

研究简报

## 一种新型聚合物催化剂——聚苯乙烯-四氯化钛复合物\*

冉瑞成 蒋硕健  
(北京大学化学系,北京)

易于水解的三氯化铝和三氟化硼都可与聚苯乙烯反应形成稳定的复合物,具有催化酯化、缩醛、缩酮等有机反应的效能<sup>[1-4]</sup>。我们将在空气中强烈水解的四氯化钛与聚苯乙烯反应,制备了一种稳定的新型聚合物固载化的 Lewis 酸催化剂,并证明它对酯化、缩醛、缩酮、付氏烷基化及  $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合反应都具有良好的催化作用。

### 1. 复合物制备

在密闭容器中用  $CS_2$  溶胀后的聚苯乙烯白球(含二乙烯基苯 4%, 粒度 16—50 目)与过量的  $TiCl_4$  在室温下反应 72 小时,树脂小球呈深棕红色。滤出多余的  $TiCl_4$  后用  $CCl_4$  洗涤二次,然后将树脂小球倒入大量冰水中以分解未反应的  $TiCl_4$ ,再用丙酮、乙醚、异丙醇依次洗涤二次,抽干。复合物小球呈浅黄至浅棕色。在真空下干燥 72 小时备用。

### 2. 含氯量测定

用氧瓶燃烧法分解样品,容量法测定复合物(以下简称 PS- $TiCl_4$ )的含氯量为 20.3%,相当于  $1.43 \times 10^{-3} \text{mol } TiCl_4 / 1 \text{克复合物小球}$ 。

### 3. 水解酸性

在恒温 25°C 下用酸度计测定复合物在丙酮水溶液(80%)中的 pH 值约为 1.0, 显强酸性,比聚苯乙烯-三氯化铝复合物<sup>[1-3]</sup>在此溶液中的酸性 ( $pH \approx 2.0$ ) 要强得多。说明复合物中确实存在 Lewis 酸,经洗脱水解而显酸性。

### 4. 紫外、红外光谱分析

未交联的聚苯乙烯(分子量 23 万)溶解在  $CS_2$  中与  $TiCl_4$ (5%) 反应后,用岛津 UV-300 紫外光谱仪和 Nicolet FTIR 7199 B 红外光谱仪分别测定此溶液的紫外及红外吸收光谱,如图 1、2 所示。在紫外光谱中,复合物 PS- $TiCl_4$  在 435nm 处出现一新的与  $TiCl_4 \cdot$



复合物相似的强吸收峰,说明它们可能具有相似的结构,主要是  $TiCl_4$  与聚合物中大量苯环形成复合物而使易于水解的  $TiCl_4$  稳定化。红外差谱表明,复合物 PS- $TiCl_4$  与载体之间的主要差别在  $1500-1600\text{cm}^{-1}$  及  $400-700\text{cm}^{-1}$  区间,这一区间正好是苯环的  $C=C$  伸缩振动和  $C-H$  变形振动吸收区,说明 PS- $TiCl_4$  复合物中  $TiCl_4$  与苯环存在强烈的相互作用改变了原子所处原有力场,使吸收发生变化。这也进一步说明复合物中存在  $TiCl_4$  与苯环的络合作用使其变得十分稳定。

\* 1983 年 11 月 3 日收到。

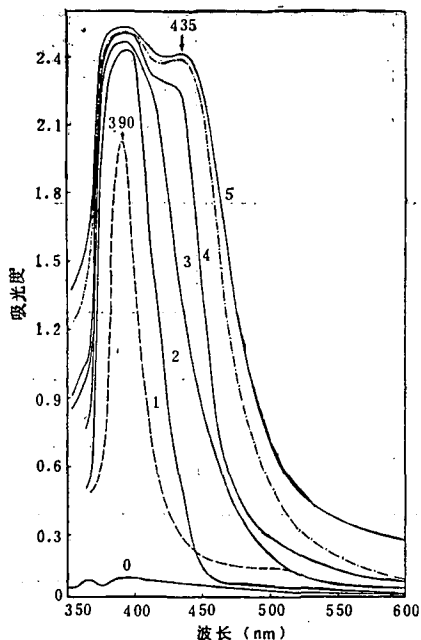


图1 复合物及参比物紫外光谱图

--- 为  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ; ○ 为聚苯乙烯; 1 为  $\text{TiCl}_4$ ; 2-5 分别为 0.5%, 1.0%, 2.5%, 5.0% 复合物 PS- $\text{TiCl}_4$

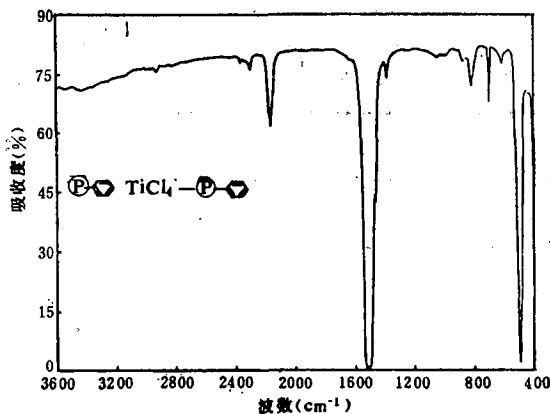


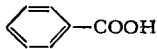
图2 复合物与聚苯乙烯的红外差谱

### 5. 催化效能试验

以复合物 PS- $\text{TiCl}_4$  为催化剂, 苯为溶剂, 在有分水器的反应瓶中进行常量酯化、缩醛、缩酮反应。并进行付氏烷基化和在搅拌下进行  $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合反应。有机反应由气相色谱法测定收率, 聚合反应由称重法测定转化率, GPC 法测定分子量。

关于酯化反应、缩醛反应和缩酮反应的结果分别见表 1、表 2 及表 3。

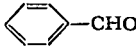
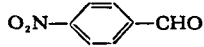
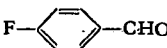
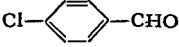
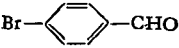
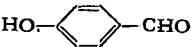
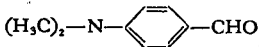
表 1 催化羧酸与正丁醇的酯化反应结果

羧酸	催化剂*	酸醇摩尔比	时间(h)	收率(%)
$\text{CH}_3\text{COOH}$	A	1:2	2	53
	B	1:2	24	30
	C	1:2	4	7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	A	1:2	2	80(73**)
	B	1:2	2	70
	C	1:2	4	13
	A	1:20	4	26
	B	1:20	5	22.9
	C	1:20	5	0.5

\* 催化剂 A = PS- $\text{TiCl}_4$ , B = PS- $\text{AlCl}_3^{[2]}$ , C = PS (白球),

\*\* 为 PS- $\text{TiCl}_4$  放置一年之后使用结果。

表 2 催化正丁醇的缩醛反应结果

醛	催化剂*	醛醇摩尔比	时间 (h)	收率(%)
	A	1:5	2	62
	B	1:5	2.5	21
	C	1:5	2	8
	—	1:5	2	0
	A	1:5	2	87
	B	1:5	24	48
	—	1:5	2	0
	A	1:5	2	63
	A	1:5	2	73
	A	1:5	2	31
	A	1:5	2	22
	A	1:5	2	0

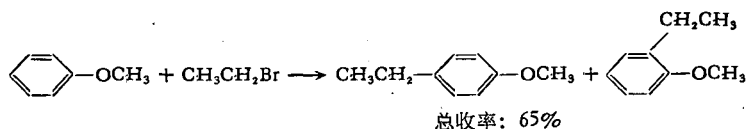
\* 催化剂 A = PS-TiCl<sub>4</sub>, B = PS-AlCl<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, C = PS(白球); 气相色谱法测定收率, 乙酸丁酯为内标。

表 3 PS-TiCl<sub>4</sub> 催化缩酮反应结果\*

酮	醇	时间 (h)	收率(%)
环戊酮	乙二醇	2	87
环己酮	乙二醇	2	99
环庚酮	乙二醇	2	86
环辛酮	乙二醇	2	68

\* 酮醇摩尔比为 1:1, 气相色谱法测定结果。

付氏烷基化反应如下



催化  $\alpha$ -甲基苯乙烯的聚合反应:

我们应用这种聚合物固载化 Lewis 酸催化剂作为烯类单体的聚合反应催化剂, 并用加入自由基捕捉剂的方法证明是正离子型聚合反应。当催化剂浓度为  $1.90 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  时本体聚合 4 小时转化率为 95.4%, 聚合物重均分子量为  $1.08 \times 10^6$ , 分散度为 3.4,  $T_g = 148^\circ\text{C}$  (DSC 测定), 完全可以作为材料使用。聚合动力学研究结果表明, 这一聚合反应的动力学方程为  $R_p = k[\text{MS}][\text{Cat}]$ ; 聚合反应表观活化能为 6.62 千卡/摩尔 (27.7 kJ/mol)。且溶剂极性对聚合速度影响甚大, 极性愈大聚合速度愈快,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CCl}_4$ 。此外, 聚合反应中催化剂浓度较小, 聚合温度较低时, 所得聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯的分子量较大。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Neckers, D. C., Kooistra, D. A., Green, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94(26), 9284.  
[ 2 ] Blosssey, E. C., Turner, L. M., Neckers, D. C., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 21, 1823.  
[ 3 ] Blosssey, E. C., Turner, L. M., Neckers, D. C., *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 959.  
[ 4 ] Sket, B., Zupan, M., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1983, A19(5), 643.

## A NEW POLYMER SUPPORTED CATALYST——

## A Complex of Polystyrene-Titanium Tetrachloride

RAN Ruicheng and JIANG Shuojian

*(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)*

## ABSTRACT

Polystyrene, cross-linked with 4% of divinylbenzene, is combined with  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{CS}_2$  to form a stable complex containing 20.3% of chlorine. The  $\text{TiCl}_4$  complexed in polystyrene is resistant to water and can be stored in air at least one year. The complex is a strong solid Lewis acid and can be used to catalyze a lot of organic synthesis reactions in high yield, such as esterifications, acetal formations, ketogenesis, and the Friedel-Crafts alkylations. The complex is also a good catalyst for polymerization of  $\alpha$ -methylstyrene.