

· 研究简报 ·

高分子载体 Lewis 酸催化剂

——四氯化碲-聚苯乙烯复合物*

冉瑞成 吴相洪 贾欣茹 裴伟伟

(北京大学化学系)

关键词 高分子载体、Lewis 酸、四氯化碲、催化剂和催化作用、有机反应

高分子催化剂作为功能性高分子的重要组成部分具有许多独特的优点和功能,是目前催化剂研究的发展方向之一,日益受到重视^[1-3]。

Neckers 等将 AlCl_3 与聚苯乙烯反应制成的高分子载体催化剂,对酯化、缩醛等反应有较好的催化作用^[5,6],我们也曾制备了一系列聚苯乙烯与强 Lewis 酸的复合物催化剂,如聚苯乙烯-五氯化锑复合物 (Ps-SbCl_5)^[7]、聚苯乙烯-四氯化钛复合物 (Ps-TiCl_4)^[8]、聚苯乙烯-四氯化锡复合物 (Ps-SnCl_4)^[9]、聚苯乙烯-三氯化铁复合物 (Ps-FeCl_3)^[10]等,它们具有较高的稳定性和良好的催化效能。为了研究弱 Lewis 酸与高分子载体的复合能力以及它们是否还具有催化活性,为了研究各种 Lewis 酸用高分子载体固载化的规律性并寻找理想的新型高分子催化剂,本文中我们将弱 Lewis 酸 TeCl_4 与聚苯乙烯反应制备了一种络合作用不强但催化效能较好的高分子载体 Lewis 酸催化剂,表明弱 Lewis 酸也能与高分子载体形成复合物且由于高分子载体效应的影响也有较好的催化效能。

1. 催化剂制备

交联聚苯乙烯白球(交联度4%,粒度16—50目)经氯仿溶胀后与四氯化碲反应24小时,小球变为棕黑色。过滤,用氯仿、丙酮、乙醚分别洗涤两次,真空干燥72小时。用氧瓶燃烧法分解样品,硝酸汞络合滴定测得其含氯量为8.86%,相当于0.33mmol TeCl_4/g 复合物小球。

此复合物小球在丙酮水溶液中使其显强酸性($\text{pH} \approx 0.8$),可见其中存在 Lewis 酸 TeCl_4 。

2. 催化剂结构分析

用未交联的聚苯乙烯与 TeCl_4 反应制成可溶性复合物,在氯仿中用岛津 UV-250 型紫外光谱仪测定其紫外吸收光谱,在 NaCl 片上成膜后用岛津 IR-408 型红外光谱仪测定其红外吸收光谱。由复合物及参比物的紫外光谱图(见图1)可见 TeCl_4 和聚苯乙烯载体在 280nm 以上均无明显吸收峰,而聚苯乙烯与 TeCl_4 的复合物在 290nm 处出现一新的弱吸收峰,且它与苯同 TeCl_4 的复合物吸收峰相似。聚苯乙烯与 TeCl_4 复合物同载体聚苯乙烯的红外吸收光谱基本相同,只有小的差别。表明 Lewis 酸 TeCl_4 与聚苯乙

* 1986年11月13日收到。

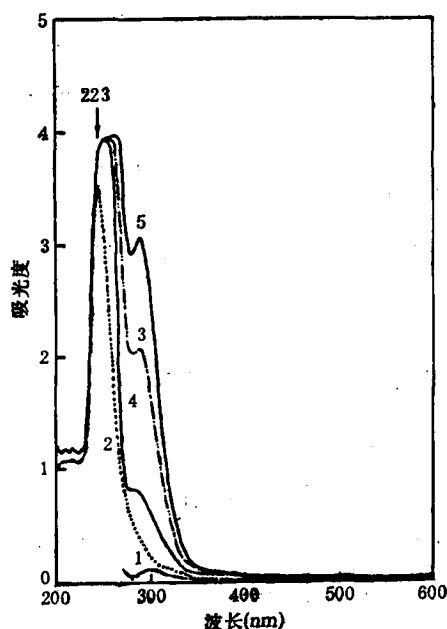


图1 复合物及参比物的紫外吸收光谱

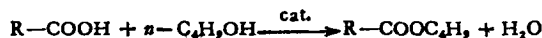
1. 聚苯乙烯; 2. TeCl_4 ; 3.  $\cdot \text{TeCl}_4$; 4, 5. 分别为 1.5% 和 5.0% 的聚苯乙烯四氯化碲复合物氯仿溶液

烯载体之间只存在较弱的络合作用, 使 TeCl_4 稳定化, 但我们认为聚苯乙烯疏水性的网状分子链对 TeCl_4 的保护作用也许更为重要, 这两种作用才能使弱 Lewis 酸 TeCl_4 能相当稳定, 可保存一年以上不失效。

3. 催化效能试验

以聚苯乙烯-四氯化碲复合物 (简称 Ps-TeCl_4) 为催化剂, 苯为溶剂, 进行常量酯化、缩醛、缩酮等有机反应, 气相色谱法测定收率, 以评价催化效能, 结果如下。

(1) 催化酯化反应结果如表 1。



可见, 复合物 Ps-TeCl_4 对上述酯化反应的催化能力与强 Lewis 酸复合物 Ps-AlCl_3 ,

表1 催化酯化反应结果*

羧基中 R	催化剂	反应时间 (h)	收率 (%)	羧基中 R	催化剂	反应时间 (h)	收率 (%)
-CH ₃	A	2	95	-CH ₂ CH ₃	C	2	80
	B	24	30		D	4	100
	C	2	53		A	2	25
	D	4	74		B	5	22.9
-CH ₂ CH ₃	A	2	76		C	4	26
	B	2	70		D	4	22

* 催化剂: A = Ps-TeCl_4 , B = $\text{Ps-AlCl}_3^{[3]}$, C = $\text{Ps-TiCl}_4^{[3]}$, D = $\text{Ps-SnCl}_4^{[3]}$ 。

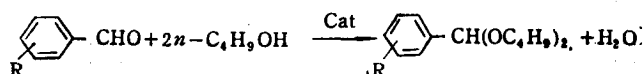
表 2 催化缩醛反应结果*

醛中 R	催化剂	时间(h)	收率(%)	醛中 R	催化剂	时间(K)	收率(%)
—H	A	2	53	<i>p</i> -Cl	A	2	62
	B	2.5	21		C	2	73
	C	2	62		D	4	81
	D	4	67	<i>o</i> -Cl	A	2	47
<i>o</i> -NO ₂	A	2	78		C	2	76
	B	18	62		D	4	73
	C	2	87	<i>m</i> -Cl	A	2	43
	D	4	94		D	4	61
<i>p</i> -NO ₂	A	2	82	<i>p</i> -Br	A	2	82
	B	24	48		C	2	63
	C	2	87		D	4	100
	D	4	90	<i>p</i> -OH	A	2	32
<i>m</i> -NO ₂	A	2	77		C	2	22
	C	2	96		D	4	18
	D	4	86	<i>o</i> -OH	A	2	61
<i>p</i> -F	A	2	44		C	2	24
	C	2	63		D	4	31
	D	4	72				

* 催化剂: A = Ps-TeCl₄; B = Ps-AlCl₃^[4]; C = Ps-TiCl₄^[8]; D = Ps-SnCl₄^[9].

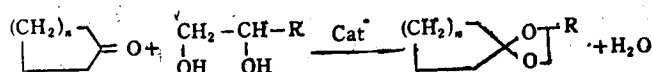
Ps-TiCl₄ 及 Ps-SnCl₄ 对这些反应的催化效能相近.

(2) 催化缩醛反应结果如表 2.



由表 2 可见, 复合物 Ps-TeCl₄ 对取代苯甲醛与正丁醇的缩合反应的催化效能虽然不加强 Lewis 酸高分子复合物, 但仍有较好的催化能力.

(3) 催化缩酮反应结果如表 3.



由表 3 可见, 复合物 Ps-TeCl₄ 对脂肪环酮与邻二醇的缩酮反应具有很高的催化效能, 完全可以与强 Lewis 酸高分子复合物对这些反应的催化能力媲美.

(4) 催化成醚反应. 复合物 Ps-TeCl₄ 对二苯甲醇脱水成四苯基甲醚的醚化反应收率为 15%, 与强 Lewis 酸高分子复合物 Ps-TiCl₄^[8] 及 Ps-SnCl₄^[9] 催化这一反应的收率相近.

表 3 催化缩酮反应结果

催 化 剂	醇 中 R	酮 中 n	时间(h)	收率(%)
Ps-TeCl ₄	-H	1	2	92
		2	2	100
		3	2	84
	-CH ₃	1	2	70
		2	2	81
		3	2	52
Ps-TiCl ₄ ^[1]	-H	1	2	87
		2	2	99
		3	2	86
	-CH ₃	1	2	28
		2	2	44
		3	2	24
Ps-SnCl ₄ ^[2]	-H	1	4	72
		2	4	96
		3	4	65

(5) 催化剂的重复使用。高分子载体催化剂的一个重要问题是金属离子的流失即催化剂能否重复使用。为此我们以同一复合物 Ps-TeCl₄ 催化环己酮与乙二醇的缩酮反应,并与 Ps-SnCl₄ 复合物进行对比。结果如表 4。

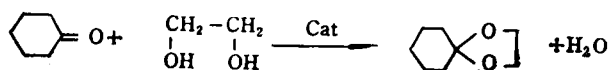


表 4 催化剂的重复使用结果

催化剂重复使用次数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
各次收率(%)	Ps-TeCl ₄	100	100	100	97	93	88	71	60	49	47
	Ps-SnCl ₄	100	55	20	10						

由表 4 可见复合物 Ps-TeCl₄ 的重复使用性能是相当不错的,比复合物 Ps-SnCl₄ 还强,说明此复合物的稳定性较好。

综上所述,弱 Lewis 酸 TeCl₄ 也可以与高聚物形成比较稳定的复合物催化剂,催化效能尚可,大多数反应与强 Lewis 酸高分子复合物催化能力相近。

参 考 文 献

- [1] Mathur, N. K., *Polymer as Aids in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1980.
- [2] Akelah, A., *Synthesis*, 1981, 6, 413.
- [3] Wilkinson, S. G., FRS, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1.8, Pergamon Press, Oxford, New York, 1982, p. 553.
- [4] Sket, B., Zupan, M., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, 1983, A19(5), 643.
- [5] Neckers, D. C., Kooistra, D. K., Green, G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94(26), 9284.

- [6] Blossey, E. C., Turner, L. M., Nekers, D. C., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 21, 1823; *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 959.
- [7] 冉瑞成, 裴伟伟, 贾欣茹, 沈吉, 蒋硕健, 高分子通讯, 1986, (5), 379.
- [8] 冉瑞成, 蒋硕健, 沈吉, 应用化学, 1985, 2(1), 29.
- [9] 冉瑞成, 蒋硕健, 沈吉, 高等学校化学学报, 1986, 7(3), 281.
- [10] 冉瑞成, 裴伟伟, 贾欣茹, 沈吉, 蒋硕健, 科学通报, 1986, 31(10), 748.

A LEWIS ACID CATALYST SUPPORTED BY POLYMER

——Polystyrene-Tellurium Tetrachloride Complex

RAN Ruicheng, WU Xianghong, JIA Xinru and PEI Weiwei

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

ABSTRACT

Polystyrene-divinylbenzene (4%) copolymer beads were combined with tellurium tetrachloride in chloroform to form a complex containing 8.86% of chlorine which corresponding to 3.29×10^{-4} mol TeCl_4/lg complex beads. The complex can be used to catalyze a lot of organic reactions in higher yield, such as esterification, acetalization, ketal formation, and etherification. The complex catalyst is stable in air at least one year and can be reused a few times.

Key words Lewis acid, Polymer-supported, Polystyrene, TeCl_4 , Catalyst and Catalysis, Organic Reactions