

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D301/19

C07D303/23 C07D303/30

C08G 59/02

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806813.6

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1303382A

[22] 申请日 1999.5.24 [21] 申请号 99806813.6

[30] 优先权

[32] 1998.5.29 [33] US [31] 60/087,169

[86] 国际申请 PCT/US99/11427 1999.5.24

[87] 国际公布 WO99/62894 英 1999.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.29

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72] 发明人 Z·K·廖 C·J·伯里艾克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 魏永良

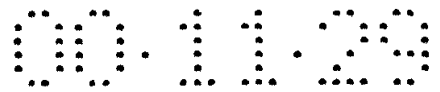
权利要求书 14 页 说明书 67 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用于芳基烯丙基醚类的环氧化方法

[57] 摘要

通过使由含羟基的芳族化合物的羟基部分制得的烯丙基醚与无机或有机氢过氧化物氧化剂在过渡金属配合物催化剂的存在下接触来制备芳族缩水甘油醚环氧化化合物的方法,其中至少(a)该烯丙基醚是构象受限的;或(b)该过渡金属配合物催化剂含有至少一个或多个连接于该过渡金属上的稳定配位体。本发明方法为将芳基烯丙基醚类环氧化提供高的环氧化产率(例如,大于70%至90%)和高的氢过氧化物选择性(例如,大于70%至90%)。

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



## 权利要求书

1. 制备芳族缩水甘油醚环氧化合物的方法，其包括使芳基烯丙基醚与氢过氧化物氧化剂在过渡金属配合物催化剂的存在下接触，其中至少 (a) 芳基烯丙基醚是构象受限的；或 (b) 过渡金属配合物催化剂含有至少一个或多个连接于该过渡金属之上的稳定配位体。

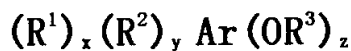
2. 权利要求 1 的方法，其中芳基烯丙基醚是构象受限的，(i) 由于存在原子空间，这限制芳基烯丙基醚结构的活性；(ii) 由于存在连接芳环的刚性链段，其中至少芳环之一是芳基烯丙基醚部分，这限制芳基烯丙基醚结构的活性；或 (iii) 由于在芳环上位于烯丙基醚基团的邻位上存在至少一个取代基，这在空间上阻止或限制烯丙基醚基团的自由旋转。

3. 制备多官能芳基缩水甘油醚环氧化合物的方法，其包括使芳基酚的多官能芳基烯丙基醚与氢过氧化物氧化剂在过渡金属配合物催化剂的存在下接触。

4. 权利要求 3 的方法，其中至少 (a) 多官能芳基烯丙基醚是构象受限的；或 (b) 过渡金属配合物催化剂含有至少一个或多个连接于该过渡金属之上的稳定配位体。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述芳基烯丙基醚具有由下式 I 表示的结构：

式 I



其中 x 为 0-750，y 为 0-750，z 为 1-150。

Ar 是含有芳环的部分；

R<sup>1</sup> 是取代位于 Ar 部分的芳环上 OR<sup>3</sup> 基团邻位上的氢原子的基团；

R<sup>2</sup> 是取代不位于 Ar 部分的芳环上的 OR<sup>3</sup> 基团邻位上的氢原子的基团；

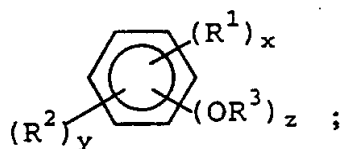
OR<sup>3</sup> 是取代 Ar 部分的芳环上的氢原子的含丙烯基的氧基团；和

R<sup>3</sup> 是含丙烯基的基团。

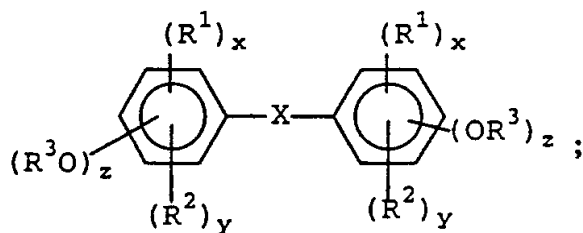
6. 权利要求 5 的方法, 其中 Ar 是选自这样的部分: 含有单个芳环的部分; 含有多个芳环的部分; 含有多个稠合芳环的部分; 含有多个含一个或多个杂原子的稠合芳环的部分; 含有与脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分; 含有与含一个或多个杂原子的脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分, 其中杂原子选自 O、N、S、Si、B、P 或其组合; 和一组芳基部分, 其中各芳基部分连接于低聚或高分子量有机硅氧烷单元上。

7. 权利要求 5 的方法, 其中所述芳基烯丙基醚具有由下式 II-IV 之一表示的结构:

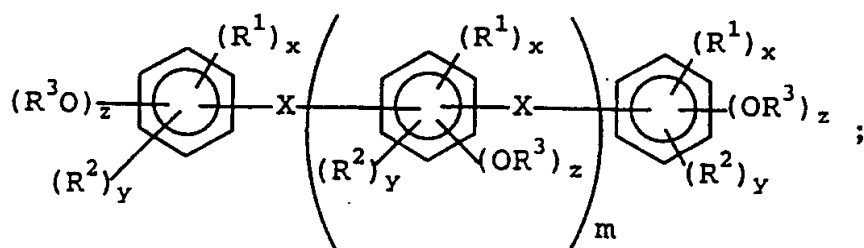
式 II



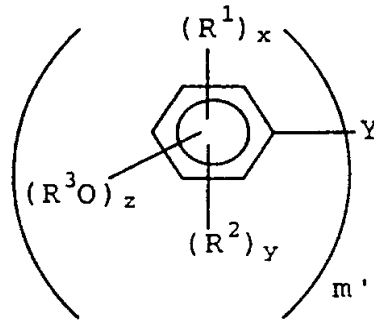
式 III



式 IV



和  
式 V



其中  $x$  为 0-4,  $y$  为 0-3,  $z$  为 1-4;

$R^1$  是取代位于芳环上  $OR^3$  基团邻位上的氢原子的基团;

$R^2$  是取代不位于芳环上的  $OR^3$  基团邻位上的氢原子的基团;

$OR^3$  是取代芳环上的氢原子的含丙烯基的氧基团; 和

$R^3$  是含丙烯基的部分;

$X$  可不存在;  $X$  也可以是杂原子;  $-C(O)-$ ;  $-S(O_2)-$ ;  $-C(O)-NH-$ 、 $-P(O)Ar-$ ; 含有或不含杂原子的有机脂族基; 含有或不含杂原子的脂环基; 或含有或不含杂原子的芳基; 或其任何组合;

$m$  为 0.001-10;

$Y$  是含有或不含杂原子的具有 1-20 个碳原子的有机脂族部分; 含有或不含杂原子的具有 3-20 个碳原子的脂环族部分; 含有或不含杂原子的具有不超过 20 个碳原子的芳族部分; 或  $Y$  是低聚或高分子量有机硅氧烷单元; 和

$m'$  为 3 或 4, 或当  $Y$  是低聚或高分子量有机硅氧烷单元时,  $m'$  为 1-150.

8. 权利要求 7 的方法, 其中  $R^1$  和  $R^2$  选自卤素; 含有 1-20 个碳原子的烷基; 含有 3-20 个碳原子的脂环基; 含有 6-20 个碳原子的芳基; 或其任何组合; 其中  $R^1$  和  $R^2$  可以相同或不同.

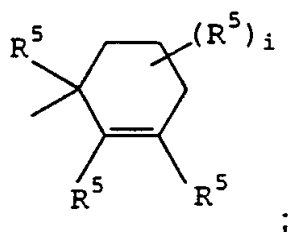
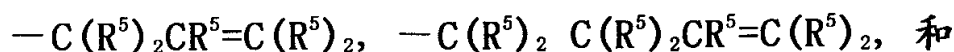
9. 权利要求 8 的方法, 其中所述烷基、脂环基或芳基含有一个或多个杂原子, 该杂原子选自 O、N、S、Si、B 或 P, 或这些杂原子的任

何组合，在这些杂原子上可具有或不具有满足杂原子的键价所必需的取代基。

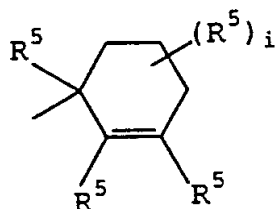
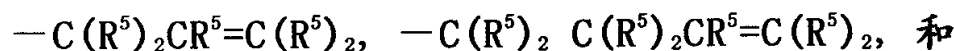
10. 权利要求 9 的方法，其中  $R^1$  和  $R^2$  可被部分或全部氟化。

11. 权利要求 8 的方法，其中  $R^1$  选自甲基、乙基、异丙基和卤素。

12. 权利要求 7 的方法，其中  $R^3$  选自：



和衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯的聚氧化烯基，其被选自下式的结构之一所封端：



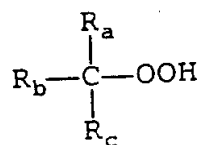
其中  $R^5$  是氢；含有 1-20 个碳原子的烷基；含有 3-20 个碳原子的脂环基；或含有 6-20 个碳原子的芳基，其中每个独立的  $R^5$  可以是相同的基团或是不相同的基团，和  $i$  为 0-6。

13. 权利要求 7 的方法，其中所述芳基烯丙基醚选自 2,6-二甲基苯基烯丙基醚；2,6-二甲基苯基甲代烯丙基醚；4-甲基-2,6-二溴苯基烯丙基醚；4-甲基-2,6-二溴苯基甲代烯丙基醚；1,4-、1,5-或 2,6-萘二烯丙基醚；1,4-、1,5-或 2,6-萘二甲代烯丙基醚；4,4'-双酚 A 二烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 A 二烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四溴)双酚 A 二烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴)双酚 A 二烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 F

二烯丙基醚；4,4'-双酚F二烯丙基醚；4,4'-双酚砜二烯丙基醚；4,4'-双酚K二烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴联苯酚)二烯丙基醚；9,9'-双(4-烯丙氧基苯基)芴；4,4'-联苯酚二烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基联苯酚)二烯丙基醚；4,4'-二烯丙氧基- $\alpha$ -甲基芪；1,3-双(4-烯丙氧基苯基)金刚烷；4,4'-双酚A二甲代烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚A二甲代烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四溴)双酚A二甲代烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴)双酚A二甲代烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚F二甲代烯丙基醚；4,4'-双酚F二甲代烯丙基醚；4,4'-双酚砜二甲代烯丙基醚；4,4'-双酚K二甲代烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴联苯酚)二甲代烯丙基醚；9,9-双(4-甲代烯丙氧基苯基)芴；4,4'-联苯酚二甲代烯丙基醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基联苯酚)二甲代烯丙基醚；4,4'-二甲代烯丙氧基- $\alpha$ -甲基芪；1,3-双(4-甲代烯丙氧基苯基)金刚烷；邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆的烯丙基醚（官能度大于2）；苯酚-甲醛酚醛清漆的烯丙基醚（官能度大于2）；苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆的烯丙基醚（官能度大于2）；萘酚-甲醛酚醛清漆的烯丙基醚（官能度大于2）；邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆的甲代烯丙基醚（官能度大于2）；苯酚-甲醛酚醛清漆的甲代烯丙基醚（官能度大于2）；苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆的甲代烯丙基醚（官能度大于2）；萘酚-甲醛酚醛清漆的甲代烯丙基醚（官能度大于2）；三羟苯基甲烷三烯丙基醚；三(2,6-二甲基羟苯基)甲烷三烯丙基醚；1,1,2,2-四羟苯基乙烷四烯丙基醚；三羟苯基甲烷三甲代烯丙基醚；三(2,6-二甲基羟苯基)甲烷三甲代烯丙基醚；和1,1,2,2-四羟苯基乙烷四甲代烯丙基醚。

14. 权利要求1的方法，其中所述氢过氧化物氧化剂是过氧化氢水溶液，其中过氧化氢水溶液含有3-75重量%的过氧化氢。

15. 权利要求1的方法，其中所述氢过氧化物氧化剂是具有以下通用结构的有机氢过氧化物：



其中  $R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  相同或不同，且选自氢、烷基、脂环基、芳基、或其组合；或两个或多个  $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$  的组合存在于同一结构单元中。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述有机氧化剂选自叔丁基氢过氧化物和叔戊基氢过氧化物；和任选在惰性有机溶剂中或在水溶液中，其中叔丁基氢过氧化物和叔戊基氢过氧化物溶液含有 3-75 重量%的有机氢过氧化物。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述过渡金属配合物催化剂具有以下通用结构：



其中 M 是  $d^0$  或  $f^0$  过渡金属元素；

n 是金属 M 的氧化态，且 n 是 0 或 1-7 的整数；

s 是 1-5 的整数；

O 是具有以下结构的金属氧部分的氧：



或 O 是具有以下结构的 M-μ-氧- 部分的氧：



t 是 0-3 的整数；

Q 是  $O_2$ ，其中 O 是氧，Q 是键接于金属 M 上的过氧基，以使其形成如以下结构所示的三元环，其中顶点之一为金属原子 M，其它两个顶点由过氧基形成：

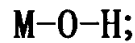


u 是 0-3 的整数。

H 是键接于具有以下结构的金属原子 M 上的氢原子：

## M-H

或 H 是键接于具有以下结构的金属- $\mu$ -氧 部分的氧上的氢原子:



L、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>，和 L<sup>p</sup> 是最大数目为 p 配位体的配位体;

G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>、G<sup>3</sup>、G<sup>4</sup>，和 G<sup>p</sup> 是 M-O<sup>-</sup> 阴离子的反阳离子基团，其最大数目为 p 阳离子;

v 是 0-10 的整数; 和

w 是 1-10 的整数。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述过渡金属 M 选自 IVa 族、Va 族、VIa 族和 VIIa 族。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述过渡金属 M 选自 Ti、Zr、V、Mo、W、Re 和 Mn。

20. 权利要求 17 的方法，其中每个 L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>...L<sup>p</sup> 配位体可以是强键接的、不可置换的、中性或碱性的单齿或多齿配位体; 或是不稳定的、弱键接的、中性或碱性的单齿或多齿配位体; 或其组合。

21. 权利要求 20 的方法，其中所述配位体是多齿配位体，并键接于一个相同的金属原子或两个或多个不同的金属原子上，或该配位体连接于有机聚合物主链、无机聚合物主链、或混合无机-有机聚合物主链上。

22. 权利要求 17 的方法，其中所述配位体含有杂原子，其选自 O、N、S、Si、B、P，或这些杂原子的任何组合。

23. 权利要求 17 的方法，其中所述配位体是单齿或多齿配位体，其选自含氧配位体、含磷配位体、含氮配位体、含芳族部分的配位体、含有机甲硅烷基的配位体、含有机甲硅烷基氧的配位体、和其组合。

24. 权利要求 17 的方法，其中所述配位体被部分或全部氟化，或配位体 L 在配位体结构中含有一个或多个不对称中心或手性中心。

25. 权利要求 17 的方法，其中每个反阳离子 G<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>、G<sup>3</sup>、G<sup>4</sup>...G<sup>p</sup> 是 Ia 族碱金属的无机阳离子、或 IIa 族碱土金属的无机阳离子、或 IIIa 族金属的无机阳离子、或含有机磷属元素的阳离子，其中含有有



机磷属元素的阳离子包含至少一个 IVa 族的磷属元素和至少一个键接于该磷属元素上的有机取代基。

26. 权利要求 25 的方法, 其中每个 Ia 族碱金属的反阳离子是  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  或  $\text{Cs}^+$ ; 或 IIIa 族金属的无机阳离子是  $\text{Al}^{+++}$ 。

27. 权利要求 25 的方法, 其中每个 IIa 族碱土金属的无机阳离子是  $\text{Mg}^{++}$  或  $\text{Ca}^{++}$ 。

28. 权利要求 27 的方法, 其中每个含有机磷属元素的阳离子包含至少一个或多个选自氮、磷、砷、锑或铋的季阳离子中心。

29. 权利要求 27 的方法, 其中键接于磷属元素上的有机取代基是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  脂族烃类、芳族烃类、杂环脂族或芳族烃类、和含有卤素的脂族或芳族烃类。

30. 权利要求 29 的方法, 其中键接于磷属元素上的有机取代基是在有机、无机或混合有机-无机低聚物或聚合物结构的主链或侧链上。

31. 权利要求 1 的方法, 其中所述过渡金属配合物催化剂是均相催化剂。

32. 权利要求 1 的方法, 其中所述过渡金属配合物催化剂是非均相催化剂。

33. 权利要求 31 或 32 的方法, 其中所述过渡金属配合物催化剂是 Ti、Zr、V、Mo、W、Re 或 Mn 或其任何组合的过渡金属配合物。

34. 权利要求 31 的方法, 其中所述过渡金属配合物催化剂通过过渡金属配合物的配位体上的活性基团与固体载体上的活性基团之间的缩合反应来固定于固体载体上。

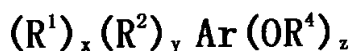
35. 权利要求 31 的方法, 其中所述过渡金属配合物催化剂通过形成强的稳定的金属-配位体键而固定于固体载体上, 其中该配位体原来键接于固体载体的构成部分上, 或是该固体载体构成部分的一部分。

36. 权利要求 31 的方法, 其中将所述过渡金属配合物催化剂沉积于载体上、固定于载体上、或包封在载体中, 该载体选自基于苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的交联聚合物、离子交换树脂、芳族聚酰亚胺类、有机溶胶-凝胶、活性碳、碳黑、二氧化硅、氧化铝、 $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgO}$ 、粘

土、硅酸盐类、沸石、亚磷酸盐类、铝酸盐类、或其组合。

37. 权利要求 1 的方法，其中所述芳基缩水甘油醚具有由下式 X 表示的结构：

式 X



其中 x 为 0-750, y 为 0-750, z 为 1-150。

Ar 是含有芳环的部分；

$R^1$  是取代位于 Ar 部分的芳环上  $OR^4$  基团邻位上的氢原子的基团；

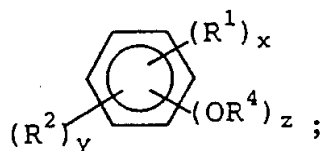
$R^2$  是取代不位于 Ar 部分的芳环上的  $OR^4$  基团邻位上的氢原子的基团；和

$OR^4$  是取代 Ar 部分的芳环上的氢原子的含环氧化物的氧基团；和  $R^4$  是含环氧化物的部分。

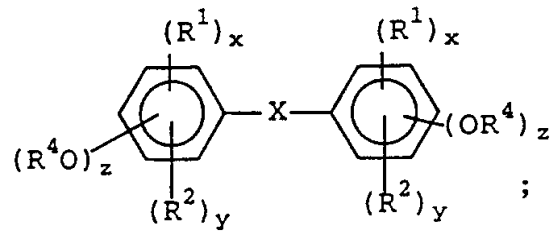
38. 权利要求 37 的方法，其中 Ar 是含有单个芳环的部分；含有多个芳环的部分；含有多个稠合芳环的部分；含有多个含一个或多个杂原子的稠合芳环的部分，其中杂原子选自 O、N、S、Si、B、P，或其组合；含有与脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分；含有与含一个或多个杂原子的脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分；和一组芳基部分，其中各芳基部分连接于低聚或高分子量有机硅氧烷单元上。

39. 权利要求 37 的方法，其中所述芳基缩水甘油醚具有由下式 XI-XIV 之一表示的结构：

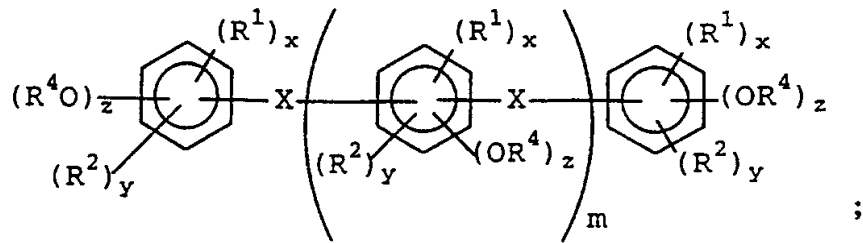
式 XI



式 XII

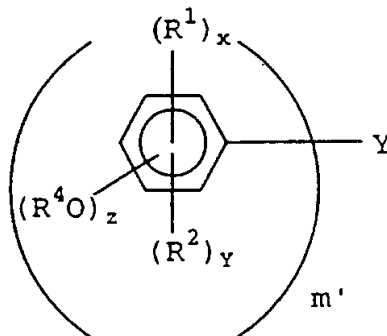


式 XIII



和

式 XIV



其中  $x$  为 0-4,  $y$  为 0-4,  $z$  为 1-4;

$R^1$  是取代位于芳环上  $OR^4$  基团邻位上的氢原子的基团;

$R^2$  是取代不位于芳环上的  $OR^4$  基团邻位上的氢原子的基团;

$OR^4$  是取代芳环上的氢原子的含环氧化物的氧基团; 和

$R^4$  是含环氧化物的部分;

$X$  可不存在;  $X$  也可以是杂原子;  $-C(O)-$ ;  $-S(O_2)-$ ;  $-C(O)-NH-$ ;  $-P(O)Ar-$ ; 含有或不含杂原子的有机脂族基; 含有或不含杂原子的脂

环基；或含有或不含杂原子的芳基；或其任何组合；

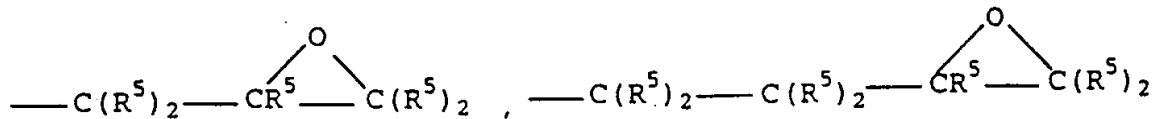
其中 x 为 0-3, y 为 0-2, z 为 1-2;

m 为 0.001-10;

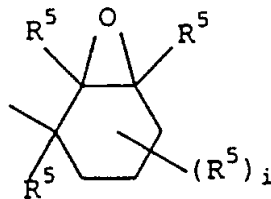
Y 是含有或不含杂原子的具有 1-20 个碳原子的有机脂族部分；含有或不含杂原子的具有 3-20 个碳原子的脂环族部分；含有或不含杂原子的具有不超过 20 个碳原子的芳族部分；或 Y 是低聚或高分子量有机硅氧烷单元；和

m' 为 3-4, 或当 Y 是低聚或高分子量有机硅氧烷单元时, m' 为 1-150.

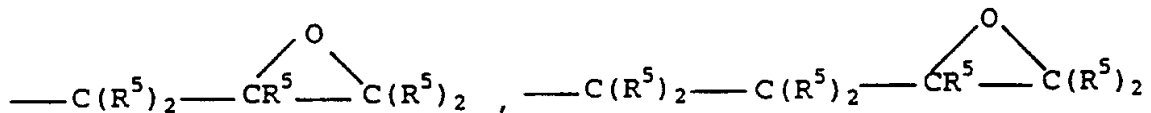
40. 权利要求 39 任一项的方法, 其中 R<sup>4</sup> 选自



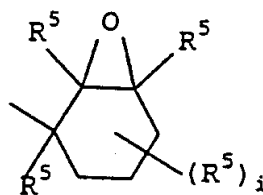
和



和衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯的聚氧化烯基, 其被选自下式的结构所封端:



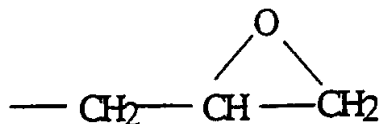
和



其中 R<sup>5</sup> 是氢；含有 1-20 个碳原子的烷基；含有 3-20 个碳原子的脂环基；或含有 6-20 个碳原子的芳基, 其中各独立的 R<sup>5</sup> 可以是相同的基

团或是不相同的基团，和 i 为 0-6。

41. 权利要求 40 的方法，其中 R<sup>4</sup> 是



42. 权利要求 39 的方法，其中所述芳基缩水甘油醚选自 2,6-二甲基苯基缩水甘油醚；2,6-二甲基苯基甲基缩水甘油醚；4-甲基-2,6-二溴苯基缩水甘油醚；4-甲基-2,6-二溴苯基甲基缩水甘油醚；1,4-、1,5-或 2,6-萘二缩水甘油醚；4,4'-双酚 A 二缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 A 二缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四溴)双酚 A 二缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴)双酚 A 二缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 F 二缩水甘油醚；4,4'-双酚 F 二缩水甘油醚；4,4'-双酚砜二缩水甘油醚；4,4'-双酚 K 二缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴联苯酚)二缩水甘油醚；9,9-双(4-缩水甘油氧基苯基)芴；4,4'-联苯酚二缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基联苯酚)二缩水甘油醚；4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基芪二缩水甘油醚；1,3-双(4-缩水甘油氧基苯基)金刚烷；4,4'-双酚 A 二甲基缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 A 二甲基缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四溴)双酚 A 二甲基缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴)双酚 A 二甲基缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 F 二甲基缩水甘油醚；4,4'-双酚 F 二甲基缩水甘油醚；4,4'-双酚砜二甲基缩水甘油醚；4,4'-双酚 K 二甲基缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴联苯酚)二甲基缩水甘油醚；9,9-双(4-甲基缩水甘油氧基苯基)芴；4,4'-联苯酚二甲基缩水甘油醚；4,4'-(3,3',5,5'-四甲基联苯酚)二甲基缩水甘油醚；4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基芪二甲基缩水甘油醚；1,3-双(4-甲基缩水甘油氧基苯基)金刚烷；邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆的缩水甘油醚（官能度大

于 2); 苯酚-甲醛酚醛清漆的缩水甘油醚 (官能度大于 2); 苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆的缩水甘油醚 (官能度大于 2); 萘酚-甲醛酚醛清漆的缩水甘油醚 (官能度大于 2); 邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆的甲基缩水甘油醚 (官能度大于 2); 苯酚-甲醛酚醛清漆的甲基缩水甘油醚 (官能度大于 2); 苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆的甲基缩水甘油醚 (官能度大于 2); 萘酚-甲醛酚醛清漆的甲基缩水甘油醚 (官能度大于 2); 三羟苯基甲烷三缩水甘油醚; 三(2,6-二甲基羟苯基)甲烷三缩水甘油醚; 1,1,2,2-四羟苯基乙烷四缩水甘油醚; 三羟苯基甲烷三甲基缩水甘油醚; 三(2,6-二甲基羟苯基)甲烷三甲基缩水甘油醚; 和 1,1,2,2-四羟苯基乙烷四甲基缩水甘油醚。

43. 权利要求 1 的方法, 其中该反应在 0℃-120℃ 的温度下进行。

44. 权利要求 1 的方法, 其中该反应在大气压、低于大气压或高于大气压下进行。

45. 权利要求 1 的方法, 其包括在反应混合物中存在溶剂, 该溶剂选自脂族、脂环族或芳族烃类溶剂; 部分或全部卤化的脂族、脂环族或芳族烃类溶剂; 脂族、脂环族或芳族醇类或腈类; 部分或全部氟化的脂族、脂环族或芳族醇溶剂; CO<sub>2</sub> 和其组合。

46. 权利要求 1 的方法, 其中在反应混合物中存在的催化剂对芳基烯丙基醚的摩尔比为  $1 \times 10^{-6}$  至 1 摩尔催化剂每 1 摩尔芳基烯丙基醚。

47. 权利要求 34 的方法, 其中催化剂配合物中金属的总重量对固体载体材料的总重量在  $1 \times 10^{-6}$  份至 1 份金属每 1 份固体载体的范围内。

48. 权利要求 34 的方法, 其中非均相催化剂对基体芳基烯丙基醚的重量比在 100 至 10 份非均相催化剂对 1 份芳基烯丙基醚的范围内。

49. 权利要求 15 的方法, 其中氧化剂对烯丙基醚的摩尔比为 0.6 摩尔至 20 摩尔对 1 当量芳基烯丙基醚。

50. 通过权利要求 1 的方法制备的产物。

51. 含有反应混合物的组合物, 该反应混合物含有:

- (A) 芳基烯丙基醚,
- (B) 氢过氧化物氧化剂, 和
- (C) 过渡金属配合物催化剂,

其中至少 (a) 该芳基烯丙基醚是构象受限的; 或 (b) 该过渡金属配合物催化剂含有至少一个或多个连接于该过渡金属上的稳定配位体。

## 说明书

## 用于芳基烯丙基醚类的环氧化方法

本发明涉及通过使芳基烯丙基醚与无机氧化剂（更具体地是过氧化氢水溶液）或与有机氧化剂（更具体地是有机氢过氧化物如烷基或芳族氢过氧化物）在对芳基烯丙基醚的过氧化物的形成有效的过渡金属催化剂的存在下接触来将含有活泼氢的化合物的烯丙基醚（更具体地是芳基烯丙基醚）环氧化的方法。

商业上称为环氧树脂的芳基缩水甘油醚类可在大型工业规模上成功地制备，并广泛应用于各种工业和商业领域。迄今为止已知两种反应用于制备芳基缩水甘油醚类的环氧部分。在第一种反应中，将含有活泼氢的分子如酚或多元酚类、醇类或羧酸类与表氯醇在存在或不存在催化剂的情况下在碱性条件下反应以形成缩水甘油醚类或缩水甘油酯类。通过第一种反应方法制备的缩水甘油醚类可能具有高的有机氯化物含量，这在一些应用如电子应用中被认为是不期望的。

在第二种反应中，用氧化剂直接氧化相应的含活泼氢的有机化合物的烯丙基醚或烯丙基酯，该有机化合物如醇类、酚类或羧酸类。一些已知用于第二种反应的氧化剂包括例如过乙酸、过氧化氢、二甲基二环氧乙烷和过氧亚氨酸。

美国专利 5,578,740 公开了已知的环氧化方法以将芳基烯丙基醚类环氧化。该环氧化方法包括将烯丙基醚类与过氧化物如过乙酸和过氧化氢在催化体系如  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ /季铵盐的存在下反应，其中季铵盐例如硝酸三辛基甲基铵。

由于上述已知的氧化剂的价格、环氧化反应的副反应或在与上述烯丙基醚和/或烯丙基酯的环氧化方法相关的提纯方法中的困难，所以迄今为止使用氧化剂的这些环氧化方法尚不能在工业上用于大量基础化学品的制备。

另一种用于形成环氧化物的已知方法使用有机氧化剂如有机氢过



氧化物通过在过渡金属催化剂的存在下丙烯的氧化来制备环氧丙烷。该反应限制于活化的或富电子的脂族或脂环族烯烃类如丙烯、环己烯和辛烯-1 的环氧化。在该已知方法中，包括目前用于以大型工业规模制备环氧丙烷的方法，有限量的试剂是氧化剂，且使用基本上过量的丙烯。以所用的丙烯为基准，丙烯向环氧化物的总转化率低（例如小于 50%）。所以，通过分馏的分离方法用于容易地将产物环氧丙烷从未反应的丙烯中分离出来，然后使未反应的丙烯循环至用于环氧化反应的反应器中。

授权于 Shum 等人的美国专利 5, 118, 822 公开了环氧化烯烃类的方法，包括通过在由高铈酸盐阴离子和含有机磷属元素的反阳离子所组成的氧化铈盐催化剂的存在下使烯烃类与有机氢过氧化物接触来将包括单体烯丙基苯基醚在内的烯烃类制成环氧化合物。Shum 等人未公开含配位体的催化剂的使用，也未报告苯基缩水甘油醚的产率。不希望使用这种酸性、高氧化态的高铈酸盐阴离子，这是因为这种高铈酸盐阴离子可能是促进环氧环水解的催化剂。

美国专利 5, 319, 114 公开了用于将烯烃类包括苯基烯丙基醚环氧化的方法，其中使有机氢过氧化物在由含过渡金属氧化物如三氧化钼的碳分子筛所组成的非均相催化剂的存在下反应。在美国专利 5, 319, 114 中，通过吸收作用而使过渡金属捕获在碳上，且在过渡金属氧化物和碳分子筛之间并未形成稳定的化学键。因此，催化剂的活性形式是三氧化钼，其对提供苯基烯丙基醚的高的环氧化产率无效。在美国专利 5, 319, 114 中未报告苯基烯丙基醚的产率。

授权于 Fenelli. S. P 等人的美国专利 5, 633, 391 公开了用于将烯烃类包括单体苯基烯丙基醚环氧化的方法，其中使烯烃与作为氧化剂的二(三甲基甲硅烷基)过氧化物在氧化铈催化剂的存在下于有机溶剂中接触。用 Fenelli 所公开的方法从苯基烯丙基醚制备苯基缩水甘油醚的转化率低（36%），且二(三甲基甲硅烷基)过氧化物价格昂贵，在工业规模上不可行。在使用铈催化剂的美国专利 5, 633, 391 中所述的环氧化方法中不存在有机碱性催化剂时，苯基缩水甘油醚环氧化物将

迅速分解并水解成二元醇。

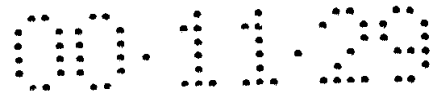
另外，发现通过美国专利 5,118,822、5,319,114 和 5,633,391 中所公开的催化剂进行的环氧化产率低，所以这些专利中所公开的方法将难以应用于芳基烯丙基醚类的环氧化，这是由于大部分烯丙基醚基体及其具有商业价值的环氧化产物是高沸点的化合物。所以美国专利 5,118,822、5,319,114 和 5,633,391 中所公开的的方法和催化剂体系的使用受到限制，这是由于难以将反应剂从产物中分离以循环使用反应剂。

英国专利 2,309,655 公开了由含有用于烯烃类环氧化的过渡金属的无机分子筛所组成的非均相催化剂的制备方法，包括用过氧化氢或有机氢过氧化物将烯烃类环氧化。但是，GB 2,309,655 中所权利要求的非均相催化剂缺乏选择性，这导致低的环氧化产率，所以需要使用过量的烯烃。也已知 GB 2,309,655 的非均相催化剂的酸性强，使用这种酸性催化剂导致环氧化产物的开环水解，从而形成不期望的二元醇产物。另外，在 GB 2,309,655 中对用芳基烯丙基醚类的任何类型的环氧化反应未给出数据。

所以，希望提供在不存在现有已知方法的缺陷的同时将芳基烯丙基醚类环氧化的方法，提供芳基烯丙基醚的高转化率，和提供具有有机氧化剂的优良选择性的环氧化反应的高产率。

本发明涉及通过使由含羟基的芳族化合物的羟基部分制备的烯丙基醚与无机或有机氢过氧化物氧化剂在过渡金属配合物催化剂的存在下接触来制备芳族缩水甘油醚环氧化合物的方法，其中至少 (a) 烯丙基醚是构象受限的，或 (b) 过渡金属配合物催化剂含有至少一个或多个连接于该过渡金属之上的稳定配位体。

本发明的目标是用无机或有机氢过氧化物氧化剂在一组选择的过渡金属配合物的存在下通过芳基烯丙基醚（类）的环氧化反应来制备芳基缩水甘油醚（类）的环氧部分，其中选择过渡金属配合物以给出芳基烯丙基醚的高转化率和具有氢过氧化物的优良选择性的环氧化反应的高产率。



一般地，本发明是通过使芳基烯丙基醚与无机或有机氧化剂（例如过氧化氢水溶液或有机氢过氧化物如烷基或芳族氢过氧化物）在对形成芳基烯丙基醚的环氧化物（更具体的是对制备芳基缩水甘油醚的环氧部分）有效的过渡金属催化剂的存在下接触来将含有活泼氢的化合物的烯丙基醚进行环氧化（更具体地是将从氧原子的烯丙基化反应制备的含羟基的芳族化合物的芳基烯丙基醚类进行环氧化）的方法。

本发明的工艺反应可一般根据以下示意图 1 来描述：

示意图 1



其中催化剂具有以下通用结构，式 (A)：

式 (A)



以上示意图 1 的反应式和过渡金属催化剂配合物的以上通用结构式 (A) 的各种元素在下文的次级标题中详述。

在本发明的一个实施方案中，本发明涉及通过任选可为构象受限的芳基烯丙基醚类的环氧化反应和用无机或有机氧化剂（如过氧化氢水溶液或有机氢过氧化物）在具有以上通用结构式 (A) 的可任选含有一个或多个稳定配位体的过渡金属催化剂配合物的存在下来制备芳基缩水甘油醚类的环氧部分的方法。所以，可达到如以上示意图 1 所示由芳基烯丙基醚类制备缩水甘油醚环氧化化合物的具有优良的氧化剂选择性的环氧化反应的高产率。

### 芳基烯丙基醚类

一般地，本发明方法用于将烯丙基醚化合物环氧化。更具体的说，本发明方法适于将芳基烯丙基醚化合物环氧化。本文所用的“芳基烯丙基醚化合物”或“芳基烯丙基醚类”指含有直接连接于芳环上的烯

丙基醚部分的烯丙基醚类；或这样的烯丙基醚类，其含有烯丙基醚部分和芳环，但烯丙基醚部分并未直接连接于芳环上，而是烯丙基醚部分通过连接基团如聚氧化烯基团连接于芳环上。典型地，用于本发明的芳基烯丙基醚类由含羟基的芳族化合物制备。含羟基的芳族化合物的羟基部分可直接连接于含羟基的芳族化合物的芳环上，或羟基部分不必须直接连接于芳环上，但羟基部分可通过连接基团如聚氧化烯基团连接于芳环上。

用于本发明的芳基烯丙基醚类可通过将例如烯丙基氯、甲代烯丙基氯、乙酸烯丙基酯或碳酸烯丙基酯与含羟基的芳族前体化合物在存在或不存在催化剂或存在或不存在碱的情况下反应来合成，如美国专利 5,578,740、4,740,330 和 4,507,492 所公开。

甚至更具体的是，本发明方法适于将芳基一烯丙基醚类、芳基二烯丙基醚类或芳基多官能烯丙基醚类环氧化。用于本发明的芳基二烯丙基醚的例子包括双酚 A 的二烯丙基醚。

在本发明的一个实施方案中，本发明中所制备的芳基烯丙基醚类是构象受限的芳基烯丙基醚类。“构象受限的芳基烯丙基醚类”指 (a) 芳基烯丙基醚的芳环的自由旋转受到限制，这是由于芳环上的原子与邻近的含芳基烯丙基醚的环之间的距离近，导致原子的空间拥挤，这限制芳基烯丙基醚结构的活性，例如在联苯酚的情况下发现在相邻芳环上的原子的空间拥挤；(b) 芳基烯丙基醚的芳环的自由旋转受到限制，这是由于存在连接芳基烯丙基醚结构的芳环的刚性部分，这限制芳基烯丙基醚结构的活性，例如在芪和芴的芳环的情况下或在通过基团如酰胺基或酯基来连接芳环的情况下发现这种刚性部分；或 (c) 在芳基烯丙基醚结构的芳环上的芳基烯丙基醚基团的自由旋转受到限制，这是由于在芳环上位于芳基烯丙基醚基团的邻位上存在至少一个或多个取代基，即芳基烯丙基醚基团空间受阻。这种取代基的例子包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基、溴和氯，和被部分或全部氟化的基团。

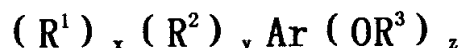
理论上认为当使用上述定义的构象受限的芳基烯丙基醚之一时，

将阻止或防止环氧化催化剂的失活。进一步在理论上认为出现环氧化催化剂的失活是由于在由芳基烯丙基醚制得的环氧化物与过渡金属之间的相互作用将导致环氧环的水解，从而形成水解的二元醇。这种二元醇是过渡金属的强配位体，过量的二元醇可通过阻止氢过氧化物对活性金属中心的配位和/或通过阻碍芳基烯丙基醚接近催化点来降低催化剂活性，因此二元醇将使催化剂失活。但是，在本发明中，理论上认为构象受限的芳基醚的使用阻止或防止芳基缩水甘油醚的水解二元醇的形成，进而阻止或防止环氧化催化剂的失活。

在本发明的一个实施方案中，本文所述的环氧化方法使用在芳环上位于芳基烯丙基醚类的邻位上含有烷基、苯基或卤素取代基的芳基烯丙基醚类，并可提供芳基烯丙基醚向环氧化物的高转化率(例如在大于70%至90%的范围内)和有机氢过氧化物氧化剂的高选择性(例如在大于70%至90%的范围内)。

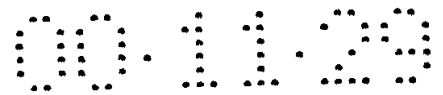
在本发明的另一个实施方案中，用于本发明的芳基烯丙基醚类由下式 I-V 的结构表示，但不限于此。下式 I 一般代表用于本发明的优选的芳基烯丙基醚类：

式 I



在式 I 中，x 为 0-750，y 为 0-750，z 为 1-150。

在式 I 中，Ar 是含有单个芳环的部分，如苯基。Ar 也可以是含有多个芳环的部分，如联苯、2,2-二苯基丙烷、二苯基醚、四(1,1,2,2-苯基)乙烷、茈、苯酚-甲醛酚醛清漆、甲苯酚-甲醛酚醛清漆、苯酚-二环戊二烯酚醛清漆和高度支化的芳族酚树枝状聚合物。Ar 也可以是含有多个稠合芳环的部分，如萘、蒽、和萘-甲醛酚醛清漆。Ar 也可以是含有带有一个或多个杂原子如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的任何组合的多个稠合芳环的部分，例如喹啉、噻吩和喹啉。Ar 也可以是含有与脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分，如 1,2-二氢化茛、1,2,3,4-四氢化萘和茛。Ar 也可以是含有与含一个或多个杂原子如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的任何组合的脂环族环稠合的一



个或多个芳环的部分，例如苯并二氢咪唑、二氢咪唑和硫代二氢化茛。如上式 I 所述的 Ar 也可被部分或全部氟化。

在式 I 中，Ar 也可以是含有芳基的部分，其中每个芳基连接于低聚（例如，平均分子量低于约 5000 的聚合物）或高分子量（例如，平均分子量高于约 5000）有机硅氧烷单元。芳基直接连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上，或芳基通过有机脂族部分、有机脂环族部分、有机芳族部分或其任何组合间接地连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上。有机脂族部分、脂环族部分或芳族部分应该含有不多于 20 个碳原子。当 Ar 部分含有这种低聚或高分子量有机硅氧烷单元时，z 优选为 1-150。

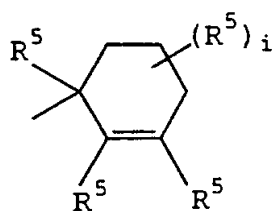
在本发明的一个实施方案中，式 I 中的 Ar 部分是构象受限的。“构象受限”指（a）Ar 部分的含烯丙基醚的芳环的自由旋转受到限制，这是由于在 Ar 部分的含烯丙基醚的环上的原子与邻近的 Ar 部分的可含有或不含烯丙基醚基团的芳环之间的距离近，导致原子的间隔拥挤，这限制 Ar 部分的含烯丙基醚的芳环的活动性，例如在联苯酚芳环的情况下就是如此；或（b）Ar 部分的含烯丙基醚的芳环的自由旋转受到限制，这是由于存在将含烯丙基醚的芳环与另一个 Ar 部分的可含有或不含烯丙基醚基团的芳环连接的刚性链段如  $-\text{CH}=\text{CR}^5-$ 、酰胺基和酯基，这限制 Ar 部分的含烯丙基醚的芳环的活动性，或；（c）在 Ar 部分的芳环上的  $\text{OR}^3$  基团的自由旋转受到限制，这是由于在位于  $\text{OR}^3$  基团邻位上存在除氢以外的至少一个或多个体积庞大的空间位阻  $\text{R}^1$  基团。

在式 I 中， $\text{R}^1$  是取代位于 Ar 部分的芳环上  $\text{OR}^3$  基团的邻位上的氢原子的基团。 $\text{R}^1$  是卤素，如溴和氯；或烃基，如烷基、脂环基或芳基。 $\text{R}^1$  优选是含有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基或异丙基；含有 3-20 个碳原子的脂环基，如环戊基和环己基；含有 6-20 个碳原子的芳基，如苯基和萘基；或其任何组合。以上烃基也可含有一个或多个杂原子，如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的任何组合。含有 O 杂原子的烃基的例子是甲氧基、乙氧基或衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯的聚氧化烯基。式 I 中的上述  $\text{R}^1$  也可被部分或全部氟化。

在一个优选实施方案中，在 Ar 部分的芳环上位于 OR<sup>3</sup> 基团的邻位上至少有一个或多个 R<sup>1</sup> 取代基，在这种情况下，烯丙基醚的转化率、环氧化产率、氢过氧化物的选择性更高于在 OR<sup>3</sup> 基团的邻位上无 R<sup>1</sup> 取代基的烯丙基醚的情况。

在式 I 中，R<sup>2</sup> 是取代不位于 Ar 部分的芳环上的 OR<sup>3</sup> 基团的邻位上的氢原子的基团。R<sup>2</sup> 是卤素，如溴和氯；或烃基，如烷基、脂环基或芳基。R<sup>2</sup> 优选是含有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基和丙基；含有 3-20 个碳原子的脂环基，如环戊基和环己基；含有 6-20 个碳原子的芳基，如苯基和萘基；或其任何组合。以上烃基也可含有一个或多个杂原子，如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的任何组合。含有 O 杂原子的烃基的例子是甲氧基、乙氧基或衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯的聚氧化烯基。式 I 中的上述 R<sup>2</sup> 也可被部分或全部氟化。

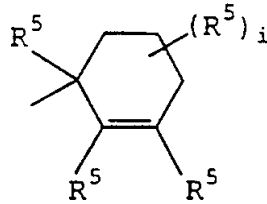
在式 I 中，OR<sup>3</sup> 是取代 Ar 部分的芳环上的氢原子的含丙烯基的氧基团，其中 R<sup>3</sup> 优选是选自下式的含丙烯基的部分：



其中 R<sup>5</sup> 是氢或烷基、脂环基或芳基，i 为 0-6。R<sup>5</sup> 优选是含有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基和丙基；含有 3-20 个碳原子的脂环基，如环戊基和环己基；含有 6-20 个碳原子的芳基，如苯基和萘基；或其任何组合。每个独立的 R<sup>5</sup> 可以是相同的基团或是不相同的基团。

在式 I 中，R<sup>3</sup> 也可以是单氧化烯基或衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或氧化环己烯的聚氧化烯基，其中每个单氧化烯基或每个聚氧化烯基被选自下式的含丙烯基的部分所封端：

$-C(R^5)_2CR^5=C(R^5)_2$ ,  $-C(R^5)_2C(R^5)_2CR^5=C(R^5)_2$ , 和

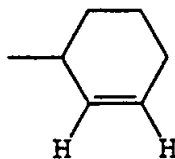


其中  $R^5$  是如上所述。

在一个实施方案中，当上式 I 中的  $R^3$  是  $-CH_2C=CH_2$  时，该醚是“烯丙基醚”。

在另一个实施方案中，当上式 I 中的  $R^3$  是  $-CH_2C(CH_3)=CH_2$  时，该芳基醚是“甲代烯丙基醚”。

在另一个实施方案中，当上式 I 中的  $R^3$  是

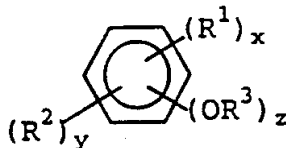


时，芳基醚是“环己烯-3-基醚”。

用于本发明的芳基烯丙基醚类的更具体和优选的例子由下式 II-V 表示。

用于本发明的单芳基烯丙基醚类的例子由下式 II 表示：

式 II

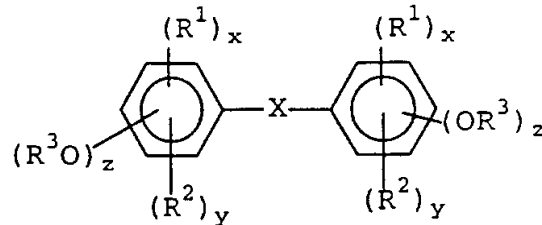


在式 II 中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^3$  和  $R^3$  具有与上式 I 中相同的含义。在式 II 中， $x$  为 0-4， $y$  为 0-3， $z$  为 1-4。式 II 化合物的芳基烯丙基醚类可由含羟基的芳族前体来制备，前体例如 2,6-二甲基苯酚；2,6-二异丙基苯酚；和 2,6-二溴苯酚。



用于本发明的芳基烯丙基醚类的其它例子是由下式 III 表示的二芳基烯丙基醚类:

式 III



在式 III 中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^3$  和  $R^3$  具有与上式 I 中相同的含义。在式 III 中, 每个  $x$  为 0-3, 每个  $x$  可以相同或不同, 每个  $y$  为 0-3, 每个  $y$  可以相同或不同, 每个  $z$  为 1-2, 每个  $z$  可以相同或不同。

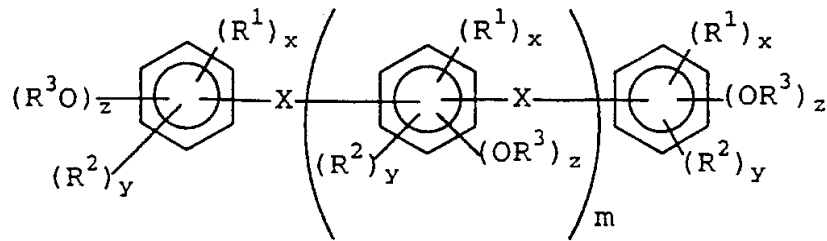
在式 III 中, 可不存在 X; 或 X 可以是杂原子, 在其上有取代基或无取代基以满足其键价的需要; 该杂原子选自 O、N、S、Si、B 或 P, 或两种或多种以上杂原子的任何组合; X 也可以是例如  $-C(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-P(O)Ar-$ ; 含有或不含杂原子的有机脂族部分, 例如氧二亚甲基、亚甲基、2,2-异亚丙基、异亚丁基和  $-CR^5=CH-$ , 其中  $R^5$  如上式 I 中所定义; 含有或不含杂原子的脂环基, 例如含多于 3 个碳原子的脂环族环; 或含有或不含杂原子的芳基; 或其任何组合, 优选含有不超过 60 个碳原子。式 III 中的上述 X 可被部分或全部氟化, 如 2,2-全氟异亚丙基。

用于制备式 III 的芳基烯丙基醚类的前体包括例如 4,4'-二羟基联苯、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二羟基联苯、3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴-4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)砜、4,4'-双(2,6-二溴苯酚)异亚丙基、2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷、双酚 K、9,9'-双(4-羟基苯基)芴、4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基芪、和 1,3-双(4-羟基苯基)金刚烷。

用于本发明的芳基烯丙基醚类的其它例子是由下式 IV 表示的多

芳基烯丙基醚类:

式 IV

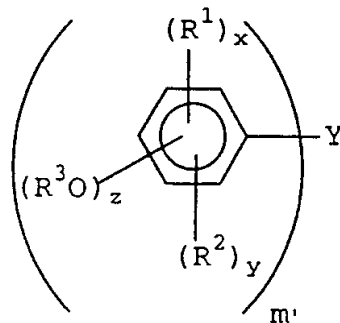


在式 IV 中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^3$ 、 $R^3$  和  $X$  具有与上式 III 中相同的含义。在式 IV 中, 每个  $x$  为 0-3, 每个  $x$  可以相同或不同, 每个  $y$  为 0-3, 每个  $y$  可以相同或不同, 每个  $z$  为 1-2, 每个  $z$  可以相同或不同。在式 IV 中,  $m$  为 0.001-10。

可用于制备式 IV 的芳基烯丙基醚类的前体包括例如苯酚-甲醛酚醛清漆 (官能度大于 2)、邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆 (官能度大于 2)、苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆 (官能度大于 2)、和萘酚-甲醛酚醛清漆 (官能度大于 2)。

可用于本发明的芳基烯丙基醚类的其它例子是由下式 V 表示的多芳基烯丙基醚类:

式 V



在式 V 中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^3$  和  $R^3$  具有与上式 I 中相同的含义。在式 V 中, 每个  $x$  为 0-3, 每个  $x$  可以相同或不同, 每个  $y$  为 0-3, 每个  $y$  可以相同或不同, 每个  $z$  为 1-2, 每个  $z$  可以相同或不同。

在式 V 中, Y 是有机脂族部分, 其含有或不含杂原子, 如 O、N、S、Si、B 或 P, 或两种或多种以上杂原子的任何组合, 其中脂族部分含有 1-20 个碳原子, 例如次甲基; 含有或不含杂原子的含 3-20 个碳原子的脂环族部分, 例如环己三-基; 含有或不含杂原子的芳族部分, 例如苯三基、萘三基、芴三基; 或其任何组合, 含有不超过约 20 个碳原子。式 V 中的上述 Y 可被部分或全部氟化, 如氟代次甲基。

在式 V 中,  $m'$  一般为 3 或 4。但是, Y 也可以是低聚 (例如, 平均分子量低于约 5000) 有机硅氧烷单元或高分子量 (例如, 平均分子量高于约 5000) 有机硅氧烷单元。在这种情况下, 芳基直接连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上, 或通过含有不超过约 20 个碳原子的有机脂族、脂环族、芳族基团或其任何组合连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上。当 Y 是低聚或高分子量有机硅氧烷单元时, 式 V 中的  $m'$  优选为 1-150。

可用于制备式 V 的芳基烯丙基醚类的前体包括例如三(4-羟基苯基) 甲烷和 1, 1, 2, 2'-四(4-羟基苯基) 乙烷。

在本发明的优选实施方案中, 在上式 II-V 中, 在芳环上位于  $OR^3$  基团的邻位上至少有一个或多个  $R^1$  取代基, 因为在这种情况下, 烯丙基醚的转化率、环氧化产率和氢过氧化物的选择性更高于在  $OR^3$  基团的邻位上不存在  $R^1$  取代基的烯丙基醚的情况。

在本发明的其它优选实施方案中, 在上式 III-V 中, 芳环上的原子与邻近的含芳基烯丙基醚的芳环之间的距离近, 导致原子的空间拥挤, 这限制芳基烯丙基醚结构的活性; 或存在将芳基烯丙基醚结构的含芳基烯丙基醚的芳环连接的刚性部分, 这限制芳基烯丙基醚结构的活性。在这些情况下, 烯丙基醚的转化率、环氧化产率和氢过氧化物的选择性更高于芳基烯丙基醚中不存在原子的空间拥挤效应或不存在连接芳环的刚性部分的效应的情况。

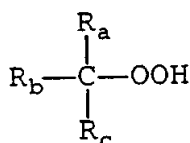
### 氧化剂

用于本发明的氧化剂可以是无机或有机氢过氧化物。一般地, 在

本发明方法中用作氧化剂的无机氢过氧化物包括例如过氧化氢。一般地，所用的过氧化氢是含有 3-80 重量%过氧化氢的过氧化氢水溶液。

在环氧化反应中，过氧化氢被还原为水。可能需要在反应期间从反应器中除去所形成的水，以避免催化剂体系的失活。已知水是一些催化剂的配位体，所以水可减慢环氧化反应，或水可水解和分解过渡金属催化剂配合物。通过使其从分馏柱通过来使水与溶剂共馏而将水从环氧化反应混合物中分离出来。

一般地，在本发明方法中用作氧化剂的有机氢过氧化物可以是任何含有至少一个氢过氧基 (-OOH) 官能团的有机化合物。但是，优选仲和叔氢过氧化物，这是由于伯氢过氧化物的较高的不稳定性和较大的安全危害。用于本发明的有机氢过氧化物优选具有以下通用结构：



其中  $R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  相同或不同，且  $R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  选自氢；烷基，如甲基或乙基；脂环基，如环己基；芳基，如苯基；或其组合。两个或多个  $R_a$ 、 $R_b$  和  $R_c$  的组合也可在同一结构单元中，如在蒎烷基的情况下。

用于本发明的有机氢过氧化物的例子包括叔丁基氢过氧化物 (TBHP)、叔戊基氢过氧化物、枯基氢过氧化物、乙基苯氢过氧化物、环己烷氢过氧化物、甲基环己烷氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物、四氢化萘氢过氧化物、异丁基苯氢过氧化物、异丙基氢过氧化物、和乙基萘氢过氧化物。优选氢过氧化物是叔丁基氢过氧化物或叔戊基氢过氧化物。在本发明中也可使用有机氢过氧化物的混合物。

有机氢过氧化物可在其使用前通过相应的烷烃或芳烃的空气氧化来预制。另外有机氢过氧化物可在原位形成。用于制备有机氢过氧化物的原位方法是可行的，但一般比预制有机氢过氧化物更难控制。

在环氧化反应中，有机氢过氧化物被还原为醇。例如，叔丁基氢过氧化物被还原为叔丁醇。在反应期间可能需从反应器中除去所形

成的醇，以避免催化剂体系的失活。已知醇类是一些催化剂的配位体，所以醇类可减慢环氧化反应。通过使其从分馏柱通过来将醇与溶剂共馏来分离溶剂、醇和有机氢过氧化物。然后可将未用的有机氢过氧化物循环至反应器中。

有机氢过氧化物可存在于水或惰性有机溶剂中，该溶剂可与使用溶剂的环氧化反应中所用的溶剂相同或不同。在同样情况下，有机氢过氧化物可在其使用之前含有与有机氢过氧化物一起存在的一些量的水。在过渡金属配合物如  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  对水敏感的情况下，有机氢过氧化物的含水量优选小于约 5%，更优选小于约 0.5%，和最优选小于约 0.05%。当有机氢过氧化物的含水量大于约 0.05% 时，优选在使用有机氢过氧化物之前通过熟知的方法将水除去。例如可通过用分子筛、例如 4 埃孔径的分子筛在使用有机氢过氧化物之前将其干燥来将水从氢过氧化物中除去。在另一个实施方案中，可通过在使用有机氢过氧化物之前将水与溶剂共沸蒸馏来将水从氢过氧化物中除去。当使用氢过氧化物氧化剂水溶液时，通常选择对水解稳定的催化剂或具有疏水性性能的催化剂。

在优选实施方案中，用于环氧化反应的无机或有机氢过氧化物氧化剂对芳基醚的比率优选在 0.6 摩尔-20 摩尔氢过氧化物氧化剂对 1 当量芳基烯丙基醚的范围内。更优选用于环氧化反应的氢过氧化物氧化剂对芳基醚的比率在 1 摩尔-5 摩尔氢过氧化物氧化剂对 1 当量芳基烯丙基醚的范围内。最优选用于环氧化反应的氢过氧化物氧化剂对芳基醚的比率在 1 摩尔-2.5 摩尔氢过氧化物氧化剂对 1 当量芳基烯丙基醚的范围内。理论上需要用 1 当量的氢过氧化物氧化剂来氧化 1 当量的单烯丙基醚基体，但可能有利的是使用过量的氢过氧化物氧化剂以使向环氧化物的转化率最佳化。

为进行本发明的反应，可将氢过氧化物氧化剂与如式 I-V 所示的芳基烯丙基醚一次加入反应器中。优选当使用大量氢过氧化物氧化剂时递增地加入氢过氧化物氧化剂。在另一个实施方案中，可以连续方式将氢过氧化物氧化剂与芳基烯丙基醚同时加入反应器中。

## 催化剂和配位体

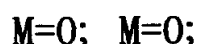
一般地，用于本发明的过渡金属催化剂由以下通用结构式(A)表示：

式(A)



其中M是过渡金属；n是金属M的氧化态，且n为0或1-7的整数；s为1-5的整数；

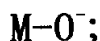
O是氧，以使在以上催化剂结构式(A)中，O键接于金属M上以形成具有以下结构的金属氧部分：



或O是氧，以使在以上催化剂结构式(A)中，O将金属M键接于H上，或将金属M键接于第二个M上以形成具有以下结构之一的金属μ-氧部分：

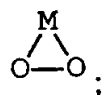


或O是氧，以使在以上催化剂结构式(A)中，O键接于金属M上以形成具有以下结构的阴离子金属氧部分：



和t是0-3的整数。

Q是O<sub>2</sub>，其中O是氧，Q是在上式中键接于金属M上的过氧基，以使其形成如以下结构所示的三元环，其中顶点之一为金属M，其它两个顶点由过氧基形成：



和u是0-3的整数。

在以上催化剂结构式(A)中，H是键接于具有以下结构的金属原子M上的氢原子：



或H是键接于具有以下结构的金属-μ-氧部分的氧上的氢：

M-O-H.

在以上通用催化剂结构式 (A) 中, 每个  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4 \dots L^p$  是不同的配位体, 其最大数目是  $L^p$  配位体; 在以上通用催化剂结构式 (A) 中, 每个  $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4 \dots G^p$  是  $M-O^-$  部分的反阳离子, 其最大数目为  $G^p$  反阳离子;  $v$  是 0-10 的整数;  $w$  是 1-10 的整数。

在以上通用催化剂结构式 (A) 中,  $M$  是过渡金属。 $M$  优选是  $d^0$  元素过渡金属如 Ti、Zr、V、W、Mo、Re 或 Mn; 或  $f^0$  元素过渡金属如 La 和 Ac。优选过渡金属  $M$  选自 IIIa 族、IVa 族、Va 族、VIa 族和 VIIa 族元素 (以前的 IUPAC 元素周期表表示法); 或选自 3 族、4 族、5 族、6 族和 7 族 (新 IUPAC 元素周期表表示法); 更优选  $M$  选自元素 V、Mo、W、Mn 和 Re。当  $s$  大于 1 时、当  $w$  大于 1 时、或当  $s$  等于 1 且  $w$  大于 1 时,  $M$  可以是相同的过渡金属或两种或多种不同的过渡金属的组合。

金属  $M$  的氧化态  $n$  可为 0-7。 $M$  的最高氧化态满足  $d^0$  过渡金属元素的 18-电子原则。例如对于  $Mo(CO)_6$ ,  $n$  为 0。当  $s$  为 1 和  $t$  为 0-3 时, 金属  $M$  的氧化态  $n$  可为 0-7。当金属  $M$  的氧化态  $n$  是较高的氧化态时, 即当  $n$  为 7 时, 金属  $M$  包括例如 Re 和 Mn。当在本发明中使用较高氧化态的金属如 Re 和 Mn 时, 优选使用当量或稍微过量 (以金属计) 的碱性配位体如吡啶和吡唑; 或缓冲剂, 以降低这些类型的金属配合物的酸性, 以使这些金属的酸性不分解氧化剂和所得的环氧化物产物。

在以上通用催化剂结构式 (A) 中, 对于单金属,  $v$  是 0-10 的整数; 对于  $H$ ,  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4 \dots L^p$  之一或  $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4 \dots G^p$  之一,  $v$  可相同; 或对于  $H$ ,  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4 \dots L^p$  之一或  $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4 \dots G^p$  之一,  $v$  可不同。

全部  $O_t$ 、 $(Q)_w$ 、 $(H)_v$ 、 $(L^1)_v$ 、 $(L^2)_v$ 、 $(L^3)_v$ 、 $(L^4) \dots (L^p)_v$  和  $(G^1)_v$ 、 $(G^2)_v$ 、 $(G^3)_v$ 、 $(G^4) \dots (G^p)_v$  满足过渡金属  $M$  的键合性质。对于  $d^0$  元素金属, 在  $d$  轨道上的电子总数优选小于或等于 18。

在本发明中用作催化剂的过渡金属配合物的优选实施方案可包括例如单金属配合物和单金属氧配合物, 如  $Mo(CO)_6$ 、 $MoO_2Cl_2$ 、 $MoO_2$

$(OC_2H_4OMe)_2$ 、 $MoO_2$ 、 $MoO_3$ 、 $Cp_2MoCl_2$ 、 $Cp^*MoO_2Cl$ 、 $Cp_2MoCl_4$ 、 $Cp_2WCl_2$ 、 $Cp_2ReCl_3$ 、 $Cp_2^*MoCl_2$ 、 $CpV(CO)_4$ 、 $Cp_2VCl_2$ 、 $Cp_2^*VOCl_2$ 、 $Cp_2V$ 、 $V(CO)_5$ 、 $CH_3ReO_3$  和  $Cp^*Re(CO)_5Cl$ ，其中以上 Cp 和  $Cp^*$  分别是环戊二烯基和五甲基环戊二烯基配位体。

在本发明中用作催化剂的过渡金属配合物的另一个优选实施方案可包括例如双金属配合物、多金属配合物、双金属氧配合物、多金属氧配合物和金属簇。在这种实施方案中，金属原子可通过金属-金属键互相键接，但不是必须互相键接。另外，金属原子可通过氧原子互相键接，如在金属  $\mu$ -氧部分 M-O-M 中。金属原子也可通过双齿或多齿配位体互相键接，其中配位体含有原子如硫原子、氮原子或磷原子。在用无机或有机氢过氧化物将芳基烯丙基醚环氧化中所用的双金属配合物或簇和杂双金属配合物或簇是配合物，例如  $[CpMo(CO)_2]_2$ 、 $[Cp^*Mo(CO)_2]_2$ 、 $[CpW(CO)_2]_2$  和  $[Cp^*W(CO)_2]_2$ ，其中 Cp 是环戊二烯基配位体， $Cp^*$  是五甲基环戊二烯基配位体。

在本发明中可用作催化剂的过渡金属配合物的另一个优选实施方案可包括具有过氧结构的过渡金属配合物，如过氧钼配合物，例如  $MoO(O_2)L_2$ ，其中 L 是六甲基磷酰三胺或 L 是吡啶甲酸； $(L-L)MoO(O_2)_2$ ，其中 L-L 是 2-(1-辛基-3-吡啶基)吡啶；和  $VO(O_2)(L)(H_2O)_2$ ，其中 L 是吡啶甲酸；和二过氧钼氧配合物，例如  $MoO(O_2)L$ ，其中 L 是内型，内型-3-(二苯基磷酰基)-2-羟基莰烷。用于本发明的过氧或二过氧过渡金属配合物的结构并不限于上述过渡金属配合物。

Mo、W 和 Re 配合物可从商业来源如 Aldrich 化学公司获得。典型地，从商业上可获得的 Mo 配合物不经过进一步在化学上改变其结构就可用作催化剂。

在以上通用催化剂结构式(A)中，每个反阳离子  $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4 \dots G^p$  可以是 Ia 族碱金属的无机阳离子，如  $Na^+$ 、 $K^+$  或  $Cs^+$ ；或 IIa 族碱土金属的无机阳离子，如  $Mg^{++}$  或  $Ca^{++}$ ；或 IIIa 族金属的无机阳离子，如  $Al^{+++}$ ；或含有机磷属元素的阳离子，其中阳离子包含至少一个为 IVa 族元素的磷属元素和至少一个键接于磷属元素原子上的有机取代基。上述族



由旧 IUPAC 元素周期表所定义。

更具体的说，在以上通用催化剂结构式 (A) 中，每个  $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ ... $G^p$  是这样的阳离子部分，其包含至少一个或多个季阳离子中心和键接于每个季阳离子中心上的一个或多个有机取代基，其中阳离子中心选自氮、磷、砷、锑或铋。有机取代基可以是含有 1-20 个碳原子的烃类，其选自直链、支链或环状的脂族或芳族，其含有或不含杂原子如 N、P、S、O、Si 或卤原子如 F、Cl、Br 和 I，或其组合。可用于本发明的只含单个阳离子中心的含氮季阳离子中心的例子是四甲基铵、四乙基铵、四异丙基铵、四正丁基铵、四异丁基铵、四正己基铵、四正辛基铵、四异辛基铵、四苯基铵、苄基三甲基铵、苄基三乙基铵、苄基三己基铵、苄基三正辛基铵、癸基三甲基铵、四(十二烷基)铵、十六烷基三甲基铵、羟乙基三甲基铵、羟乙基三乙基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三正丁基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基三正丁基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三甲基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三乙基铵、十八烷基二甲基三甲氧基甲硅烷基丙基铵、和正十四烷基二甲基三甲氧基甲硅烷基丙基铵。

用于本发明的含多于一个的阳离子中心的含氮季阳离子中心的例子是例如 N,N,N,N',N',N'-六甲基亚乙基二铵、N,N,N,N',N',N'-六乙基亚乙基二铵、N,N,N,N',N',N'-六甲基亚丙基-1,3-二铵、和 N,N,N,N',N',N'-六乙基亚丙基-1,3-二铵。

用于本发明的含单个阳离子中心的含磷季阳离子中心的例子是四甲基磷、四乙基磷、四正丙基磷、四异丙基磷、四正丁基磷、四异丁基磷、四庚基磷、四苯基磷、苄基三甲基磷、苄基三乙基磷、乙基三苯基磷、乙基三甲苯基磷、环己基三苯基磷、2-氯乙基三苯基磷、2-丁基三苯基磷、四苄基磷、烯丙基三甲基磷、烯丙基三苯基磷、和三甲基甲硅烷基乙氧基乙基三苯基磷。

当有机、无机或混合有机-无机低聚物或聚合物结构含有多于一个的烃类取代基，该取代基选自直链、支链或环状的脂族或芳族，其含有 1-20 个碳原子，含有或不含杂原子如 N、P、S、O、Si 或卤原子如 F、

Cl、Br 和 I，或其组合时；和当这种烃类取代基位于低聚物或聚合物主链的侧链上并键接于季阳离子中心上时，有机、无机或混合有机-无机低聚物或聚合物结构可与多于一个的过渡金属原子进行离子型连接。在这种情况下，通过多于一个的含阳离子中心的烃类取代基使过渡金属配合物固定于或连接于有机、无机或混合有机-无机聚合物载体上。这种在聚合物载体上的含阳离子中心的烃类取代基的例子是当首先将交联的聚苯乙烯氯甲基化、然后用三甲基胺胺化时所形成的苜基三甲基铵阳离子基团。

当含有三甲氧基甲硅烷基或三乙氧基甲硅烷基的阳离子中心与四乙氧基硅烷缩合时，形成含有多季铵或季磷阳离子中心的溶胶-凝胶、硅酸盐或沸石，其中该阳离子中心例如三甲氧基甲硅烷基丙基三正丁基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基三正丁基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三甲基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三乙基铵、十八烷基二甲基三甲氧基甲硅烷基丙基铵、正十四烷基二甲基三甲氧基甲硅烷基丙基铵和三甲基甲硅烷基乙氧基乙基三苄基磷。当这些季阳离子中心与过渡金属配合物形成离子键时，使过渡金属配合物固定于或连接于溶胶-凝胶、硅酸盐或沸石上。用于本发明的硅酸盐和沸石固体载体材料是例如具有含孔径接近于 4 埃型分子筛的微孔结晶结构的材料或具有含孔径大于 4 埃型分子筛的中孔结晶结构的材料。用于本发明的沸石、硅酸盐类、铝磷酸盐类和硅铝磷酸盐类是例如 TS-1、TS-2、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、AZM-48、SAPO-5、SAPO-11、沸石 X、沸石 Y、Linde 型 L、VPI-5、NCL-1、MCM-41 和 MCM-48。

在以上通用催化剂结构式 (A) 中，每个配位体  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4 \dots L^p$  可以是不稳定的弱键接的中性或碱性单齿配位体；强键接的不可置换的中性或碱性双齿或多齿配位体；或其组合。当配位体是多齿配位体时，其可键接于相同的金属原子或两种或多种不同的金属原子上。另外，配位体可键接于有机聚合物主链、无机聚合物主链或混合有机-无机聚合物主链上。当以这种方式键接配位体时，过渡金属催化剂固定于或连接于聚合物主链上。

当配位体不是有机或无机聚合物如有机硅氧烷或硅酸盐的部分时，每个配位体中除氢以外的碳原子和杂原子的总数一般在1-100个原子的范围内，优选5-100个原子。

当配位体是有机或无机聚合物如有机硅氧烷或硅酸盐的一部分时，每个配位体中除氢以外的碳原子和杂原子的总数一般在100-50,000个原子的范围内，优选100-25,000个原子。

以上通用催化剂结构式(A)中的配位体也可含有杂原子，如O、N、S、Si、B和P或两种或多种这些杂原子的任何组合。以上通用催化剂结构式(A)中的配位体也可含有一个或多个不对称或手性中心。

在本发明的另一个优选实施方案中，过渡金属配合物催化剂含有至少一个或多个连接于过渡金属上的稳定配位体。更具体的说，当芳基烯丙基醚不是如上定义的构象受限时优选使用此类催化剂。“稳定配位体”指优选配位体是强键接例如配位键接或离子键接的不可置换的单齿、双齿或多齿配位体；或其组合，其在环氧化反应期间牢固地键接于金属原子中心上。

另外，“稳定配位体”指配位体不与氧化剂、反应添加剂或环氧化物产物反应；且并不受温度、时间和其它反应条件的不利影响。

催化剂上的稳定配位体是期望的，因为已发现特定的缩水甘油醚类如苯基缩水甘油醚、即烯丙基苯基醚的环氧化物可用作金属配位体。这种由芳基烯丙基醚制得的环氧化物与过渡金属之间的相互作用可导致环氧环的水解，从而形成水解的二元醇。这种二元醇是过渡金属的强配位体，过量的二元醇可通过阻止氢过氧化物对活性金属中心的配位和/或通过阻止芳基烯丙基醚接近催化点来降低催化剂的活性。因此过量的二元醇将会使催化剂失活。

另外，已惊奇地发现当使不同的取代基位于一系列芳基烯丙基醚类和甲代烯丙基醚类的芳基上的烯丙基醚或甲代烯丙基醚基团的邻位上时，取代基的尺寸对芳基烯丙基醚的转化率、环氧化速率、环氧化物的选择性和有机氢过氧化物的效率有很大影响。这些较好的效果表明催化剂的活性和性能提高。一般地，在芳环上位于烯丙基醚类和甲

代烯丙基醚类邻位上的取代基越大，环氧化产率越好。例如，当使芳环上的异丙基或溴基团位于芳基上甲代烯丙基醚的两个邻位上(式 II)时，获得大于约 90%的甲代烯丙基醚环氧化产率和 TBHP 选择性。

另外，已惊奇地发现当由于芳环上的原子与相邻的芳基(甲代)烯丙基醚环之间的距离近而导致双官能芳基(甲代)烯丙基醚的含烯丙基醚的芳环的自由旋转受到限制时，对芳基烯丙基醚的转化率、环氧化速率、环氧化物的选择性和有机氢过氧化物的效率有很大影响。芳环上的原子与相邻的含芳基(甲代)烯丙基醚的环之间的距离近，导致原子的空间拥挤，这限制含有芳基(甲代)烯丙基醚的环的活动性，例如在联苯酚的情况下可发现这种在相邻芳环上原子的空间拥挤。在芳基烯丙基醚的转化率、环氧化速率、最终环氧化物产物中杂质的减少和氢过氧化物的效率方面的有益结果表明催化剂的活性和性能提高。

在理论上认为，但不准备限于这种理论，这样的环氧化芳基烯丙基醚类不能作为金属配位体，其中在芳环上位于缩水甘油醚基团的邻位上有庞大取代基和/或芳环上的碳原子与相邻的含缩水甘油醚基的芳环之间的空间拥挤，这两种情况都限制缩水甘油醚基团的活动性。即在催化环氧化过程中，缩水甘油醚不能接近过渡金属原子中心和形成配位的配位体。所以有利地是，如果缩水甘油醚不能与过渡金属原子中心形成配位的配位体，环氧环就不能被水解成过量的二元醇。这种二元醇是过渡金属的强配位体，过量的二元醇可通过阻止氢过氧化物对活性金属中心的配位和/或通过阻止芳基烯丙基醚接近催化点来降低催化剂的活性，因此二元醇将会使催化剂失活。

所以假定通过将至少一个稳定配位体引入过渡金属催化剂中将以空间位阻的形式在催化剂的过渡金属原子周围形成构象限制，从而防止水解的二元醇衍生物接近过渡金属原子中心，从而成为强键接的配位体，进而形成催化剂失活剂。预想可通过过渡金属原子键接于稳定配位体上来将空间位阻形式的构象限制设计为处于催化剂的过渡金属原子周围。同时，通过将过渡金属原子键接于稳定配位体上可改变催

化剂的过渡金属原子的电子性质，以提高用于本发明的过渡金属催化剂配合物的催化活性。改变稳定配位体的空间性质和电子性质也可根据 Crabtree. R. 过渡金属的金属有机化学，第二版，John Wiley & Sons，纽约（1994）中；Yamamoto. A. 有机过渡金属化学，John Wiley & Sons，纽约（1986）中；和 Cotton. F. 和 Wilkinson. G. 高等无机化学，第四版，John Wiley & Sons，纽约（1980）中所述来进行。

在本发明中用于空间位阻的过渡金属配合物的稳定配位体  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4 \dots L^p$  包括例如不可置换的稳定的中性单齿配位体、双齿配位体、多齿配位体或其组合，或聚合物有机或无机多齿配位体；不可置换的或强键接的阴离子单齿配位体、双齿配位体、多齿配位体或其组合，或聚合物有机或无机多齿配位体。

虽然希望将一个或多个稳定配位体连接于过渡金属上以形成空间位阻的配合物，但也优选在过渡金属上有一个或多个不稳定配位体或一个或多余一个的空配位点以允许过氧化氢或有机氢过氧化物引入到过渡金属上以活化氢过氧化物，从而进行环氧化反应。

在本发明的一个实施方案中，用于本发明的稳定配位体包括例如含氧配位体、含磷配位体、含氮配位体、含芳族部分的配位体、含有机甲硅烷基或有机甲硅烷基氧的配位体、或其组合。这些稳定配位体也可含有一个或多个不对称或手性中心。这些稳定配位体也可含有一个或多个亲水性部分，例如磺酸钠部分，但不限于此。

可用于本发明的包括稳定配位体的配位体包括以下代表性配位体，但不限于此：

### 含氧配位体

用于本发明的单齿、双齿或多齿的含氧配位体包括例如脂族和脂环族醇类和二醇类；酚根合（phenolates）；羧酸类；酮类或这些含氧配位体的组合，但不限于此。被部分或全部氟化的单齿或多齿的含氧配位体也包括于本文中用作本发明的例子。

用于本发明的含氧配位体的例子是醇类和二醇类，如乙醇、丙醇、

环己醇、二甘醇一甲基醚、丙-1,2-二醇、顺-和反-环己-1,2-二醇、2,3-二甲基丁-2,3-二醇、辛-1,2-二醇和二甘醇。也包括于本文中用作本发明的含氧配位体的例子是氟化醇类,如三氟乙醇、1,3-二氟-2-丙醇、2,2,3,3,3-五氟-1-丙醇、和六氟异丙醇。也包括于本文中用作本发明的含氧配位体的例子是含有羟基的羧酸类和羧酸酯类,如乳酸和乳酸乙酯;酮类,如乙酰乙酸酯和乙酰丙酮;酚根合或双酚根合(bisphenolato)配位体,如2,6-二甲基-、2,6-二叔丁基-或2,6-二异丙基酚,2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),1,1'-二萘基-2,2'-二酚,亚甲基-1,1'-二萘基-2,2'-二酚,和2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚),但本发明不限于这些配位体结构。

强键接的不可置换的中性或碱性的双齿或多齿配位体通常是比单齿配位体更稳定的配位体。用于本发明的稳定的含氧配位体的例子包括例如脂族和脂环族二醇类、双酚根合类、二羧酸类、二酮类或其组合。用于本发明的这种稳定配位体包括例如丙-1,2-二醇、顺-和反-环己-1,2-二醇、2,3-二甲基丁-2,3-二醇、辛-1,2-二醇、二甘醇、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、1,1'-二萘基-2,2'-二酚、亚甲基-1,1'-二萘基-2,2'-二酚、和2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、酒石酸、顺-或反-1,2-环己烷二羧酸、乙酰乙酸酯和乙酰丙酮,但不限于此。

含氧配位体也可含有一个或多个不对称或手性中心。这种不对称或手性的含氧配位体包括但不限于例如1-(S)-2-(R)-(+)-或1-(R)-2-(S)-(-)-反-2-萘基环己醇、(S)-(+)-或(R)-(-)-3-羟基四氢吡喃、(S)-(-)-或(R)-(+)- $\alpha$ -甲基-1-萘甲醇、(S)-(-)-或(R)-(+)- $\alpha$ -甲基-2-萘甲醇、(S)-(+)-或(R)-(-)-丙二醇、(S)-(+)-或(R)-(-)-3-氯-1,2-丙二醇、(S)-(+)-或(R)-(-)-1,3-丁二醇、(2S,3S)-(+)-或(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、(2S,4S)-(+)-或(2R,4R)-(-)-2,4-戊二醇、(1S,2S,3R,5S)-(+)-或(1R,2R,3S,5R)-(-)-蒎二醇、(1S,2S)-反-或(1R,2R)-反-1,2-环己二醇、(1S,2S)-

反-或 (1R, 2R)-反-1, 2-环戊二醇、D-木质- $\gamma$ -内酯、D-核糖- $\gamma$ -内酯、L-或 D-木糖、L-或 D-阿糖、L-或 D-核糖、L-或 D-蔗糖醇、L-或 D-阿糖醇、L-或 D-flucose、2-脱氧-D-核糖、D-吡喃木糖、D-岩藻糖、2-脱氧-D-葡萄糖、5-硫代-D-葡萄糖、L-葡萄糖、(S)-(+)-或 (R)-(-)-乳酸甲酯、L-或 D-酒石酸二乙酯、L-或 D-酒石酸二异丙酯、(S)-(-)-或 (R)-(+)-1, 1'-联-2-萘酚、和 2S, 3S-(-)-或 2R, 3R-(+)-1, 4-二苄基氧-2, 3-丁二醇。

被部分或全部氟化的双齿或多齿的含氧配位体也包括于本文中用作本发明的例子。

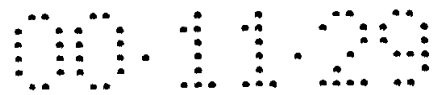
上述稳定的含氧配位体可用于设计芳基烯丙基醚类的环氧化中的过渡金属配合物。

### 含磷配位体

用于本发明的单齿、双齿或多齿的含磷配位体包括例如无机或有机磷酸或亚磷酸衍生物、脂族、脂环族或芳族的有机氧磷基配位体。被部分或全部氟化的单齿或多齿的含磷配位体也包括于本文中用作本发明的例子。

用于本发明的单齿、双齿或多齿的含磷配位体的例子包括例如三甲基磷、三乙基磷、三异丙基磷、三苄基磷、三环己基磷、环戊二烯基二苄基磷、甲基二苄基磷、或这些含磷配位体的任何组合，但不限于此。也包括于本文中用作含磷配位体的例子是 1, 2-双(二苄基磷基)乙烷、1, 3-双(二苄基磷基)丙烷、1, 4-双(二苄基磷基)丁烷、1-(1'-二苄基磷基-二茂铁基)-1-二环己基氧磷基乙烷、2-(二苄基氧磷基)环己醇、2, 2'-双(二苄基磷基)-1, 1'-联萘、1, 1'-双(二苄基磷基)-二茂铁、1, 2-双(2, 5-二甲基 phospholano) 苯、和 1, 2-双(2, 5-二甲基 phospholano) 乙烷、1, 2-双(2, 5-二乙基 phospholano) 乙烷、和基于樟脑的羟基磷酰基配位体，如内型，内型-3-(二苄基磷酰基)-2-羟基萘烷。用于本发明的含磷配位体的例子并不限于上述配位体。

强键接的不可置换的中性或碱性双齿或多齿配位体通常是比单齿



配位体更稳定的配位体。用于本发明的含有无机磷酸和亚磷酸衍生物和有机磷酸和亚磷酸衍生物的稳定配位体是双齿和多齿配位体，例如苯基膦酸根 ( $\text{PhPO}_3^{-3}$ )、二苯基次膦酸根 ( $\text{Ph}_2\text{PO}_2^{-2}$ )、和羟基次膦酸根 ( $\text{HPO}_3^{-2}$ )。用于本发明的含有稳定配位体的脂族、脂环族或芳族有机氧膦基配位体是双齿或多齿配位体，例如 1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷、1,4-双(二苯基膦基)丁烷、1-(1'-二苯基膦基-二茂铁基)-1-二环己基氧膦基乙烷、2-(二苯基氧膦基)环己醇、2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-二萘基、1,1'-双(二苯基膦基)-二茂铁、1,2-双(2,5-二甲基 phospholano) 苯、1,2-双(2,5-二甲基 phospholano) 乙烷、和 1,2-双(2,5-二乙基 phospholano) 乙烷、和基于樟脑的羟基磷酰基配位体，如内型，内型-3-(二苯基磷酰基)-2-羟基莰烷，但不限于此。

含磷配位体也可含有一个或多个不对称或手性中心。这种不对称或手性的含磷配位体包括 (+)-新盖基二苯基膦；基于樟脑的手性衍生物，如 (1R)-内，内-3S-(二苯基磷酰基)-2R-羟基莰烷、(S)-(-)-或 (R)-(+)-2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘、(S)-(-)-或 (R)-(+)-2,2'-双(二对甲苯基膦基)-1,1'-联萘、和 2S,3S-(-)-或 2R,3R-(+)-双(二苯基膦基)丁烷，但不限于此。

含磷配位体也可含有一个或多个亲水性部分。这种亲水性含磷配位体包括 3,3',3''-次膦基三(苯磺酸)三钠，但不限于此。

作为实例，可用于本发明的还包括被部分或全部氟化的单齿或多齿的含磷配位体。

氧化的单齿或多齿的含磷配位体也可用于本发明，例如有机膦的氧化物，如氧化三苯基膦、氧化三甲苯基膦、氧化三环己基膦和 1,2-双(氧化二苯基膦基)乙烷。

上述稳定的含磷配位体可用于设计在芳基烯丙基醚类的环氧化中所用的过渡金属配合物。

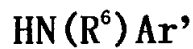
### 含氮配位体



含氮配位体如单齿或多齿氨基化合物、杂环化合物、二杂环化合物或稠合杂环化合物是可用于本发明的过渡金属配合物的制备的配位体。含氮配位体可含有除氮以外的其它杂原子如 O、S、Si、B 或 P，或这些杂原子的任何组合。作为可用于本发明的例子还包括被部分或全部氟化的单齿或多齿的含氮配位体。

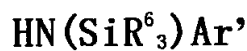
用于本发明的单齿或多齿的氨基配位体包括例如具有以下通用结构式 (B)、(B') 和 (B'') 的氨基配位体，但不限于此：

式 (B)



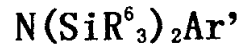
或

式 (B')



或

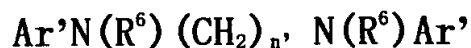
式 (B'')



其中  $\text{R}^6$  是甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环己基和苯基，和  $\text{R}^6$  可被部分或全部氟化， $\text{Ar}'$  是在氮原子邻位上有取代基或无取代基的芳基，例如 2,6-二异丙基苯基；

或具有以下通用结构式 (C) 的氨基配位体：

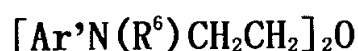
式 (C)



其中  $\text{R}^6$  和  $\text{Ar}'$  具有与上述相同的含义， $n'$  为 1-5；

或具有以下通用结构式 (D) 的含氧的三齿氨基配位体：

式 (D)



其中  $\text{R}^6$  和  $\text{Ar}'$  具有与上述相同的含义。

用于本发明的以上氨基配位体的例子例如 N,N-双(2,6-二异丙基苯基)胺、N-2,6-二异丙基苯基-N-三甲基甲硅烷基胺、N-叔丁基

-N-3,5-二甲基苯基胺、N,N-二-三甲基甲硅烷基胺、N,N'-双(三甲基甲硅烷基胺)-1,2-二氨基乙烷、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,3-二氨基丙烷、双[2-(N-2,6-二甲基苯基氨基乙基)醚]和双[2-(N-2,6-二异丙基苯基氨基乙基)醚]，但不限于此。

用于本发明的氨基配位体的例子也包括多氮杂无环、环状和大环胺类，例如三[2-(N-三甲基甲硅烷基)氨基乙基]胺、1,3,5-三甲基-1,3,5-三氮杂环己烷、1,3,5-三叔丁基-1,3,5-三氮杂环己烷、1,3,5-三苄基-1,3,5-三氮杂环己烷、1,5,9-三氮杂环十二烷、仙客来-(1,4,8,11-四氮杂环癸烷)、仙客来-(1,4,7,10-四氮杂环十二烷)、称作 Jacobsen 配位体的 1,2-环己二胺-N,N'-双(3,3-二叔丁基亚水杨基)、称作 Salen 的亚乙基双(水杨基亚氨)、和 2,6-双(亚氨基)吡啶基配位体和 Gibson. V. C. 等人在 化学通讯, 849-850 页 (1998) 中和 Brookhart. M. 等人在 美国化学会志, 120, 16, 4049-4050 页 (1998) 中所述的相关的双(二酰亚胺)吡啶基配位体。

用于本发明的含氮的单齿和多齿的单杂环和多杂环配位体包括例如单杂环吡啶配位体，如(2'-吡啶基)-丙-2-醇、(2'-吡啶基)-2,4-二甲基戊-3-醇、(2'-吡啶基)环己醇、(2'-吡啶基)-戊-3-醇、9-(2'-吡啶基)-9-芴醇、双(4-苯基苯基)-2-吡啶基甲醇、双[4-(2-乙基氨基)苯基]-2-吡啶基甲醇、1-(2-吡啶基)二苯并环庚醇、2-氟基-6-(2-羟基苯基)吡啶、和 6-(2-羟基苯基)-吡啶-2-羧酸，但不限于此。

用于本发明的单齿和多齿的单杂环和多杂环配位体包括例如多杂环吡啶配位体，如三(2'-吡啶基氨基二甲基甲硅烷基)甲烷、三(2'-(4-甲基吡啶基)氨基二甲基甲硅烷基)甲烷、三(2'-(4,6-二甲基吡啶基)氨基二甲基甲硅烷基)甲烷、2,2'-联吡啶、树枝状联吡啶、和 2,6-双(2-吡啶基)吡啶，但不限于此。

用于本发明的单齿和多齿的单杂环和多杂环配位体包括例如多杂环吡啶-噁唑啉、吡啶-吡唑和吡嗪-吡唑配位体，如 2,6-双[4-甲基噁唑啉-2-基]吡啶、和 2,6-双[4-异丙基噁唑啉-2-基]吡啶、和 4-羟甲基-5-苯基-2-(2-吡啶基)4,5-二氢[2,1-d]唑、2-(5-甲基吡唑-3-基)

吡啶、2-(5-苯基吡啶-3-基)吡啶、2-(4-氯吡啶-3-基)吡啶、2-(4-溴吡啶-3-基)吡啶、2-(4-硝基吡啶-3-基)吡啶、2-(5-甲基-1-辛基吡啶-3-基)吡啶、2-(1-辛基-5-苯基吡啶-3-基)吡啶、2-(4-氯-1-辛基吡啶-3-基)吡啶、2-(5-甲基吡啶-3-基)吡啶、和 2-(5-甲基-1-辛基吡啶-3-基)吡啶，但不限于此。

用于本发明的含氮配位体包括二杂环喹啉和二杂环咪唑啉配位体，如 2-甲基-8-羟基喹啉、5,7-二溴-2-甲基-8-羟基喹啉、2,2'-亚甲基双(咪唑啉)、和 2,2'-异亚丙基双(咪唑啉)，但不限于此。

用于本发明的含氮配位体也包括含有硼的含氮杂环配位体，如氯化三(3,5-二甲基-1-吡啶基)硼酸盐、氯化三[5-甲基-3-(3-吡啶基)吡啶基]硼酸盐、和氯化三[5-甲基-3-(5- $\alpha$ -吡啶甲基)吡啶基]硼酸盐，但不限于此。

强键接的不可置换的中性或碱性双齿或多齿配位体通常是比单齿配位体更稳定的配位体。用于本发明的稳定的含氮配位体是杂环或稠合杂环，例如 N,N-二(2,6-二异丙基苯基)胺、N-2,6-二异丙基苯基-N-三甲基甲硅烷基胺、N-叔丁基-N-3,5-二甲基苯基胺、N,N-二-三甲基甲硅烷基胺、N,N'-双(三甲基甲硅烷基)-1,2-二氨基乙烷、N,N'-双(2,6-二异丙基苯基)-1,3-二氨基丙烷、双[2-(N-2,6-二甲基苯基氨基乙基)醚]、双[2-(N-2,6-二异丙基苯基氨基乙基)醚]、三[2-(N-三甲基甲硅烷基)氨基乙基]胺、1,3,5-三甲基-1,3,5-三氮杂环己烷、1,3,5-三叔丁基-1,3,5-三氮杂环己烷、1,3,5-三苄基-1,3,5-三氮杂环己烷、1,5,9-三氮杂环十二烷、仙客来-(1,4,8,11-四氮杂环癸烷)、仙客来-(1,4,7,10-四氮杂环十二烷)、1,2-环己烷二胺-N,N'-双(3,3-二叔丁基-亚水杨基)、亚乙基双(水杨基亚胺)、2,6-二(亚胺基)-吡啶基配位体、(2'-吡啶基)丙-2-醇、(2'-吡啶基)-2,4-二甲基戊-3-醇、(2'-吡啶基)环己醇、(2'-吡啶基)-戊-3-醇、9-(2-吡啶基)-9-苄醇、双(4-苯基苯基)-2-吡啶基甲醇、双[4-(二乙基氨基)苯基]-2-吡啶基-甲醇、1-(2-吡啶基)二苯并环庚醇、2-氟基-6-(2-羟基苯基)吡啶、6-(2-羟基-苯基)吡啶-2-羧酸、三(2'-吡啶基氨基二甲基甲硅烷基)甲烷、三

[2'-(4-甲基吡啶基)氨基二甲基甲硅烷基]甲烷、三[2'-(4,6-二甲基吡啶基)氨基二甲基甲硅烷基]甲烷、2,2'-联吡啶、树枝状联吡啶、2,6-双(2-吡啶基)吡啶、2,6-双[4-甲基咪唑啉-2-基]吡啶、2,6-双[4-异丙基咪唑啉-2-基]吡啶、4-羟甲基-5-苯基-2-(2-吡啶基)4,5-二氢[2,1-d]唑、2-(5-甲基吡啶-3-基)吡啶、2-(5-苯基吡啶-3-基)吡啶、2-(4-氯吡啶-3-基)吡啶、2-(4-溴吡啶-3-基)吡啶、2-(4-硝基吡啶-3-基)吡啶、2-(5-甲基-1-辛基吡啶-3-基)吡啶、2-(1-辛基-5-苯基吡啶-3-基)吡啶、2-(4-氯-1-辛基吡啶-3-基)吡啶、2-(5-甲基吡啶-3-基)吡啶、2-(5-甲基-1-辛基吡啶-3-基)吡啶、2-甲基-8-羟基喹啉、5,7-二溴-2-甲基-8-羟基喹啉、2,2'-亚甲基双(咪唑啉)、2,2'-异亚丙基双(咪唑啉)、氯化三(3,5-二甲基-1-吡啶基)硼酸盐、氯化三[5-甲基-3-(3-吡啶基)吡啶基]硼酸盐、和氯化三[5-甲基-3-(5- $\alpha$ -吡啶甲基)吡啶基]硼酸盐，但不限于此。

含氮配位体也可含有一个或多个不对称或手性中心。这种不对称或手性的含氮配位体包括例如 (4S,5S)-(+)-4-羟基甲基-5-苯基-2-(2-吡啶基)-4,5-二氢[2,1-d]唑、S-或 R-(2'-吡啶基)-4-壬醇、S-或 R-(2'-吡啶基)环己醇，但不限于此。

被部分或全部氟化的单齿或多齿的含氮配位体也包括于本文中用作本发明的例子。

由于其碱性，含氮配位体如单齿、单杂环和双齿二杂环配位体也可用作较高氧化态的金属如 Re 的配位体。但是，一些含氮配位体是碱性物质，其可打开缩水甘油醚类的环氧环，特别可打开芳基缩水甘油醚类的环氧环。

上述稳定的含氮配位体用于设计在芳基烯丙基醚类的环氧化中所用的过渡金属配合物。

### 含芳族部分的配位体

下式 VI-IX 代表四种类型的含有含芳族部分的配位体的过渡金属配合物的部分结构，例如用于本发明的氢过氧化物环氧化反应的环戊

二烯基 (Cp)、五甲基环戊二烯基 (Cp\*)、茚基 (In) 或 9-芴基 (Fl) 配位体。

如下所示, 式 VI 是以上示意图 1 所示的过渡金属配合物催化剂的部分结构:

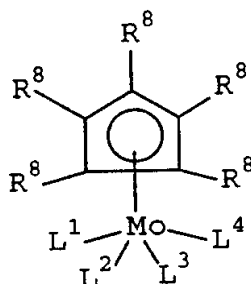
式 VI



其中  $R^7$  是 Cp、Cp\*、In 或 Fl; M 是过渡金属, 如 Ti、Zr、Hf、V、Mo、W、Re、Mn、La。上式 VI 代表“半壳”过渡金属配合物。

含有单齿 Cp<sup>-</sup>、Cp\*<sup>-</sup>、In<sup>-</sup>或 Fl<sup>-</sup>的配位体如 Hitchcock, S. 在 金属有机, 14, 3732-3740 页 (1995) 中所述。这种半壳过渡金属配合物的例子是下式 VIa 所示的通用钼配合物

式 VIa



其中  $R^8$  是氢或甲基、乙基、异丙基、环己基和苯基, 并被部分或全部氯化;  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$  和  $L^4$  是如上定义的配位体, 包括例如选自一氧化碳、Cl、 $P(R^6)_3$ 、 $-Si(R^6)_3$  和  $-OSi(R^6)_3$ ; 和  $R^6$  与上述定义相同。

含有一个 Cp 配位体或其被取代的类似物的 Mo 配合物是熟知的一类化合物。典型地, 这些配合物是电子饱和的, 其含有 18 价电子, 并含有一个或多个不稳定的卤化物或一氧化碳配位体, 例如  $Cp^*MoCl(CO)_3$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-Si(CH_3)(OH)_2$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-Si(C_6H_5)(OH)_2$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]W-Si(CH_3)(OH)_2$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]W-Si(C_6H_5)(OH)_2$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-Si(Me)[OSi(CH_3)_2OH]_2$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-Si(C_6H_5)[OSi(CH_3)_2OH]_2$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-Si(OH)_3$ 、 $Cp(CO)_2[(CH_3)_3P]W-Si(OH)_3$ 、 $Cp^*(CO)_2[(CH_3)_3P]Mo-Si[OSi(CH_3)_2H]_3$ 、

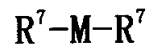
$\text{Cp}^*(\text{CO})_2[(\text{CH}_3)_3\text{P}]\text{W}-\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$ 、和  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2[(\text{CH}_3)_3\text{P}]\text{W}-\text{Si}(\text{H})(\text{Cl})(\text{CH}_3)$ 。

在这种配合物中，不稳定的卤化物和一氧化碳配位体可被更强键接的配位体所置换，如  $-\text{SiMe}_3$ 、 $-\text{OSiMe}_3$  或  $\text{PMe}_3$ 。Malisch. W. 在 化学会志，化学通讯，1917-1919 页 (1995) 和在 无机化学，32, 3, 303-309 页 (1993) 中描述了用更强键接的配位体置换不稳定的卤化物和一氧化碳配位体的方法。

以上通式 VI 中也包括具有 16-或 17-电子构型的电子不饱和的过渡金属配合物，例如  $\text{Cp}^* \text{MoCl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ 、 $\text{Cp}^* \text{MoCl}_3\text{P}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Cp}^* \text{MoCl}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2(\text{CO})$ 、 $\text{Cp}^* \text{MoCl}_2(\text{dppe})$ 、 $\text{Cp}^* \text{MoCl}_2(\text{dppe})$ 、和  $\text{Cp} \text{MoCl}_2(\text{dppe})$ ，其中 dppe 是 1,2-二(二苯基膦基)乙烷。Poli. R. 在 化学评论，96, 2135-2204 页 (1996)、金属有机，16, 1581-1594 页 (1977)；美国化学会志，118, 3617-3625 页 (1996)、和在 化学会志，化学通讯，2317-2318 页 (1994) 中描述了这种电子不饱和的过渡金属配合物的例子。

下式 VII 是以上示意图 1 所示的过渡金属配合物催化剂的部分结构：

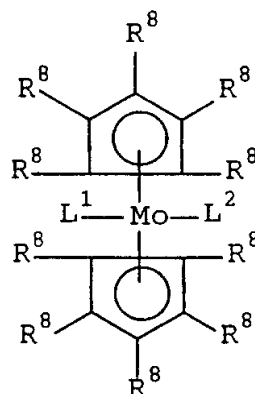
式 VII



其中  $\text{R}^7$  和  $\text{M}$  如上式 VI 所定义，其中每个  $\text{R}^7$  可相同或不同。上式 VII 代表茂金属“夹心”过渡金属配合物。

用于本发明的这种过渡金属茂金属配合物的例子是下式 VIIa 所示的通用钼配合物

式 VIIa

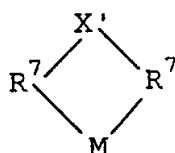


其中  $R^8$  如上式 VI 中所定义;  $L^1$ 、 $L^2$  是如上式 VIa 所定义的配位体。

含有两个 Cp 配位体或其被取代的类似物的以上 Mo 配合物是熟知的一类化合物。典型地, 这些配合物是电子饱和的, 其含有 18 价电子, 并含有一个或多个不稳定的卤化物或一氧化碳配位体。这种配合物的例子是  $(Cp)_2MoCl_2$ 、 $(Cp)_2MoBr_2$ 、 $(Cp^*)_2MoCl_2$ 、 $(Cp^*)_2MoBr_2$ 、 $(In)_2MoCl_2$ 、双(2-4-甲氧基苯基-4, 5, 6, 7-四氢化茚基)  $MoCl_2$ 、双(2-4-甲基苯基-4, 5, 6, 7-四氢化茚基)  $MoCl_2$  和双(2-4-溴苯基-4, 5, 6, 7-四氢化茚基)  $MoCl_2$ , 其中 Cp、 $Cp^*$ 、In 和 M 如上定义。这种配合物中的 Cl 或 Br 配位体可被键接更强的配位体所置换, 例如  $-SiMe_3$ 、 $-OSiMe_3$ , 如 Malisch. W. 在 化学会志, 化学通讯, 1917-1919 页 (1995) 和在 无机化学, 32, 3, 303-309 页 (1993) 中所述。

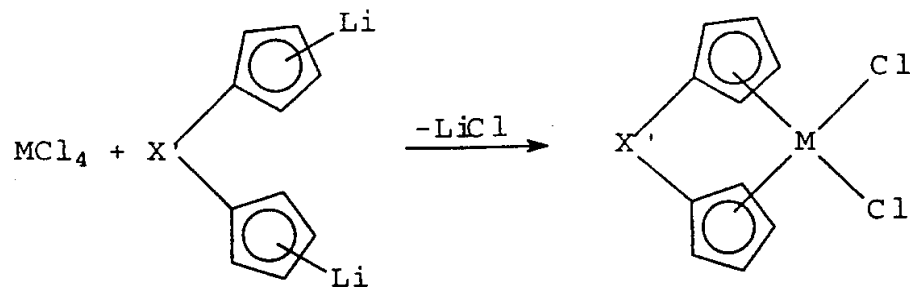
下式 VIII 是以上示意图 1 所示的过渡金属配合物催化剂的部分结构:

式 VIII



其中  $R^7$  和 M 如式 VII 所定义, 其中  $X'$  是将  $R^7$  基团桥接或连接在一起的部分, 以使  $R^7-X'-R^7$  结构成为双齿配位体, 其中  $R^7$  可以是相同的基团或不同的基团。 $X'$  可以是例如亚甲基、亚乙基、异亚丙基、二萘基亚甲基、二甲基亚甲硅基和双(二甲基甲硅烷基)氧。上式 VIII 代表“柄型环”过渡金属配合物。

由式 VIII 表示的 Mo 配合物是熟知的一类化合物。典型地, 这些配合物是电子饱和的, 其含有 18 价电子, 并含有一个或多个不稳定的卤化物或一氧化碳配位体。这种配合物可通过 Hermann. W. 在 Angew 化学, Int. Ed. Engl., 33, 19, 1946-1949 页 (1994) 中所述的方法来合成。Hermann 所公开的合成示意图如下所示, 但不限于此:

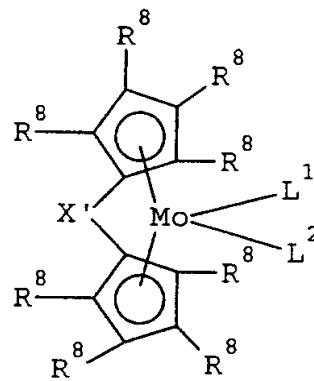


在以上合成示意图中，M和X'如上式VIII所定义。

在这种配合物中，不稳定的卤化物配位体可被配位体如 $-\text{SiMe}_3$ 、或 $-\text{OSiMe}_3$ 所置换。用更强键接的配位体置换如不稳定卤化物配位体的方法如Malisch. W. 在化学会志，化学通讯，1917-1919页（1995）和在无机化学，32，3，303-309页（1993）中所述。

根据VIII的含有双齿“柄型”配位体的过渡金属配合物的例子是下式VIIIa所示的钼配合物：

式 VIIIa



其中 $R^8$ 如上定义；以上特定钼配合物的 $L^1$ 和 $L^2$ 是选自一氧化碳、Cl、 $\text{P}(R^6)_3$ 、 $-\text{Si}(R^6)_3$ 、和 $-\text{OSi}(R^6)_3$ 的配位体， $R^6$ 如上定义。 $R^6$ 也可被部分或全部氟化。X'是将Cp基团连接在一起的桥。所以Cp-X'-Cp成为含有“柄型”环的双齿配位体，X'可以是亚甲基、亚乙基、异亚丙基和二甲基亚甲硅烷基。用于本发明的这种含有“柄型”环的双齿配位体包括例如双(4-叔丁基-2-甲基环戊二烯基)二甲基甲硅烷、双(环戊二烯基)二甲基甲硅烷、双(9-苄基)二甲基甲硅烷、双(1-茚基)二甲基甲硅烷、双(2-甲基-1-茚基)二甲基甲硅烷、环戊二烯基-(9-苄基)二苯



基甲烷、环戊二烯基-(9-芴基)二甲基甲硅烷、1,2-双(1-茛基)乙烷、1,2-双(2'-甲基-1-茛基)乙烷、1,2-双(4',5',6',7'-四氢-1-茛基)乙烷、2,2-双(环戊二烯基)-(9-芴基)丙烷、和双-(1-苯并茛基)-二甲基甲硅烷，但不限于此。

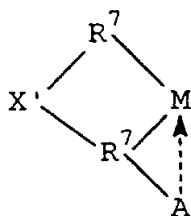
强键接的不可置换的中性或碱性双齿或多齿配位体通常是比单齿配位体更稳定的配位体。可用于本发明的含有 Cp、Cp\*、In 和 Fl 的稳定配位体是例如上式 VIII 所示的那些双齿或多齿配位体。

下式 IXA、IXB、IXC 代表“柄”型过渡金属配合物，其中金属配位键之一由辅助基团形成：

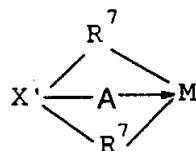
式 IXA



式 IXB



式 IXC

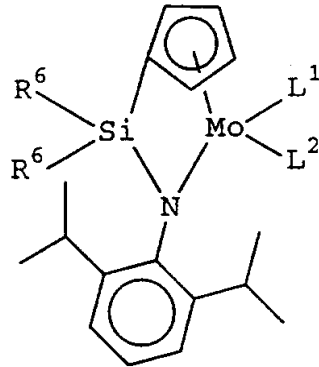


其中式 IXA、IXB 和 IXC 中的 R<sup>7</sup>、X' 和 M 如上式 VIII 中所定义。A 是连接于 R<sup>7</sup> 或 X' 基团的辅助基团，其中 A 是这样的部分，其包括例如烷基胺、环烷基胺、芳族胺或其任何组合；烷基醇、环烷基醇、芳族醇或其任何组合；烷基醚、环烷基醚、芳族醚或其任何组合；烷基有机磷、环烷基有机磷、芳族有机磷或其任何组合，但不限于此。所以 R<sup>7</sup>-A 部分是双齿配位体。

强键接的不可置换的中性或碱性的双齿或多齿配位体通常是比单齿配位体更稳定的配位体。可用于本发明的含有 Cp、Cp\*、In 和 Fl 的稳定配位体是如上式 IXA、IXB 和 IXC 所示的那些双齿或多齿配位体。

含有带辅助基团的稳定 Cp 配位体的“柄”型钼配合物的具体结构如下式 IXAa 所示：

式 IXAa



其中  $R^6$ 、 $L^1$  和  $L^2$  是配位体，且  $L^1$ 、 $L^2$  和  $R^6$  如上式 VIa 中所定义。除 2,6-二异丙基苯基以外，上式 IXAa 中的氮原子上的取代基也可以是例如异丙基、叔丁基、正丁基、金刚烷基、2,6-二甲基苯基、环己基和十二烷基。式 IXAa 的配合物如 Roesky, H. 在 化学会志, Dalton Trans., 4143-4146 页 (1996) 中和在 金属有机, 15, 3176-3181 页 (1996) 中所述。

在含有剩余的不稳定配位体如卤化物或一氧化碳的这种配合物中，剩余的不稳定配位体可被配位体如  $-\text{SiMe}_3$ 、 $-\text{OSiMe}_3$  所置换。用这种配位体置换不稳定配位体的方法如 Malisch, W. 在 化学会志, 化学通讯, 1917-1919 页 (1995) 和在 无机化学, 32, 3, 303-309 页 (1993) 中所述。

其它含有辅助基团的特定的“柄”型配位体包括例如二(Cp\*) (3-甲氧基-1-丙基)甲基硅烷、双(Cp\*) (3-甲氧基-1-戊基)甲基硅烷、双甲基(二甲基氨基乙基环-戊二烯基)(Cp\*)硅烷、三甲基(2-甲氧基乙基环-戊二烯基)硅烷、三甲基(2-异冰片基氧乙基环-戊二烯基)硅烷、三甲基(2-孟基乙基氧环戊二烯基)硅烷、三甲基(2-葑基氧乙基环戊二烯基)硅烷、N,N-二甲基-2-氨基乙基环戊二烯、N,N-二甲基-3-氨基丙基环戊二烯、和(Cp)二甲基(二苯基-膦基乙基)硅烷，但不限于此。

强键接的不可置换的中性或碱性的双齿或多齿配位体通常是比单齿配位体更稳定的配位体。可用于本发明的含有 Cp、 $\text{Cp}^-$ 、In 和 Fl 的稳定配位体是如式 IXA、IXB 和 IXC 所示的那些双齿或多齿配位体。

### 含有机甲硅烷基和有机甲硅烷基氧的配位体

在本发明的过渡金属配合物内引入硅基官能团是重要的，这不仅因为其提供用于将过渡金属配合物键接于固体载体上的化学官能团，而且因为硅基配位体赋予有利的催化剂溶解性和催化剂的水解稳定性。硅基配位体也赋予催化剂以疏水性能，其可减少环氧化物向二元醇的水解。

含硅配位体可一般分为两种，即含有机甲硅烷基的配位体和含有机甲硅烷氧基的配位体。

在含有机甲硅烷基的配位体中，硅原子直接键接于过渡金属原子上。含有机甲硅烷基的单齿配位体的例子是 $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ ，含有机甲硅烷基的双齿配位体的例子是 $-\text{Si}(\text{R}^6)_2[-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^6)_2]_{m''}-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^6)_2-$ ，其中 $\text{R}^6$ 与上述定义相同， $m''$ 为0-10。

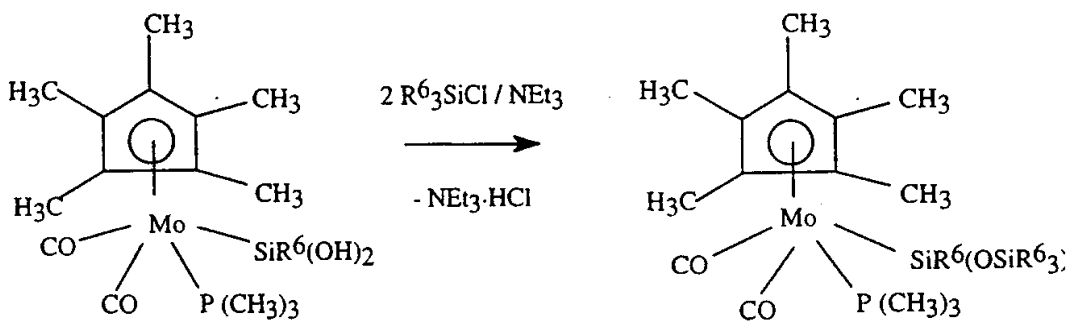
含有含有机甲硅烷基的配位体的过渡金属配合物可通过将有机甲硅烷基碱金属盐与有机甲硅烷基氯化镁盐反应，或通过将含有过渡金属氯化物或过渡金属溴化物的配合物与有机甲硅烷基氯化镁盐反应来获得，其中碱金属为锂、钠或钾。因此，过渡金属与氯化物之间的键或过渡金属与溴化物之间的键被过渡金属与硅之间的键所替代。例如 Malisch. W. 在无机化学，34，23，5701-5702 页（1995）中教导了用于制备这种有机甲硅烷基配位体的方法，其中使硅原子直接连接于过渡金属上。

也可通过单齿配位体如 $-\text{L}-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ 间接地将含有机甲硅烷基的部分连接于过渡金属原子上来将含有机甲硅烷基的配位体引入过渡金属配合物中，其中L是如上定义的配位体。这种含有机甲硅烷基的单齿配位体的例子是 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷，其中氨基部分连接于配位体的一端上，有机甲硅烷基部分连接于配位体的另一端上，如美国专利 5,620,938 所述。

含有机甲硅烷氧基的配位体可以是单齿配位体，如 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^6)_3$ ，或是多齿配位体，如 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^6)_2[-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^6)_2]_{m''}-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^6)_2-\text{O}-$ ，其中硅

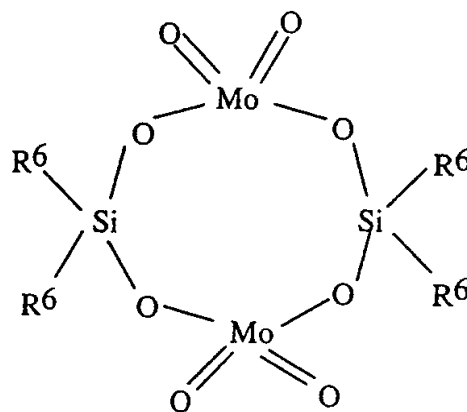
原子通过氧原子间接地键接于过渡金属上，其中  $R^6$  与  $m$  如上述定义。

也可通过单齿配位体如  $-L-O-Si(R^6)_3$  间接地将含有机甲硅烷氧基的部分连接于过渡金属原子上来将含有机甲硅烷基氧的配位体引入过渡金属配合物中，其中 L 如上定义。例如 Malisch, W. 在 无机化学, 34, 23, 5701-5702 页 (1995) 中教导了将含有机甲硅烷氧基的配位体引入过渡金属配合物的方法。为说明起见，Malisch 所公开的合成示意图如下所示，但不限于此：

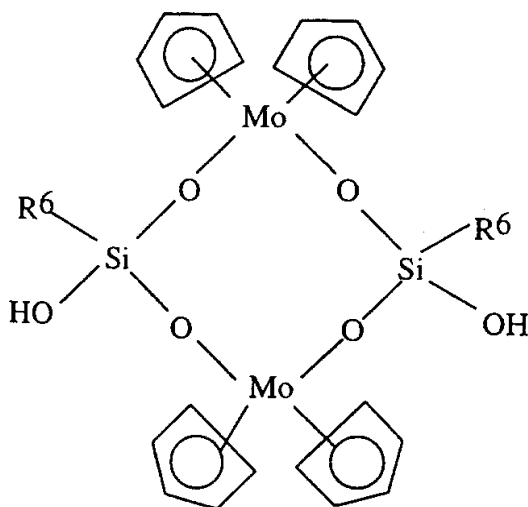


当使用有机硅烷二醇类或三醇类的锂盐与过渡金属卤化物反应时，可形成具有以下通用结构式 (E) 和 (F) 的过渡金属配合物：

式 (E)



和  
式 (F)

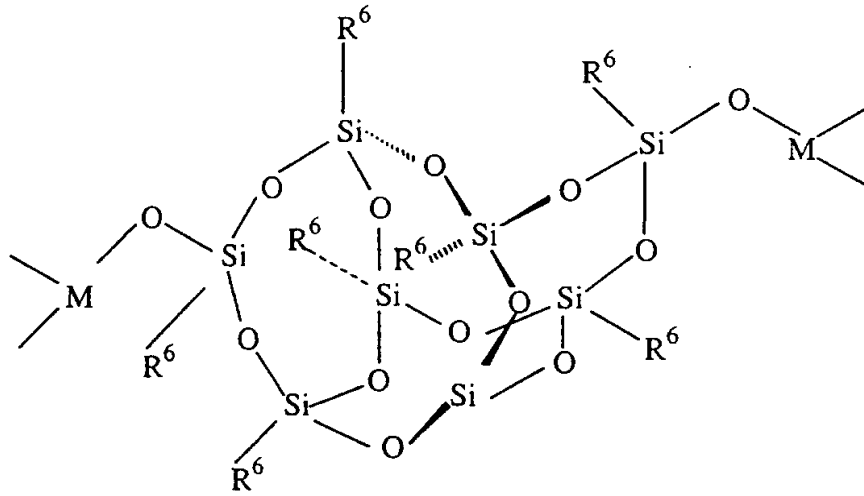


其中取代基  $R^6$  如上述定义。

当将含有单-、二-或三官能有机甲硅烷羟基的过渡金属配合物与单-、二-、三-或四甲氧基或单-、二-、三-或四乙氧基硅烷缩合时，形成混合有机-无机物质。这种混合有机-无机物质可溶解于或部分溶解于有机溶剂中。Shea, K. J. 等人在化学评论, 95, 1431-1442 页(1995)中描述了用于本发明的可溶解于有机物或部分溶解于有机物的混合有机-无机物质的制备方法。Majoral, J. P. 等人在化学评论, 99, 845-880 页(1999)中描述了用含 Si-OH 的树枝状聚合物制备可溶解于有机物或部分溶解于有机物的混合有机-无机物质的另一种方法。

当含有配位体的过渡金属由单键键接于硅倍半氧烷 (silsesquioxane) 上时，形成可溶于有机物的金属硅氧烷，如以下通用结构式 (G) 中所示的例子：

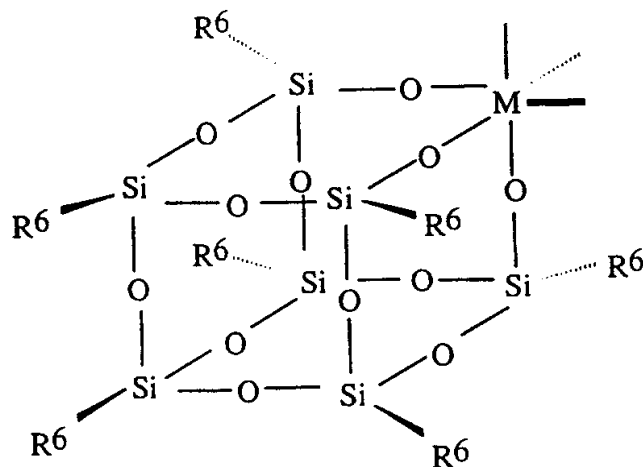
式 (G)



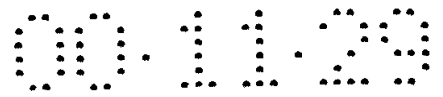
其中取代基  $R^6$  如上定义。

如上所示的可溶于有机物的过渡金属硅倍半氧烷可固定于或连接于硅酸盐基的固体载体上以形成非均相催化剂。当过渡金属通过多个  $M-O-Si$  键连接于硅倍半氧烷上时，其很牢固地键接，如以下通用结构式 (H) 中所示：

式 (H)



其中取代基  $R^6$  如上述定义。所以，当在环氧化反应期间， $M-O-Si$  部分的  $M-O$  键由于氢过氧化物如 TBHP 的引入而被缔解时，过渡金属仍通过一个或多个  $M-O-Si$  键保持键接于硅倍半氧烷结构上。所以，不期望的



过渡金属的“浸出”将较少。

强键接的不可置换的双齿或多齿配位体通常是比单齿配位体更稳定的配位体。用于本发明的稳定配位体是含有上述有机甲硅烷基或有机甲硅烷基氧部分的双齿或多齿配位体。

上述稳定的含有机甲硅烷基或有机甲硅烷基氧部分的配位体用于设计在芳基烯丙基醚类的环氧化中所用的过渡金属配合物。

### 均相/非均相催化剂体系

本发明的一个实施方案包括通过芳基烯丙基醚类的环氧化来制备芳基缩水甘油醚类的环氧化物的方法，该方法任选使用均相或非均相过渡金属配合物作为催化剂。

当选择特定的配位体或配位体的组合来制备过渡金属配合物催化剂时，过渡金属配合物催化剂将溶解于环氧化反应混合物中。当过渡金属配合物催化剂可溶解时，由于均相混合可达到环氧化反应中的高效率。

在使用均相催化剂的本发明的环氧化方法中，在反应混合物中存在的过渡金属催化剂对芳基烯丙基醚的优选摩尔比为  $1 \times 10^{-6}$  至 1 摩尔催化剂/每 1 摩尔芳基烯丙基醚；在反应混合物中存在的过渡金属催化剂对芳基烯丙基醚的更优选的摩尔比为  $1 \times 10^{-6}$  至  $1 \times 10^{-1}$  摩尔催化剂/每 1 摩尔芳基烯丙基醚；在反应混合物中存在的过渡金属催化剂对芳基烯丙基醚的最优选摩尔比为  $1 \times 10^{-6}$  至  $1 \times 10^{-2}$  摩尔催化剂/每 1 摩尔芳基烯丙基醚。

一旦环氧化反应已进行至期望程度的转化率，可采用合适的技术从反应混合物中分离和回收环氧化物产物，如过滤、分馏、真空蒸馏、液-液萃取、固-液萃取和结晶，或这些技术的任何组合。

在本发明的另一个实施方案中，可使用过渡金属催化剂配合物，其是非均相催化剂。非均相催化剂指过渡金属配合物催化剂是 (i) 不溶于环氧化反应混合物；(ii) 通过沉积到固体载体上或通过固定于固体载体上而将其置于固体载体材料上；或 (iii) 通过包封在固体载体

中而将其置于固体载体中。

当通过将式(A)的过渡金属催化剂沉积到固体载体上来形成非均相催化剂时,将式(A)的过渡金属催化剂溶解于溶剂中,随后使式(A)的过渡金属催化剂的溶液吸收到固体载体上,然后通过本领域熟练技术人员熟知的各种工序之一来除去溶剂。

通过将式(A)的过渡金属催化剂沉积到固体载体上的方法所制得的非均相催化剂可直接使用,或可将该非均相催化剂随后煅烧。当包括煅烧工艺时,煅烧温度可为 $50^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $100^{\circ}\text{C}$ - $700^{\circ}\text{C}$ ,和甚至更优选 $150^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}$ 。当在这些温度下煅烧时,键接于过渡金属催化剂上的有机配位体可被载体上的活性基团如硅酸盐载体的羟基所完全置换。在这种情况下,过渡金属催化剂通过在过渡金属与硅酸盐固体载体之间形成稳定的硅氧键而强键接于硅酸盐固体载体上。

在将式(A)的过渡金属催化剂沉积到固体载体上的方法中,固体载体可包括例如交联聚合物或离子交换树脂,如基于苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或乙烯基吡啶-二乙烯基苯共聚物的那些;芳族聚酰亚胺类;有机溶胶-凝胶;活性碳;碳黑;二氧化硅;氧化铝; $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{MgO}$ ;粘土;硅酸盐类;沸石;亚磷酸盐类;铝酸盐类;或其任何组合,但不限于此。

用于本发明的沸石或硅酸盐固体载体材料是具有含孔径接近于4埃型分子筛的微孔结晶结构的材料或具有含孔径大于4埃型分子筛的中孔结晶结构的材料。用于本发明的沸石、硅酸盐类、铝磷酸盐类和硅铝磷酸盐类是例如TS-1、TS-2、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、AZM-48、SAPO-5、SAPO-11、沸石X、沸石Y、Linde型L、VPI-5、NCL-1、MCM-41和MCM-48。

用作本发明的非均相催化剂的载体材料也包括例如已改性为酸性较弱的具有上述较大孔径的沸石或硅酸盐类,例如含有少量铝酸盐的硅酸盐即“沸石 $\beta$ ”;如Bekkum.H.等人在应用催化A:通用,167,331-342页(1998)中所述。已改性为酸性较弱的具有上述较大孔径的沸石或硅酸盐类也包括已通过用碱金属盐类如乙酸锂和乙酸钠进行



离子交换而被中和的沸石或硅酸盐类。

被改性为酸性较弱、从而用作本发明的非均相催化剂的载体的其它例子包括 Ti- $\beta$ 、Ti-MCM-41、Ti-硅酸盐 (silicalite)-1 (TS-1)、TS-2、Ti-ZSM-48、Ti-APSO-5 和 Ti-HMS。酸性固体载体在脂族烯烃类的环氧化中用于载附环氧化催化剂，已知该酸性固体载体可破坏环氧环并形成具有二元醇结构的开环副产物。为达到芳基烯丙基醚类的环氧化的高产率，不希望在本发明中使用这种酸性载体材料。因此，优选在本发明中使用上述酸性较弱的沸石或硅酸盐载体材料作为非均相环氧化催化剂的载体材料。

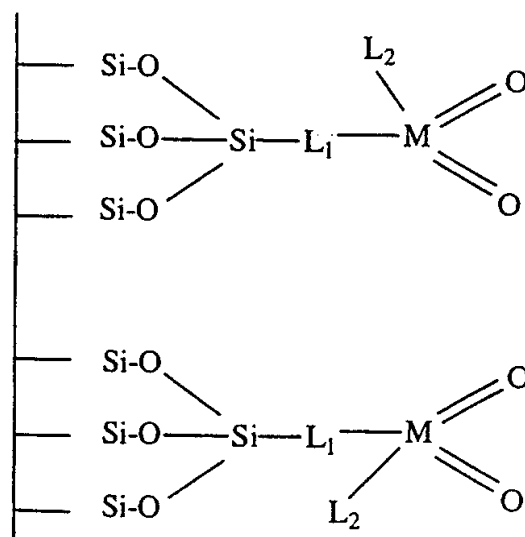
如上所述，可通过将式 (A) 的过渡金属催化剂固定在固体载体上来形成非均相催化剂。“通过将式 (A) 的过渡金属催化剂固定在固体载体上”指在过渡金属催化剂与固体载体之间形成稳定的共价化学键或强离子键，从而使过渡金属催化剂处于非均相状态。

用于本发明的非均相催化剂可进一步通过这样的方法制备，其中通过强的稳定的配位体-金属键将式 (A) 的过渡金属配合物催化剂固定在固体载体上。在制备非均相催化剂的该方法中，一个配位体或多个配位体键接于固体载体组分或部分组分上。通过离子交换反应将过渡金属催化剂固定在固体载体上，其中固体载体的更强、更稳定的配位体替代了过渡金属配合物上的较弱的配位体，以形成新的过渡金属配合物，其中固体载体是连接于金属上的配位体的一部分。这种固定于固体载体上的过渡金属催化剂的制备方法的例子如 Jiang. J 等人在 大分子科学杂志，部分 A: 化学版，35，3，531-538 页 (1998) 中和 Clark. J. 等人在 化学通讯，853-860 页 (1998) 中所述。

本发明的非均相催化剂可进一步通过这样的方法制备，其中通过过渡金属配合物的配位体上的活性基团与固体载体上的活性基团之间的缩合反应来将式 (A) 的过渡金属配合物催化剂固定在固体载体上。这种固定于固体载体上的过渡金属催化剂的制备方法的例子如 Corma. A. 等人在 化学会志，化学通讯，795-796 页 (1997) 中所述。例如，可通过过渡金属配合物上的 Si-OH 基团与固体载体上的 Si-OH

基团之间的缩合反应来将式(A)的过渡金属催化剂固定在固体载体上。可溶于有机溶剂和含有有机硅氧烷部分如-Si-OH 和-O-Si-OH 的过渡金属配合物催化剂可固定于或连接于高度交联的硅氧烷凝胶上；或固定于被 Si-OH 部分所封端的树枝状聚合物上，如 Majoral. J. P. 等人在 化学评论, 99, 845-880 页 (1999) 中所述的例子；或通过 Si-OH 缩合反应固定于硅酸盐类上，以形成非均相催化剂。在另一个实施方案中，也可通过具有以下示例的通用结构式 (J) 所示的 Si-OH 基团的缩合来将含有 -L-Si-OH 部分的过渡金属催化剂固定于硅氧烷凝胶或硅酸盐上，其中  $L_1$  和  $L_2$  是上述配位体。

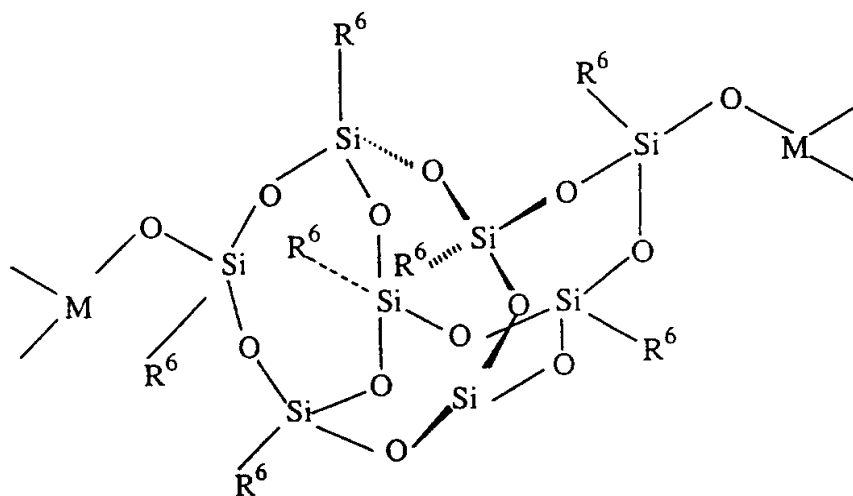
式 (J)



用于形成非均相催化剂的 Si-OH 缩合反应的例子如 Arai. T. 等人在 聚合物科学杂志, 部分 A: 聚合物化学, 36, 421-428 页 (1998) 中所述。在本文中也包括被部分或全部氟化的单齿或多齿含硅配位体。

更具体的说，通过首先形成连接于如上述结构的可溶于有机物的金属硅氧烷上的单键来将含有 M-Si-OH 或 M-L-Si-OH 基团的式 (A) 的过渡金属催化剂固定于硅倍半氧烷上，如下式 (G) 所示：

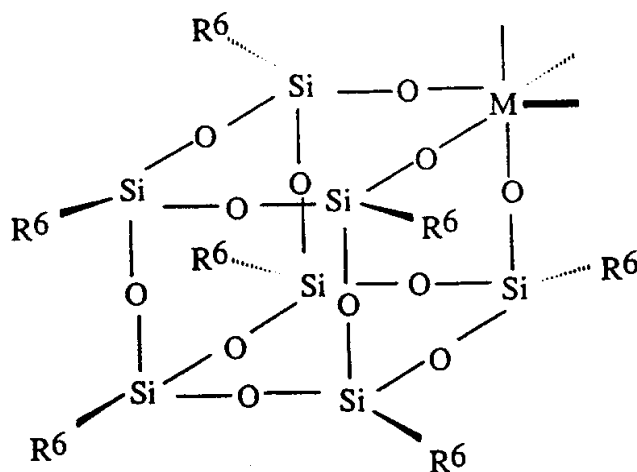
式 (G)



其中取代基  $R^6$  如上述定义。然后将上式 (G) 结构所示的可溶于有机物的金属硅倍半氧烷固定于硅酸盐基的固体载体上以形成非均相催化剂。

另外，当可溶于有机物的金属硅倍半氧烷过渡金属催化剂的过渡金属通过  $M-O-Si$  键来多键键接时，其非常牢固地键接于硅倍半氧烷上，如下式 (H) 所示：

式 (H)



所以，当  $M-O-Si$  部分的  $M-O$  键由于将氢过氧化物如 TBHP 引入  $M-O$  键中而被缔解时，金属原子仍通过一个或多个剩余的  $M-O-Si$  部分键接于硅倍半氧烷结构上。因此，在通过羟基缩合反应将金属硅倍半氧烷

固定在固体载体上之后，在重复使用非均相催化剂之后，过渡金属的浸出较少，且再次使用非均相金属配合物催化剂是可能的。

更具体的说，本发明的非均相催化剂可通过这样的方法制备，其中通过过渡金属配合物与固定于或连接于固体载体上的阳离子部分之间的离子键来将式(A)的过渡金属配合物催化剂固定于或连接于低聚物或聚合物固体载体上。在以上通用催化剂结构式(A)中，每个 $G^1$ 、 $G^2$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ ... $G^p$ 是包含至少一个或多个季阳离子中心与一个或多个键接于每个季阳离子中心上的有机取代基的阳离子部分，其中阳离子中心为氮、磷、砷、锑或铋。当有机、无机或混合有机-无机的低聚物或聚合物结构含有选自直链、支链或环状脂族或芳族的含有1-20个碳原子的多个烃类取代基，其可含有或不含杂原子如N、P、S、O、Si或卤原子如F、Cl、Br和I或其组合，且这种烃类取代基位于低聚物或聚合物主链的侧链并键接于季阳离子中心上时，有机、无机或混合有机-无机的低聚物或聚合物结构可连接于多于一个的过渡金属原子上。在这种情况下，过渡金属催化剂固定于或连接于有机、无机或混合有机-无机的聚合物载体上。这种位于低聚物或聚合物主链的侧链并键接于季阳离子中心上的烃类取代基的例子是苄基三甲基铵基团的苄基部分，其中当交联的聚苯乙烯首先被氯甲基化、然后用三甲胺进行胺化时形成苄基三甲基铵基团。

在本发明的另一个实施方案中，当用四乙氧基硅烷缩合含有三甲氧基甲硅烷基-或三乙氧基甲硅烷基的阳离子中心，例如三甲氧基甲硅烷基丙基三正丁基铵、三乙氧基甲硅烷基丙基三正丁基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三甲基铵、三甲氧基甲硅烷基丙基三乙基铵、十八烷基二甲基三甲氧基甲硅烷基丙基铵、正十四烷基二甲基三甲氧基甲硅烷基丙基铵和三甲基甲硅烷基乙氧基乙基三苯基磷时，可形成含有Si-OH的树枝状聚合物，如Majoral, J. P. 等人在化学评论, 99, 845-880页(1999)中所述的那些；硅酸盐；或沸石，然后形成含有季铵或季磷阳离子中心的溶胶-凝胶、硅酸盐或沸石。当这些季阳离子中心与过渡金属配合物形成离子键时，将过渡金属配合物固定于或连接于溶胶-

凝胶、硅酸盐或沸石上。

可用于本发明的硅酸盐和沸石载体材料是例如具有含孔径接近于 4 埃型分子筛的微孔结晶结构的材料或具有含孔径大于 4 埃型分子筛的中孔结晶结构的物质。用于本发明的沸石、硅酸盐类、铝磷酸盐类和硅铝磷酸盐类是例如 TS-1、TS-2、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、AZM-48、SAPO-5、SAPO-11、沸石 X、沸石 Y、Linde 型 L、VPI-5、NCL-1、MCM-41 和 MCM-48。

如上所述，也可通过将式 (A) 的过渡金属催化剂包封在固体载体中来形成非均相催化剂。该包封方法包括在载体的沸石间隔内形成式 (A) 的过渡金属催化剂，从而式 (A) 的过渡金属催化剂一旦在沸石内部形成就体积过大而不能从沸石中扩散出来。由于式 (A) 的过渡金属配合物未共价连接于沸石间表面上，所以可预期式 (A) 的过渡金属催化剂配合物更相似于其均相一方。式 (A) 过渡金属催化剂的包封将使得从最终的环氧化物产物中分离过渡金属催化剂简化。该包封技术的例子如 Bedioui, F. 在 配位化学评论, 144 (1995), 39 页中所述。

在本发明的非均相催化剂方法的一个实施方案中，催化剂中的过渡金属或过渡金属配合物的量对固体载体材料的总重量之比优选在  $1 \times 10^{-6}$  份至 1 份过渡金属或过渡金属配合物/每 1 份固体载体的范围内；更优选催化剂中的过渡金属或过渡金属配合物的总重量对固体载体材料的总重量之比优选在  $1 \times 10^{-6}$  份至  $1 \times 10^{-1}$  份过渡金属或过渡金属配合物/每 1 份固体载体的范围内；和最优选催化剂中的过渡金属或过渡金属配合物的总重量对固体载体材料的总重量之比优选在  $1 \times 10^{-6}$  份至  $1 \times 10^{-2}$  份过渡金属或过渡金属配合物/每 1 份固体载体的范围内。

在本发明的非均相催化剂方法的另一个实施方案中，环氧化反应混合物中的非均相催化剂对基体芳基烯丙基醚的重量比在  $1 \times 10^6$  份至  $1 \times 10^{-6}$  份非均相催化剂对 1 份芳基烯丙基醚的范围内；优选，环氧化反应混合物中的非均相催化剂对基体芳基烯丙基醚的重量比在  $1 \times 10^3$  份  $1 \times 10^{-4}$  份非均相催化剂对 1 份芳基烯丙基醚的范围内；和更优选，环氧化反应混合物中的非均相催化剂对基体芳基烯丙基醚的重量比在

$1 \times 10^2$  份至  $1 \times 10^{-2}$  份非均相催化剂对 1 份芳基烯丙基醚的范围内。

本发明的非均相催化剂可在每次反应后经过用一些非活性溶剂或稀释酸或碱纯化而再次使用。一旦环氧化反应已进行至期望程度的转化率，就可采用合适的技术从反应混合物中分离和回收环氧化物产物，如过滤、洗涤、分馏、萃取蒸馏、液-液萃取、固-液萃取和结晶，或这些方法的任何组合。

### 溶剂

本发明的反应可任选在溶剂的存在下进行。可在本发明的反应混合物中使用的溶剂包括不与在本发明的反应混合物中所用的无机或有机氢过氧化物反应的溶剂。例如，一些溶剂如二甲基亚砷将与有机氢过氧化物如叔丁基氢过氧化物反应 (TBHP)。可在本发明中使用的溶剂包括例如脂族、脂环族或芳族烃类溶剂；被部分或全部氯化、氟化或其组合的卤化的脂族、脂环族或芳族烃类溶剂；脂族、脂环族或芳族醇类和腈类；和被部分或全部氟化的脂族、脂环族或芳族醇和腈溶剂。

优选，在本发明中使用的溶剂是氯化溶剂，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、二氯乙烷、四氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷和氯苯；腈类溶剂，如乙腈、丙腈和苄腈；烃类溶剂，如正戊烷、环戊烷、甲基环戊烷、正己烷、2,5-二甲基己烷、2,3-二甲基丁烷、环己烷、甲基环己烷、1,3-二甲基环己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正壬烷和正癸烷；芳族溶剂，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯和枯烯；和低沸点的醇类，如乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、叔戊醇、正己醇和环己醇。上列溶剂不是穷举的列表，只是用于本发明的溶剂的代表例子。

优选，在本发明中使用的氯化溶剂例如二氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷和氯苯。

在本发明的另一个实施方案中，可用于本发明的溶剂是可在密相或超临界条件下使用的溶剂。这种溶剂包括例如二氧化碳、乙烷和二甲基醚，但不限于此。

在本发明中特别使用的溶剂是可与在环氧化反应中还原氢过氧化物时所生成的水或醇形成共沸混合物的溶剂，其中醇例如叔丁醇或叔戊醇。选择这种溶剂允许将在环氧化反应中所生成的水或醇连续除去，从而获得更有效的催化效率，这是因为生成的水或醇可与过渡金属原子形成强的配位键，从而降低其催化活性。

与水或醇如叔丁醇可形成共沸混合物的溶剂包括例如环戊烷、戊烷、苯、环己烷、甲基环戊烷、2,3-二甲基丁烷、己烷、庚烷、乙苯、1,3-二甲基环己烷和2,5-二甲基己烷。

与水或醇如叔戊醇可形成共沸混合物的溶剂包括例如苯、环己烷、甲基环戊烷、甲苯、甲基环己烷、庚烷、乙苯、1,3-二甲基环己烷、2,5-二甲基环己烷和辛烷。

共沸组合物的连续移出可在室温、低于室温或高于室温的条件下进行。可分离共沸组合物并将溶剂连续地返回反应器中。

用于本发明的溶剂的用量一般为0重量份-100重量份溶剂每1份基体芳基烯丙基醚。优选，溶剂的用量为0重量份-25重量份溶剂每1份基体芳基烯丙基醚，更优选溶剂的用量为0重量份-10重量份溶剂每1份基体芳基烯丙基醚。

### 添加剂

可用于本发明的任选添加剂可包括例如自由基阻聚剂。这种自由基阻聚剂有利地用于减少非环氧化反应，从而提高氢过氧化物的选择性。用于本发明的自由基阻聚剂的例子包括例如4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、1,4-氢醌、4-甲氧基苯酚、吩噻嗪和4-叔丁基-丁基邻苯二酚。用于本发明中的自由基添加剂的用量可以是以基体芳基烯丙基醚的总重量计的0至小于5重量%。

可用于本发明的另一种任选添加剂可包括例如有机碱或缓冲剂。有机碱或缓冲剂特别与含有较高氧化态的金属的过渡金属配合物催化剂如上述Mn-和Re基催化剂组合使用。优选在本发明中使用这种有机碱或缓冲剂，以使环氧化反应在中性或弱碱性条件下进行。当使环氧

化反应在中性或弱碱性条件下进行时，避免了不期望的环氧化物产物的开环。

可用于本发明的有机碱包括例如有机吡啶基衍生物，如吡啶和 3-氰基吡啶。用于本发明的这种有机碱添加剂的用量是以基体芳基烯丙基醚的总重量计的 0 至小于 20 重量%。但是，一些有机碱如吡啶是用于使缩水甘油醚的环氧环打开的催化剂。芳基烯丙基醚的环氧环特别易于被有机碱所开环。所以，优选有机碱的用量对环氧化反应无不利影响，例如有机碱的用量可以优选小于以基体芳基烯丙基醚的总重量计的 5 重量%。

### 反应条件

本发明的反应温度应该足以在适当短的时间内达到芳基烯丙基醚向环氧化物的相当的转化率。一般有利地进行反应以达到尽可能高的氢过氧化物转化率，优选至少为 50%并期望至少为 90%，与适当的选择性相符。最佳的反应温度将受催化剂活性、芳基烯丙基醚的活性、反应剂浓度和所用溶剂的类型以及其它因素的影响，但典型地，本发明的反应在 0℃-120℃、优选 10℃-100℃、更优选 20℃-80℃ 的温度下进行。

10 分钟至 48 小时的反应时间将典型地是合适的，其根据与上述相同的变量而决定。优选反应时间可从 30 分钟至 24 小时变化。

反应压力可为大气压、低于大气压（例如，从 5 毫米汞柱至小于 760 毫米汞柱）或高于大气压（例如，从 1 大气压至 100 大气压）。优选在惰性气氛如氮气、氦气或氩气中进行反应。一般地，期望以液相混合物的形式保持反应组分。但是，该反应可在这样的条件下进行，其中可以蒸气的形式用溶剂除去在环氧化反应中还原氢过氧化物时所生成的水或醇。

本发明方法可以搅拌间歇、半连续或连续的方式用任何合适类型的反应器或设备进行。因此可将反应剂一次组合或按顺序组合。例如，可将氢过氧化物递增地加入反应区内。例如当使用过量的氢过氧化物



时，优选将氢过氧化物连续加入芳基烯丙基醚与催化剂的混合物中。

在反应期间，可通过气相色谱、高压液相色谱或其它熟知的分析方法来分析反应混合物。

在进行环氧化反应之后，将反应混合物纯化，并通过已知的工艺方法分离，过量的未用的有机氧化剂可循环使用。例如，一旦环氧化反应已进行至期望程度的转化率，可采用合适的技术从反应混合物中分离和回收期望的环氧化物，如过滤、分馏、萃取蒸馏、液-液萃取、固-液萃取或结晶。

反应的联产品将一般地是还原有机氢过氧化物时所生成的相应的醇，并可类似地将其分离和回收，以用作有价值的产品。例如，如果用 TBHP 作为氧化剂，将产生叔丁基醇，而用乙苯氢过氧化物作为氧化剂时将获得 1-苯基乙醇。接着可容易地将醇产物脱水成有用的烯烃如异丁烯或苯乙烯。相似地，可分离和循环使用任何未反应的烯烃或有机氢过氧化物。在将催化剂从环氧化反应混合物中分离出来之后，回收的催化剂可在以后的环氧化反应中经济地再次使用。

### 缩水甘油醚环氧化物

一般地，本发明方法用于制备芳基缩水甘油醚环氧化物。通过本发明方法制得的芳基缩水甘油醚的特定例子包括 4,4'-双酚 A 二缩水甘油醚。

在本发明的一个实施方案中，通过本发明方法制得的芳基缩水甘油醚类由下式 X 的结构表示，但不限于此：

式 X



在式 X 中，x 为 0-750，y 为 0-750，和 z 为 1-150。

Ar 是含有单个芳环的部分，如苯基。Ar 也可以是含有多个芳环的部分，如联苯、2,2-二苯基丙烷、二苯基醚、四(1,1,2,2-苯基)乙烷、芪、含有多个芳环的例子也包括例如苯酚-甲醛酚醛清漆、甲苯酚-甲醛酚醛清漆、苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆和高度支化的芳族酚树枝状

聚合物。Ar 也可以是含有多个稠合芳环的部分，如萘、蒽、和萘-甲醛酚醛清漆。Ar 也可以是含有含一个或多个杂原子如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的组合的多个稠合芳环的部分，例如喹啉、噻吩和喹啉。Ar 也可以是含有与脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分，如 1,2-二氢化茚、1,2,3,4-四氢化萘和茚。Ar 也可以是含有与含一个或多个杂原子如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的组合的脂环族环稠合的单个或多个芳环的部分，例如苯并二氢吡喃、二氢吡啶和硫代二氢化茚。如上式 I 所述的 Ar 也可被部分或全部氟化。

Ar 也可以是含有芳基的部分，其中每个芳基连接于低聚（例如，平均分子量低于约 5000）或高分子量（例如，平均分子量高于约 5000）有机硅氧烷单元。芳基直接连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上，或芳基通过有机脂族部分、有机脂环族部分、有机芳族部分或其任何组合间接连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上。有机脂族部分、脂环族或芳族部分应该含有不多于 20 个碳原子。当 Ar 部分含有这种低聚或高分子量有机硅氧烷单元时，z 优选为 1-150。

在本发明的一个实施方案中，式 X 中 Ar 部分的含缩水甘油醚的芳环是构象受限的。式 X 中 Ar 部分的含缩水甘油醚的芳环是构象受限的，这是因为 (a) Ar 部分的含有缩水甘油醚的芳环的自由旋转受到限制，这是由于 Ar 部分的含缩水甘油醚的环上的原子与邻近的 Ar 部分的可含有或不含缩水甘油醚基团的芳环之间的距离近，导致原子的空间拥挤，这限制 Ar 部分的含缩水甘油醚的芳环的活动性，进而限制缩水甘油醚基团 OR<sup>4</sup> 的活动性，例如在 Ar 是联苯基的情况下；或 (b) Ar 部分的含缩水甘油醚的芳环的自由旋转受到限制，这是由于存在将含缩水甘油醚的芳环与 Ar 部分的另一个可含有或不含缩水甘油醚基团的芳环连接的刚性链段如 -CH=CR<sup>5</sup>-、酰胺基和酯基，这限制 Ar 部分的含缩水甘油醚的芳环的活动性，进而限制缩水甘油醚基团 OR<sup>4</sup> 的活动性，或；(c) 在 Ar 部分的芳环上的 OR<sup>4</sup> 基团的自由旋转受到限制，这是由于在位于 OR<sup>4</sup> 基团邻位上存在除氢以外的至少一个或多个体积庞大的空间位阻 R<sup>1</sup> 基团。有利地是，在这种情况下，缩水甘油醚环氧基的产

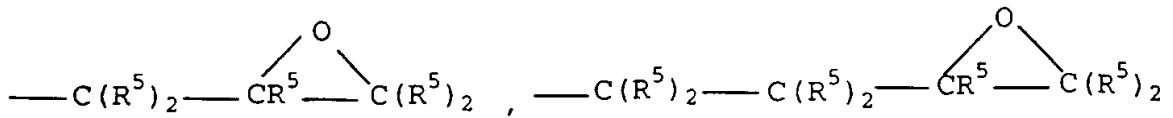
率和氢过氧化物的选择性通常较高。

在式 X 中， $R^1$  是取代位于 Ar 部分的芳环上  $OR^4$  基团邻位上的氢原子的基团。 $R^1$  是卤素，如溴和氯；或烃基，如烷基、脂环基或芳基。 $R^1$  优选是含有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基或异丙基；含有 3-20 个碳原子的脂环基，如环戊基和环己基；或含有 6-20 个碳原子的芳基，如苯基和萘基；或其任何组合。以上烃基也可含有一个或多个杂原子，如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的任何组合。含有 O 杂原子的烃基的例子是甲氧基、乙氧基或衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯等的聚氧化烯基。式 X 中的上述  $R^1$  也可被部分或全部氟化。

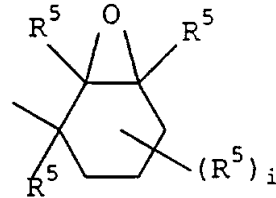
在一个优选实施方案中，在 Ar 部分的芳环上位于  $OR^4$  基团的邻位上至少有一个或多个  $R^1$  取代基。在该优选实施方案中，缩水甘油醚  $OR^4$  是构象受限的，这是由于在 Ar 部分的芳环上的  $OR^4$  基团的自由旋转由于在 Ar 部分的芳环上的  $OR^4$  基团邻位上存在至少一个或多个  $R^1$  基团而受到限制。有利地是，在这种情况下，缩水甘油醚环氧基的产率和氢过氧化物的选择性通常高于在  $OR^4$  基团邻位位置上不存在  $R^1$  基团的缩水甘油醚环氧基的情况。

在式 X 中， $R^2$  是取代不位于 Ar 部分的芳环上  $OR^4$  基团邻位上的氢原子的基团。 $R^2$  是卤素，如溴和氯；或烃基，如烷基、脂环基或芳基。 $R^2$  优选是含有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基和丙基；含有 3-20 个碳原子的脂环基，如环戊基和环己基；含有 6-20 个碳原子的芳基，如苯基和萘基；或其任何组合。以上烃基也可含有一个或多个杂原子，如 O、N、S、Si、B 或 P 或这些杂原子的任何组合。含有 O 杂原子的烃基的例子是甲氧基、乙氧基或衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯等的聚氧化烯基。式 X 中的上述  $R^2$  也可被部分或全部氟化。

在式 X 中， $OR^4$  是取代 Ar 部分的芳环上的氢原子的含环氧化物的氧基团，其中  $R^4$  是选自下式的含环氧化物的部分：

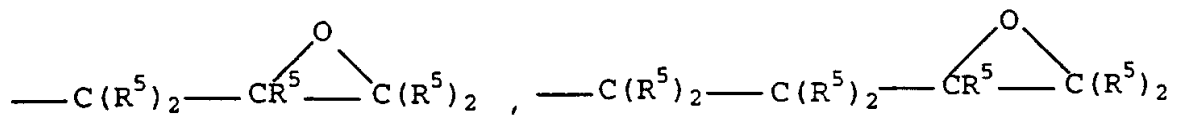


和

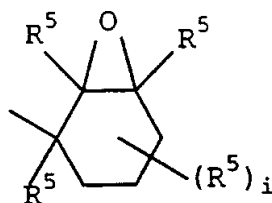


其中  $R^5$  是氢；或烷基、脂环基或芳基； $i$  为 0-6。  $R^5$  优选是含有 1-20 个碳原子的烷基，如甲基、乙基和丙基；含有 3-20 个碳原子的脂环基，如环戊基和环己基；含有 6-20 个碳原子的芳基，如苯基和萘基；或其任何组合。每个独立的  $R^5$  可以是相同的基团或是不相同的基团。

$R^4$  也可以是单氧化烯基或衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化环己烯等的聚氧化烯基，其中每个单氧化烯基和每个聚氧化烯基被选自下式的含环氧化物的部分所封端：

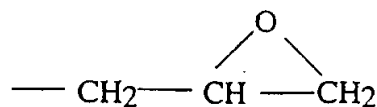


和



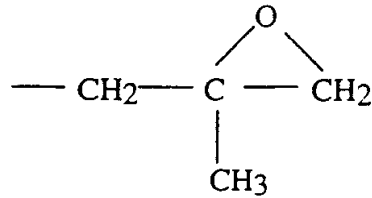
其中  $R^5$  是如上所述。

在一个实施方案中，当式 X 中的  $R^4$  是



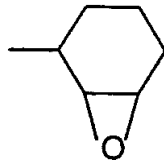
时，该醚是“芳基缩水甘油醚”

在另一个实施方案中，当式 X 中的 R<sup>4</sup> 是



时，该醚是“芳基甲基缩水甘油醚”

在另一个实施方案中，当式 X 中的 R<sup>4</sup> 是

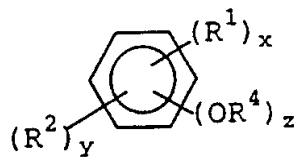


时，该醚是“芳基 2,3-环氧基环己-1-基醚”

通过本发明方法制得的芳基缩水甘油醚环氧化物的更具体和优选的例子由下式 XI-XIV 表示。

通过本发明方法制得的单芳基缩水甘油醚环氧化物的例子由下式 XI 表示：

式 XI

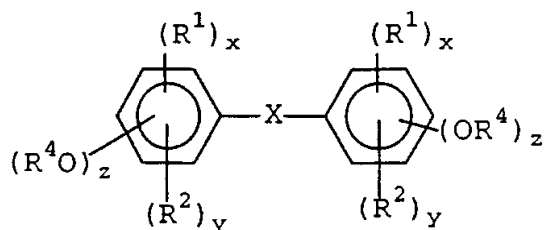


在式 XI 中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、OR<sup>4</sup> 和 R<sup>4</sup> 具有与上式 X 中相同的含义。在式 XI 中，x 为 0-4，y 为 0-3，z 为 1-4。

由式 XI 表示的“芳基缩水甘油醚”和“芳基甲基缩水甘油醚”的例子包括例如 2,6-二甲基苯基缩水甘油醚、2,6-二甲基苯基甲基缩水甘油醚、4-甲基-2,6-二溴苯基甲基缩水甘油醚、和 1,4-、1,5-或 2,6-萘二缩水甘油醚。

通过本发明方法制得的芳基缩水甘油醚类的其它例子是由下式 XII 表示的二芳基缩水甘油醚类:

式 XII



在式 XII 中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^4$  和  $R^4$  具有与上式 X 中相同的含义。在式 XII 中, 每个  $x$  为 0-3, 每个  $x$  可以相同或不同, 每个  $y$  为 0-2, 每个  $y$  可以相同或不同, 每个  $z$  为 1-2, 每个  $z$  可以相同或不同。

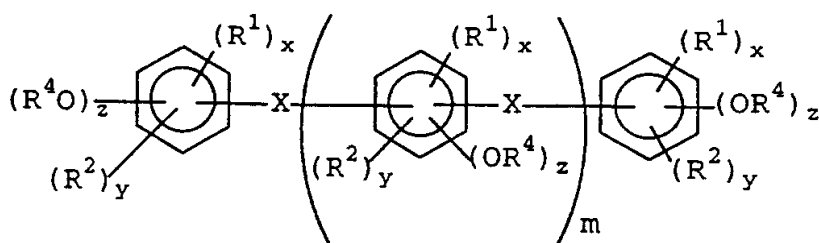
在式 XII 中, 可不存在 X; 或 X 可以是杂原子, 在其上有取代基或无取代基以满足其键价的需要; 该杂原子选自 O、N、S、Si、B 或 P, 或两种或多种以上杂原子的任何组合; X 也可以是例如  $-C(O)-$ 、 $-S(O_2)-$ 、 $-C(O)-NH-$ 、 $-P(O)Ar-$ ; 含有或不含杂原子的有机脂族部分, 例如氧二亚甲基、亚甲基、2,2-异亚丙基、异亚丁基和  $-CR^5=CH-$ , 其中  $R^5$  如上式 X 中所定义; 含有或不含杂原子的脂环基, 例如含多于 3 个碳原子的脂环族环; 或含有或不含杂原子的芳基; 或其任何组合, 优选含有不超过 60 个碳原子。式 XII 中的上述 X 可被部分或全部氟化, 如 2,2-全氟-异亚丙基。

由式 XII 表示的“芳基缩水甘油醚类”和“芳基甲基缩水甘油醚类”的例子包括例如 4,4'-双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四溴)双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴)双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 F 二缩水甘油醚、4,4'-双酚 F 二缩水甘油醚、4,4'-双酚砜二缩水甘油醚、4,4'-双酚 K 二缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴联苯酚)二缩水甘油醚、9,9-双(4-缩水甘油氧基苯基)芴、4,4'-联苯酚二缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基联苯酚)二缩水甘油醚、4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基

芪二缩水甘油醚、1,3-双(4-缩水甘油氧基苯基) 金刚烷、4,4'-双酚 A 二甲基缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 A 二甲基缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四溴)双酚 A 二甲基缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴)双酚 A 二甲基缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基)双酚 F 二甲基缩水甘油醚、4,4'-双酚 F 二甲基缩水甘油醚、4,4'-双酚砒二甲基缩水甘油醚、4,4'-双酚 K 二甲基缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基-2,2',6,6'-四溴联苯酚)二甲基缩水甘油醚、9,9-双(4-甲基缩水甘油氧基苯基) 芴、4,4'-联苯酚二甲基缩水甘油醚、4,4'-(3,3',5,5'-四甲基联苯酚)二甲基缩水甘油醚、4,4'-二羟基- $\alpha$ -甲基芪二甲基缩水甘油醚、和 1,3-双(4-甲基缩水甘油氧基苯基) 金刚烷。

通过本发明方法制得的芳基缩水甘油醚类的其它例子是由下式 XIII 表示的多芳基缩水甘油醚类：

式 XIII



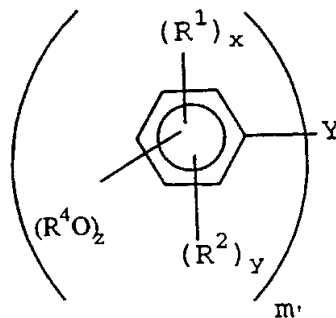
在式 XIII 中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^4$ 、 $R^4$  和 X 具有与上式 XII 中相同的含义。在式 XIII 中，每个 x 为 0-3，每个 x 可以相同或不同，每个 y 为 0-3，每个 y 可以相同或不同，每个 z 为 1-2，每个 z 可以相同或不同。在式 XIII 中，m 为 0.001-10。

由式 XII 表示的“芳基缩水甘油醚类”和“芳基甲基缩水甘油醚类”的例子包括例如邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆的缩水甘油醚(官能度大于 2)、苯酚-甲醛酚醛清漆的缩水甘油醚(官能度大于 2)、苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆的缩水甘油醚(官能度大于 2)、萘酚-甲醛酚醛清漆

漆的缩水甘油醚（官能度大于 2）、邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆的甲基缩水甘油醚、苯酚-甲醛酚醛清漆的甲基缩水甘油醚、苯酚-二环戊二烯基酚醛清漆的甲基缩水甘油醚、萘酚-甲醛酚醛清漆的甲基缩水甘油醚。

通过本发明方法制得的芳基缩水甘油醚类的其它例子是由下式 XIV 表示的多芳基缩水甘油醚类：

式 XIV



在式 XIV 中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $OR^4$  和  $R^4$  具有与上式 XIII 中相同的含义。在式 XIV 中，每个  $x$  为 0-3，每个  $x$  可以相同或不同，每个  $y$  为 0-3，每个  $y$  可以相同或不同，每个  $z$  为 1-2，每个  $z$  可以相同或不同。

在式 XIV 中， $Y$  是有机脂族部分，其含有或不含杂原子如 O、N、S、Si、B 或 P，或两种或多种以上杂原子的任何组合，其中脂族部分含有 1-20 个碳原子，例如次甲基；含有或不含杂原子的含 3-20 个碳原子的脂环族部分，例如环己三基；含有或不含杂原子的芳族部分，例如苯三基、萘三基、芴三基；或其任何组合，其含有不超过约 20 个碳原子。式 XIV 中的上述  $Y$  可被部分或全部氟化，如氟甲烷。

在式 XIV 中， $m'$  一般为 3 或 4。但是， $Y$  也可以是低聚或高分子量的有机硅氧烷单元。在这种情况下，芳基直接连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上，或通过含有不多于 20 个碳原子的有机脂族、脂环族、芳族基团或其任何组合而间接连接于有机硅氧烷单元的 Si 原子上。因此，式 XIV 中的  $m'$  优选为 1-150。

由式 XIV 表示的“芳基缩水甘油醚类”和“芳基甲基缩水甘油醚类”的例子包括例如三羟苯基甲烷三缩水甘油醚、三(2,6-二甲基羟苯



基) 甲烷三缩水甘油醚、1, 1, 2, 2-四羟苯基乙烷四缩水甘油醚、三羟苯基甲烷三甲基缩水甘油醚、三(2, 6-二甲基羟苯基) 甲烷三甲基缩水甘油醚、和 1, 1, 2, 2-四羟苯基乙烷四甲基缩水甘油醚。

在本发明的另一个实施方案中, 在上式 XI-XIV 中的缩水甘油醚类是构象受限的, 这是由于在位于芳环上的  $OR^1$  基团邻位上至少存在一个或多个  $R^1$  基团如甲基、乙基、异丙基、苯基或卤素如溴。在这种情况下, 缩水甘油醚环氧基的产率和氢过氧化物的选择性更高于在  $OR^1$  基团邻位上不存在  $R^1$  取代基的芳基缩水甘油醚类的情况。例如, 在 2, 6-二异丙基苯基缩水甘油醚的情况下可发现这种空间位阻。

在本发明的其它优选实施方案中, 在上式 XII-XIV 中, 芳环上的原子与邻近的含芳基缩水甘油醚的芳环之间的距离近, 导致原子的空间拥挤, 这限制芳基缩水甘油醚基团的活动性; 或存在将芳基缩水甘油醚结构的含芳基缩水甘油醚的芳环与另一个芳环连接的刚性部分, 这限制芳基缩水甘油醚结构的活性。在这两种情况下, 烯丙基醚的转化率、环氧化产率和氢过氧化物的选择性更高于不存在原子空间拥挤效应或不存在连接芳环的刚性部分的烯丙基缩水甘油醚类的情况。

理论上认为当形成这种构象受限的芳基缩水甘油醚类时, 阻止了环芳基缩水甘油醚的环氧化物与过渡金属催化剂的过渡金属之间的相互作用, 该相互作用可导致环氧化物水解形成不期望的水解二元醇。

通过本发明方法制得的环氧树脂可应用于用途例如电沉积涂料、粉末涂料、汽车油漆、工业和民用工程油漆、电用包封剂、模塑、铸塑、复合材料、层合材料和粘合剂。

通过本发明方法制得的基于含芳族羟基的化合物的环氧树脂、例如基于邻甲苯酚-甲醛酚醛清漆树脂的那些特别可用于制备电用层合材料和被包封的电用组分、阴极电沉积和粉末涂料, 因为已知在这些应用中卤原子是环氧树脂中的不期望的组分。

从以上所述, 本领域熟练技术人员可确定本发明的基本特征, 且在不偏离本发明的精神和范围的条件下可对本发明进行各种改变和改进, 以适用于各种用途、条件和实施方案。

以下实施例将进一步说明本发明，但不以任何方式限制本发明。

**实施例 1-9**

在实施例 1-9 中，用以下通用工序来环氧化下表 I 中所述的各种芳基单烯丙基醚：

在配备有冷凝器、温度计、磁力搅拌器、氮气入口和带有热控制仪的加热灯的四颈玻璃反应器中加入芳基烯丙基醚、四氯乙烷溶剂和叔丁基氢过氧化物 (TBHP: 在异辛烷中的 3 摩尔浓度 (M)，无水级别，含水量小于 800ppm) 的混合物。在室温下在氮气气氛中加入催化剂  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 。芳基烯丙基醚的用量为 0.05 摩尔。芳基烯丙基醚对 TBHP 的摩尔比为 1:1.1。  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  催化剂的用量是以烯丙基醚的用量的 2.5 摩尔%。四氯乙烷的量为 30 毫升 (mL)。该反应在 65℃ 下进行 8 小时 (hr)。在该反应完成之后，用气相色谱 (GC) / 质谱 (MS) 分析反应混合物中未反应的芳基烯丙基醚、缩水甘油醚环氧基和水解的环氧基即二元醇杂质。

实施例 1-9 的实验结果如下表 I 所述，其中“环氧化物产率，%”和“TBHP 转化率，%”基于 GC 峰面积。在表 I 中，“TBHP 选择性，%”是“环氧化物产率，%”除以“TBHP 转化率，%”的值。

表 I 所述的  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  基团基于由以下通用方程式表示的反应：

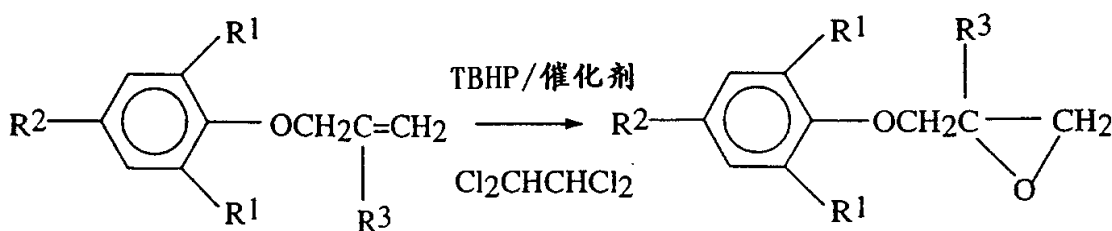


表 I

实施例	取代基 R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup>	环氧化物 产率, %	TBHP 转化率 (选择性), %	环氧化物 产率, %*
实施例 1	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> =H; R <sup>3</sup> =甲基	60	82 (73)	
实施例 2	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup> =甲基; R <sup>2</sup> =H	75	80 (94)	>90
实施例 3	R <sup>1</sup> =异丙基; R <sup>3</sup> =甲基; R <sup>2</sup> =H	>90	92 (>98)	>95
实施例 4	R <sup>1</sup> =溴; R <sup>3</sup> =甲基; R <sup>2</sup> =H	85	88 (97)	>90
实施例 5	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> =H	12	90 (13)	
实施例 6	R <sup>1</sup> =甲基; R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> =H	38	73 (52)	
实施例 7	R <sup>1</sup> =异丙基; R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> =H	47	83 (57)	
实施例 8	R <sup>1</sup> =叔丁基; R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> =H	27	63 (43)	
实施例 9	R <sup>1</sup> =溴; R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> =H	39	69 (57)	

\*在这些实验中, 在初始 TBHP 消耗完之后加入另外的 TBHP, 以使 TBHP 对所用的芳基烯丙基醚的总摩尔比为 1.6:1.

将表 I 中上述实施例 2-4 的结果与实施例 1 比较和将实施例 6-9 与实施例 5 比较, 显示在较高的 TBHP 选择性下以较高的产率制得构象受限的缩水甘油醚类, 其构象受限是由于在 OR<sup>4</sup> 取代基的两个邻位上的不同取代基导致缩水甘油醚的芳环的自由旋转受到限制。已发现取代基的尺寸对表 I 中实施例 1-4 中的环氧化产率和最终“甲基缩水甘油醚”环氧产物的纯度有很大影响。例如, 使甲基、异丙基和溴位于芳环上的 OR<sup>4</sup> 取代基的两个邻位上, 如表 I 中实施例 2-4 所示, 达到 75%-90% 的环氧化产率和高于 90% 的 TBHP 选择性,。同时在实施例 2-4 中, 作为杂质的水解的环氧化产物的量为小于 1% 至 3%。

也观察到最终“缩水甘油醚”环氧产物的环氧化产率提高, 如表 I 中实施例 6-9 所示。例如使甲基、异丙基、叔丁基和溴位于芳环上的 OR<sup>4</sup> 取代基的两个邻位上, 如表 I 中实施例 5-9 所示, 环氧化产率提高 2-4 倍, 和 TBHP 的选择性提高 3-4 倍。

当如表 II 所示合成式 XII 的二缩水甘油醚类时, 也观察到相似的

结果。当使用构象受限的联苯酚类的二烯丙基醚类时，如表 II 中的实施例所示，不仅环氧化产率提高，而且二缩水甘油醚二环氧化物的总量增加。

### 实施例 10-18

除使用芳基双烯丙基醚类和双甲代烯丙基醚类作为基体以外，表 II 中的实施例 10-18 如实施例 1-9 进行。芳基双（甲代）烯丙基醚的用量是 0.025 摩尔。芳基双（甲代）烯丙基醚对 TBHP 的摩尔比是 1:2.2。Mo(CO)<sub>6</sub> 催化剂的用量为以芳基双（甲代）烯丙基醚的用量计的 5 摩尔%。四氯化碳的量为 50 毫升。该反应在 65℃ 下进行 6-20 小时 (hr)，其中在表 II 所示的时间之后分析两个或多个反应试样。用高压液相色谱 (HPLC) 分析反应混合物，并用气相色谱/质谱确定产物结构。在实施例 11-15 和实施例 17 中，当反应速率很低时，在初始 TBHP 消耗完之后加入另外量的 TBHP，以使 TBHP 对所用的芳基烯丙基醚的总摩尔比为 3.2:1。然后继续该反应直至速率再次变得很低。

实施例 10-18 的实验结果如表 II 所示，其中芳基二（甲基）缩水甘油醚二环氧化物（“二-E，%”）对芳基单（甲基）缩水甘油醚单环氧化物（“单-E，%”）对芳基双（甲代）烯丙基醚（“双-AE”）的比率（“二-E，%: 单-E，%: 双-AE，%”）基于由 HPLC 检测的峰面积。环氧化物总产率（“TEY，%”）如下计算：

$$\text{TEY, \%} = [ (2 \times (\text{二-E 的峰面积})) + (\text{单-E 的峰面积}) ] \div 2 \times [ (\text{二-E 的峰面积}) + (\text{单-E 的峰面积}) + (\text{双-AE 的峰面积}) ]$$

在这些使用表 II 所述的基体的实施例中的反应一般如以下方程式所示：

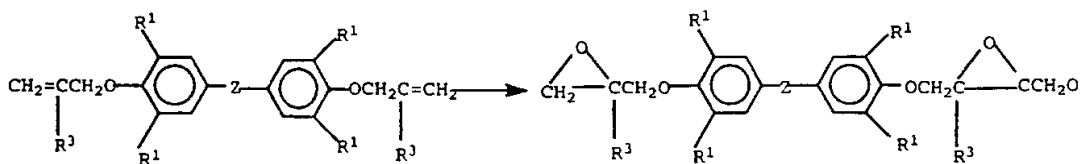


表 II

实施例	基体	反应时间, 小时	二-E, %: 单-E, %: 双-AE, % (TEY, %)
10	R <sup>1</sup> = H; R <sup>3</sup> =甲基; Z=异亚丙基	16	46: 43: 11 (68)
11	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> =甲基; Z=异亚丙基	16	58: 36: 6 (76)
		20*	74: 23: 3 (86)
12	R <sup>1</sup> = H; R <sup>3</sup> =甲基; Z=无	8	29: 4: 22 (54)
		16*	56: 37: 6 (75)
13	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> =甲基; Z=无	8	23: 51: 26 (48)
		12	26: 52: 10 (52)
		20*	53: 40: 7 (72)
14	R <sup>1</sup> =异丙基; R <sup>3</sup> =甲基; Z=无	6	38: 47: 15 (62)
		12*	72: 26: 2 (85)
15	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = H; Z=异亚丙基	8	6: 36: 58 (24)
		16*	9: 39: 51 (29)
16	R <sup>1</sup> =甲基; R <sup>3</sup> = H; Z=异亚丙基	8	12: 46: 42 (35)
		16	24: 52: 24 (50)
17	R <sup>1</sup> =Br; R <sup>3</sup> = H; Z=异亚丙基	8	9: 41: 50 (30)
		16*	15: 48: 37 (39)
18	R <sup>1</sup> =异丙基; R <sup>3</sup> = H; Z=异亚丙基	8	9: 42: 49 (30)
		16	23: 53: 28 (48)

\*加入另外的 TBHP 以使 TBHP:芳基二烯丙基醚的摩尔比为 3.2:1。

如上述表 II 中的结果所示,当缩水甘油醚是构象受限的,其构象受限是由于缩水甘油醚的芳环的自由旋转受到限制,因为在芳环上的氢原子与邻近的含缩水甘油醚的芳环之间的距离近而导致原子的间隔拥挤,这限制缩水甘油醚结构的活性,在这种情况下,缩水甘油醚环氧基的产率通常很高,如上表 II 中实施例 11、13 和 14 和实施例 16-18 所示。

### 实施例 19-32

在实施例 19-32 中,除改变催化剂的用量和该反应在表 III 中所示的各种温度下进行以外,各种含有不同配位体如环戊二烯基 (Cp) 和 DPPE (二苯基氧磷基乙烷) 的催化剂用于通过与实施例 1-9 中所述相同的通用工序来将芳基甲代烯丙基醚类环氧化。实施例 19-32 的结果如表 III 所示。

表 III 中所述的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 基团基于由以下通用方程式表示的反应:

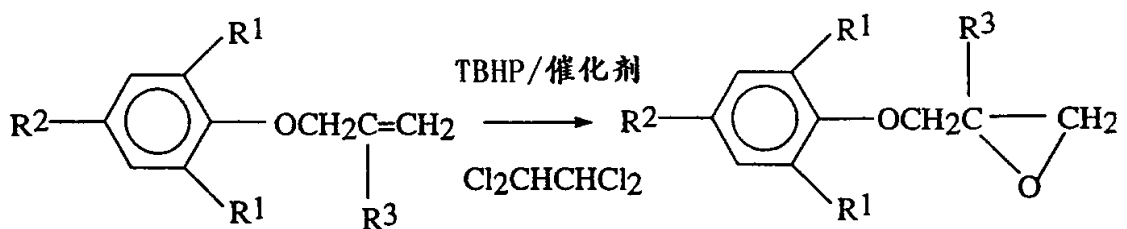


表 III

实施例	催化剂	催化剂, 摩尔%	温度, °C	反应时间, 小时	环氧化物产率, %	TBHP 转化率, %	TBHP 选择性, %
19 <sup>(1)</sup>	Mo(CO) <sub>6</sub>	2.5	65	8	57	82	70
20 <sup>(1)</sup>	MoCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.25	60	8	52	75	69
21 <sup>(1)</sup>	[CpMo(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1.25	40	8	42	49	86
22 <sup>(2)</sup>	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2.5	65	2	64	82	78
23 <sup>(2)</sup>	MoCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.25	65	4	57	75	76
24 <sup>(2)</sup>	MoCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.25	55	8	57	75	76
25 <sup>(1)</sup>	(DPPE) Mo(CO) <sub>4</sub>	1.25	55	7	54	80	68
26 <sup>(1)</sup>	Cp(CO)(DPPE) MoCl	1.25	55	8	55	84	65
27 <sup>(1)</sup>	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 吡啶	1.25	55	7	52	77	68
28 <sup>(1)</sup>	MoO <sub>2</sub> (AcAc) <sub>2</sub>	1.25	55	5	50	81	62
29 <sup>(1)</sup>	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +NaOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.25	55	10	54	71	76
30 <sup>(3)</sup>	Mo(CO) <sub>6</sub>	1.25	65	8	81	99	85
31 <sup>(3)</sup>	MoCp <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.25	65	8	82	85	95
32 <sup>(3)</sup>	MoO <sub>2</sub> (AcAc) <sub>2</sub>	1.25	65	8	77	80	96

<sup>(1)</sup> 实施例 19-21, 25-29: R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=叔丁基; R<sup>3</sup>=甲基;

<sup>(2)</sup> 实施例 22-24: R<sup>1</sup>=甲基; R<sup>2</sup>=H; R<sup>3</sup>=甲基;

<sup>(3)</sup> 实施例 30-32: R<sup>1</sup>=异丙基; R<sup>2</sup>=H; R<sup>3</sup>=甲基。

### 对比实施例 A 和 B

在对比实施例 A 和 B 中，通过美国专利 5,633,391 所述的方法如下将具有下表 IV 所述结构的芳基单烯丙基醚类进行环氧化：

在配备有冷凝器、温度计、磁力搅拌器、氮气入口和带有热控制仪的加热灯的四颈玻璃反应器中加入 8.8 克 (0.06 摩尔) 双(三甲基硅烷基)-过氧化物、50 克叔戊醇和 0.32 克甲基三氧化铈 (MTO, 以单烯丙基醚计的 2.5 摩尔 %), 将其在室温下在氮气气氛中搅拌 5 分钟。然后将 0.05 摩尔单烯丙基醚加入反应器中。芳基烯丙基醚对氧化剂的摩尔比为 1:1.2。该反应在 25℃ 下进行 5-8 小时。在该反应完成之后, 用气相色谱 (GC)/质谱 (MS) 分析反应混合物中未反应的芳基烷基醚、缩水甘油醚环氧基和水解的环氧基即二元醇杂质。

对比实施例 A 和 B 的实验结果如下表 IV 所述, 其中“环氧化物产率, %”和“杂质二元醇产率, %”基于 GC 峰面积。

下表 IV 中所述的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 基团基于由以下通用方程式表示的反应：

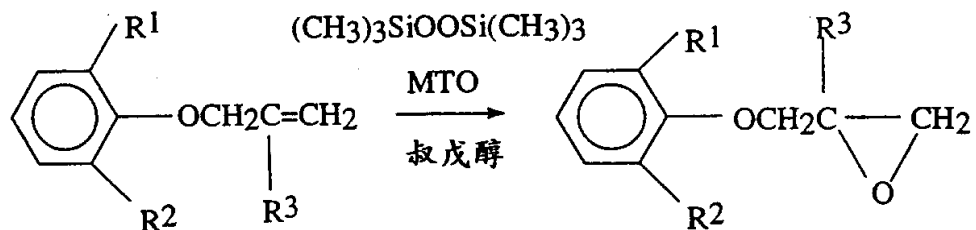


表 IV

对比实施例	取代基 R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup>	环氧化物产率, %	杂质二元醇产率, %
对比实施例 A	R <sup>1</sup> 、R <sup>3</sup> =甲基; R <sup>2</sup> =H	58*	12
对比实施例 B	R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、R <sup>3</sup> =H	<1	9

\*全部环氧化物在处于室温下 3 天后分解

表 IV 中的对比实施例 A 和 B 显示美国专利 5,633,391 所述的氧化剂-催化剂体系对环氧化产率和最终的缩水甘油醚环氧产物的纯度有



不利影响。

在对比实施例 A 中，其中在获得产物之前使用双(三甲基甲硅烷基)-过氧化物和甲基三氧化铯，环氧化物的产率仅为 58%，且有 12% 的水解的二元醇杂质。在完成制备并在室温下放置 3 天后，对比实施例 A 的反应产物分解，全部环氧化物消失。相比之下，在表 I 中的实施例 2 中，环氧化物的产率为 75%，不存在明显的杂质二元醇；且在完成制备后在室温下放置数月后，实施例 2 的产物中也无环氧化物分解的现象。这两种结果表示较高价的催化剂如甲基三氧化铯的酸性大，这导致在环氧化反应期间和在制得环氧化产物之后环氧化物的水解。

当将对比实施例 B 与实施例 5 比较时获得与上述对比实施例 A 和实施例 2 所述相似结果。

### 对比实施例 C-F

在环氧化反应开始之前，如下表 V 所示，在以下对比实施例 C-F 中，将以苯基烯丙基醚计的 12.5 摩尔%和 25 摩尔%的 3-苯氧基-1,2-二羟基丙烷（对比实施例 C 和 D）或 12.5 摩尔%和 25 摩尔%的 1,2-丙二醇（对比实施例 E 和 F）加入含有芳基烯丙基醚和 TBHP 的环氧化反应混合物中。在对比实施例 C-F 中所用的通用工序如下：

在配备有冷凝器、温度计、磁力搅拌器、氮气入口和带有热控制仪的加热灯的四颈玻璃反应器中于室温在氮气气氛下加入二元醇（如下表 V 所示）、0.05 摩尔 2,6-二甲基苯基甲代烯丙基醚、 $1.25 \times 10^{-3}$  Mo(CO)<sub>6</sub> 和 50 克四氯乙烷。在 65℃ 下混合 30 分钟之后，将该反应混合物冷却至室温，并将 0.06 摩尔 TBHP 加入反应器中。芳基甲代烯丙基醚对氧化剂的摩尔比为 1:1.2。Mo(CO)<sub>6</sub> 催化剂的用量是以甲代烯丙基醚的用量计的 2.5 摩尔%。该反应在 65℃ 下进行 4 小时。在该反应完成之后，用气相色谱 (GC) / 质谱 (MS) 分析反应混合物。对比实施例 C-F 的实验结果如下表 V 所述，其中“环氧化物产率，%”基于 GC 峰面积。

表 V

实施例	加入环氧化反应混合物中的二元醇	环氧化物产率, %
实施例 2	无	60
对比实施例 C	3-苯氧基-1,2-二羟基丙烷	<2
对比实施例 D	3-苯氧基-1,2-二羟基丙烷	<20
对比实施例 E	1,2-丙二醇	<5
对比实施例 F	1,2-丙二醇	<10

对比实施例 C 和 D 显示向环氧化反应混合物中加入 3-苯氧基-1,2-二羟基丙烷, 立即导致钼催化剂的失活, 且缩水甘油醚的产率低。对比实施例 E 和 F 显示二元醇的相似失活效应。当向环氧化反应混合物中加入 1,2-丙二醇时, 钼催化剂也失活, 且缩水甘油醚的产率低。将对比实施例 C-F 的结果与本发明的实施例 2 比较, 说明这一假设, 即在环氧化过程中由于形成芳基缩水甘油醚的水解二元醇而导致环氧化催化剂的失活。进一步假设通过芳基缩水甘油醚与过渡金属催化剂之间的相互作用形成二元醇, 和构象受限的芳基烯丙基醚的使用阻止或防止水解二元醇的形成。