

接枝型三相相转移催化剂的制备及其催化作用

戚昌盛, 高保娇¹⁾, 杨莹, 郭浩鹏

(中北大学 化学工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 将苯乙烯(St)接枝聚合在微米级硅胶表面, 制备了接枝微粒 PSt/SiO_2 ; 使用新型氯甲基化试剂 1, 4-二氯甲氧基丁烷, 对接枝在硅胶表面的聚苯乙烯进行了氯甲基化(CM)反应, 制得了氯甲基聚苯乙烯/硅胶(CMPS/ SiO_2)接枝微粒; 使三乙胺与 CMPS 分子链上的苄氯基团发生季铵化反应, 制得了固载有季铵盐(Quaternary salt)的接枝微粒 QPSi/SiO_2 , 即制得了接枝型三相相转移催化剂. 将此相转移催化剂用于氯化苄与乙酸钠合成乙酸苄酯的相转移催化反应, 考察了催化活性、各种因素对相转移催化反应的影响及催化剂的重复使用性能. 实验结果表明, 接枝型三相相转移催化剂 QPSi/SiO_2 对乙酸苄酯的合成具有较高的催化活性, 在液-固-液之间即可有效地实现反应物种乙酸根的转移, 在 60 °C 的较低温度下反应 7 h, 氯化苄的转化率可达 66.1%; 研究发现, 固体催化剂 QPSi/SiO_2 表面接枝聚合物 PSt 的季铵化程度对其催化活性有很大的影响, 季铵化程度过大与过小催化活性都较低, 当季铵化程度为 20% 左右时, 催化剂的活性最高.

关键词: 三相相转移催化; 季铵盐; 接枝聚合; 聚苯乙烯; 硅胶; 乙酸苄酯

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

相转移催化(Phase-transfer catalysis, PTC)技术是加快两相之间(液-液、固-液)有机反应的有效手段^[1]. PTC 在有机合成中占有十分重要的位置, 可使某些用传统方法难以实现的反应顺利进行, 而且与传统的合成方法相比, 反应条件温和, 操作简便, 选择性高, 产率高, 不论在实验室或工业上都得到了广泛的应用, 可用于烷基化反应、亲核取代反应、氧化反应及还原反应等多类有机反应. 但普通的两相相转移催化体系存在催化剂难以分离回收, 无法重复使用等缺点, 而且还影响产物的纯度^[2], 于是研究者们将相转移催化基团固载于交联聚合物载体或无机载体上, 发展了三相相转移催化技术(Triphase catalysis, TPC)^[3, 4], 其明显的优点在于可用简单的过滤方法分离出催化剂, 进行循环使用, 大大提高了合成效率. 由于聚合物载体可固载高密度的功能性基团, 故目前研究的三相相转移催化剂较多使用聚合物载体^[5, 6]. 本研究在制备接枝微粒 PSt/SiO_2 的基础上^[7], 制备了固载有季铵盐的接枝微粒 QPSi/SiO_2 , 即制得了接枝型三相相转移催化剂, 研究了其对苄氯与乙酸钠合成乙酸苄酯

的相转移催化反应的催化性能. 研究结果表明, 该接枝型三相相转移催化剂 QPSi/SiO_2 结合了聚合物载体高季铵基团密度与无机载体硅胶高比表面、优良机械性能与热稳定性的特点, 不但具有较高的催化活性, 且显示出优异的重复使用性能. 因此, QPSi/SiO_2 是一种高性能的三相相转移催化剂. 在有机合成中采用接枝型三相相转移催化剂的研究尚未见文献报道.

1 实验部分

1.1 固体催化剂 QPSi/SiO_2 的制备

1.1.1 接枝微粒 CMPS/SiO_2 的制备 按照文献[8]所述步骤, 制备接枝微粒 CMPS/SiO_2 , 主要的实验过程为: (1) 采用“grafting from”方式, 在溶液聚合体系中, 将苯乙烯接枝聚合在硅胶微粒(平均粒径为 125 μm)表面, 形成接枝微粒 PSt/SiO_2 , 采用热失重法测定其接枝率(g/100 g), 本研究使用的 PSt/SiO_2 其接枝率为 18.96 g/100 g; (2) 使用新型氯甲基化试剂 1, 4-二氯甲氧基丁烷(自制^[9]), 对接枝在硅胶表面的聚苯乙烯实施氯甲基化, 制得

收稿日期: 2007-09-10; 修回日期: 2007-12-17.

基金项目: 山西省自然基金项目: 20040402.

作者简介: 戚昌盛, 男, 1980 年出生, 硕士生.

1) 通讯联系人, E-mail: gaobaojiao@126.com.

接枝微粒 CMPS/SiO₂; 将氧弹燃烧法与佛尔哈德法相结合, 测定样品的氯含量(接枝的 CMPS 大分子链中氯元素的质量百分含量)。本研究制备了氯含量为 14% 的 CMPS/SiO₂, 用于目标产物的研究制备。采用 KBr 压片法测定复合微粒 CMPS/SiO₂ 红外光谱, 表征其化学结构。

1.1.2 接枝微粒 CMPS/SiO₂ 的季铵化反应 在装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中, 加入 1 g 接枝微粒 CMPS/SiO₂, 再加入 30 mL 溶剂氯仿与 5 mL 三乙胺, 恒温(60 ℃)下进行季铵化反应。反应结束后, 先后用 1, 4-二氧六环、乙醇洗涤产物, 真空干燥即得固体催化剂 QPSt/SiO₂。测定它们的红外光谱, 表征其化学结构; 使 QPSt/SiO₂ 在水介质中充分溶胀, 然后采用佛尔哈德滴定法测定固体催化剂 QPSt/SiO₂ 的季铵化度(%), 即接枝的 PSt 大分子链上已键合季铵基团的苯乙烯链节的摩尔百分数)。由 PSt 的接枝率(g/100 g)及用佛尔哈德滴定法测定的季铵盐 QPSt/SiO₂ 中 Cl⁻ 负离子的摩尔含量(mmol/100 g)两种数据相结合并按公式(1)计算季铵化度(%), 并计算 QPSt/SiO₂ 微粒表面季铵基团的固载量(mmol/100 g)。在适宜条件下通过控制反应时间, 制备了季铵化度不同的 QPSt/SiO₂。采用 KBr 压片法测定 QPSt/SiO₂ 红外光谱, 表征其化学结构。

$$D_q = \frac{C \times V / 1000}{m \times D_g / M} \times \frac{1}{x} \times 100\% \quad (1)$$

式中, D_q (%) 为 QPSt/SiO₂ 微粒表面大分子链 PSt 的季铵化度; C (mol/L) 为硝酸银溶液的浓度; V (mL) 为消耗的硝酸银溶液的体积; m (g) 为在氯甲基化及季铵化反应前接枝微粒 PSt/SiO₂ 的质量; D_g (%) 为接枝微粒表面 PSt 的接枝度; M (苯乙烯链节量); x 为所测 QPSt/SiO₂ 样品在全部季铵化产物中所占的分数。

1.2 三相相转移催化苄氯的酯化反应

将 5 mL 氯化苄溶于 20 mL 氯仿, 构成油相, 加入到在装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口瓶中, 再加入 50 mL 浓度为 4 mol/L 的醋酸钠水溶液(醋酸钠是大量过量的); 最后加入一定质量的固体催化剂 QPSt/SiO₂ (具体加入量将系列地进行改变, 见下文); 在 500 rpm 速度下搅拌, 使反应物料充分分散, 升高到需要的温度, 在恒温搅拌下进行反应。在不同的反应时间, 取出 2 mL 反应混合物, 离心分离, 使三相充分分离, 取有机相样品,

通过气相色谱分析氯化苄的转化率, 气相色谱的分析条件为: SE-30 毛细管柱; 检测器温度: 250 ℃; 气化室温度: 230 ℃; 初始温度 60 ℃, 以 10 ℃/min 程序升温, 最终温度为 180 ℃, 以高纯氮气为载气, 分离的产物由氢火焰离子化检测器检测。

改变反应条件, 进行催化氧化反应, 考察各种因素对氯化苄转化率的影响, 并确定适宜的反应条件。改变的反应条件有: 溶剂性质、反应时间、反应温度、催化剂的用量及催化剂的性质(采用季铵化度不同的固体催化剂 QPSt/SiO₂)。

2 结果与讨论

2.1 固体催化剂 QPSt/SiO₂ 的制备过程

硅胶微粒活化后表面带有大量的硅羟基, 使用含双键的偶联剂 KH-570, 使之与硅羟基反应, 得到表面化学改性的微粒 MPS-SiO₂; 在引发剂作用下, 使苯乙烯以“grafting from”的方式在硅胶微粒表面发生接枝聚合, 形成接枝微粒 PSt/SiO₂^[7]; 使用无致癌毒性的氯甲基化试剂^[9], 在 Lewis 酸催化剂作用下, 对接枝在硅胶表面的聚苯乙烯实施氯甲基化反应, 从而制得接枝有氯甲基聚苯乙烯的硅胶微粒, 即 CMPS/SiO₂; 最后使用三乙胺, 使之与 CMPS 大分子链上的苄氯基团反应, 生成季铵盐, 最终将季铵盐固载于接枝微粒 PSt/SiO₂ 上, 制得接枝型三相相转移催化剂 QPSt/SiO₂。全部的反应过程如图 1 所示。

2.2 红外光谱

图 2 给出氯甲基化产物 CMPS/SiO₂ 与季铵化产物即固体催化剂 QPSt/SiO₂ 的红外光谱。在 CMPS/SiO₂ 谱图中, 除显现聚苯乙烯的特征吸收峰外, 有新峰产生。聚苯乙烯的特征吸收峰为: 3 028 cm⁻¹ (苯环上 = C-H 键的伸缩振动); 2 924 cm⁻¹、2 852 cm⁻¹ (主链上 CH 和 CH₂ 的伸缩振动); 1 631 cm⁻¹、1 580 cm⁻¹ (苯环的骨架振动); 1 499 cm⁻¹、1 450 cm⁻¹ (苯环上 C-H 键的面内及面外弯曲振动); 710 cm⁻¹ (苯环一元取代后 C-H 键面外弯曲振动); 818 cm⁻¹ (对位二取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动)。685 cm⁻¹ 与 1 423 cm⁻¹ 处的两个新峰, 是 -CH₂Cl 的特征吸收峰, 前者为 -CH₂Cl 中的 C-Cl 键的伸缩振动吸收峰, 后者为 -CH₂Cl 中的 C-H 键的面内弯曲振动峰。红外光谱分析表明, 接枝微粒 PSt/SiO₂ 经氯甲基化反应后,

从图3中看出，固体催化剂 QPSt/SiO₂ 对苄氯与醋酸钠的亲核取代反应有非常明显的催化作用，

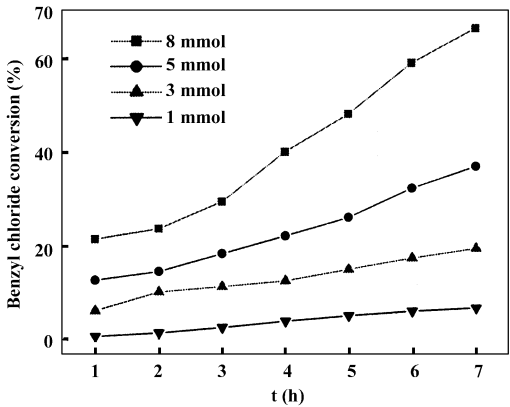


图3 催化剂用量对氯化苄转化率的影响

Fig. 3 Effect of used amount of quaternary ammonium group on conversion of benzyl chloride

Reaction temperature: 60 ℃ ; Agitation rate: 500 rpm

反应温度仅为 60 ℃，就能以较高转化率制得产物醋酸苄酯。在催化剂用量(季铵基团用量)很小时，

反应速率很慢，苄氯的转化率很低。此时，由于催化剂的相转移作用很弱，氯化苄与醋酸钠只能在两相界面上进行反应，导致了慢的反应速率；随着催化剂用量的增加，接枝大分子链 QPSt 上的季铵盐正离子不断地携带醋酸根负离子转入有机相，使之与氯化苄发生亲核取代反应，使苄氯与醋酸根离子在均相中发生亲核取代反应，导致了快的反应速度。当季铵基团的量由 1 mmol 增大到 8.0 mmol 时，反应速度提高了近 9 倍，反应 7 h，苄氯的转化率从 6.5% 提高到 66%。

在水相中固体催化剂 QPSt/SiO₂ 被溶胀，接枝大分子链 QPSt 上的季铵盐正离子与水相中的醋酸根 AC⁻ 负离子相结合，形成活性离子对；携带活性离子对的 QPSt/SiO₂ 进入有机相，在溶胀条件下将负离子亲核物种转移至有机相，使之与氯化苄发生亲核取代反应；然后 QPSt/SiO₂ 再回到水相，继续循环地发挥相转移催化作用。上述液-固-液三相相转移催化的机理可用图4表示之。

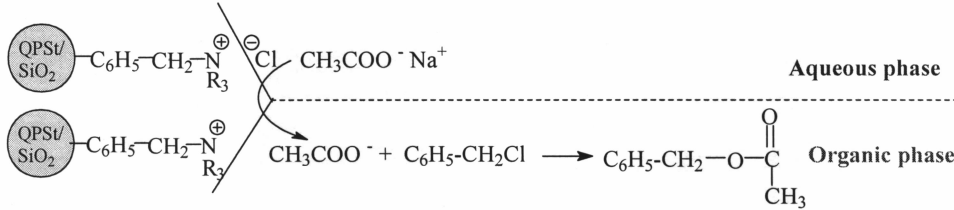


图4 三相相转移催化氯化苄酯化反应机理

Fig. 4 Mechanism of triphase catalysis for the esterification of benzyl chloride

2.4 各种因素对相转移催化反应的影响

2.4.1 溶剂性质的影响 分别使用甲苯、氯仿和氯苯三种不同的溶剂，使用季铵化度为 21.9% 的固体催化剂，在 50 ℃ 下实施了三相相转移催化反应，图5为三种体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线。可以看出，三种溶剂对相转移催化影响顺序为：氯仿 > 氯苯 > 甲苯。显然，以氯仿为溶剂时的效果最好。三种溶剂极性不同，它们的溶度参数 δ (J^{0.5} · cm^{-1.5}) 与介电常数 ε 依此为 19.02、19.43、18.2 与 4.81、5.62、2.4，显然氯苯的极性最强，甲苯的极性最弱，氯仿的极性则居中。

在负离子为进攻物种的相转移催化体系中，有机相溶剂的极性对催化反应具有很大的影响，主要有两个方面的影响^[10, 11]：(1) 极性强的溶剂，溶剂与底物分子之间的偶极-偶极相互作用，会促进底物分子中卤原子与烷基的分离，而溶剂与活性离子对之间的离子-偶极相互作用，则会促进活性离子对的拆分，这两者都有利于负离子物种与底物分子

之间的反应；(2) 极性强的溶剂，对底物与活性离

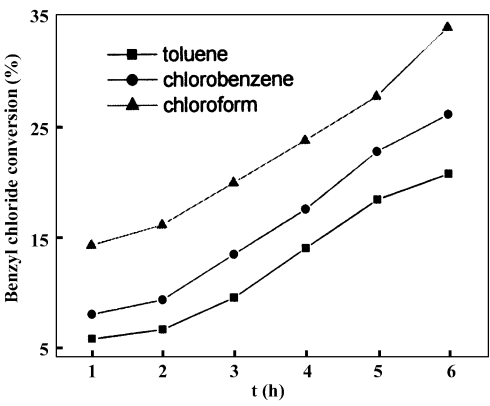


图5 溶剂性质对氯化苄转化率的影响

Fig. 5 Effect of solvent property on conversion of benzyl chloride

Reaction temperature: 50 ℃ ;

Agitation rate: 500 rpm

Amount of quaternary ammonium group: 8 mmol

子对均会产生强的溶剂化作用，阻碍它们相互之间

的接触碰撞,从而减缓有机相中的反应速率.这两种作用具有竞争性,由于这种竞争性的存在,不能一概而论地说溶剂的极性越强越好,或极性越弱越好;对应于特定的相转移催化体系,总可以选择到极性比较适合的溶剂^[12].显然对于本研究体系,使用极性居中的氯仿溶剂较为适宜,其溶剂化作用既有利于苄氯基团中卤原子与烷基的分离,又有利于 AC^- 负离子从活性离子对中离分,可促进亲核取代反应的进行.另外,对于三相相转移催化体系,作者认为固体催化剂在有机相中的溶胀性能也是影响催化效率的重要因素,大分子溶胀程度越好,活性离子对越容易释放出负离子进攻物种.也可能季铵化度为 21.9% 的固体催化剂在氯仿溶剂中的溶胀性能最好,导致了最好的催化效率.

2.4.2 温度的影响 固定催化剂的用量,改变反应温度,以氯仿为有机相溶剂,氯化苄的转化率随时间的变化表示于图 6. 从图 6 看出,随着温度的

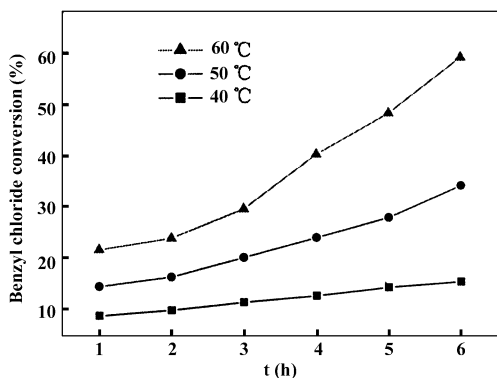


图 6 温度对氯化苄转化率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on conversion of benzyl chloride

Amount of quaternary ammonium group: 8 mmol

Agitation rate: 500 rpm

升高,反应速率加快,相同反应时间内,苄氯的转化率提高.在相转移催化体系中,一般说来,物质在两相之间的传递与交换是相对较快的过程^[13],而有机相中的化学反应是控制步骤,也就是说有机相中的取代反应活化能较高.活化能高的步骤其速率受温度的影响大,故随着温度的升高使有机相中的取代反应速率加快,导致总反应速率的提高.关于催化动力学,本课题组正在研究之中.

2.4.3 固体催化剂性质的影响 固定反应体系中催化剂季铵基团的用量(8 mmol),但使用季铵化度不同的固体催化剂 $QPSi/SiO_2$ (它们加入到体系中的质量则不同),图 7 给出了使用不同催化剂时氯

化苄转化率随时间的变化曲线图.为了更清楚地显示固体催化剂性质即铵化程度对催化反应的影响,

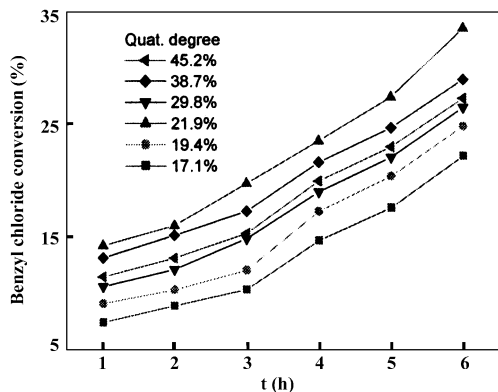


图 7 使用不同催化剂时氯化苄转化率随时间的变化

Fig. 7 Conversion Variation of benzyl chloride with time using different catalyst

Reaction temperature: 50 °C; Agitation rate: 500 rpm

Amount of quaternary ammonium group: 8 mmol

从图中 7 中取反应 6 h 的数据,绘制氯化苄转化率与季铵化程度之间的关系曲线,如图 8 所示.

从图 8 发现一条重要的规律:催化剂的催化活

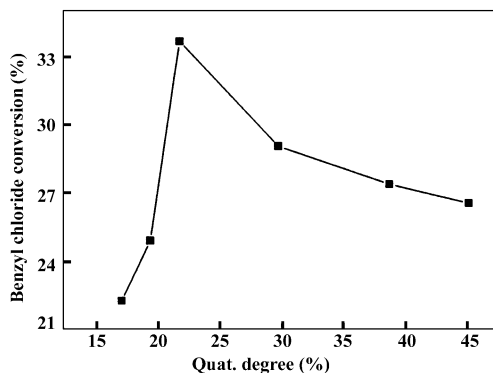


图 8 催化剂的季铵化程度对氯化苄转化率的影响

Fig. 8 Effect of quaternization degree of catalyst on conversion of benzyl chloride

性随季铵化程度呈先上升后下降的趋势,当季铵化程度为 21.9% 时,催化剂的催化活性最高.作者认为这一现象是由季铵化程度对固体催化剂在两液体相中溶胀性能的影响而导致的.当固体催化剂表面接枝的聚苯乙烯 (PSt) 季铵化程度太低时,大分子链疏水性太强,在水相中的溶胀程度太低,大分子链得不到充分伸展,季铵离子得不到充分的暴露,故携带醋酸根负离子的能力很低,导致很低的催化活性;当提高 $QPSi/SiO_2$ 的季铵化程度时,大分子链在水相中的溶胀程度增强,携带醋酸根负离子的能力增强,故催化活性增强;但是当 $QPSi/SiO_2$ 的

季铵化程度太高时, 固体催化剂的亲水性过强, 导致在有机相中溶胀程度变差, 接枝的大分子链比较倦缩, 被包裹在其中的醋酸根负离子不能充分释放, 使催化活性反而降低。很可能正是上述原因导致催化剂的催化活性随季铵化程度呈现先上升后下降的规律, 在曲线上出现了氯化苄转化率的最大值, 其对应的 21.9% 的季铵化度, 可能是固体催化剂 QPSt/SiO₂ 最适宜的季铵化程度, 即在此季铵化程度下, 催化剂在水相与有机相中的溶胀程度最为合适, 最有利于三相相转移催化反应的进行。

3 结 论

通过接枝聚合、氯甲基化反应与季铵化反应, 制备了接枝型三相相转移催化剂 QPSt/SiO₂, 并将其成功地用于氯化苄(有机相)与醋酸钠(水相)的相转移催化反应体系。QPSt/SiO₂ 显示出较高的催化活性, 在较低温度下(60 ℃)即可有效地使氯化苄发生酯化反应, 并表现出优良的重复使用性能。在研究中发现, QPSt/SiO₂ 表面接枝的聚苯乙烯大分子链 PSt 的季铵化程度对催化剂活性有很大的影响, 在适宜的季铵化程度下, 固体催化剂在水相与有机相都能较好地发生溶胀时, 催化剂才具有高的催化活性。

参考文献:

[1] Glatzer H J, Doraiswamy L K. *Chem. Eng. Sci.* [J],

2000, **55**(21): 5 149 ~ 5 160

[2] Satrio J A B, Glatzer H J, Doraiswamy L K. *Chem. Engineer. Sci.* [J], 2000, **55**: 5 013 ~ 5 033

[3] Wu H S, Wang C S. *Chem. Engineer. Sci.* [J], 2003, **58**: 3 523 ~ 3 534

[4] Jin G, Ido T, Goto S. *Catal. Today* [J], 2001, **64**: 279 ~ 287

[5] Parvulescu V, Popa A, Davidescu C M, et al. *Rea. & Func. Poly.* [J], 1997, **33**: 329 ~ 336

[6] Desikan S, Doraiswamy L K. *Chem. Engineer. Sci.* [J], 2000, **55**: 6 119 ~ 6 127

[7] Gao B J, Wang R X, Jiu H F, Kong D L. *J. Appl. Poly. Sci.* [J], 2006, **102**: 5 808 ~ 5 817

[8] Qi Changsheng(戚昌盛), Gao Baojiao(高保娇), Liu Qing(刘青). *Acta Polym. Sin.* (高分子学报) [J], 2008, **3**: 203 ~ 208

[9] Shen Yanling(申艳玲), Yang Yunfeng(杨云峰), Gao Baojiao(高保娇), Zhu Yong(朱勇). *Acta Polym. Sin.* (高分子学报) [J], 2007, **6**: 531 ~ 537

[10] Landini D, Maia A. *J. Mol. Catal. A* [J], 2003, **204/205**: 235 ~ 243

[11] Wang M L, Tseng Y H. *J. Mol. Catal. A* [J], 2003, **203**(1/2): 79 ~ 93

[12] Ungureanu C, Cotzur C. *Polym. Bull.* [J], 1985, **14**(5): 411 ~ 415

[13] Wang M L, Tseng Y H. *J. Mol. Catal. A, Chem.* [J], 2002, **179**: 17 ~ 26

Preparation of Tricatalyst with Graft-Type and its Catalytic Activity

QI Chang-sheng, GAO Bao-jiao, YANG Ying, GUO Hao-peng

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Polystyrene was grafted on the surface of silica gel particles, and grafting particles PSt/SiO₂ were prepared. Then the grafted polystyrene was chloromethylated by using a novel chloromethylation reagent, 1, 4-bis(chloromethoxy) butane, and grafting particles CMPS/SiO₂ were obtained. Finally, the quaternization between benzyl chlorides on the macromolecular chains of CMPS and triethylamine was carried out, and graft type tricatalyst QPSt/SiO₂ was obtained. QPSt/SiO₂ was used in the phase transfer catalytic reaction of benzyl chloride and sodium acetate to form benzyl acetate, and the catalytic activity of QPSt/SiO₂ was examined. The experimental results show that QPSt/SiO₂ has higher catalytic activity in the synthesis of benzyl acetate, and it can effectively transfer acetic acid radical among tri-phases of liquid-solid-liquid. It was found that the quaternization degree of polystyrene grafted on SiO₂ has a great effect on the catalytic activity of QPSt/SiO₂. QPSt/SiO₂ has the highest catalytic activity as the quaternization degree of polystyrene grafted on SiO₂ is about 20%, whereas the catalytic activity is lower as the quaternization degree is too great or small.

Key words: Triphase transfer catalysis; Quaternary ammonium salt; Graft polymerization; Polystyrene; Silica gel; Benzyl acetate