

聚苯乙烯树脂固载聚乙二醇及吡啶鎓盐的合成 及其活性评价*

杨建文** 俞善信*** 刘理中

(湖南师范大学化学系 长沙 410081)

摘 要 以氯甲基化聚苯乙烯为原料,先后接枝聚乙二醇及吡啶,合成了双中心固载相转移催化剂——交联聚苯乙烯固载聚乙二醇 400 及吡啶鎓盐,并对氯甲基化聚苯乙烯树脂、聚苯乙烯固载聚乙二醇树脂、聚苯乙烯固载吡啶鎓盐树脂及双中心树脂进行了红外光谱测试和分析。通过醋酸钾与溴苄的反应,对各催化剂进行了活性评价。发现固载双中心相转移催化剂的活性明显高于各单中心固载相转移催化剂。

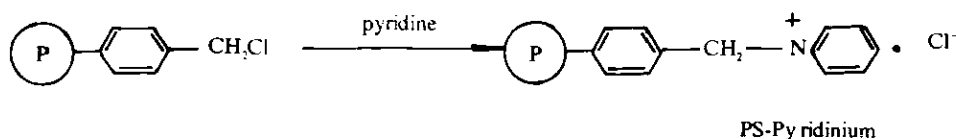
关键词 相转移催化剂, 高分子固载化, 聚乙二醇, 吡啶鎓盐

固载相转移催化剂是借鉴 Merrifield 固相多肽合成法^[1],将一些具有或潜在具有相转移催化活性的可溶性物质以化学键的形式固载到不溶性高分子微球或膜上而得。其结构大致可分为不溶性高分子载体、活性中心和连接载体与活性中心的空间链三部分。目前报道的固载相转移催化剂均为单活性中心。文献[2]报道了季铵盐键联于聚乙二醇链末端的非固载相转移催化剂的合成。为寻找活性高、性能稳定且制备方便的固载双中心相转移催化剂,本文拟合成聚苯乙烯微球上同时固载有聚乙二醇中心及鎓盐中心的双中心固载相转移催化剂。

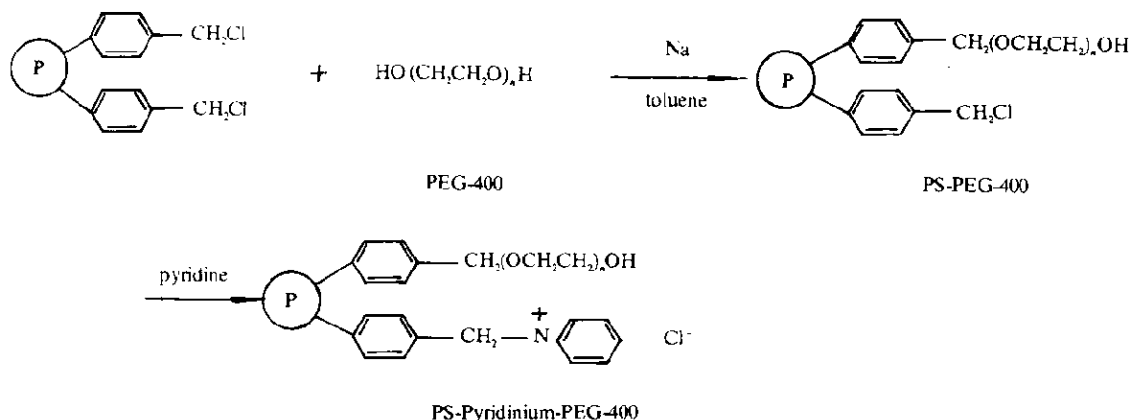
关于聚乙二醇的固载,已有较多的经验^[3,4]。本文从安全、实用及保留一部分氯甲基的角度考虑,采用金属钠为缩合剂。关于鎓盐的固载,文献报道多以叔胺与氯甲基树脂键联,形成固载季铵盐,但该类树脂最大的缺点是耐热性较差^[5],在碱性环境中为甚。我们采用刚性环状结构的吡啶与氯甲基化聚苯乙烯反应,形成固载吡啶鎓盐。据文献报道,小分子的吡啶鎓盐除少数带有取代氨基的外,一般无相转移催化活性^[6]。而高分子固载吡啶鎓盐一般具有较高活性^[7~9],且耐热、稳定,曾用于多种脂(酯)的水解等。本文所合成的双中心固载相转移催化剂为聚苯乙烯固载聚乙二醇及吡啶鎓盐(PS-Pyridinium-PEG-400)。

1 实验部分

1.1 合成路线



* 1993-12-29 收稿; 1994-12-10 修稿; ** 现为广东中山大学高分子所博士生; *** 通讯联系人



1.2 仪器与试剂

采用 ZHG 数字转速测定仪、PE-783 红外光谱仪、PE-2400 元素分析仪、改进的 102G 色谱仪(毛细管柱)、氧燃烧瓶、超级恒温槽和叶片式电动搅拌器等。

氯甲基化聚苯乙烯树脂(简称氯甲基化树脂或氯球),交联度 2% 二乙基苯,粒度 100 ~ 150 目,经洗净,AgNO₃ 检验合格后真空干燥至恒重,含氯量 21.74%; 聚乙二醇 400,上海进口分装;甲苯(C、P),用金属钠干燥后重蒸;吡啶 AR 级;硝基苯 AR 级;重蒸。

1.3 固载聚乙二醇(PS-PEG-400)的合成

在 250mL 三颈烧瓶(A)中加入 6.00g 氯甲基化树脂,加入 20mL 甲苯溶胀,装上回流冷凝管、干燥管及叶片式电动搅拌器。在另一 250mL 三颈瓶(B)中加入 40mL 甲苯及少量除去氧化物的金属钠,装上回流冷凝管、干燥管及叶片式电动搅拌器,加热回流,搅拌打成钠砂。在 100mL 梨形瓶中加入 24.0g(60mmol)PEG-400 及 10mL 甲苯,加热蒸馏,甲苯与 PEG-400 中少量水分共沸蒸出。稍冷,将 PEG-400 缓慢地倒入 B 瓶中,加热搅拌,体系由清亮变成浑浊,并发泡膨胀,控制搅拌速度,使反应不至于剧烈。待体系澄清后,冷水浴降温,取下 B 瓶,瓶内物全部转入 A 瓶中。加热搅拌,控制搅拌速度大于 800rpm。反应一定时间后,冷却,过滤回收甲苯。树脂分别以乙醇及去离子水洗涤,直至 AgNO₃ 检验合格,再以乙醇淋洗,抽滤,真空干燥至恒重,得聚苯乙烯固载聚乙二醇(PS-PEG-400)。

1.4 固载吡啶鎓盐(PS-Pyridinium)的合成

取 4.00g 氯甲基化树脂置于 100mL 三颈烧瓶中,装上回流冷凝管及叶片式电动搅拌器,加入 30mL 吡啶,加热回流,搅拌速度大于 1000rpm。树脂颜色逐渐由淡黄色转变为褐色。8h 后,冷却,抽滤,水洗至无吡啶气味,以 THF 为溶剂,经索氏提取器抽提 10 ~ 13h,过滤,水洗,乙醇淋洗,真空干燥至恒重,得聚苯乙烯固载吡啶鎓盐(PS-Pyridinium),经元素分析测定产品树脂中氮含量。

1.5 双中心固载相转移催化剂(PS-Pyridinium-PEG-400)的合成

利用前述方法 1.3 合成的保留部分氯甲基的 PS-PEG-400 树脂为原料,按方法 1.4 操

作。产品树脂随原树脂残氯量的增加, 颜色逐渐加深。

1.6 固载相转移催化剂的活性评价

以下述反应为模型, 考察了 PS-PEG-400、PS-Pyridinium 和 PS-Pyridinium-PEG-400 三种催化剂在该反应中的活性表现。反应中期定期取样, 用气相色谱法测定溴苄浓度, 由动力学方程式计算出各催化剂的表现速度常数



气相色谱分析条件为固定液 SE-30, 空气 450mL/min, 氮气 48mL/min, 氢气 38mL/min, 炉温 131℃, FID130℃, 汽化 178℃, 总压 10⁵Pa, MA50, MD 修正面积归一化法。

将 100mL 三颈烧瓶装上叶片式电动搅拌器和回流冷凝管, 烧瓶的大半浸于超级恒温槽水中, 恒温槽通电加热, 控制水温 70℃ (±0.2℃)。往三颈瓶中加入 50mL 0.58mol 溴苄的硝基苯溶液, 1.00g 已于 50℃ 烘过的固载相转移催化剂及 6.0g (过量) 无水醋酸钾粉末, 搅拌反应, 转速控制在 1200 ~ 1400rpm, 约 0.5h 后开始计时, 每隔 1h 取样一次, 作气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成

通过改变金属钠用量、接枝时的温度和时间, 获得了残氯量不同的 PS-PEG-400 树脂, 结合接枝前后树脂重量变化, 计算出各自的 PEG 含量, 其结果见表 1。

Tab.1 Synthesis of PS-PEG-400 resin

No.	Chloromethylated resin		Na (g)	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (℃)	PS-PEG-400		
	W(g)	Cl(%)				W(g)	Cl(%)	PEG(mmol/g)
1	6.00	21.74	0.6	1.0	20	7.87	15.85	0.632
2	6.00	21.74	0.3	1.0	reflux	8.10	10.64	0.753
3	6.00	21.74	0.6	1.0	50	8.79	8.65	0.915
4	6.00	21.74	1.2	0.67	reflux	10.69	4.40	1.255

由表 1 可见, 随着用钠量的增加和反应温度的提高, 树脂中残氯量下降, PEG 含量增加。经 IR 光谱分析, 树脂上残氯来源于残留的氯甲基, 1260cm⁻¹ 处的 C—H 键 (CH₂Cl) 吸收峰和 600 ~ 800cm⁻¹ 间的 C—Cl 键吸收峰随含氯量下降而减弱。保留下的氯甲基用于偶合吡啶。

以氯甲基化树脂及含有定量残留氯的 PS-PEG-400 树脂为原料, 固载吡啶, 其结果见表 2。

由表 2 可见, 随原料树脂中氯含量的下降, 所得产品树脂中的吡啶鎓盐含量也减小。随吡啶鎓盐含量增加, 树脂的颜色逐渐加深。

氯甲基化树脂、PS-PEG-400、PS-Pyridinium 和 PS-Pyridinium-PEG-400 四种树脂的 IR 谱图见图 1。氯甲基化树脂 IR 谱在 1260cm⁻¹ 及 600 ~ 800cm⁻¹ 间有较强吸

Tab. 2 Synthesis of PS-Pyridinium-PEG-400

No.	Material resin			PS-Pyridinium-PEG-400			
	W (g)	Cl (%)	PEG-400 (mmol/g)	W (g)	N (%)	Pyridinium* (mmol/g)	PEG-400** (mmol/g)
1	4.00	21.74	0	5.70	4.71	3.36	0
2	4.00	15.85	0.632	5.12	3.90	2.79	0.494
3	4.00	10.64	0.753	4.86	3.18	2.27	0.650
4	4.00	8.65	0.915	4.66	2.50	1.79	0.785
5	4.00	4.40	1.255	4.36	1.40	1.04	1.151

* calculated from the nitrogen elemental analysis

** calculated from the PEG in the material resins

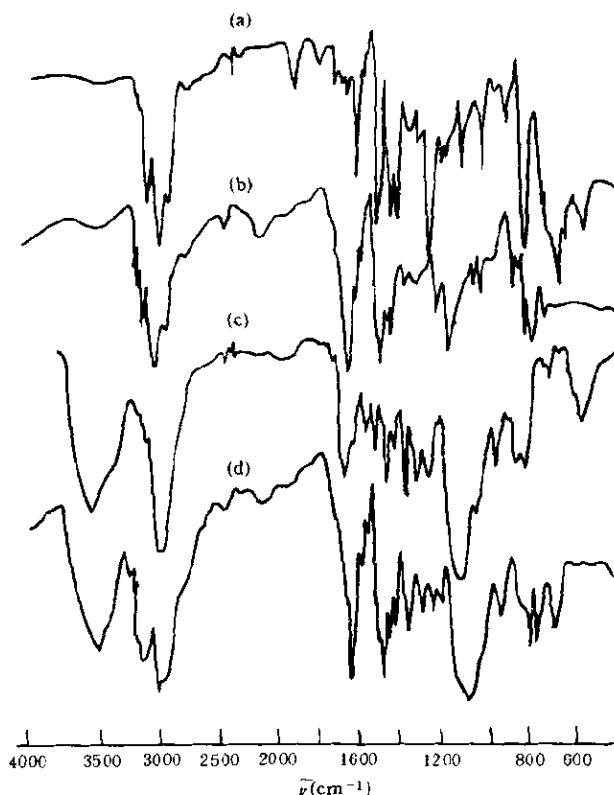


Fig.1 Infrared spectra for chloromethylated DVB-PS a. PS-Pyridinium b.

PS-PEG-400 c. PS-Pyridinium-PEG-400 d

收, 表明存在大量氯甲基结构; PS-PEG-400 树脂 IR 谱在 1100cm^{-1} 处出现强的 C—O—C 键伸缩振动吸收峰, 在其 1260cm^{-1} C—H 键(CH_2Cl)及 $600 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 间吸收峰已大为减弱, 说明 PEG-400 已固载上去, 部分键合氯已被取代; PS-Pyridinium

树脂的 IR 谱中, 其 1260cm^{-1} 处及 $600 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 间吸收峰已降至很弱, 说明氯甲基上的氯已大多数被取代; 季铵盐的 IR 谱虽无特征吸收峰, 但本树脂中, 在 1625cm^{-1} 处出现强的 $\text{C}=\text{N}$ 键吸收峰, 而吡啶的 $\text{C}=\text{N}$ 键吸收峰在 1600cm^{-1} 处, 则吡啶固载化形成鎓盐后, $\text{C}=\text{N}$ 键伸缩振动吸收峰紫移, 这一点与小分子吡啶鎓盐的 Sadtler 标准红外光谱相一致. 双中心树脂 PS-Pyridinium-PEG-400 的 IR 谱兼有 PS-PEG-400 和 PS-Pyridinium 的 IR 谱的某些特征.

2.2 催化剂的活性评价

固体醋酸钾与溴化苄的反应具有高度专属性, 反应只生成醋酸苄酯, 没有其他明显的副反应. 气相色谱分析表明, 除溶剂硝基苯、溴化苄及产物醋酸苄酯有响应外, 未发现第四响应组分. 该反应的速度方程式为:

$$V = K \cdot [\text{Cat}]^{\gamma} \cdot [\text{AcOK}]^{\beta} \cdot [\text{PhCH}_2\text{Br}]$$

催化剂与 AcOK 均为固体, 并入 K , 反应视为表观一级反应, 表观动力学方程为:

$$\ln \frac{1}{C} = K_{\text{obs}} \cdot t - \ln C_0$$

C_0 、 C 分别表示反应计时开始和计时中期的溴苄浓度. 在 SUPER-PC 机上将 $\ln \frac{1}{C}$ 对时间

t 进行线性归一化处理, 得各个催化剂的表现速率常数 K_{obs} . 处理结果见表 3.

由表 3 可见, 各双中心催化剂的活性明显分别高于各单中心催化剂 PS-Pyridinium 和 PS-PEG-400. 空白实验的 K_{obs} 在反应 6h 内没有测得. 4 号双中心催化剂的重复使用结果表明, 该催化剂的活性基本稳定. 以催化剂各活性中心总摩尔数为基数, 催化剂 PEG 摩尔百分含量与其活性的关系见图 2.

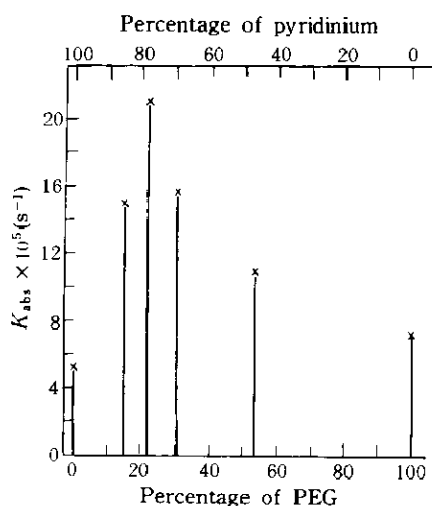


Fig.2 The relation between the catalytic activity and molar percentage of PEG in the catalysts

Tab.3 K_{obs} of catalysts in the reaction of PhCH_2Br with MeCOOK

No.	Catalysts		$K_{\text{obs}} \times 10^5 (\text{s}^{-1})$
	Pyridinium (mmol /g)	PEG (mmol /g)	
1	3.36	0	5.33
2	2.79	0.494	14.97
3	2.27	0.650	21.06
4	1.79	0.785	15.79 (16.12)*
5	1.04	1.151	10.89
6	0	1.255	7.22

* 16.12 was the result of reuse of the same catalyst

由图 2 可见, 当双中心催化剂中 PEG 摩尔百分数占 22% 时, 即 PEG 中心与 Pyridinium 中心摩尔比约 1:4 时, 催化剂活性最高。双中心催化剂的活性呈规律性地高于两单中心催化剂活性, 在 PEG 中心与 Pyridinium 中心间可能存在协同作用。

参 考 文 献

- [1] Giasin P F, Memfield R B. *J Am Chem Soc*, 1972, **94**: 6165
- [2] Grinberg S, Shaubi E. *Tetrahedron*, 1991, **47**(16): 2895
- [3] Yanagida S, Takahashi K, Okahara M, *J Org. Chem*, 1979, **44**(7): 1099
- [4] 俞善信, 杨建文. 湖南师范大学自然科学学报, 1991, **14**(1): 61
- [5] 日本高分子学会高分子实验学编委会. 《功能高分子》, 北京: 科学出版社, 1983. 8 ~ 11
- [6] Tanaka T, Mukaiyama T. *Chem Lett*, 1976, **59**(11): 1259
- [7] 荒井健一郎. 高分子加工, 1990, **39**(1): 30
- [8] Kunitaka, T, Shinkai S, Hirotsu S. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1975, **13**: 377
- [9] Chiellini E, Solaro R, D'Antone S. *Makromol. Chem*, 1977, **178**: 3165

SYNTHESIS AND ACTIVITY EVALUATION OF POLYSTYRENE- RESIN-SUPPORTED POLYETHYLENE GLYCOL AND PYRIDINIUM

YANG Jianwen, YU Shanxin, LIU Lizhong

(Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Abstract Cross-linked polystyrene-supported polyethylene glycol and pyridinium as bicentral polymer-supported phase transfer catalyst was prepared by using chloromethylated DVB-PS resin as supporter, on which PEG-400 and pyridine were immobilized successively. The IR spectra of chloromethylated polystyrene resin, polystyrene-supported PEG-400 resin, polystyrene-supported pyridinium resin and the bicentral resin were obtained and analyzed. The catalytic activity of the three later as polymer-supported phase transfer catalyst was tested in the reaction of solid potassium acetate with benzylbromide by GC analysis. It was found that the bicentral catalyst——polystyrene-supported PEG and pyridinium performed higher phase transfer catalytic activity than the monocentral polystyrene-supported PEG or polystyrene-supported pyridinium.

Key words Phase transfer catalyst, Polymer-supported, Polyethylene glycol (PEG), Pyridinium