

· 研究简报 ·

新型高分子相转移催化剂

—多铵型催化剂的合成及其催化性能研究*

钟 宁

梁致誠

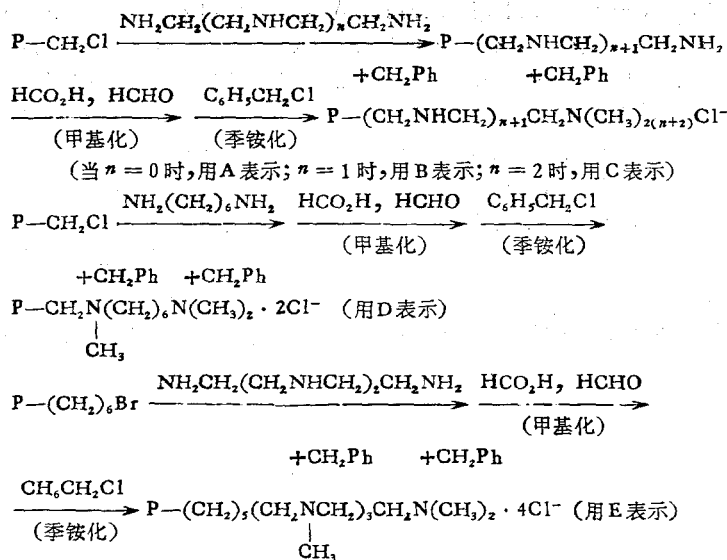
(广州市产品质量监督检验所, 广州) (广州华南师范大学, 广州)

关键词 多胺、相转移催化剂

近来有关高聚物三相催化剂的报道^[1-4]越来越多。作者合成了五个大孔型聚(苯乙烯-二乙烯苯)支载多铵的催化剂,并在醚合成、卤素交换反应中试验其催化性能,IR 光谱证明了此类催化剂的结构。

1. 催化剂的制备

(1) 合成路线



(2) 实验操作

主要仪器和试剂: SP3-200 红外光谱仪; SP-2305 气相色谱仪.

苯乙烯、二乙烯苯、己二胺、二乙撑四胺均为 CP 级,乙二胺 AR 级,二乙撑三胺为实验试剂。

合成实验:

交联度 10% 的大孔苯乙烯-二乙烯基苯共聚物 (简称白球) 的合成选用了良溶剂-沉

* 1988年7月15日收到。

淀剂混合加入法。具体步骤参考文献 [5]。本文合成的 $P-CH_2Cl$ 其 $Cl\%$ 为 2.3mmol/g , $40-100$ 目。

$P-(CH_2)_6Br$ 的合成:

交联度 10% 的大孔白球预溶胀片刻后, 在反应瓶中加入 10 g 预溶胀了的白球、35.2 g 1, 6-二溴己烷、100 ml 硝基苯, 快速加入 6.2 g 无水三氯化铝, 于 70°C 反应 14 小时, 反应完毕, 依次用甲醇、丙酮、去离子水, 丙酮洗涤珠体, 干燥, 测其 $Br\%$, 得 0.75mmol/g , $40-100$ 目。

多胺类催化剂的合成:

将 10 g 氯球(溴球)加入锥形瓶中, 加入 25 ml 二氯甲烷和 25 ml 四氢呋喃, 室温搅拌 1 小时, 然后加入 0.129 mol 多胺, 室温搅拌 16 小时, 升温至 70°C , 回流 6 小时, 将所得珠体洗至中性, 加入 60 ml 甲酸、12.8 g 多聚甲醛、100 ml 去离子水, 100°C 回流 24 小时, 然后将珠体洗至中性, 干燥后加入 38 ml 苄氯, 30 ml 二氯甲烷, 90°C 回流 4 小时, 收集珠体, 洗涤、干燥, 测其(与 $-N^+-$ 匹配的)交换当量, 得 A: 0.84; B: 1.2; C: 1.8; D: 1.0; E: 1.7; 单位为 meq/g, 测 A、B、C、D、E 的 IR 光谱, 在 $\sim 2900\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 均有吸收, 说明有 $-CH_3$ 、 CH_2 , 在 $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 均有吸收, 说明有 $-C-N-$, 在 $\sim 750\text{cm}^{-1}$ 有吸收, 说明有苯环。

2. 催化性能试验

(1) 苯乙醚的合成

在带有回流冷凝管的锥形瓶中, 加入 0.036 mol 苯酚, 0.18 mol 溴乙烷, 3.4 ml 50% 氢氧化钾, 1 g 催化剂, 电磁搅拌, 于 $38-40^\circ\text{C}$ 反应 40 min, 取样进行气相色谱定量分析。

(2) 苯甲酸苄酯的合成

将 0.030 mol 苯甲酸(经磨碎)、0.030 mol 氢氧化钾、1 g 催化剂混合均匀, 振动 5 min, 在 140°C 加热 10 min, 把生成物打碎, 加入带有冷凝管的锥形瓶中, 加入 10 ml 正己烷, 0.020 mol 苄溴, 电磁搅拌, 在 $48-50^\circ\text{C}$ 反应 8 小时。取样进行气相色谱定量分析。

(3) 碘代正丁烷的合成

在带有回流冷凝管的锥形瓶中, 加入 0.1 mol 碘化钾、0.05 mol 溴代正丁烷、40 ml 甲苯, 10 ml 水、1 g 催化剂, 电磁搅拌, 在 $88-90^\circ\text{C}$ 反应 6 小时。取样进行气相色谱定量分析。

从以上实验得 1、2、3、4 表。

元素分析:

A: Cl :	2.98%	N: 1.30%	C: 60.91%
B: Cl :	4.25%	N: 1.91%	C: 61.44%
C: Cl :	6.38%	N: 2.78%	C: 62.39%
D: Cl :	3.54%	N: 1.50%	C: 64.52%
E: Cl :	6.03%	N: 2.63%	C: 63.98%

表 1 催化剂在苯乙醚合成反应中的催化效果

催化剂	支链原子总数	交换当量 (meq/g)	产率(%)
A	6	0.84	47.9
B	9	1.2	68.6
C	12	1.8	78.0
D	10	1.0	50.7
E	22	1.7	89.0
空白	—	—	<5

表 2 催化剂在苯甲酸苄酯合成反应中的催化效果

催化剂	支链原子总数	交换当量 (meq/g)	产率(%)
A	6	0.84	51.0
B	9	1.2	64.5
C	12	1.8	73.6
D	10	1.0	53.3
E	22	1.7	59.8
空白	—	—	<8

表 3 催化剂在溴代正丁烷合成反应中的催化效果

催化剂	支链原子总数	交换当量 (meq/g)	产率(%)
A	6	0.84	53.1
B	9	1.2	82.4
C	12	1.8	90.6
D	10	1.0	60.5
E	22	1.7	86.0
空白	—	—	<10

表 4 催化剂 E 在苯乙醚合成反应中的重复性能

使用次数	1	2	3	4	5	6	7
产率(%)	89.0	76.6	68.2	65.5	63.9	58.0	53.8

从表 1、2、3 可得出,支链上原子总数越多即支链越长和交换当量越大,其催化效率越好。支链越长,催化效率越好^[6]。这是因为较长的支链,使得固定在载体上的催化剂与反应介质之间的接触越容易。树脂的交换当量越大,它支载的催化剂越多,其催化效率也就越好。

从表 4 可看出,高聚物三相催化剂 E 有较好的催化性能。

参 考 文 献

- [1] Regen S. L., *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 875.
- [2] Molinari H., Montanari F., Quici S., and Tundo P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3920.
- [3] Regen S. L., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 421.

- [4] Montanari F., Quici S., and Tundo P., *J. Org.Chem.*, 1983, 48, 199.
[5] Sederel W. L. and Dejong G. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2835.
[6] Mckenzie W. M., and Sherrington. D. C., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1978, 541.

HIGH POLYMER PHASE-TRANSFER CATALYSTS

——Syntheses of Polyammounium Catalysts Study of Their Catalitic Activities.

ZHONG Ning

(Guangzhou Products Quality Control and Inspection Institute, Guangzhou)

LIANG Zhicheng

(Chemical Department South China Normal University, Guangzhou)

ABSTRACT

This paper describes syntheses of five macroreticular poly(styren-divinylbenzene)-supported phase-transfer catalysts. This kind of catalysts is used in the formation of ether and ester, in halide exchange. The results of the study indicate that the catalytic activities are good, and repetition is good.

Key words Polyammonium, Phase transfer catalyst