

· 研究简报 ·

高分子载体 Lewis 酸催化剂 ——聚乙烯基吡咯烷酮-四氯化钛复合物*

冉瑞成 黄 进**

(北京大学化学系,北京)

沈 吉

(北京化工学院应化系,北京)

关键词 催化剂、Lewis 酸、四氯化钛、高分子载体、苯乙烯/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物、高分子复合物、有机合成反应

功能高分子是近年来高分子科学的一个十分活跃的领域,日益受到人们的重视。高分子催化剂是功能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方向之一,发展迅速^[1-3]。

我们曾将在空气中强烈水解的 Lewis 酸四氯化钛与聚苯乙烯反应制备了一种高分子载体催化剂,它对酯化、缩醛、缩酮等有机反应有良好催化效能^[4],还可作为 α -甲基苯乙烯聚合催化剂^[5]。但它的主要缺点是流失严重,重复使用性能欠佳^[6]。本文合成了一种苯乙烯与 N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物交联小球,然后与四氯化钛反应制成了一种更加稳定的高分子载体 Lewis 酸催化剂,并证明仍然保持了良好的催化活性,改善了重复使用性能,为其实际应用创造了良好条件。

1. 载体高分子的合成

苯乙烯、二乙烯基苯和 N-乙烯基吡咯烷酮三种单体进行悬浮球状聚合,共聚交联小球中含 N-乙烯基吡咯烷酮 (VPd) 10%,实测含氮量为 1.35%,相当于 0.963 mmol VPd/g 小球,交联度为 3%,粒度为 15—50 目。

2. 催化剂制备

共聚交联小球在密闭容器中与过量四氯化钛反应三天,小球呈紫红色。用氯仿、乙醚、丙酮分别洗涤三次,真空干燥待用。该复合物小球样品经氧瓶燃烧法分解,硝酸汞络合滴定法测得其中氯含量为 14.12%,相当于 0.994 mmol TiCl_4 /g 复合物小球。可见复合物中 TiCl_4 /VPd \cong 1/1。

3. 催化剂结构推测

催化剂小球在制备过程中由白色变为紫红色,这种颜色的变化即是复合物形成的重要标志之一。未交联载体与 TiCl_4 复合物及参比物的紫外及红外吸收光谱如图 1—2 所示。图 1 可见载体在 280nm 处有一吸收峰, TiCl_4 和单体 (St/VPd = 9/1) 与 TiCl_4 的复合物在 380—400 nm 附近有较强吸收峰。而苯乙烯、乙烯基吡咯烷酮共聚物与 TiCl_4 的复合物 (PVPd- TiCl_4) 在低浓度时与单体 TiCl_4 复合物吸收峰相似,只在 380 nm 处有一较强吸收峰,随着浓度的增加在 460 nm 处出现了一个新的强吸收峰,表明

* 1986 年 12 月 23 日收到; ** 现在北京市公安局。

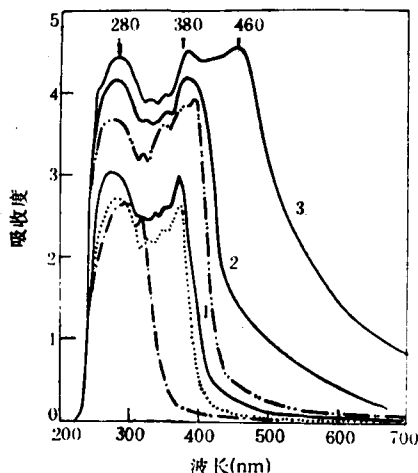


图1 复合物 PVPd-TiCl₄ 及参比物的紫外吸收光谱

.... TiCl₄, -·-·- 单体, -·-·-·- 单体/TiCl₄ 复合物, — 1-3 为 0.5%、2.5%、5% PVPd-TiCl₄ 复合物氯仿溶液

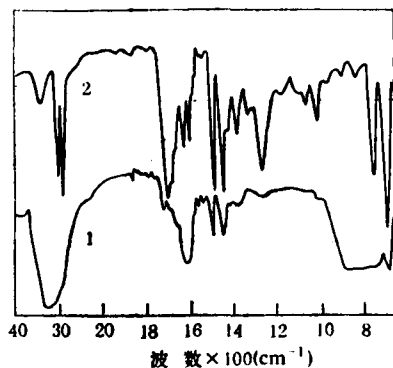
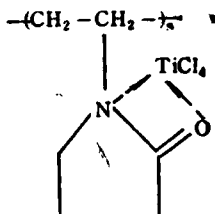


图2 复合物 PVPd-TiCl₄ 及其载体的红外吸收光谱

1. 复合物 PVPd-TiCl₄; 2. 共聚物载体

TiCl₄ 与载体高分子链上的大量三级氮原子和酮羰基形成了 $n \rightarrow d$ 型络合物, 使 TiCl₄ 稳定化。由红外吸收光谱图 2 中明显可见载体高分子在 1710 cm⁻¹ 左右有羰基的强吸收峰。而在复合物 PVPd-TiCl₄ 的红外吸收光谱中此峰几乎完全消失, 而在 1610 cm⁻¹ 附近出现新的强宽峰, 这一变形羰基峰的出现说明该复合物中由于 TiCl₄ 与载体上羰基的强烈作用使羰基碳氧原子之间的原有力场发生了变化, 使其特征吸收峰发生了很大的位移。此外, 载体中三级脂肪胺的 1220 cm⁻¹ 处有一中强吸收峰, 而在复合物 PVPd-TiCl₄ 的红外光谱中这一脂肪叔胺的特征吸收峰也基本消失, 表明 TiCl₄ 与载体中三级胺的氮原子形成了 $n \rightarrow d$ 型络合物。因此, 我们可以推断复合物 PVPd-TiCl₄ 中的 Lewis 酸 TiCl₄ 与高分子载体分子链上大量羰基和三级胺氮原子上未共享电子对形成了几乎等摩尔比的 $n \rightarrow d$ 配价型络合物, 使 TiCl₄ 变得十分稳定, 显然比载体中没有氮氧原子的聚苯乙烯交联小球与 TiCl₄ 的复合物要稳定得多。因此复合物 PVPd-TiCl₄ 的结构可以示意如下:



4. 催化效能实验结果

(1) 催化酯化反应结果如表 1。

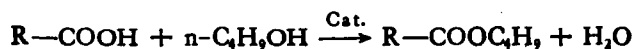


表1 催化酯化反应结果*

| 羧酸中 R | 催化剂 | 醇摩尔比 | 时间 (h) | 收率 (%) |
|----------------------------------|-----|------|--------|--------|
| -CH ₃ | A | 1:2 | 2 | 72 |
| | B | 1:2 | 2 | 53 |
| | C | 1:2 | 24 | 30 |
| | D | 1:2 | 4 | 7 |
| -CH ₂ CH ₃ | A | 1:2 | 2 | 93 |
| | B | 1:2 | 2 | 80 |
| | C | 1:2 | 2 | 70 |
| | D | 1:2 | 2 | 11 |
| -C ₆ H ₅ | A | 1:5 | 2 | 29 |
| | B | 1:5 | 2 | 26 |
| | C | 1:20 | 5 | 22.9 |
| | D | 1:20 | 5 | 0 |

* 催化剂: A = PVPd-TiCl₄; B = PS-TiCl₄^[6]; C = PS-AlCl₃^[5]; D = PS 白球。

由表 1 可见复合物 PVPd-TiCl₄ 对上述反应有较好的催化效能, 比聚苯乙烯四氯化钛复合物 (PS-TiCl₄) 对相同反应的催化能力有所改进^[6]。

(2) 催化缩醛反应结果如表 2。

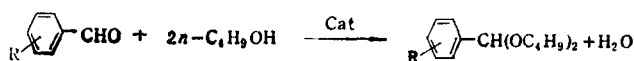


表2 催化缩醛反应结果*

| 醛中 R | 催化剂 | 反应时间 (h) | 收率 (%) | 醛中 R | 催化剂 | 反应时间 (h) | 收率 (%) |
|-------------------|-----|----------|--------|------|-----|----------|--------|
| -H | A | 2 | 82 | m-Cl | A | 2 | 72 |
| | B | 2 | 80 | | | | |
| | C | 2.5 | 21 | | | | |
| | D | 2 | 8 | | | | |
| o-NO ₂ | A | 2 | 83 | p-Cl | A | 2 | 75 |
| | B | 2 | 87 | | | | |
| | C | 18 | 62 | | B | 2 | 73 |
| | D | 18 | 0 | | | | |
| m-NO ₂ | A | 2 | 97 | o-OH | A | 2 | 92 |
| | B | 2 | 96 | | B | 2 | 24 |
| | C | 24 | 20 | | | | |
| p-NO ₂ | A | 2 | 89 | m-OH | A | 2 | 80 |
| | B | 2 | 87 | | B | 2 | 43 |
| | C | 24 | 48 | | | | |
| o-Cl | A | 2 | 74 | p-OH | A | 2 | 65 |
| | B | 2 | 76 | | B | 2 | 65 |

* 催化剂: A、B、C、D 同表 1 注。

由表 2 可见, 复合物 PVPd-TiCl₄ 对取代苯甲醛与正丁醇的缩醛反应有很高的活性, 与复合物 PS-TiCl₄ 对以上反应的催化效能相似, 说明共聚物新载体分子链上引入吡咯烷酮基团之后 Lewis 酸四氯化钛与之形成更稳定的 $n \rightarrow d$ 配价络合物后仍保持了很高的催化活性。

(3) 催化缩酮反应结果如表 3。

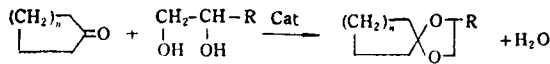


表 3 催化缩酮反应结果*

| 催化剂 | 醇中 R | 酮中 n | 收率(%) | 催化剂 | 醇中 R | 酮中 n | 收率(%) |
|------------------------|------------------|------|-------|-------------------------------------|------------------|------|-------|
| PVPd-TiCl ₄ | -H | 1 | 84 | PS-TiCl ₄ ^[6] | -H | 1 | 87 |
| | | 2 | 95 | | | 2 | 99 |
| | | 3 | 80 | | | 3 | 86 |
| | -CH ₃ | 1 | 81 | | -CH ₃ | 1 | 28 |
| | | 2 | 92 | | | 2 | 44 |
| | | 3 | 86 | | | 3 | 24 |

* 反应时间为 2 小时。

由表 3 可见复合物 PVPd-TiCl₄ 对脂肪环酮与邻二醇的缩酮反应也有很高的催化活性。与复合物 PS-TiCl₄ 相比, 环酮与乙二醇反应的催化效能相近, 与丙二醇反应时催化效能更高。且在 5—7 元环酮与这两种邻二醇反应时均以环己酮收率最高。

(4) 催化成醚反应 复合物 PVPd-TiCl₄ 与 PS-TiCl₄ 对二苯甲醇的成醚反应两小时收率均为 15%, 催化效能相近。

(5) 催化剂的重复使用 两种催化剂重复催化丙酸与正丁醇的酯化反应结果如表 4。

表 4 催化剂重复使用结果

| 催化剂重复使用次数 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------|-------------------------------------|----|----|------|------|----|----|----|
| 各次收率(%) | PVPd-TiCl ₄ | 91 | 90 | 90 | 88 | 88 | 86 | 86 |
| | PS-TiCl ₄ ^[6] | 80 | 65 | 55.6 | 45.8 | 37 | | |

可见, 复合物 PVPd-TiCl₄ 催化剂重复使用七次其收率仍然很高, 远比复合物 PS-TiCl₄ 对同一反应的重复使用效果要好。这进一步说明含乙烯基吡咯烷酮的苯乙烯共聚物载体与 TiCl₄ 的复合物比聚苯乙烯载体与 TiCl₄ 的复合物更加稳定, 在一定程度上克服了该载体催化剂的流失问题。同时仍然保持了较高的催化活性, 这将对此类催化剂的实际应用有重要意义。

参 考 文 献

[1] Mathur, N. K., "Polymers as Aids in Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1980.
 [2] Akelah, A., *Synthesis*, 1981, 6, 413—438.

- [3] Wilkinson, S. G., FRS, "Comprehensive Organometallic Chemistry Pergamon Press, Oxford, New York, 1982, 8, 553.
- [4] Neckers, D. C., Kooistra, D. A., and Green, G. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94 (26), 9284.
- [5] Blossy, E. C., Turner, L. M., and Neckers, D. C., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 21, 1823. *J. Org. Chem.*, 1975, 40(7), 959.
- [6] 冉瑞成、蒋硕健、沈吉, 应用化学, 1985, 2(1), 29.
- [7] 冉瑞成、贾欣茹、李明谦、蒋硕健, 石油化工, 1986, 15(9), 532.

A POLYMER-SUPPORTED LEWIS ACID CATALYST: COPOLY (STYRENE-N-VINYLPYRROLIDONE)- TITANIUM TETRACHLORIDE COMPLEX

RAN Ruicheng and HUANG Jin

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Shen Ji

(Department of Chemistry, Beijing Chemical Fiber College, Beijing)

ABSTRACT

The beads of styrene, N-vinylpyrrolidone (10%) and divinylbenzene (3%) copolymer were synthesized and combined with titanium tetrachloride in chloroform to form a stable complex containing 14.12% of chlorine which correspond to 9.94×10^{-4} mol TiCl_4 /1 g complex beads. The complex can be used to catalyze a lot of organic reactions in high yield, such as esterifications, acetalizations, ketal formations, etherifications and the Friedel-Crafts alkylation. The complex is more stable and more reactive than polystyrene-titanium tetrachloride complex, and can be reused at least 7 times.

Key words Catalyst and catalysis, Lewis acid, Titanium tetrachloride, Polymer-supported, Styrene-N-vinylpyrrolidone copolymer, Polymer complex, Organic synthesis reactions