

季磷盐型三相相转移催化剂的制备及其化学结构与相转移催化活性的关系

王 玲, 高保娇, 王世伟

中北大学化学工程系, 山西太原 030051

摘要: 使用两种 ω -氯代酰氯(氯乙酰氯与氯丁酰氯)对交联聚苯乙烯微球(CPS)进行Friedel-Crafts酰基化反应,使用1,4-二氯甲基氧基丁烷对CPS微球进行氯甲基化反应,分别将可交换的氯引入CPS微球表面,制备了化学改性的CPS微球。然后使用三苯基磷对改性微球进行季磷化反应,制备了间隔臂(spacer arm)长度不同的三种季磷(QP)盐型三相相转移催化剂QP-CPS。考察了主要反应条件对制备过程的影响,并以氯化苄与乙酸钠合成乙酸苄酯的反应体系作为三相相转移催化的模型体系,初步考察了QP-CPS的相转移催化活性,探索了催化剂结构与相转移催化活性的关系。结果表明,季磷盐的化学稳定性较差,在制备过程中需控制反应时间与温度,且宜选用极性较高的溶剂。季磷盐型三相相转移催化剂QP-CPS对乙酸苄酯的合成具有较高的催化活性,在液-固-液之间可有效地实现反应物种乙酸根的转移。与季铵盐(QN)型三相相转移催化剂QN-CPS相比,季磷盐型三相相转移催化剂QP-CPS具有更高的相转移催化活性。间隔臂越长,QP-CPS的相转移催化活性越高,QP-CPS的亲水和亲油性能对相转移催化活性也有很大的影响。

关键词: 相转移催化; 三相相转移催化剂; 季磷盐; 聚苯乙烯; 乙酸苄酯; 间隔臂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Quaternary Phosphonium-Type Triphase Catalysts and Relationship between Chemical Structure and Phase Transfer Catalytic Activity

WANG Ling, GAO Baojiao*, WANG Shiwei

Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, Shanxi, China

Abstract: Friedel-Crafts acylation reaction of crosslinked polystyrene (CPS) microspheres was conducted using two kinds of ω -chloroacyl chloride as reagents, and chloromethylation reaction of CPS microspheres was performed using 1,4-dichloromethoxybutane without carcinogenic toxicity as reagent. By these reactions, exchangeable chlorine was introduced onto the surface of CPS microspheres and resulted in chemically modified CPS microspheres. Subsequently, the modified microspheres were transferred into quaternary phosphonium-type triphase catalysts via quaternary phosphonium (QP) reaction with triphenylphosphine. Three kinds of quaternary phosphonium-type triphase catalysts QP-CPS with different spacer arm lengths were obtained. The effects of main factors on quaternary phosphonium reaction were examined. The phase-transfer catalytic activity of the prepared triphase catalysts for esterification between benzyl chloride and sodium acetate was investigated. The results indicate that the stability of quaternary phosphonium is poor. The reaction temperature and time need to be controlled, and the solvent with higher polarity is adapted during synthesis. The prepared quaternary phosphonium-type triphase catalysts have higher activity for the synthesis of benzyl acetate, and the reaction species acetate ion can be effectively transferred between the liquid-solid-liquid phases. In comparison with quaternary ammonium-type catalyst QN-CPS, the quaternary phosphonium-type triphase catalyst QP-CPS has higher catalytic activity. The catalyst QP-CPS with a longer spacer arm has higher catalytic activity. The hydrophilic and hydrophobic properties of catalyst QP-CPS also greatly affect the phase-transfer catalytic activity.

Key words: phase-transfer catalysis; triphase catalyst; quaternary phosphonium salt; polystyrene; benzyl acetate; spacer arm

收稿日期: 2009-07-01.

联系人: 高保娇. Tel: (0351)3924795; Fax: (0351)3923166; E-mail: gaobaojiao@126.com

基金来源: 山西省自然科学基金(2008021013).

相转移催化技术是加快两相(液-液和固-液)间有机反应的有效手段,在有机合成中占有十分重要的地位^[1,2],可使某些用传统方法难以实现的反应顺利进行,而且反应条件温和、操作简便、合成效率高,无论在实验室或在工业上都得到了广泛应用.该技术可用于多种类型反应,包括烷基化反应、取代反应、氧化反应、加成反应及酯化反应等^[3~7],甚至还可用于大分子反应与生化反应^[8,9].相转移催化剂有两种类型:一类是鎓盐,包括季铵盐和季磷盐^[10,11];另一类是大杂环化合物,包括冠醚和氮杂穴状化合物^[12].由于鎓盐类相转移催化剂比较容易制备,因此被广泛使用^[13~15].

普通的两相相转移催化体系中催化剂难以分离回收,无法重复使用,而且还影响产物的纯度^[16,17],因此研究者们将相转移催化基团固载于聚合物载体或无机载体上,开发了三相相转移催化技术^[18,19],其显著的优点是可用简单的过滤方法分离出催化剂进行循环使用,从而大大提高了合成效率.尤其是以聚合物微球为载体的三相相转移催化剂,由于其化学结构易于进行设计与控制,因此备受关注^[20,21].

本文以两种 ω -氯代酰氯(氯乙酰氯(CA)与氯丁酰氯(CB))和无致癌毒性的氯甲基化试剂1,4-二氯甲氧基丁烷为试剂,分别对交联聚苯乙烯微球(CPS)进行化学改性,将可交换的氯^[22]引入CPS微球表面,然后使用三苯基磷对改性微球进行季磷化反应,制备了间隔臂(spacer arm)长度不同的三种季磷(QP)盐型三相相转移催化剂QP-CPS,考察了主要反应条件对制备过程的影响,并以氯化苄与乙酸钠合成乙酸苄酯反应作为相转移催化的模型反应,初步考察了QP-CPS的相转移催化活性,探讨了催化剂结构与相转移催化活性的关系.

1 实验部分

1.1 交联聚苯乙烯微球的化学改性

参照文献^[23]的方法,使用氯乙酰氯(河南安阳县永和化工厂,化学纯)对交联聚苯乙烯微球(CPS,简称白球,常州市腾龙化工有限公司,交联度为4%,粒径为0.315~0.45 mm)进行氯代酰基化反应,制备氯乙酰化的微球CACPS.将2 g CPS置于装有搅拌器的反应瓶中,加入20 ml氯仿,使白球充分溶胀12 h,再加入1.5 ml氯乙酰氯和2.7 ml Lewis酸催化剂

SnCl_4 (天津市元立化工有限公司,分析纯),室温下反应4 h.反应结束后用1 mol/L稀盐酸处理产物混合液,用蒸馏水洗涤微球至洗涤液不含氯离子,真空干燥后即制得CACPS微球.采用相同的步骤,以氯丁酰氯(上海晶纯试剂有限公司,分析纯)为氯代酰基化试剂(用量1.6 ml,反应3 h)制备氯丁酰化的CBCPS微球.

使用氧弹燃烧-佛尔哈德法^[24]测定样品的氯含量,进而计算改性微球表面已发生氯代酰基化反应的苯乙烯链节的含量 P_1 ,即为可交换氯的含量.通过控制反应时间,可制得具有不同氯代酰基化程度的CACPS与CBCPS微球^[23].本文所制备的CACPS及CBCPS微球中可交换氯的含量均约为2.48 mmol/g.

参照文献^[24]的方法,使用氯甲基化试剂1,4-二氯甲氧基丁烷(BCMB,自制^[24])对CPS进行氯甲基化反应,制备氯甲基化的交联聚苯乙烯微球CMCPS.将2 g CPS微球置于装有搅拌器的反应瓶中,加入20 ml二氯甲烷,使微球充分溶胀12 h,再加入1 ml SnCl_4 ,缓慢滴加3.5 ml BCMB,室温下反应4 h.反应结束后用1 mol/L的稀盐酸处理产物混合液,用蒸馏水洗涤产物至洗涤液不含氯离子,真空干燥后,即得CMCPS微球,其氯含量约为2.48 mmol/g.

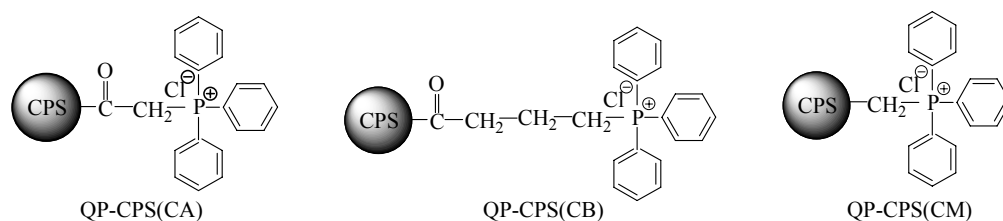
1.2 三相相转移催化剂的制备

将2 g CACPS微球置于装有搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口烧瓶中,再加入20 ml二氯甲烷,使CACPS微球溶胀12 h,然后将10 ml溶有2.28 g三苯基磷的二氯甲烷溶液加入到反应液中,于35 °C进行季磷化(QP)反应.反应结束后,用乙醇洗涤产物微球,以洗掉残余的溶剂和季磷化试剂,真空干燥后即得固体催化剂QP-CPS(CA).采用相同的步骤对CBCPS和CMCPS两种微球进行季磷化,所制备的季磷盐催化剂微球分别记为QP-CPS(CB)和QP-CPS(CM).三种催化剂的化学结构示于图式1.

固定其它反应条件,分别改变溶剂种类、反应温度及改性微球的种类进行季磷化反应,以考察主要因素对季磷化反应的影响规律,并在此基础上制备不同季磷基团键合量的固体催化剂QP-CPS.

1.3 三相相转移催化剂的表征

在美国Perkin-Elmer公司1700型红外光谱仪上测定微球QP-CPS的红外光谱.采用紫外分光光度法测定微球QP-CPS的季磷化程度.测定方法为:在



图式 1 三种三相转移催化剂的化学结构

Scheme 1. Chemical structure of three triphase catalysts.

季磷化反应过程中,于不同的反应时间取出 0.1 ml 反应液,用二氯甲烷稀释,在美国 UNIC 公司 2602 型紫外分光光度计($\lambda=261\text{ nm}$)上测定反应液中残留的三苯基膦含量,计算不同反应时间微球 QP-CPS 表面季磷基团的键合量 P_2 ,QP-CPS 的季磷化程度 QPD 按 $QPD = (P_2/P_1) \times 100\%$ 式计算,其中, P_1 为 CACPS 微球(或 CBCPS 及 CMCPs 微球)表面的氯含量(2.48 mmol/g), P_2 为 QP-CPS 微球表面季磷基团的键合量(即键合密度)。

1.4 三相转移催化剂催化氯化苄的酯化反应

将 5 ml 氯化苄(天津市福晨化学试剂厂,分析纯)溶于 20 ml 氯仿中,构成油相,加入到装有电动搅拌器、回流冷凝管及温度计的四口瓶中,再加入 50 ml 4 mol/L 的乙酸钠(温州市试剂化工厂,分析纯)水溶液,最后加入一定质量的固体催化剂 QP-CPS。在 500 r/min 的搅拌速率下使反应物料充分分散,同时升至一定温度,在恒温搅拌下进行反应。分别在不同反应时间取样分析,取样量为 2 ml,样品经离心使三相充分分离,取有机相在美国 Perkin-Elmer 公司 SP3400 型气相色谱仪上进行分析,得到氯化苄的转化率。

固定其它反应条件,分别改变固体催化剂 QP-CPS 的种类(包括化学结构与季磷基团的键合密度)与反应温度进行酯化反应,考察主要因素对三相转移催化反应的影响规律。

2 结果与讨论

2.1 QP-CPS 的红外光谱

图 1 为 CPS, CACPS 与催化剂 QP-CPS(CA) 微球的红外光谱。对于 CPS 样品, 3 082, 3 060 和 3 024 cm^{-1} 处为苯环上 C-H 键的伸缩振动峰; 2 847 和 2 921 cm^{-1} 处为饱和 CH 和 CH_2 的伸缩振动峰; 1 600 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动峰; 1 492 和 1 452 cm^{-1} 处为苯环上 C-H 键的面内及面外弯曲振动峰; 757 和

698 cm^{-1} 处为苯环一元取代后 C-H 键面外弯曲振动峰; 828 cm^{-1} 处为对位二取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动峰。经氯代酰基化反应后,吸收峰发生了明显变化,在 670, 1 242 和 1 680 cm^{-1} 等处出现了新峰,且 828 cm^{-1} 处对位二取代苯的特征峰明显增强。其中 1 680 cm^{-1} 处是乙酰基中羰基的特征吸收峰, 670 cm^{-1} 处则是氯乙酰基中 C-Cl 键的伸缩振动, 1 242 cm^{-1} 处是苯环上 4 号位被氯乙酰基取代后强化的 1,4-二取代苯环上 C-H 键的面内弯曲振动峰。红外光谱分析结果表明,交联聚苯乙烯苯环上的 4 号位 H 已被氯乙酰基取代,即已制得了氯乙酰化的交联聚苯乙烯微球 CACPS。

CACPS 经季磷化反应后, 1 242 与 670 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收峰大为减弱,在 1 249 和 1 340 cm^{-1} 处产生了新峰,前者是 C-P 键伸缩振动特征吸收峰,后者是与 P 成键的 C-H 键产生的对称弯曲振

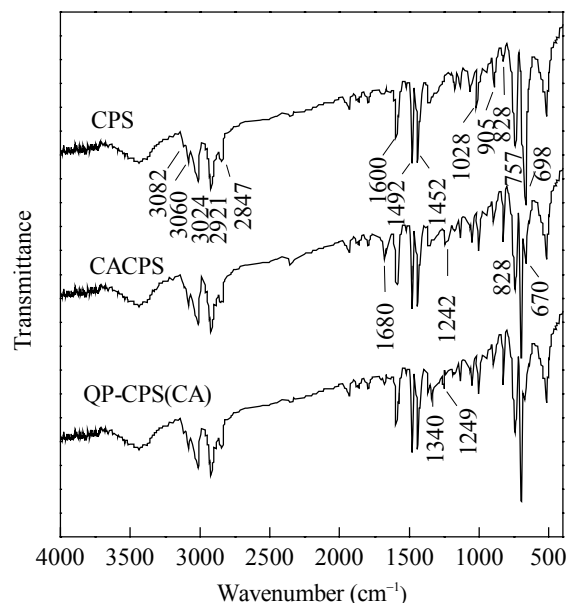


图 1 微球 CPS, CACPS 和 QP-CPS(CA) 的红外光谱

Fig. 1. FT-IR spectra of CPS, CACPS, and QP-CPS(CA) microspheres.

动峰. 这些谱峰的变化表明 CACPS 表面的氯甲基已与三苯基膦发生了季磷化反应, 形成了固体催化剂 QP-CPS(CA).

2.2 各种因素对季磷化反应的影响

2.2.1 溶剂极性

表 1 列出了使用不同溶剂时产物微球 QP-CPS(CA) 的季磷化度. 可以看到, 使用不同溶剂时, 季磷化反应效果不同, 季磷化度由大到小的顺序为二氯甲烷 > 氯仿 > 1,4-二氧六环 > 四氯化碳, 这可能与溶剂的极性有关. 四种溶剂的介电常数及极性常数也列于表 1 中, 可以发现, 溶剂极性大小顺序与季磷化度的大小顺序相一致, 溶剂的极性越强, 季磷化反应效果越好.

表 1 溶剂的极性常数、介电常数以及 QP-CPS(CA) 产物微球的季磷化度

Table 1 Polarity constant (ϵ) and dielectric constant ($E_T(30)$) of used solvents and quaternary phosphonium degree (QPD) of product microspheres QP-CPS(CA)

Solvent	ϵ	$E_T(30)/(\text{kcal/mol})$	QPD (%)
CCl_4	2.24	32.5	12.10
1,4-Dioxane	2.25	36.0	20.16
CHCl_3	4.81	39.1	34.65
CH_2Cl_2	9.08	41.1	46.85

Reaction conditions: 35 °C, 1 h.

改性微球 CACPS 是具有极性的聚合物微球, 极性较大的溶剂 CH_2Cl_2 对微球 CACPS 的溶胀性能较强, 交联网络能充分伸展开来, 这样一方面可使网络内的氯乙酰基充分暴露在溶剂中, 另一方面亦可促进三苯基膦顺利扩散进入交联网络中, 从而促使两者顺利地发生季磷化反应. 另外, 由于溶剂 CH_2Cl_2 的极性较强, 溶剂与氯乙酰基中氯甲基之间的偶极-偶极相互作用可能较强, 这有利于氯甲基中氯原子的离去, 即有利于氯甲基与三苯基膦之间的取代反应. 因此以 CH_2Cl_2 为溶剂时效果最佳, 反应速率最快, 产物微球 QP-CPS(CA) 的季磷化度最高, 为 46.85%. 因此, 对改性微球进行季磷化反应的适宜溶剂为 CH_2Cl_2 .

2.2.2 反应温度

图 2 给出了不同反应温度下微球 QP-CPS(CA) 的季磷化度随时间的变化曲线. 由图可以看出, 在各温度下的季磷化度-时间曲线上都有一个最高点, 越过此点, 季磷化度随反应时间的延长均呈现下降的

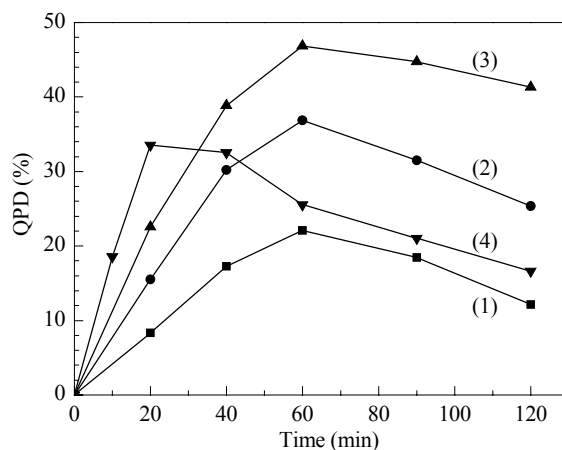


图 2 反应温度对产物微球 QP-CPS(CA) 季磷化度的影响

Fig. 2. Effect of reaction temperature on quaternary phosphonium degree of product microspheres QP-CPS (CA). (1) 25 °C; (2) 30 °C; (3) 35 °C; (4) 40 °C. Solvent: CH_2Cl_2 .

趋势.

季磷盐稳定性较差, 易发生分解反应. 在微球 CACPS 季磷化反应的前期, 季磷化过程占主导地位, 季磷化度随时间的延长而提高; 当季磷化度增大到一定程度, 季磷盐的分解作用便会显现出来, 导致季磷化度曲线上出现最高点; 反应时间继续延长, 由于分解作用的强化, 季磷化度反而呈现下降的趋势. 因此, 为获得高季磷化度产物, 需要有效控制反应时间.

从图 2 中还可以发现, 随着反应温度的升高, 季磷化反应的速率加快, 曲线最高点处的季磷化程度随之提高 (40 °C 的曲线除外), 这符合一般的动力学与热力学规律 (季磷化反应为吸热反应). 然而, 当温度升至 40 °C 时, 虽然季磷化反应速度加快, 但由于产物不稳定, 分解反应在短时间内会加剧, 导致出现最高点的时间缩短, 且最高点处对应的季磷化程度降低. 因此, 在对改性微球进行季磷化反应时, 需控制温度, 适宜的温度为 35 °C.

2.2.3 改性微球的化学结构

图 3 给出了三种改性微球 CACPS, CBCPS 及 CMCPS 进行季磷化反应时季磷化度随时间的变化曲线. 可以看出, CBCPS 季磷化反应速率最快, CMCPS 的速率最慢, CACPS 居中. 在三种改性微球中, 连接氯甲基与白球基体的间隔臂长度不同, CACPS, CBCPS 和 CMCPS 间隔臂的 C 原子数分别为 1 和 3 和 0. 对于无间隔臂的微球 CMCPS 而言, 由于白球基体的空间位阻较大, 三苯基膦难以接近氯

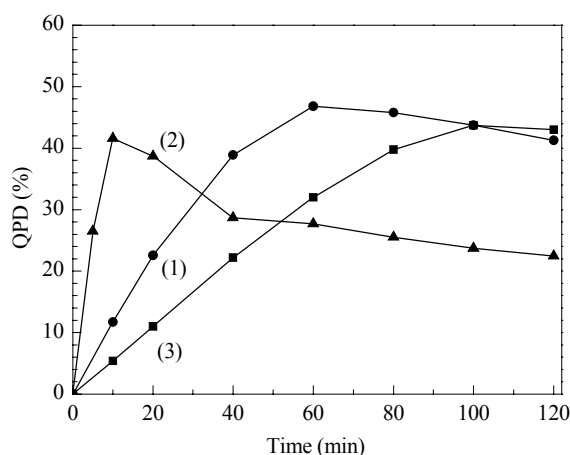


图3 改性微球化学结构对产物微球季磷化度的影响

Fig. 3. Effect of chemical structure of modified CPS on quaternary phosphonium degree of product microspheres. (1) CACPS; (2) CBCPS (3) CMCPs. Reaction temperature: 35 °C; Solvent: CH₂Cl₂.

甲基,季磷化反应难以进行.而对于间隔臂最长的微球CBCPS而言,由于空间位阻较小,三苯基磷比较容易接近氯甲基,进攻氯甲基,故使季磷化反应易于进行.对于间隔臂长度居中的微球CACPS,空间位阻居中,故季磷化反应的速率也居中.

从图3还可以看出,由微球CBCPS制备的催化剂QP-CPS(CB)季磷化度出现最大值的时间很短(10 min).这是由于随着微球QP-CPS(CB)季磷化度的急速增加,微球表面季磷盐基团的密度快速增加,其分解反应也同步加快,在短时间内分解反应便充分显现出来,导致短时间内季磷化度即出现明显下降的现象.

2.3 QP-CPS对氯化苄酯化反应的催化活性与催化机理

在氯化苄(氯仿为溶剂的有机相)与乙酸钠(水相)的反应体系中,加入季磷基团键合量为1.17 mmol/g的催化剂QP-CPS(CA),固定其它反应条件,改变投加质量(可进一步计算出季磷基团的用量)进行液-固-液三相间的酯化反应.图4给出了各体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线.可以看出,在无催化剂时,酯化反应速率很慢,氯化苄的转化率很低,或者说基本不发生反应.当加入固体催化剂QP-CPS后,随着催化剂用量的增加,反应速率加快,氯化苄的转化率提高,表明QP-CPS对氯化苄与乙酸钠的亲核取代反应有非常明显的催化作用.这是因为,当体系无催化剂时,氯化苄与乙酸钠只能在两相界面

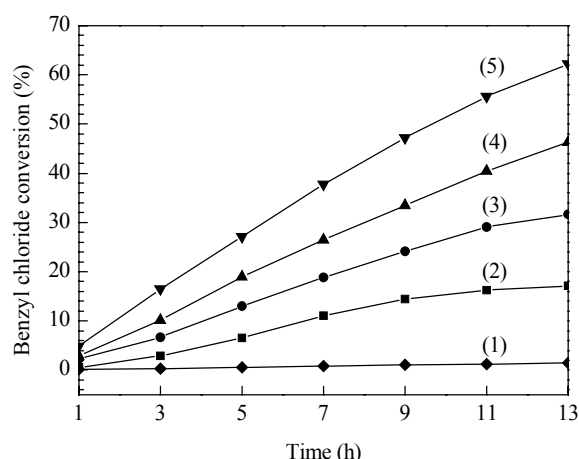


图4 催化剂QP-CPS(CA)用量对氯化苄转化率的影响

Fig. 4. Effect of QP-CPS(CA) catalyst amount on the conversion of benzyl chloride. QP amount: (1) 0 mmol; (2) 2 mmol; (3) 4 mmol; (4) 6 mmol; (5) 8 mmol. Reaction temperature: 57 °C.

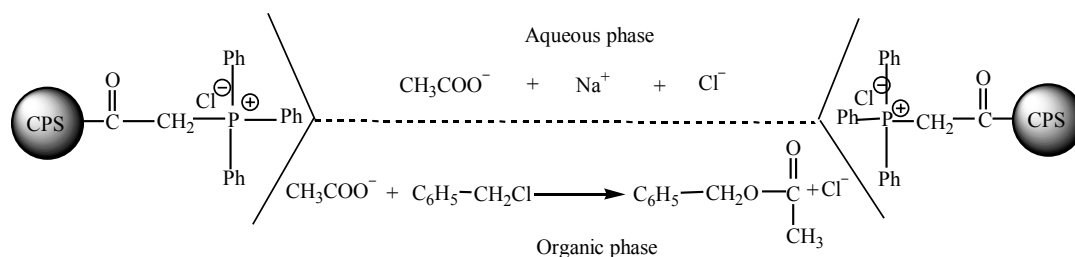
上进行反应,反应速率很慢.当加入催化剂QP-CPS后,催化剂表面的季磷基团携带乙酸根离子,不断将其转移至有机相,使氯化苄与乙酸根离子在均相中发生亲核取代反应,导致反应速度加快.随着固体催化剂用量的增加,催化剂的相转移作用增强,亲核取代反应的速率不断加快,氯化苄的转化率也因此不断提高.

在水相中固体催化剂QP-CPS被溶胀,微球上的氯负离子与水相中的乙酸根离子相交换,季磷正离子与乙酸根负离子相结合,形成活性离子对;携带活性离子对的QP-CPS进入有机相,在溶胀条件下将亲核物种乙酸根负离子释放出来,使之与氯化苄发生亲核取代反应;然后QP-CPS再回到水相,循环不断地发挥相转移催化作用.上述液-固-液三相之间的相转移催化酯化反应机理可用图式2表示.

2.4 几种结构因素对相转移催化反应的影响

2.4.1 相转移催化基团的类型

为了进一步确认季磷盐型三相相转移催化剂QP-CPS的活性,本文通过三乙胺与改性微球CACPS的季铵化反应,制备了季铵盐(QN)型三相相转移催化剂QN-CPS(CA).选用季磷基团与季铵基团键合量基本相同(约为1.17 mmol/g)的QP-CPS(CA)与QN-CPS(CA)两类固体催化剂,在相同的反应条件(体系中季磷基团的用量均为8 mmol)下进行了液-固-液三相间的相转移催化酯化反应,图5给出了两体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线.从图



图式 2 三相催化剂相转移催化氯化苄酯化的反应机理

Scheme 2. Mechanism of triphase catalysis for the esterification of benzyl chloride.

中可以清楚地看出,季磷盐型催化剂的催化效果明显好于季铵盐型催化剂. 使用季铵盐型三相催化剂 QN-CPS, 反应 13 h 时氯化苄的转化率为 20% 左右; 而使用季磷盐型三相催化剂 QP-CPS, 同样反应 13 h 时, 氯化苄的转化率可达到 60%, 是前者的 3 倍. 对于两种磷盐催化剂相转移催化性能的差别, 其可能的原因有两方面. 一方面元素 P 的原子半径比 N 大, 使得季磷正离子比季铵正离子的可极化性更高, 因此与乙酸根负离子之间的静电作用力更强. 另一方面, 在亲核取代相转移反应中, 磷盐基团中的碳链疏水性越强, 对正离子的屏蔽作用越强. 增大磷盐正离子的亲脂性, 可增强其携带负离子反应物种进入有机相的能力, 即增强活性离子对在有机相中的溶解度, 从而提高催化活性. 在 QP-CPS 结构中, 季磷 P 原子上连有三个苯基, 比 QN-CPS 结构中季铵 N 原子上的三个乙基疏水性更强, 因而 QP-CPS 携带乙酸根负离子进入有机相的能力更强. 上述两种作用导致季磷盐型催化剂 QP-CPS 比季铵盐型催化剂 QN-CPS

具有更强的相转移催化活性.

2.4.2 相转移催化基团与基体之间的间隔臂长度

选用季磷基团键合量相近 (约为 1.17 mmol/g) 的三种催化剂微球 QP-CPS(CA), QP-CPS(CB) 及 QP-CPS(CM), 在相同的反应条件 (体系中季磷基团的用量均为 8 mmol) 下进行了液-固-液三相间的相转移催化酯化反应. 图 6 给出了三个体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线. 三种催化剂相转移催化活性的顺序为 QP-CPS(CB) > QP-CPS(CA) > QP-CPS(CM), 此结果取决于它们化学结构的差异. 三种催化剂连接季磷基团与微球基体的间隔臂长度不同, 间隔臂的 C 原子数分别为 4, 2 和 1 (见图式 1). 对于间隔臂最短的微球 QP-CPS(CM), 微球基体的空间位阻对季磷基团与水相中的乙酸根负离子的结合能力有较大影响, 导致相转移催化活性较低. 对于间隔臂最长的微球 QP-CPS(CB), 微球基体的空间位阻相对较小, 增强了季磷基团与水相中的乙酸根负离子的

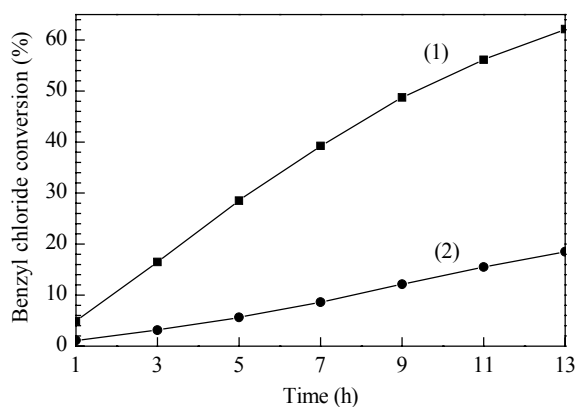


图 5 以 QP-CPS(CA) 和 QN-CPS(CA) 为催化剂的两体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线

Fig. 5. Conversion of benzyl chloride as a function of time for two systems QP-CPS(CA) (1) and QN-CPS(CA) (2). Reaction temperature: 57 °C; Catalyst amount: 8 mmol.

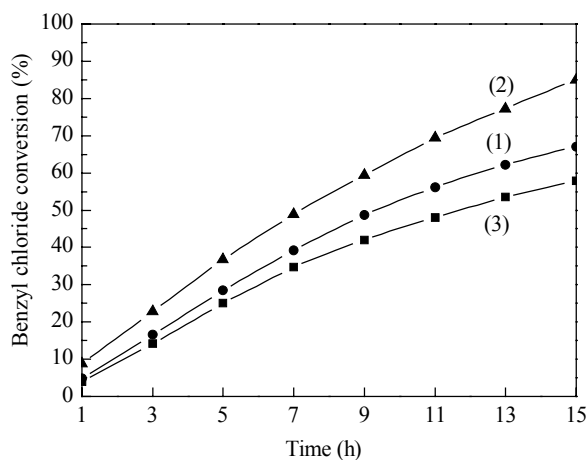


图 6 三种 QP-CPS 催化剂体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线

Fig. 6. Conversion of benzyl chloride as a function of time for three systems. (1) QP-CPS(CA); (2) QP-CPS(CB); (3) QP-CPS(CM). Reaction temperature: 57 °C; Catalyst amount: 8 mmol.

结合能力,因而相转移催化活性较高.而间隔臂长度居中的微球 QP-CPS(CA),微球基体的空间位阻亦居中,故相转移催化活性亦居中.

2.4.3 相转移催化基团的键合密度

使用具有不同季磷基团键合量(即键合密度)的催化剂 QP-CPS(CA),在相同的反应条件(体系中季磷基团的用量均为 8 mmol)下进行了液-固-液三相间的相转移催化酯化反应,图 7 给出了各体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线.从图中可以清楚地看到,催化剂微球表面季磷基团键合密度不同,催化效果也不同.

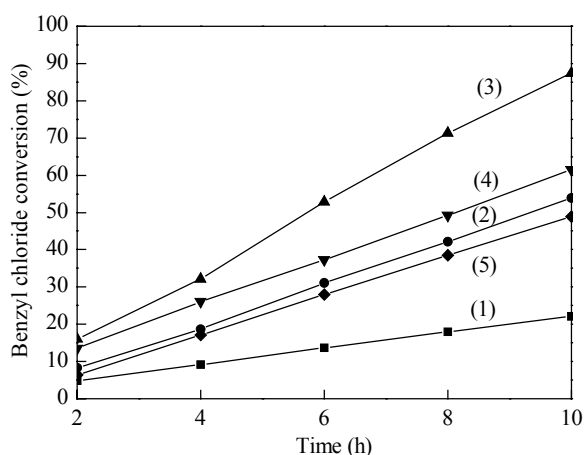


图 7 使用季磷基团键合密度不同的催化剂 QP-CPS(CA) 时体系中氯化苄转化率随时间的变化曲线

Fig. 7. Conversion of benzyl chloride as a function of time for systems using QP-CPS(CA) catalysts with different QP densities. (1) 0.191 mmol/g; (2) 0.414 mmol/g; (3) 0.592 mmol/g; (4) 0.964 mmol/g; (5) 1.163 mmol/g. Reaction temperature: 57°C. Catalyst amount: 8 mmol.

为了更清楚地显示季磷基团键合密度对催化剂相转移催化活性的影响,从图 7 中选取反应 10 h 的数据,绘制成氯化苄转化率随催化剂表面季磷基团键合密度的变化曲线,结果如图 8 所示.由图可以看出,氯化苄的转化率随催化剂表面季磷基团键合密度的增大先升高后降低,当季磷基团键合密度为 0.592 mmol/g 时,催化剂的催化活性最高.作者认为这一现象是由于固体催化剂亲水亲油性能的不同而导致的.根据 2.3 节所述的三相相转移催化机理,当固体催化剂表面的季磷基团键合密度太低时,微球的疏水性太强,在水相中的溶胀程度太低,交联网络得不到充分伸展,季磷正离子得不到充分的暴露,故携带乙酸根负离子的能力较低,导致相转移催化活性也

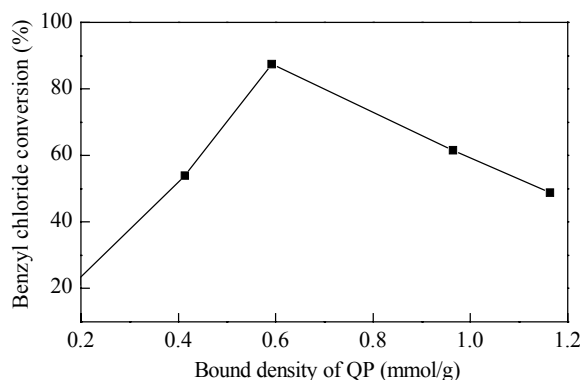


图 8 氯化苄转化率随催化剂 QP-CPS(CA) 的季磷基团键合密度的变化

Fig. 8. Conversion of benzyl chloride as a function of bound density of QP of QP-CPS(CA).

较低.随着季磷基团键合密度的提高,催化剂微球在水相中的溶胀程度增强,携带乙酸根负离子的能力增强,故相转移催化活性增强.但是当微球 QP-CPS 表面的季磷基团键合密度过高时,固体催化剂的亲水性过强,导致其在有机相中溶胀程度变差,被包裹在其中的乙酸根负离子不能被充分释放,反而使相转移催化活性降低.由此可见,对于聚合物为载体的三相相转移催化剂,固体催化剂的亲水和亲油性能对相转移催化活性有很大的影响,当相转移催化基团的固载密度适当时,催化剂的亲水和亲油性能适宜,催化剂才具有高的相转移催化活性.对于本研究体系的催化剂 QP-CPS(CA),适宜的季磷基团键合密度为 0.592 mmol/g.

2.5 循环使用性能

据文献[25]报道,从综合性能评价,季磷盐型相转移催化剂优于季铵盐型相转移催化剂.在中性与酸性介质中,季磷盐型催化剂具有良好的化学稳定性,但在碱性介质中,季磷盐型催化剂稳定性较差.本研究对催化剂的循环使用性能进行了考察,实验结果与文献中报道的规律相吻合.图 9 给出了季铵盐型催化剂 QN-CPS(CM) 与季磷盐型催化剂 QP-CPS(CM) 在 8 次循环使用过程中氯化苄转化率的变化情况,其中季磷基团与季铵基团键合量均约为 1.17 mmol/g.由于本研究体系的介质(NaAc 水溶液)为碱性介质,在 8 次的循环使用过程中,季磷盐型催化剂 QP-CPS(CM) 的催化活性虽然能保持一定的稳定性,但有缓慢降低的现象;而季铵盐型催化剂 QN-CPS(CM) 的催化活性则表现出良好的稳定性.

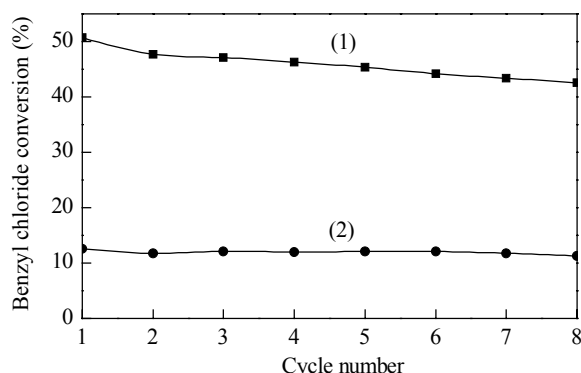


图 9 循环使用次数对催化剂活性的影响

Fig. 9. Effect of cycle number of reusing on catalyst activity. (1) QP-CPS(CM); (2) QN-CPS(CM). Catalyst amount: 8 mmol; Reaction temperature: 57°C; Reaction time: 12 h.

3 结论

通过氯代酰基化及氯甲基化反应对交联聚苯乙烯进行化学改性, 制得了具有可交换氯的改性微球, 在此基础上通过季磷化反应, 制备了三种化学结构不同的季磷盐型三相相转移催化剂 QP-CPS。由于季磷盐型催化剂稳定性较差, 在季磷化反应过程中需控制反应时间与反应温度。为制得高季磷化度的催化剂, 需采用极性较强的 CH_2Cl_2 为溶剂。改性微球可交换氯原子与基体微球之间的间隔臂越长, 季磷化反应越易进行。固体催化剂的结构与其相转移催化活性具有密切的关系, 季磷盐型催化剂 QP-CPS 的相转移活性高于季铵盐型催化剂 QN-CPS。季磷基团与基体微球之间的间隔臂越长, 其相转移催化活性越高。QP-CPS 的相转移催化活性还与固体催化剂的亲水性和疏水性密切相关。

参 考 文 献

- 1 Yadav G D, Lande S V. *Appl Catal A*, 2005, **287**: 267
- 2 Yadav G D, Bisht P M. *Catal Commun*, 2004, **5**: 259
- 3 Yadav G D, Desai N M. *Org Process Res Dev*, 2005, **9**: 749
- 4 Yadav G D, Jadhav Y B, Sengupta S. *Chem Eng Sci*, 2003, **58**: 2681
- 5 Li X, Santos J, Bu X R. *Tetrahedron Lett*, 2000, **41**: 4057
- 6 Balakrishnan T, Murugan E. *J Polym Sci A*, 2003, **41**: 347
- 7 Yang H M, Li C C. *J Mol Catal A*, 2006, **246**: 255
- 8 Sarhan A A, Abdelaal M Y, Ali M M, Abdel-Latif E H. *J Polymer*, 1999, **40**: 233
- 9 Yang H M, Lin C L. *J Mol Catal A*, 2003, **206**: 67
- 10 Yadav G D, Lande S V. *J Mol Catal A*, 2006, **244**: 271
- 11 Wang M L, Tseng Y H. *J Mol Catal A*, 2002, **179**: 17
- 12 Łęska B, Pankiewicz R, Schroeder G, Maia A. *J Mol Catal A*, 2007, **269**: 141
- 13 Siva A, Murugan E. *J Mol Catal A*, 2005, **241**: 101
- 14 Jayachandran J P, Wang M L. *Appl Catal A*, 2001, **206**: 19
- 15 Lygo B, Andrews B I. *Acc Chem Res*, 2004, **37**: 518
- 16 Satrio J A B, Glatzer H J, Doraiswamy L K. *Chem Eng Sci*, 2000, **55**: 5013
- 17 Baj S, Siewniak A, Socha B. *Appl Catal A*, 2006, **309**: 85
- 18 Wu H S, Wang C S. *Chem Eng Sci*, 2003, **58**: 3523
- 19 Jin G, Ido T, Goto S. *Catal Today*, 2001, **64**: 279
- 20 Wu H S, Lee C S. *J Catal*, 2001, **199**: 217
- 21 Desikan S, Doraiswamy L K. *Chem Eng Sci*, 2000, **55**: 6119
- 22 Kolarz B N, Jakubiak A, Jezierska J, Dach B. *React Funct Polym*, 2008, **68**: 1207
- 23 王玲, 高保娇. 应用化学 (Wang L, Gao B J. *Chin J Appl Chem*), in press
- 24 申艳玲, 杨云峰, 高保娇, 李刚. 高等学校化学学报 (Shen Y L, Yang Y F, Gao B J, Li G. *Chem J Chin Univ*), 2007, **28**: 580
- 25 Naik S D, Doraiswamy L K. *React Kinet Catal*, 1998, **44**: 612