

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07D301/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98804782.9

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1137110C

[22] 申请日 1998.4.23 [21] 申请号 98804782.9

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 5 [33] US [31] 08/850,983

[86] 国际申请 PCT/EP98/02421 1998.4.23

[87] 国际公布 WO98/50376 英 1998.11.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.3

[71] 专利权人 阿科化学技术公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 W·波-素姆苏姆

审查员 曾武宗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 使用磷酸盐稳定的过氧化钨酸盐化合物作为催化剂的环氧化方法

[57] 摘要

在主要含有有机溶剂的单一的液相反应系统中使用过氧化氢作为氧化剂可选择性地将烯烃转化成环氧化物。该反应的催化剂为其中 W:P 原子比为 2:1 的磷酸盐-稳定的过氧化钨酸盐化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种使烯烃环氧化的方法,其包括在含有与 $Y_{2-x}[PW_2O_{13}(OH)]^{-2}$ 相当的实验式的化合物的存在下,使烯烃与过氧化氢接触;其中 Y 是 H^+ , 烷基铵或其组合;当 Y 是单阳离子时, $x=0$, 以及当 Y 是双阳离子时, $x=1$; 其中所述烯烃是在主要由一种或多种有机溶剂组成的单一液相反应系统中,与过氧化氢接触,反应温度为 $0^{\circ}C$ 至 $125^{\circ}C$, 以及化合物的量为每摩尔过氧化氢 0.0001 至 1 克/原子钨的化合物。

2. 权利要求 1 的环氧化方法,其中单一的液相反应系统中包含少于 10%重量的水。

3. 权利要求 1 的环氧化方法,其中单一的液相反应系统中包含的有机溶剂选自 C_1-C_4 醇, C_2-C_3 腈, C_2-C_6 醚,及其混合物。

4. 权利要求 1 的环氧化方法,其中烯烃为 C_3-C_{10} 无环烯烃。

5. 权利要求 1 的环氧化方法,其中化合物在单一的液相反应系统中是可溶的。

6. 权利要求 1 的环氧化方法,其中化合物固定在聚合物或无机基质中。

7. 一种使烯烃环氧化的方法,其包括在含有与 $Y_{2-x}[PW_2O_{13}(OH)]^{-2}$ 相当的实验式的化合物的存在下,使 C_2-C_{10} 无环烯烃,优选的是 C_3-C_{10} 无环烯烃与过氧化氢接触;其中 Y 是 H^+ , 烷基铵或其组合;当 Y 是单阳离子时, $x=0$, 以及当 Y 是双阳离子时, $x=1$; 其中所述烯烃是含低于 10 重量%的水及含一种有机溶剂的单一液相反应系统中,与过氧化氢接触,温度为 $0^{\circ}C$ 至 $125^{\circ}C$, 化合物的量为每摩尔过氧化氢 0.0001 至 1 克/原子钨的化合物。

8. 权利要求 7 的环氧化方法,其中 C_2-C_{10} 单烯烃为丙烯。

9. 权利要求 7 的环氧化方法,其中有机溶剂选自 C_1-C_4 醇, C_2-C_3 腈, C_2-C_6 醚及其混合物。

10. 权利要求 7 的环氧化方法,其中 Y 为式 $NR_1R_2R_3R_4$ 所示的烷基铵阳离子,其中 R_1, R_2, R_3 和 R_4 相同或不同,选自 C_1-C_4 烷基。

11. 权利要求 7 的环氧化方法,其中化合物是通过 $H_3PW_{12}O_{40}$, H_3PO_4 和过氧化氢反应得到前体,再使前体与烷基卤化铵反应得到的。

12. 权利要求 7 的环氧化方法,其中化合物是通过钨酸,过氧化氢和 H_3PO_4 反应得到前体,再使前体与烷基卤化铵反应得到的。

13. 权利要求 7 的环氧化方法,其中化合物是通过下列步骤得到的: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, H_3PO_4 和过氧化氢反应得到前体,再使前体与烷基卤化铵反应得到盐形式的化合物,然后煅烧该化合物得到酸形式的化合物。

5 14. 权利要求 7 的环氧化方法,其中化合物是通过下列步骤得到的:钨酸,过氧化氢和 H_3PO_4 反应得到前体,再使前体与烷基卤化铵反应得到盐形式的化合物,然后煅烧该化合物得到酸形式的化合物。

15. 权利要求 7 的环氧化方法,其中水在环氧化过程中从单一液相反应系统中除去。

16. 权利要求 7 的环氧化方法,其中 C_3 - C_{10} 无环烯烃为丙烯。

10 17. 权利要求 7 的环氧化方法,其中有机溶剂选自甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,仲丁醇,叔丁醇,乙腈,1,4-二噁烷,四氢呋喃,甘醇二甲醚,及其混合物。

使用磷酸盐稳定的过氧化钨酸盐化合物
作为催化剂的环氧化方法

5

发明领域

本发明涉及在单一液相中使用过氧化氢和含与 $[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]^{-2}$ 相当的结构的盐式或酸式催化剂将烯烃转化成环氧化物的方法。

发明背景

U.S 专利 No. 5, 274, 140 公开了一种通过接两相技术(即, 含水相和有机相的两相反应系统)与过氧化氢反应的烯烃环氧化方法。该催化系统由其中至少一个元素选自 W, Mo, V 或其衍生物的第一组分和其中至少一个衍生物选自 P 和 As 衍生物的第二组分组成。催化剂组分的相互原子比在 12 和 0.1 之间, 优选 1.5 和 0.25 之间。

U.S 专利 No. 4, 562, 276 和 4, 595, 671 描述了在均一水相以及多相中的烯烃化合物的环氧化催化剂。该催化剂的化学式为 $\text{Q}_3\text{XW}_4\text{O}_{24-2n}$, 其中 Q 表示阴离子盐的阳离子, X 为 P 或 As, 而 $n=0, 1$ 或 2。因此, 原子比 W:P(其中 $X=P$) 一定为 4。该申请并未公开该组合物在其中反应试剂在基本上为有机相的单一相的环氧化中的用途。

U.S 专利 No. 5, 324, 849 报道了一类含有钨和其中包含活性氧原子和由镧盐衍生的阳离子基团的二磷酸。据报道该化合物在含有机相和水相的两相系统中催化烯烃氧化反应。该化合物含有两个磷原子和五个钨原子, 因此, W:P 原子比为 5:2。

但是, 上述专利所述的两相反应系统存在一些缺点限制了它们在商业上的大规模使用。由于需使用相转移试剂, 因此明显地增加了经营费用。物质转移问题经常遇到, 特别是易挥发的烯烃如丙烯。另外, 还存在相当大的与处理两相反应试剂和相分离试剂有关的工艺困难。因此, 需要开发在单相环氧化方法的操作中提供对环氧化具有高选择性的活性催化剂。

发明概述

本发明提供了一种环氧化烯烃的方法, 其中包括在催化有效量的含与 $[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]^{-2}$ 相当的结构的盐式或酸式化合物的存在下, 在基本上单一的有机液相反应系统中, 在可将相应的烯烃形成环氧化物的有

效的时间内和温度下,使烯烃与过氧化氢接触。

发明详述

在本发明环氧化方法中用作催化剂的化合物包含与实验式

5 $[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]^{-2}$ 相当的结构。该结构的特征为具有 2:1 的 W:P 原子比,可被描述为磷酸盐稳定的过氧化钨酸盐。该化合物可以为酸或盐的形式。该化合物的阳离子部分不是关键,可以是在量上满足化合物整体中性的任何正电荷。但是,在本发明特别优选的方案中,该化合物的实验式为 $\text{Y}_{(2-x)}[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]$, 其中 Y 为 H^+ , 烷基铵离子 (alkyammonium) 或其结合, 当 Y 为单阳离子时 $x=0$, 当 Y 为双阳离子时
10 $x=1$ 。可适当地改变 Y 特性使该化合物具有合适的溶解特性。当需要在单液相反应系统中溶解盐时,一般选择烷基铵阳离子。合适的烷基铵为氮上最少连接一个烷基的具有正电荷氮的烷基铵。更优选地, Y 为式 $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$ 季铵, 其中 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 和 R_4 相同或不同, 选自 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基。Y 也可含两个四取代的氮原子的二季铵。为 $[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]^{-2}$ 提供抗衡
15 阳离子的物质选择性地被固定在不溶于本发明基本上单一的有机液相反应系统的聚合物或无机基质中。例如, “Tetrahedron Letters, 8557(1996)” 描述的多层双氢氧化物适于用作本申请所述的磷酸盐-稳定的过氧化钨酸盐化合物的载体。也可使用具有季铵官能度的离子交换树脂如 Amberlite IRA-400(CI)。

20 上述磷酸盐-稳定的过氧化钨酸盐化合物在本领域是已知的, 也可通过合适的方法, 例如, “Salles 等, Inorganic Chemistry, 33, 871-878(1994)” 所述的方法合成。

例如, 钨酸 (“ H_2WO_4 ”) 与过氧化氢水溶液化合, 然后与磷酸 (H_3PO_4) 化合, 得到前体。选择性地, 将 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (可从市场上得到, 如
25 从 Janssen and Aldrich Chemical Company 购买) 用磷酸处理, 然后用过氧化氢处理, 得到前体。然后将前体用可提供所需的阳离子 “Y” 的化合物或物质如烷基卤化铵等处理。该方法得到的是盐形式的化合物。通常, 通过在有效除去烷基铵的条件下煅烧盐形式的化合物可得到酸形式的化合物。通常, 在高于 400°C (优选不高于 800°C) 的温度下
30 将盐形式的化合物加热约 0.5 到 24 小时, 可有效地完成该反应。通常优选在氧的存在下煅烧。

除上述磷酸盐稳定的过氧化钨酸盐化合物外, 也可使用在烯烃环

氧化中具有催化活性的其他物质。例如, U.S. 专利 No. 5, 274, 140, 4, 562, 276, 4, 595, 671 和 5, 324, 849 中所述的含磷和钨的催化剂可用来与本发明方法所要求的催化剂混合。

可进行环氧化反应的烯烃包括, 但不限于, 不饱和烷烃, 脂环烃, 5 烷基芳香烃如乙烯, 丙烯, 丁烯类, 戊烯类, 以及一般的具有 20 个碳原子的直链或支链单-和二-烯, 环己烯, 降冰片烯, 苊烯, 茱烯, 乙烯基环己烯, 苯乙烯, 茚, 茈等; 不饱和卤代烷如烯丙基氯; 不饱和酸及其酯如丙烯酸, 甲基丙烯酸, 丁烯酸, 油酸, 丙烯酸甲酯等; 不饱和醇及其酯如烯丙醇, 甲代烯丙醇等; 不饱和醛; 不饱和酮等。烯烃可被不参与所需环氧化反应取代基, 例如, 羟基, 卤素, 硝基, 烷氧基, 胺, 羰基, 羧基, 酯, 10 酰胺, 或氰基取代。共轭或非共轭的多烯烃如(例如, 1, 4-丁二烯)或三烯也可被成功地使用。其中最优选使用 3 到 10 个碳原子无环烯烃。

本发明环氧化方法的特征为单一的液相法。即, 不需要分离有机层和水层。另外, 即使单一的液相可含有水, 反应系统也主要(例如, 15 大于 50%重量比)由一种或多种有机溶剂组成(即, 液相“基本上为有机相”)。尽管使用相对于过氧化氢过量的被环氧化的烯烃可用作溶剂, 但优选在另加有机溶剂的存在下进行反应。选择可使过氧化氢, 水(如果存在), 和烯烃在环氧化条件下与有机溶剂混合时形成单一的均匀的液相的有机溶剂是有利的。一般说来, 优选使用极性相对高的, 20 至少在某种程度上, 与水和/或过氧化氢混溶的有机溶剂。这样的溶剂包括, 例如, C₁-C₅ 醇(例如, 甲醇, 乙醇, 异丙醇, 叔丁醇, 叔戊醇, 氟代醇), C₂-C₃ 腈(例如乙腈), 和 C₂-C₆ 醚(例如, 四氢呋喃, 甘醇二甲醚, 二噁烷, 乙二醇醚)。该溶剂优选在环氧化条件下为液体, 并应是非反应性的。

25 环氧化温度不是关键, 在其他因素中, 最佳温度取决于烯烃的反应性和种类。但是, 一般说来, 0℃到 125℃之间的温度可满足烯烃向环氧化物的转化。反应时间一般为几分钟到几小时。压力也不是关键, 但更易挥发的烯烃如丙烯需要使用足够的压力以保持环氧化反应进行 30 时液相中烯烃的浓度。一般说来, 大气压到 100 大气压的压力都适于实施本发明方法。

催化剂的用量为每 1mol 过氧化氢 0.0001 到 1g/atom 钨, 更优选每 1molH₂O₂ 0.005 到 0.05g/atom 钨。

单相液体反应系统中烯烃的浓度不是关键,一般选择 1%到 50%重量比的浓度进行反应。相似地,过氧化氢的浓度也不是关键。本发明方法的一个优点是甚至相对低浓度(例如,基于液相总重量 1 到 15%重量比)的 H_2O_2 也可得到高选择性的过氧化物。当然,如果需要,既可使用高浓度,也可使用低浓度。过氧化氢可由任何合适的来源,例如,蒽醌,仲醇等空气氧化衍生。

过氧化氢既可被直接引入,也可在反应条件下由可产生过氧化氢的物质制备。例如,过氧化氢可在合适的催化剂存在下通过氧和氢反应就地产生。

10 反应时使用基本上等摩尔比的烯烃和过氧化氢。一种试剂相对于另一种试剂过量或不过量不会影响所需的环氧化反应。虽然烯烃与过氧化氢的摩尔比可为 0.1:1 到 50:1,但该比例一般优选 1:1 到 10:1。

实施例

按照“Salles et al., Inorg. Chem. 33, 871-878(1994)”所述的方法制备具有 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{PW}_2\text{O}_{13}(\text{OH})]$ 结构的盐。使用下列比例的反应试剂及过氧化氢进行各种烯烃的环氧化:18mmol 烯烃,有机溶剂中的 5%过氧化氢和 5%水(12g, 18mmol H_2O_2), 0.09g(0.08mmol)盐形式的催化剂。当烯烃为丙烯时,使用下列比例:14g(330mmol)丙烯,乙腈中的 5% H_2O_2 和 5% H_2O (42g, 62mmol), 0.5g(0.45mmol)盐形式的催化剂。

20 所得结果如表 1 所示。%产率基于过氧化氢的转化。

这些结果说明按本发明方法,在温和的反应条件下,在质子和非质子溶剂中对过氧化物都实现了明显高的选择性。令人惊奇的是,水存在于烯烃反应的同一液相中。在一般情况下,水或使环氧化催化剂失活,或与过氧化物反应生成开环的副产物,因而在很大程度上降低了所需环氧化物的产率。

25

表 1

烯烃	有机溶剂	温度 ℃	反应时 间 hr	H ₂ O ₂ 浓 度%	过氧化物 选择性 ¹ %
1-己烯	乙腈	60	2	15	87
反式-2-己烯	乙腈	60	2	25	88
顺式-2-戊烯	乙腈	60	1	29	86
顺式-2-戊烯	正丁醇	60	1.1	52	82
顺式-2-戊烯	叔丁醇	60	1.7	35	83
顺式-2-戊烯	1,4-二噁烷	60	1.1	25	88
巴豆醇	乙腈	60	1	46	89
丙烯	乙腈	76	2.5	52	77
甲代烯丙醇	乙腈	60	1.1	31	85
反式-2-己烯-1-醇	乙腈	60	1.7	50	88
环己烯	乙腈	60	1.1	47	90
丙烯	1,4-二噁烷	77	2.5	76	76
丙烯	叔丁醇	78	2.5	54	77
丙烯	正丁醇	72	2.5	91	60

¹ 基于过氧化氢转化率

酸形式的磷酸盐稳定的过氧化钨酸盐化合物的催化活性按下列方法得到。在慢速气流下,将 1g (n-Bu₄N)₂[PW₂O₁₃(OH)]样品在 500℃
 5 炉中放置 5 小时。元素分析和 IR 光谱显示所有叔丁基铵抗衡离子都已被除去。通过在 60℃下搅拌 2 小时,将该固体溶于 55g 5%H₂O₂溶液(乙腈或 1,4-二噁烷中)。在前述条件下,在乙腈中,将所得催化剂溶液用于丙烯的过氧化。在 65℃反应 2.5 小时后,观测到过氧化氢 90%的转化率以及丙烯氧化物 64%的选择性。