

文章编号:1673-9981(2009)03-0183-04

## MTO/离子液体催化环氧化环己烯的研究\*

岳爽<sup>1</sup>, 孙晓云<sup>1,3</sup>, 李娜<sup>2</sup>, 张波<sup>1</sup>, 于英杰<sup>2</sup>, 臧树良<sup>1,2</sup>

(1. 辽宁大学稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001;

3. 沈阳航空工业学院, 辽宁 沈阳 110136)

**摘要:**分别以合成的4种离子液体为反应溶剂,  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  为催化剂, UHP 为氧化剂, 对环己烯进行环氧化催化。实验结果表明, 在4种离子液体为溶剂的体系中, 其中[emi]SE离子液体为反应溶剂的催化效果最好。在 MTO/[emi]SE 催化环氧化环己烯的体系中, 最优催化反应条件为:  $n(\text{催化剂}): n(\text{底物}): n(\text{氧化剂}) = 2: 100: 200$ , 离子液体 1.2 mL。

**关键词:**离子液体; 甲基三氧化铼(MTO); 环己烯; 催化; 环氧化

**中图分类号:** O621.3

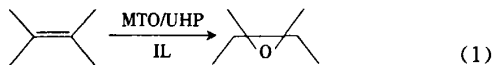
**文献标识码:** A

甲基三氧化铼( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , 简称 MTO)是一种有机铼化合物。自1991年 Herrmann 研究小组发现了其高效的催化性能以来, 人们对它的研究产生了极大兴趣<sup>[1-2]</sup>。该化合物具有多种优良的催化性能, 如催化烯烃氢化、烯烃聚合、烯烃氢化氨化和烯烃氢化硅化等<sup>[3-4]</sup>, 其中最重要、用途最广的性能是对烯烃的催化环氧化<sup>[5-8]</sup>。

我们曾对以 MTO 为催化剂、 $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  为反应溶剂的催化体系进行了研究。这种体系虽然能得到较高的催化产率, 但存在污染环境、反应产物不易分离等缺点, 及 MTO 中心 Re 原子具有较强的 Lewis 酸性, 常常导致生成的环氧化物发生开环反应而生成邻二醇<sup>[9-11]</sup>。于是人们尝试使用新的反应体系来克服这些问题。研究中发现, 离子液体作为一种“干净的”、“绿色的”溶剂在有机反应中表现出了优良的特性<sup>[12]</sup>, 它与催化剂的协同效应还能使催化剂具有更好的活性<sup>[13]</sup>。在加氢反应、羰基化反应、 $\text{C}=\text{C}$  的形成、Diels-Alder、HecK、Friedel-Crafts 反应和低聚物反应中用离子液体作反应溶剂<sup>[14]</sup>, 不但在绿色环保方面具有优越性, 而且有利于增加反应速率和催化性能。

2000年, Gregory S. Owens<sup>[15]</sup>等人首次研究了

MTO 在离子液体中对多种烯烃的催化环氧化, 式(1)是 MTO 在离子液体中催化环氧化烯烃的反应。本文在参考了 Owens 等人研究的基础上, 从多种离子液体中选择了一种离子液体作为反应溶剂, 考察了 MTO 对环己烯的环氧化催化效果。



## 1 实验部分

## 1.1 试剂和仪器

MTO 和离子液体由我们实验室合成; 环己烯和 UHP 均由 A Johnson Matthey Company 生产, 其纯度高于 99%; 乙醚(分析纯)由天津市百世化工有限公司生产。

气相色谱分析仪由北京北分瑞利分析仪器集团公司生产; 超级恒温水槽由巩义市予华仪器有限责任公司生产; 催化反应装置(自制)。

## 1.2 实验方法

在室温下, 把催化剂 MTO、氧化剂 UHP、底物环己烯和离子液体分别加入到催化评价装置中, 在恒温水浴搅拌下反应。反应一定时间后, 用注射器吸

收稿日期: 2009-03-06

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC 20671047)

作者简介: 岳爽(1979-), 女, 辽宁沈阳人, 硕士。

取反应液并用乙醚萃取,萃取的上层有机相进行气相色谱分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 反应溶剂的确定

在室温下,80  $\mu\text{mol}$  催化剂 MTO、5 mmol 氧化剂 UHP、2 mmol 环己烯和 2 mL 离子液体分别加入到催化评价装置中,恒温水浴搅拌反应。反应一定时间后,用注射器吸取 0.1 mL 反应液并用 0.5 mL 乙醚萃取,然后将上层有机相进行气相色谱分析,由此可计算出不同反应溶剂的环氧化物产率,其结果列于表 1。

表 1 在不同离子液体的环氧化物产率  
Table 1 Yield of epoxide in different ionic liquids

离子液体	反应时间/h	环氧化物产率/%
[emim]BF <sub>4</sub>	8	68.39
[Hmi]SE	8	33.06
[emi]SE	2	100
[bmim]BF <sub>4</sub>	8	0

由表 1 看出,以 [emim]BF<sub>4</sub>, [emi]SE 和 [Hmi]SE 为溶剂的体系对环己烯都有一定的催化效果,而以 [bmim]BF<sub>4</sub> 为溶剂的体系几乎没有催化效果。从反应时间和转化率来看,用 [emi]SE 离子液体作溶剂的体系最好。重复试验表明,以 [emi]SE 离子液体为溶剂的体系具有比较稳定的催化活性。

### 2.2 最佳催化条件的确定

在 25℃、底物环己烯用量为 2 mmol 的条件下,选择 MTO 催化剂用量、UHP 氧化剂用量和 [emi]SE 离子液体用量 3 个因素进行正交试验。该正交试验的方案列于表 2,实验结果列于表 3。

由表 3 可知,在环己烯的环氧化反应的三个影响因素中,对产率的影响由大到小依次为: MTO 用量、UHP 用量、[emi]SE 用量。在氧化剂用量为 2 mmol 时,即与底物按摩尔比 1:1 进行反应时产率很低,约 60%,说明该反应的氧化剂过量才可获得高的产率。试验结果表明,产率随着催化剂用量的增加而增加,而且催化剂的用量越多反应速率越快;随氧化剂用量增加产率增加,而随离子液体量增加产率减少。

表 2 正交试验方案

Table 2 Program of orthogonal experiment

水平	因素		
	A	B	C
	MTO 用量/ $\mu\text{mol}$	UHP 用量/mmole	[emi]SE 用量/mL
1	10	2	1.2
2	20	3	1.8
3	40	4	2.4
4	80	5	3

表 3 环己烯正交试验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment for cyclohexene

实验编号	A MTO 用量	B UHP 用量	C [emi]SE 用量	产率/%		选择性
				1h	4h	
1	1	1	1	77.99	87.93	100%
2	1	2	2	86.23	95.8	100%
3	1	3	3	80.74	93.96	100%
4	1	4	4	76.4	93.01	100%
5	2	1	2	70.5	70.97	100%

续表 3

实验编号	A MTO 用量	B UHP 用量	C [emi]SE 用量	产率/%		选择性
				1h	4h	
6	2	2	1	88.65	92.38	100%
7	2	3	4	87.97	95.23	100%
8	2	4	3	87.68	98.62	100%
9	3	1	3	61.22	61.22	100%
10	3	2	4	94.31	94.31	100%
11	3	3	1	98.81	100	100%
12	3	4	2	93.51	100	100%
13	4	1	4	56.28	57.03	100%
14	4	2	3	93.83	91.89	100%
15	4	3	2	96.32	100(2h)	100%
16	4	4	1	100	100(2h)	100%
k1	90.96	64.99	93.76			
k2	94.93	92.40	90.23			
k3	97.40	97.16	82.08			
k4	97.45	97.46	91.05			
R	6.49	32.47	11.68			

由正交试验极差分析法得出,该体系环己烯环氧化反应的催化条件应该是 MTO 催化剂用量 80  $\mu\text{mol}$ 、UHP 氧化剂用量 5 mmol、[emi]SE 离子液体用量 1.2 mL。但是,MTO 催化剂比较昂贵,在满足反应需要的同时,尽量选择用量少,所以催化剂选择 40  $\mu\text{mol}$ 。当  $n(\text{底物}):n(\text{氧化剂})=100:200$  或  $100:250$  时,转化率相差不大,从节约原料、经济合理的角度考虑,选择  $n(\text{底物}):n(\text{氧化剂})=100:200$ 。最后确定反应的优化条件为: $n(\text{催化剂}):n(\text{底物}):n(\text{氧化剂})=2:100:200$ ,离子液体 1.2 mL。

3 结 论

在 4 种离子液体中,用[emi]SE 离子液体作反应溶剂的环氧化物产率最高,反应时间最短。在 MTO/[emi]SE 催化环氧化环己烯的体系中,最优催化反应条件为:底物环己烯用量 2 mmol, $n(\text{催化剂}):n(\text{底物}):n(\text{氧化剂})=2:100:200$ ,离子液体用量 1.2 mL。在这个反应体系中,离子液体不但具有无饱和蒸汽压、无挥发性、绿色环保等优点,而

且能够为该反应提供无水条件,使反应无副产物,反应物与产物分离简单,不必把催化剂分离出来即可循环使用催化剂,离子液体本身可以循环使用多次等众多不可替代的优点。该反应体系具有很好的发展前景。

参考文献:

[1] HERRMANN W A, KUCHLER J G, FELIXBERGE J K, et al. Methylrhenium oxides: synthesis from  $\text{R}_2\text{O}_7$  and catalytic activity in olefin metathesis[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1988, 27(3): 394-396.

[2] 任译,吴云东,田安民. 新型高效催化剂:甲基三氧化铼(MTO)的研究进展[J]. 有机化学, 2001, 21: 413-419.

[3] KÜHN F E, SCHERBAUM A, HERRMANN W A. Methyltrioxorhenium and its applications in olefin oxidation, metathesis and aldehyde olefination[J]. Org Chem, 2004, 689: 4149-4164.

[4] PEDRO F M, HIRNER S, KÜHN F E. Catalytic ketone olefination with methyltrioxorhenium[J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46: 7777-7779.

[5] ROMÃO C C, KÜHN F E, HERRMANN W A. Rheni-

- um(V) oxo and imido complexes; synthesis, structures, and applications[J]. *Chem Rev*, 1997, 97: 3197-3246.
- [6] ESPENSON J H. Atom-transfer reactions catalyzed by methyltrioxorhenium(VII)-mechanisms and applications[J]. *Chem Commun*, 1999: 479-488.
- [7] HERRMANN W A, FISCHER R W, MARZ D W, et al. Methyltrioxorhenium as catalyst for olefin oxidation[J]. *Chem Int Ed*, 1991, 30: 1638-1641.
- [8] HERRMANN W A, FISCHER R W, RAUCH M U, et al. Yrheniumoxides as homogeneous epoxidation catalysts; activity, selectivity, stability, deactivation[J]. *Mol Catal A: Chem*, 1994, 86: 243-266.
- [9] KÜHN F E, SANTOS A M. Rhenium-bipyridyl complexes as catalysts for the epoxidation of alkenes with methyltrioxorhenium(VII) and their bisperoxo congeners; characterization, application in catalytic epoxidation, and density functional mechanistic study[J]. *Chem Eur J*, 1999, 5: 3603.
- [10] SANTOS A M, KÜHN F E. Syntheses and characterization of methyltrioxorhenium adducts of low-valence organometallic Lewis bases [J]. *Chem Soc*, 2000, 35: 3570.
- [11] FERREIRA P, INORG X, WENMEI, et al. Lewis base adducts of methyltrioxorhenium(VII) and their application in catalytic epoxidation syntheses and characterization of methyltrioxorhenium adducts of low-valence organometallic Lewis bases[J]. *Chem*, 2001, 40: 5834.
- [12] WELTON T. Room-temperature ionic liquids, solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99 (8): 2071.
- [13] GAILLON L, BEDIQUI F. First example of electroassisted biomimetic activation of molecular oxygen by a (salen)Mn epoxidation catalyst in a room-temperature ionic liquid[J]. *Chem Commun*, 2001, 16: 1458-1459.
- [14] JAIN S L, SINGHAL S, SAIN B. [Bmim]BF<sub>4</sub>-immobilized rhenium catalyzed highly efficient oxygenation of aldimines to oxaziridines using solid peroxides as oxidants[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 44: 2930-2935.
- [15] OWENS G S, MAHDI M, ABUOMAR. Methyltrioxorhenium catalyzed epoxidations in ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2000, 14: 1165-1166.

## MTO catalyzed epoxidation of cyclohexene in ionic liquids

YUE Shuang<sup>1</sup>, SUN Xiao-yun<sup>1,3</sup>, LI Na<sup>2</sup>, ZHANG Bo<sup>1</sup>, YU Ying-jie<sup>2</sup>, ZANG Shu-liang<sup>1,2</sup>

(1. *Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036, China*; 2. *Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China*; 3. *Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110136, China*)

**Abstract:** The catalytic system was established by using MTO as catalyst, UHP as oxidant, and four kinds of ionic liquids as reaction solvents, and the properties of catalytic epoxidation for cyclohexene were investigated. The results indicated that it is an effective system for epoxidation of cyclohexene with better activities at the room temperature. The epoxidation is the best when using [emi]SE ionic liquid as solvent, the best reaction conditions of olefins at room temperature are by orthogonal experiment; 2 mmol cyclohexene as substrate, the catalyst: substrate: oxidant 2: 100: 200, ionic liquid 1.2 ml.

**Key words:** ionic liquid; MTO; cyclohexene; catalyze; epoxidation