

高分子载体 Lewis 酸催化剂

——弱碱树脂-四氯化钛复合物*

冉瑞成 黄进 沈吉

(北京大学化学系,北京) (北京化纤工学院化学系,北京)

关键词 高分子载体、阴离子交换树脂、路易斯酸、四氯化钛、催化剂和催化作用

高分子催化剂以许多独特的优点和功能日益受到人们的重视^[1,2]。我们曾将四氯化钛与聚苯乙烯反应制成一种比较稳定的复合物,它对酯化、缩醛等有机反应有良好的催化效能^[4],也可作为 α -甲基苯乙烯正离子聚合的有效催化剂^[5],但重复使用性能欠佳,妨碍实际应用。本文应用市售弱碱性聚苯乙烯型离子交换树脂与四氯化钛反应,制成一种更稳定的高分子载体 Lewis 酸催化剂,证明它对酯化、缩醛等有机反应有较高催化活性,且改善了重复使用性能。

1. 催化剂制备 20克经苯脱水再真空干燥的704型聚苯乙烯系弱碱性阴离子交换树脂(上海树脂厂产品,粒度16—50目,活性基团-NH₂, -NH-, 交换量 $\geq 5.0\text{mmol/lg}$ (干)), 50ml 氯仿,缓慢加入四氯化钛氯仿溶液(1:1),浅黄色小球变为棕红色。这表明复合物已经形成。于室温反应72h,滤掉未反应的四氯化钛溶液,用氯仿洗涤五次,再用乙醚洗涤两次,真空干燥。

2. 复合物测定 用氧瓶燃烧法分解样品,硝酸汞络合滴定法测得复合物中含氯36.8%,相当于2.59mmol TiCl₄/1g复合物小球。

3. 水解酸性测定 用酸度计在25℃下测得复合物小球在丙酮水溶液(60%)中的pH值随时性如图1所示。可见复合物中确有被复合的Lewis酸四氯化钛存在,经溶剂洗脱水解而使水溶液显强酸性,且在约两小时后才接近平衡值,而聚苯乙烯-四氯化钛复合物(简称PS-TiCl₄)在1小时内达到平衡值^[4]。说明弱碱树脂-四氯化钛复合物(简称P₇₀₄-TiCl₄)比PS-TiCl₄更稳定,较难被水解。

4. 复合物结构分析 Baldwin^[6]等曾合成并研究过苯胺类化合物与四氯化钛形成的络合物,并测定了它们的IR和NMR谱,证明苯胺与TiCl₄可以形成1:1的五配位络合物,也可以形成1:2的六配位络合物,我们用苯胺和N-甲基苯胺与TiCl₄反应生成的棕色络合物固体测定IR谱,在390—410cm⁻¹($\nu_{\text{Ti}-\text{Cl}}$), 1090—1100cm⁻¹($\nu_{\text{C}-\text{N}}$), 1560—1575

* 1986年6月12日收到。

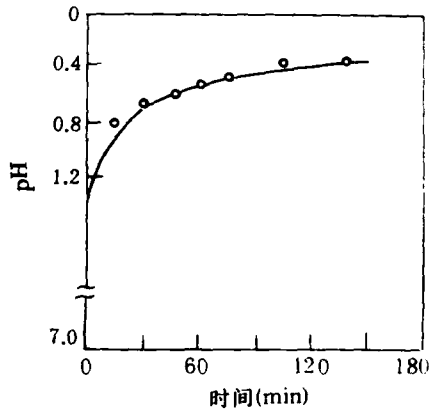
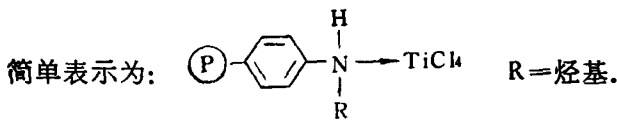


图1 复合物在丙酮水溶液中 pH 值的随时性

cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$) 区间出现新强吸收峰, 与文献吻合。同时根据前述测得的复合量为 2.59 mmol/lg 复合物小球, 其中 $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ 含量为 3.16 mmol/lg 复合物小球, 可见在 $\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$ 中 TiCl_4 与胺基的比例稍大于 1。综上所述, 说明 $\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$ 中 TiCl_4 与高分子链上苯环上的 $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ 基团形成的主要是 1:1 的五配位络合物, 也可能有少量 1:2 的六配位络合物。这种 Lewis 酸碱之间的络合物是十分稳定的。因此 $\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$ 的结构可



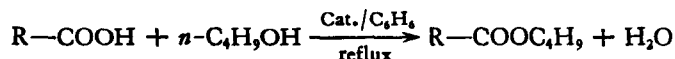
5. 催化效能试验 以 $\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$ 为催化剂, 苯为溶剂, 在装有分水器的回流反应瓶中进行常量酯化, 缩醛、缩酮等反应, 反应温度 82—95°C, 由气相色谱法测定收率。

表1 催化酯化反应结果*

羧酸	催化剂	酸醇摩尔比	时间 (h)	收率 (%)
CH_3COOH	A	1:2	2	96
	B	1:2	2	53
	C	1:2	24	30
	D	1:2	4	7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	A	1:2	2	100
	B	1:2	2	80
	C	1:2	2	70
	D	1:2	2	11
	A	1:5	2	46
	B	1:5	2	26
	C	1:20	5	22.9
	D	1:20	5	0

* 催化剂: A = $\text{P}_{704} - \text{TiCl}_4$, B = $\text{PS} - \text{TiCl}_4^{[4]}$, C = $\text{PS} - \text{AlCl}_3^{[3]}$, D = PS (白球); 收率由气相色谱法测定, 乙酸丁酯为内标。

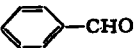
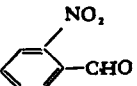
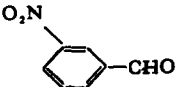

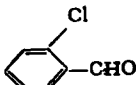
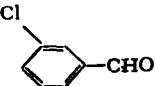
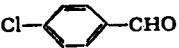
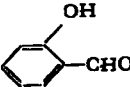
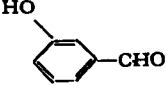

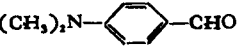
(1) 催化酯化反应结果如表 1.



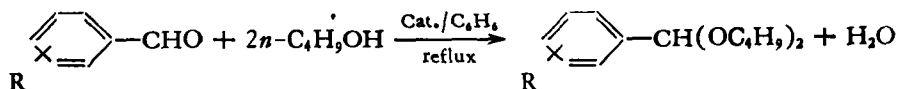
由表 1 可见, $\text{P}_{704}\text{-TiCl}_4$ 复合物对羧酸与正丁醇的酯化反应有良好的催化活性, 苯甲酸由于在苯和醇中溶解度较小, 酯化产率不高.

(2) 催化缩醛反应结果如表 2.

表 2 催化缩醛反应结果*

醛	催 化 剂	反应时间 (h)	收率(%)
	A	2	89
	B	2	80
	C	2.5	21
	D	2	8
	A	2	100
	B	2	87
	C	18	62
	D	18	0
	A	2	100
	B	2	96
	C	4	20
	A	2	99
	B	2	87
	C	24	48
	A	2	85
	B	2	76
	A	2	81
	A	2	79
	B	2	73
	A	2	84
	B	2	24
	A	2	67
	B	2	45
	A	2	86
	B	2	22
	A	2	36
	B	2	0

* 催化剂: A = $\text{P}_{704} - \text{TiCl}_4$, B = $\text{PS} - \text{TiCl}_4$,^[4] C = $\text{PS} - \text{AlCl}_3$,^[5] D = PS(白球); 气相色谱法测定收率, 乙酸丁酯为内标。



由表 2 可见,复合物 $\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$ 对取代苯甲醛与正丁醇的缩合反应有很高的催化活性,比 $\text{PS}-\text{TiCl}_4$ 的催化效能还要高,说明弱碱性苯乙烯系树脂载体分子链上取代苯胺基团与 TiCl_4 之间形成的 $n \rightarrow d$ 型强配价键并不影响高分子复合物的催化效能。

(3) 催化缩酮反应结果如表 3。

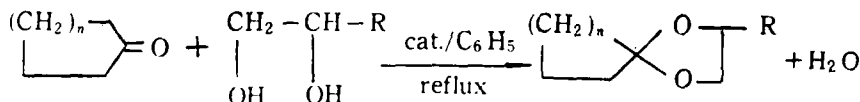


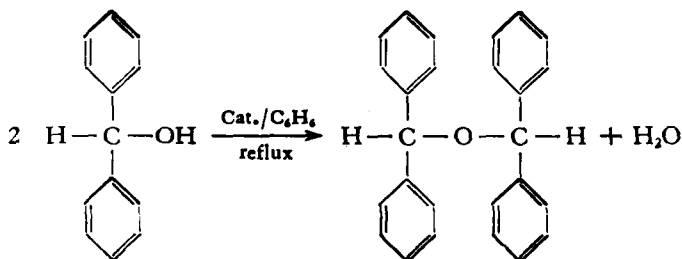
表 3 催化缩酮反应结果*

催化剂	醇中 R	酮中 n	时间 (h)	收率 (%)
$\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$	-H	1	2	69.2
		2	2	100
		3	2	88
	-CH ₃	1	2	87
		2	2	100
		3	2	91
$\text{PS}-\text{TiCl}_4^{[4]}$	-H	1	2	87
		2	2	99
		3	2	86
	-CH ₃	1	2	28
		2	2	44
		3	2	24

* 收率由气相色谱法测定,氯苯为内标。

由表 3 可见,复合物 $\text{P}_{704}-\text{TiCl}_4$ 对缩酮反应也有很好的催化效能,在丙二醇与环酮的缩合反应中比 $\text{PS}-\text{TiCl}_4$ 的催化效能要高。

(4) 催化成醚反应结果如表 4。



(5) 催化剂的重复使用 以同一催化剂重复催化丙酸与正丁醇的酯化反应,每次反应 1h,气相色谱法测定收率,其结果如表 5。

表 4 催化成醚反应结果

催 化 剂	时 间 (h)	收 率 (%)
$P_{704} - TiCl_4$	2	~20
$PS - TiCl_4^{[4]}$	2	15

表 5 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(%)	$P_{704} - TiCl_4$	92	92	91	90	90	90	88
	$PS - TiCl_4^{[4]}$	80	65	55.6	45.8	37		

由表 5 可见,复合物 $P_{704}-TiCl_4$ 重复使用七次其收率仍然很高,比 $PS-TiCl_4$ 对同一反应的重复使用效果要好得多。其它反应虽未试验,估计结果与此类似。表明分子链上带有胺基的高分子载体与 $TiCl_4$ 的复合物更稳定,催化活性也高,具有实际应用前景。

参 考 文 献

- [1] Mathur, N. K., "Polymers as Aids in Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1980.
 [2] Wilkinson, S. G., FRS, "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 8, p. 555, Pergamon Press, New York, 1982.
 [3] Blossey, E. C., Turner, L. M., and Neckers, D. C., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 21, 1823. *J. Org. Chem.*, 1975, 40(7), 959.
 [4] 冉瑞成、蒋硕健、沈吉,应用化学, 1985, 2(1), 29.
 [5] 冉瑞成、贾欣茹、李明谦、蒋硕健,石油化工, 1986, 15(9), 532.
 [6] Baldwin, D. A. and Clark, R. J. H., *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 11, 1725.

A POLYMER-SUPPORTED LEWIS ACID CATALYST

—Polystyryl Weak Basic Resin-Titanium Tetrachloride Complex

RAN Ruicheng, HUANG Jin

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

SHEN Ji

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

ABSTRACT

Dry beads of polystyryl weak basic anion exchange resin (commercial, 16—50 mesh, exchange value ≥ 5 mmol/g, activated groups $-NH_2, -NH-$) are combined with titanium tetrachloride in chloroform to form a stable complex containing 36.8% of chlorine which correspond to 2.59 mmol $TiCl_4/g$ complex beads. The complex can be used to catalyze a lot of organic reactions in high yield, such as esterifications, acetalizations, ketal formations and etherification, and can be reused.

Key words Polymer-supported, Anion exchange resin, Lewis acid, Titanium tetrachloride, Catalyst & Catalysis