

文章编号: 1001-3555(2011)02-0105-04

## 锰配合物催化 1,3-丁二烯环氧化合成环氧丁烯

王寿峰<sup>1</sup>, 于松杰<sup>1,2</sup>, 夏春谷<sup>1</sup>, 孙伟<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 合成了 *N,N*-dimethyl-*N,N*-bis(2-pyridylmethyl) ethane-1,2-diamine (mep) 及其相应的锰配合物, 并将其锰配合物用于 1,3-丁二烯的环氧化反应, 高选择性的合成单环氧化物环氧丁烯, 考察了各因素对反应的影响, 在优化的条件下能达到 90% 左右的收率和大于 99% 的选择性. 在该合成方法中催化剂易于合成, 丁二烯价廉易得, 过氧化氢绿色环保, 反应过程简便、环保、安全, 具有一定的应用前景.

**关键词:** 1,3-丁二烯; 环氧化; 环氧丁烯; 锰配合物

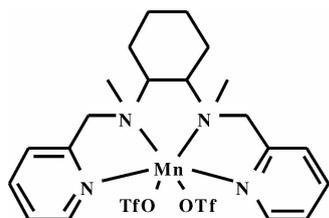
**中图分类号:** O643. 32 **文献标识码:** A

环氧丁烯(3,4-epoxy-1-butene, EPB)是新型精细化工原料, 由于环氧丁烯具有独特的分子结构, 即一个分子内同时具有端位双键和环氧基团, 因此化学性质十分活泼, 其衍生物更是涉及到多个领域, 因而被称为新型的化工中间体, 由环氧丁烯可以制备环丙胺、四氢呋喃等重要的精细化学品. 丁二烯原料资源丰富, 利用其合成环氧丁烯具有很重要的工业价值.

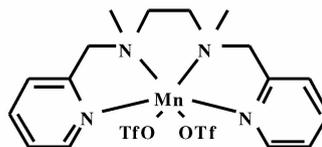
二十世纪九十年代 Eastman Chemical 公司开发成功丁二烯(1,3-butadiene, BD)环氧化制取环氧丁烯新技术<sup>[1-5]</sup>, 反应使用  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担载的高分散 Ag 催化剂, 用分子氧在气相下进行选择性环氧化, 反应原料除丁二烯和氧气外, 还有抑制剂和稀释气体, 这就给分离带来一定困难, 反应选择性还需进一步提高. 丁二烯环氧化反应可通过液相或多相的方法来实现. 液相方法中氧化剂大多使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 如

Romano Ugo; Maspero Fedrico 在专利中介绍了以 Ti/Si 分子筛为催化剂、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂, 进行了二烯烃液相环氧化制单环氧化物<sup>[6]</sup>. 张小明等人也做了 TS-1 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 环氧化丁二烯的研究<sup>[7]</sup>, 在 0.15 MPa、25 °C, TS-1 溶解在甲醇中, 丁二烯与 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应 60 min, 当消耗 1 mol 的 Ti 时, EPB 生成量为 193 mol, 反应活性有待提高.

2003 年, Stack 等报道了 R,R-*mcp*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> 配合物催化烯烃的环氧化反应, 使用过氧乙酸作为氧化剂, 该体系对于多烯烃具有一定的区域选择性<sup>[8]</sup>, 随后他们详细研究了 Mn 配合物及过氧乙酸对反应结果的影响<sup>[9]</sup>. Costas 小组使用 Mn 配合物做催化剂, 在使用过氧乙酸为氧化剂氧化多烯烃时也发现了区域选择性<sup>[10]</sup>, 随后使用过氧化氢为氧化剂时也观察到了同样的结果<sup>[11]</sup>. 我们课题组在四氮配体及其金属配合物的合成和利用方面也做了



1, *mcp*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub>



2, *mep*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub>

图式 1 *mcp*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> 配合物及 *mep*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> 配合物结构式

Scheme 1. The structure of *mcp*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> and *mep*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub>

收稿日期: 2010-12-10; 修回日期: 2011-01-08.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20873166).

作者简介: 王寿峰(1972-), 男, 硕士.

\* 通讯联系人, wsun@liep.cas.cn.

大量研究<sup>[12, 13]</sup>, *mep*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub>配合物合成相对简单, 价格较低, 而过氧化氢反应后只生成水, 绿色环保, 在此选取用于丁二烯选择性环氧化反应.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Aglient-GC/MS (7890A/5975C) 进行定性分析, 毛细管色谱柱为: HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), TCD 检测器. 用 Aglient-7890A 气相色谱定量分析, 毛细管色谱柱为: SE-54 (50 m × 0.25 mm × 0.33 μm), FID 检测器, 程序升温, 内标法定量, 转化率和选择性以丁二烯计算.

乙腈用 CaH<sub>2</sub> 干燥, *mep* 配体及其相应配合物参照文献方法制备<sup>[8]</sup>.

### 1.2 丁二烯的环氧化反应

以过氧化氢/乙酸体系为例: 将一定量的催化剂和丁二烯加入到密闭反应器中, 加入少量溶剂乙腈, 加入适量的乙酸, 将适量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶于乙腈中恒流滴加至反应体系中, 加入内标硝基苯, 并在一定温度下磁力搅拌, 反应一定时间后结束, 用饱和碳酸氢钠中和反应, 乙醚多次萃取合并, 干燥, 用气相色谱分析反应结果.

## 2 结果与讨论

### 2.1 过氧化氢/乙酸体系

基于我们研究四氮配体及其金属配合物及利用此类配合物催化氧化的工作基础, 首先选取了过氧化氢/乙酸体系, 将合成了 *mep*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> 配合物用于丁二烯的选择性环氧化反应, 较系统的研究了催化剂、氧化剂、乙酸用量对环氧化反应结果的影响. 如 Fig. 1 所示, 在实验条件: 催化剂、丁二烯、过氧化氢摩尔比为 0.005:1:4, 反应温度为 0 °C, 反应时间 30 min 时, 当体系中不加入乙酸时环氧丁烯只有 25.1% 的收率, 加入乙酸后环氧丁烯的收率显著提高, 乙酸量从 0 增加到 4 倍当量时, 产物收率从 25.1% 提高到 94.5%, 继续增加乙酸用量, 环氧收率升高不明显, 当乙酸量为 8eq 时甚至略有下降, 这可能是在反应结束后的中和, 萃取, 干燥等后处理过程中产生了一点损失. 从经济的角度考虑可以把催化剂的用量进一步降低, 由 Fig. 2 可看出, 当催化剂的用量降低到 0.1 mol% 时, 环氧丁烯仍能保持 83.5% 的收率, 说明该催化剂有较高的催化活性, 但是在相同条件下降低 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量, 产物收率明

显降低 (Fig. 3), 可能随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量减少体系中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度降低, 反应速率降低, 收率下降.

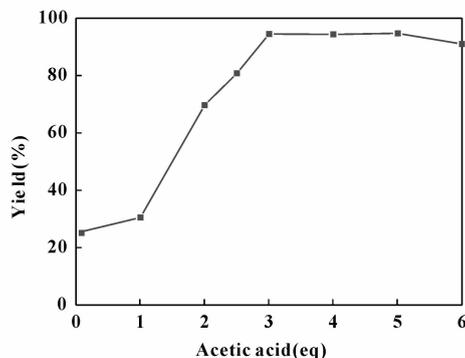


图1 乙酸量对环氧丁烯收率的影响

Fig. 1 Effect of the different amount of acetic acid on the yields of EPB

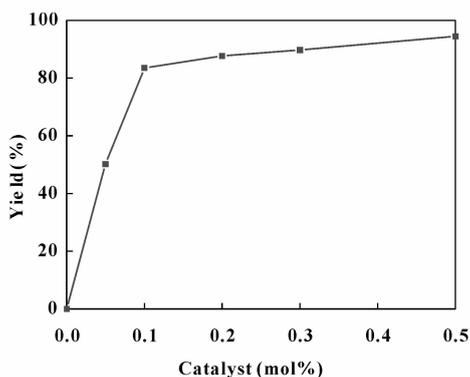


图2 催化剂量对环氧丁烯收率的影响

Fig. 2 Effect of the catalysts concentration on the yields of EPB

### 2.2 过氧化氢体系

虽然加入乙酸能明显加速环氧化反应, 但是也带来了后处理方面的问题, 从经济简便方面考虑, 尝试不加乙酸, 优化反应时间等因素, 由 Fig 4 可看出, 在催化剂、丁二烯摩尔比为 0.001:1, 当过氧化氢为 4 倍当量, 反应温度为 0 °C, 反应时间 2 h 时取得了较好结果, 环氧丁烯的收率为 82.1%. 随后选取反应时间 2 h, 对过氧化氢滴加时间做了优化, 由 Table 1 可以看出, 当滴加时间为 1 h 时 (Entry 2) 环氧丁烯的收率达到最大 87.6%, 在相同条件下放大 4.5 倍, 取得了相似结果 (Entry 5). 当使用环己二胺为骨架的 *mcp*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> 催化剂时也取得了较好效果 (Entry 6), 当然从经济方面考虑还是选取本催化剂. 在实验中单使用简单的锰金属盐 (如

醋酸锰, Entry 7) 做催化剂时得不到任何产物, 由此可见配体在该催化反应中起着重要作用. Costas 等通过实验推测了反应机理, 催化剂在反应过程中的活性过渡态  $Mn = O$  是传递氧原子的物种, 配合物与氧化物首先生成高价锰氧酰活性中间物  $LMn = O$ , 活性中间物与底物反应, 单电子转移, 生成自由基, 进而生成产物环氧化物, 高价  $Mn = O$  配合物由于氧化了底物而自身被还原<sup>[10, 11]</sup>. 在本反应中控制条件一般都能得到大于 99% 的选择性 (Fig. 5, a), 当然如反应温度较高, 反应时间过长时, 双环氧产物就会产生 (Fig. 5, b), 甚至会出现双羟化产物, 这时虽然转化率在提高, 但是产率在下降, 而且带来了分离问题. 在本体系中并没有引入乙酸, 这大大的简化了操作过程, 反应后反应液可以不加任何处理, 采用常规方法可以将反应物, 产物, 溶剂加以分离, 丁二烯可以循环利用, 有效的降低了成本.

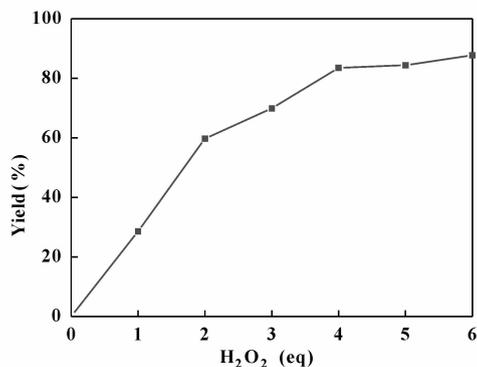


图3 过氧化氢量对环氧丁烯收率的影响

Fig. 3 Effect of the different amount of  $H_2O_2$  on the yields of EPB

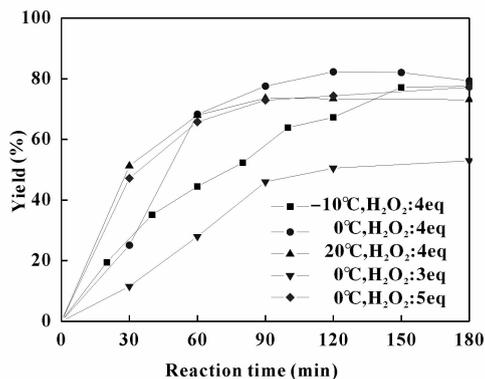


图4 反应时间对环氧丁烯收率的影响

Fig. 4 Effect of the reaction time on the yields of EPB

表1 不同过氧化氢滴加时间对反应的影响

Table 1 Effect of the different addition time of  $H_2O_2$  on the yields of EPB

Entry	Catalyst	$H_2O_2$ addition time (min)	EPB Yield
1	<i>mep</i> -Mn <sup>II</sup> OTf <sub>2</sub>	30	82.1
2	<i>mep</i> -Mn <sup>II</sup> OTf <sub>2</sub>	60	87.6
3	<i>mep</i> -Mn <sup>II</sup> OTf <sub>2</sub>	90	82.7
4	<i>mep</i> -Mn <sup>II</sup> OTf <sub>2</sub>	120	75.2
5 <sup>a</sup>	<i>mep</i> -Mn <sup>II</sup> OTf <sub>2</sub>	60	91.6
6	<i>mcp</i> -Mn <sup>II</sup> OTf <sub>2</sub>	60	85.1
7	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	60	- - -

Reactions were carried out in 1.0 mL of MeCN with 1 mmol 1,3-butadiene; 0.1 mol % catalyst; 4equiv of  $H_2O_2$ ; Reaction time: 120 min

a 4.5 mL of MeCN with 4.5 mmol 1,3-butadiene

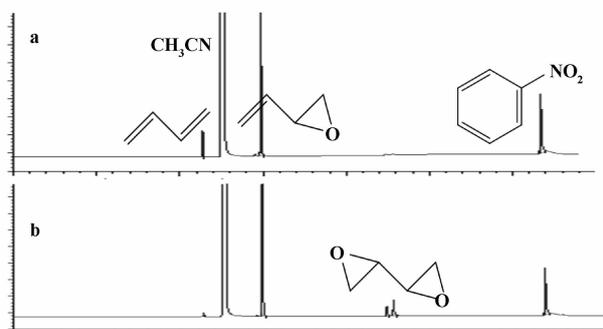


图5 Agilent-7890A 气相色谱图

Fig. 5 GC spectra obtained by Agilent-7890A

### 3 结 论

本文以 *mep*-Mn<sup>II</sup>OTf<sub>2</sub> 配合物为催化剂, 研究了不同条件对丁二烯的环氧化反应结果的影响. 在  $H_2O_2$ /乙酸氧化体系中, 在优化的条件下反应 30 min 就得到了 94.5% 的环氧丁烯收率, 催化效率较高. 单使用  $H_2O_2$  为氧化剂, 在 0.1 mol% 的催化剂用量, 也能达到大于 87% 的环氧丁烯收率, 大大的简化了实验过程, 通过放大实验也能得到相似结果. 本实验中通过控制反应条件, 选择性一般都大于 99%. 催化剂合成简便, 用量少, 反应体系简单, 反应条件温和, 反应后溶剂, 原料, 产物可用常规方法分离, 催化剂可以再次重复利用, 降低运

行成本,有良好的应用前景.

### 参考文献:

- [1] Monnier J R, Muehlbauer P J. US[P]. 4897498, 1990-01-30
- [2] Monnier J R, Muehlbauer P J. US[P]. 4950773, 1990-08-21
- [3] Stavinoha Jr J L. US[P]. 5312931, 1994-05-17
- [4] Monnier J R, Stavinoha Jr J L, Hartley G W, *et al.* US [P]. 6172245, 2001-01-09
- [5] Monnier J R. *Appl. Catal. A :General*[J], 2001, **221**: 73 – 91
- [6] Ugo R, Fedrico M. EO[P]. 190609
- [7] Zhang X M, Zhang Z R, Suo J S, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 2000, **66**: 175 – 179
- [8] Murphy A, Dubois G, Stack T D P. *J. Am. Chem. Soc* [J], 2003, **125**: 5 250 – 5 251
- [9] Murphy A, Stack T D P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **251**: 78 – 88
- [10] Garcia-Bosch I, Company A, Fontrodona X, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2008, **10**(11): 2 095 – 2 098
- [11] Garcia-Bosch I, Ribas X, Costasa M. *Adv. Synth. Catal.* [J], 2009, **351**: 348 – 352
- [12] Wu M, Wang B, Wang S F, *et al.* *Org. Lett.* [J], 2009, **11**(16): 3 622 – 3 625
- [13] Wu M(吴梅), Wang B(王斌), Wang S F(王寿峰), *et al.* *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2010, **24**(3): 235 – 239

## Catalytic monoepoxidation of 1,3-butadiene over Manganese Complex Catalysts

WANG Shou-feng<sup>1</sup>, YU Song-jie<sup>1,2</sup>, SUN Wei<sup>1\*</sup>, XIA Chun-gu<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Seletive Oxidation*, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

**Abstract:** N,N'-dimethyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl) ethane-1,2-diamine (mep) and the corresponding mep-Mn<sup>II</sup> OTf<sub>2</sub> complex was synthesized and this Manganese complex was applied to the monoepoxidation of 1,3-butadiene. The results demonstrate that the direct liquid-phase epoxidation of 1,3-butadiene with dilute hydrogen peroxide in the presence of Manganese Complex under mild conditions can produce EPB with high activity and selectivity. The mild reaction conditions and the usage of aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the oxidant provide a convenient and environmentally benign method for the preparation of EPB and the corresponding downstream products.

**Key words:** 1,3-butadiene; epoxidation; 3,4-epoxy-1-butene; manganese complex