环氧化反应进行得较快,反应 1 h 已基本达到平衡,GC-MS 分析结果证实随反应时间的延长,苯甲醛的含量随之提高,因为目标产物环氧苯乙烯很容易开环分解,生成苯乙醛,导致环氧化产物选择性的下降。因此 1 h 是适宜的反应时间长度。

- [18] Momade F W Y, Momade Z G. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1): 103 - 113.
 [19] Jana R K, Pandey B D, Premchand. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(1): 45 - 56.
 [20] 张懿. [J]. 过程工程学报, 2001, 1(1): 10 - 15.
 [21] Zhang Yi, Li Zuohu, Qi Tao, et al. [J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258 - 266. ■

表 1 反应时间对苯乙烯环氧化反应的影响

反应时间/ h	苯乙烯转化率/ %	产物选择性/%		
		环氧苯乙烯	PhCHO	PhCH ₂ CHO
0.5	43.66	27.79	0.00	71.01
1.0	60.07	46.35	15.52	38.13
1.5	63.94	21.74	23.93	55.39
2.0	65.23	20.58	26.30	51.95
3.0	70.74	12.30	44.17	48.50
6.0	79.18	0.00	35.72	36.79

注:反应条件为溶剂 CCl₄,反应温度 70℃,n(催化剂):n(苯乙烯):n(TBHP)=5:100:150。

2.3 溶剂种类的影响

考察四氯化碳、1,2-二氯乙烷、甲苯、苯、甲醇、乙醇、水等溶剂对 MoO₂Cl₂(OPMePh₂)₂ 催化苯乙烯环氧化反应的影响,结果见表 2。四氯化碳是该反应的优良溶剂,催化剂在其中溶解性好,而溶剂化学性质稳定,不易导致催化剂失活。

另外,在低极性的苯和甲苯芳烃溶剂中,苯乙烯的转化率和环氧化产物选择性也都比较高。但是由于水、乙醇等具有配位能力,能够与催化剂反应形成稳定的配合物^[15-16],阻碍了氧源与催化剂的作用。

表 2 在不同溶剂中苯乙烯环氧化反应的结果

溶剂	转化率/%	产物选择性/%
四氯化碳	60.07	46.36
1,2-二氯乙烷	20.37	0.00
甲苯	8.57	15.29
苯	39.96	42.94
水	43.57	0.00
乙醇	7.90	0.00

注:反应条件为反应温度 70℃,反应时间 1 h,n(催化剂):n(苯乙烯):n(TBHP)=5:100:150。

2.4 催化剂用量的影响

改变催化剂的用量,考察其对苯乙烯环氧化反应的影响,结果见表 3。

表 3 催化剂与苯乙烯摩尔比对苯乙烯环氧化反应的影响

n(催化剂): n(苯乙烯)	苯乙烯转化率/ %	产物选择性/%		
		环氧苯乙烯	PhCHO	PhCH ₂ CHO
1:10	61.04	41.78	10.96	47.26
1:20	60.07	46.35	15.52	38.13
1:100	47.11	12.06	19.86	67.61

注:反应条件为溶剂 CCl₄,反应温度 70℃,反应时间 1 h,n(催化剂):n(苯乙烯):n(TBHP)=5:100:150。

催化剂的用量增大,苯乙烯转化率提高,但其环氧化物选择性却降低了;催化剂用量减少[如 n(催化剂):n(苯乙烯)=1:100]时,转化率与选择性都相应下降。

2.5 氧源用量的影响

考察 TBHP 的用量对其整个反应体系的影响,结果见表 4。苯乙烯含量较高时其转化率很低,但其选择性却高;随 TBHP 用量增加,苯乙烯转化率虽有提高,但其选择性却降低了。由于 TBHP 会均裂分解,生成各种自由基^[17],它们与苯乙烯、溶剂等发生反应,导致选择性下降。

表 4 苯乙烯与 TBHP 摩尔比对苯乙烯环氧化反应的影响

n(催化剂): n(苯乙烯)	苯乙烯转化率/ %	产物选择性/%		
		环氧苯乙烯	PhCHO	PhCH ₂ CHO
5:1	13.51	47.80	26.21	23.23
1:1.5	60.07	46.36	15.52	38.13
1:2	63.30	35.12	13.35	51.01

注:反应条件为溶剂 CCl₄,反应温度 70℃,反应时间 1 h,n(催化剂):n(苯乙烯):n(TBHP)=5:100:150。

2.6 环氧化反应机理初探

苯乙烯环氧化反应的主产物是环氧苯乙烯,副产物是苯乙醛和苯甲醛以及一些含氯化物,这些化合物是 Cl⁻与苯乙烯的氧化产物发生取代与加成的产物,由于含量极低,在此只讨论苯乙烯氧化所涉及到的反应。一般认为,苯乙烯的环氧化过程可能发生 2 类反应,其主要反应是苯乙烯环氧化生成环氧苯乙烯,这种环氧化产物进一步异构化生成苯乙醛;另一个反应是苯乙烯氧化裂解生成苯甲醛^[8]。在 TBHP 作氧源,Mo(VI)配合物作催化剂的体系中,通过原位分析的手段,推断应是形成了钼的七配位化合物^[10,17]。

为了进一步验证机理,比较了配合物 1、2、3 环氧化苯乙烯的催化性能。从表 5 中可以看出,以配合物 2 为催化剂,苯乙烯的转化率和产物的选择性都比较高。这是因为:对于配合物 1 和配合物 2 来说,氟原子和氯原子体积都较小,空间位阻的影响都不大;但从吸电子能力方面来看,氯原子明显小于氟原子。这就导致配合物 2 对应的活性中心的电子云密度要远大于配合物 1 的,也就更有利于反应的进行,因此配合物 2 的催化活性要明显高于配合物 1。对比配合物 1 和配合物 3,含有配体 OPMePh₂ 的催化剂要明显好于含有 OPPh₃ 的。这是因为 OPMePh₂ 与中心钼原子的结合能力要比 OPPh₃ 的弱,同时前

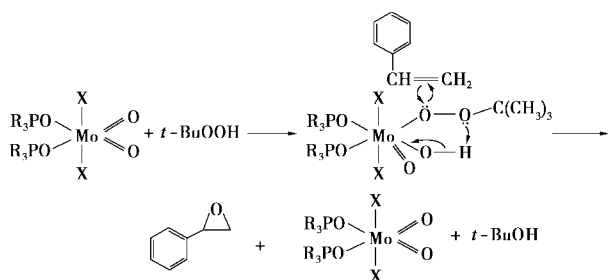
者的空间位阻也比后者小得多,这些都有利于催化过程中 $\text{OO}-t-\text{Bu}$ 基团攻击 Mo 中心,形成活性中间体。

表 5 3 种配合物的催化性能

配合物	转化率/%	产物选择性/%
1	42.33	40.25
2	60.07	46.36
3	40.21	43.56

注:反应条件为溶剂 CCl_4 , 温度 70°C , 反应时间 1 h, n (催化剂):
 n (苯乙烯): n (TBHP) = 5:100:150。

根据以上理论及实验结果,笔者认为该催化反应的机理为: $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ 首先跟 TBHP 反应,生成不稳定的配位数为 7 的金属配合物,这种新型配合物作为反应的活性中间体与苯乙烯作用生成环氧苯乙烯,反应机理如下:



3 结语

合成出了 $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 和 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ 3 种配合物,通过 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 对其结构进行了表征,并系统研究了以 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 配合物为催化剂、TBHP 为氧源,催化苯乙烯环氧化反应。

参考文献

- [1] 张南燕,陈立班.[J].广州化学,1999,(4):49-54.
- [2] Herrmann W A, Ding Hao, Kratzer R M, *et al.* [J]. J Organomet Chem, 1997, 549(1-2):319-322.
- [3] Rudolph J, Reddy K I, Chiang J P, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(26):6189-6190.
- [4] Xi Zuwei, Zhou Ning, Sun Yu, *et al.* [J]. Science, 2001, 292:1139-1141.
- [5] 徐成华,吕绍洁,邱发礼.[J].石油与天然气化工,1998,27(2):72-77.
- [6] Kureshy R I, Khan N H, Abdi S H R. [J]. J Molecul Catal A: Chem, 1995, 96(2):117-122.
- [7] Laha S C, Kumar R. [J]. J Catal, 2001, 204(1):64-70.
- [8] Kumar S B, Mirajkar S P, Pais C C G, *et al.* [J]. J Catal, 1995, 156(1):163-166.
- [9] Patil N S, Uphade B S, Jana P, *et al.* [J]. J Catal, 2004, 223(1):236-239.
- [10] 陈刚.新型钼系配合物的合成、反应、晶体结构及催化烯烃环氧化的研究[D].北京:北京化工大学,2004.
- [11] Wang Ge. Syntheses and Reactivity Studies on the $\text{MoX}_2(\text{O})_x(\text{O})_{2-x}\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; x = 0, 1, 2; \text{L} = \text{Phosphine Oxide}$) Series of Compounds[D]. Michigan: Michigan Technological University, 2002.
- [12] Fronczek F R, Luck R L, Wang Ge. [J]. Inorg Chim Acta, 2003, 342:247-254.
- [13] Wang Ge, Chen Gang, Luck R L, *et al.* [J]. Inorg Chim Acta, 2004, 357(11):3223-3229.
- [14] 张岩,银董红,伏再辉,等.[J].催化学报,2003,24(12):942-946.
- [15] Hutter R, Mallat T, Baiker A. [J]. J Catal, 1995, 157(2):665-675.
- [16] Sheldon R A, Van Doorn J A, Schram C W A, *et al.* [J]. J Catal, 1973, 31(3):438-443.
- [17] Chong A O, Sharpless K B. [J]. J Org Chem, 1977, 42(9):1587-1590. ■

《中国科技期刊引证报告》对本刊的评价指标

据中国科技信息研究所《2004年版中国科技期刊引证报告》,2003年本刊的总被引频次为603,在1576种中国科技论文统计源期刊中名列第247位,在59种化工类期刊中名列第5位;影响因子0.520,在1576种中国科技论文统计源期刊中名列第276位,在59种化工类期刊中名列第7位。

据中国科技信息研究所《2003年版中国科技期刊引证报告》,2002年本刊的总被引频次为463,总排名第242位,化工类排名第5位;影响因子0.318,总排名第509位,化工类排名第14位。

据中国科技信息研究所《2002年版中国科技期刊引证报告》,2001年本刊的总被引频次为376,总排名第234位,化工类排名第6位;影响因子0.405,总排名第272

位,化工类排名第9位。

据中国科技信息研究所《2001年版中国科技期刊引证报告》,2000年本刊的总被引频次为262,化工类排名第9位;影响因子0.222,化工类排名第21位。

	总被引频次			影响因子		
	本刊	化工类 排名	总排名	本刊	化工类 排名	总排名
2003年	603	5	247	0.520	7	276
2002年	463	5	242	0.318	14	509
2001年	376	6	234	0.405	9	272
2000年	262	9	—	0.222	21	—
1999年	166	13	—	0.121	39	—