

研究简报

高分子固载化 Lewis 酸催化剂——聚苯乙烯-三氯化铝/四氯化钛复合物*

冉瑞成 裴伟伟 贾欣茹 沈吉** 蒋硕健

(北京大学化学系, 北京)

均相催化剂的固载化是目前催化剂研究方向之一^[1-3], Sket 等^[4-6]首次将 BF_3 和 AlCl_3 分别与苯乙烯反应制成高分子催化剂, 对酯化、缩醛、缩酮等有机反应具有良好的催化作用。我们曾将四氯化钛与聚苯乙烯反应制成一种稳定复合物, 有良好的催化效能^[7]。为了改进其重复使用性能, 本文将等摩尔的 AlCl_3 和 TiCl_4 的 Lewis 酸同时与聚苯乙烯交联白球(含二乙烯基苯 4%, 粒度 16—50 目)反应, 制成了一种十分稳定的高分子双金属系复合物。这种复合物经光谱分析证明, 其中 Al/Ti 比约为 2/1, 由氯离子选择电极法测

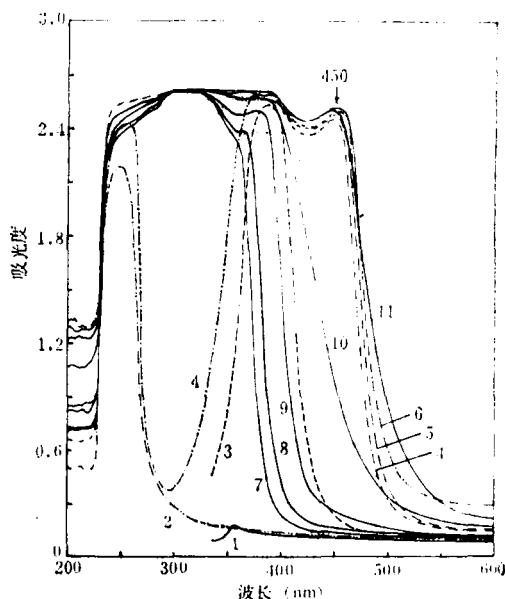


图1 复合物 PS-Al/Ti 及参比物的紫外可见光谱

1, 聚苯乙烯; 2, AlCl_3 ; 3, TiCl_4 ; 4, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlCl}_3$; 5, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{TiCl}_4$; 6, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlCl}_3/\text{TiCl}_4$;
7—11 分别为 0.25%、0.5%、1.0%、2.5%、5.0% 的复合物 PS-Al/Ti 溶液

* 1985年9月25日收到; ** 北京化纤学院化学系。

定复合物中含氯量为 11.4%，由此可计算出两种卤化物的含量相当于 $(6.42 \times 10^{-4} \text{ mol AlCl}_3 + 3.21 \times 10^{-4} \text{ mol TiCl}_4)/1 \text{ g}$ 复合物小球。这种复合物在丙酮水溶液中 (3:2V/V) 的 pH 值约为 1.2, 并约在两小时之内才逐渐达到平衡值。说明复合物中确有被复合的 Lewis 酸 AlCl_3 和 TiCl_4 , 并且难于被溶剂洗脱水解, 十分稳定。该复合物的紫外-可见吸收光谱 (用未交联的聚苯乙烯的二硫化碳溶液制备成复合物) 如图 1 示, 表明双金属系复合物在 450nm 处有一新的强吸收峰, 此吸收峰与复合物 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{AlCl}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{TiCl}_4$

的吸收峰相似, 也基本与 PS-AlCl_3 和 PS-TiCl_4 单金属系复合物相似, 但稍有差别。由于复合物中 $\text{Al/Ti} \approx 2/1$, 我们可以推测此复合物中除了聚苯乙烯分子链上的苯环分别与 AlCl_3 和 TiCl_4 形成 π 复合物之外, 还可能存在这两种卤化物的相互作用, 以原子簇的形式 (如 $\begin{array}{c} \diagup \text{Al} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{Ti} \text{---} \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \text{---} \text{Ti} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{Al} \diagup \end{array}$) 与聚合物中相同或不同的分子链上的大量苯环形成更为稳定的复合物。此外, 复合物的红外吸收光谱也证明上述推测是确实的。

此双金属系复合物 PS-Al/Ti 对有机合成反应的催化作用试验结果如下 (收率均由气相色谱法测定):

1. 催化缩醛反应

表 1 催化缩醛反应结果*

醛中 R	催化剂	时间 (h)	收率 (%)	R	催化剂	时间 (h)	收率 (%)
H	A	2	81	o-NO ₂	A	2	99
	B	2.5	21		B	2	87
	C	2	62		C	2	62
	D	2	8	p-F	A	2	93
	—	2	0		C	2	63
m-NO ₂	A	2	100	p-Cl	A	2	91
	C	2	96		C	2	73
p-NO ₂	A	2	100	p-Br	A	2	100
	B	24	48		C	2	31
	C	2	87	p-OH	A	2	49
	—	2	0		C	2	22

* 醛醇摩尔比为 1:2; 催化剂: A = $\text{PS-AlCl}_3^{[6]}$, C = $\text{PS-TiCl}_4^{[7]}$, D = PS (白球)。

2. 催化缩酮反应

表 2 催化缩酮反应结果*

催化剂	醇中 R	酮中 n	时间(h)	收率(%)	催化剂	醇中 R	酮中 n	时间(h)	收率(%)
PS-Al/Ti	R=H	1	2	99	PS-TiCl ₄ ^[7]	R=H	1	2	87
		2	2	100			2	2	99
		3	2	94			3	2	86
	R=CH ₃	1	2	69		R=CH ₃	1	2	28
		2	2	100			2	2	44
		3	2	93			3	2	24

* 酮醇摩尔比为 1:1, 气相色谱法测定收率, 氯苯为内标。

3. 催化酯化反应

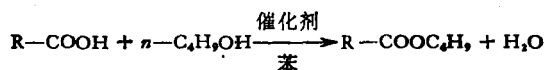
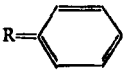
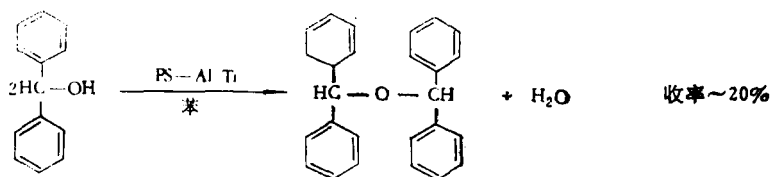


表 3 催化酯化反应结果*

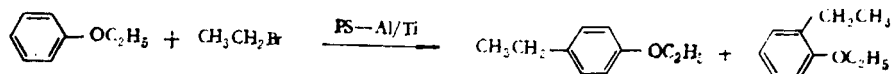
酸中 R	催化剂	时间 (h)	收率(%)
R=CH ₃	A	2	99
	B	24	30
	C	2	53
	D	24	0
R=C ₂ H ₅	A	2	95
	B	2	70
	C	2	80
	D	2	11
R= 	A	2	30
	B	5	23
	C	4	26
	D	5	0.5

* 酸醇摩尔比为 1:2, 苯甲酸为 1:20, 催化剂 A = PS-Al/Ti, B = PS-AlCl₃^[4], C = PS-TiCl₄^[7], D = PS (白球)。

4. 催化成醚反应

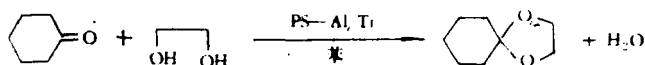


5. 催化傅氏烷基化反应



总收率: 39%

6. 催化剂重复使用



0.1mol 的环己酮和乙二醇, 1.5gPS-Al/Ti 催化剂小球, 50ml 苯回流反应 45min, 气相色谱法测定收率。过滤收集催化剂小球, 用苯洗涤三次后重新进行同样反应。如此重复使用七次。结果如表 4。

表 4 催化剂重复使用结果

重复使用次数	1	2	3	4	5	6	7
收率(%)	94	94	96	96	94	92	92

从以上几类反应的结果来看, PS-Al/Ti 双金属系复合物对缩醛、缩酮、酯化反应都有很高的催化效能, 对成醚和傅氏烷基化反应也有较好的催化作用。而且比 PS-AlCl₃ 和 PS-TiCl₄ 单金属系相似的高分子复合物对以上的大多数反应的催化活性要高, 特别是重复使用性能尤为突出^[7], 这对于催化剂的实际应用是非常重要的。

综上所述, PS-Al/Ti 双金属系复合物是一种制备简单、使用方便、易于从反应体系中分离、无污染、催化效率高、可多次重复使用的很有实用意义的新型高分子复合物催化剂。

参 考 文 献

- [1] Mathur, N. K., *Polymers as Aids in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1980.
- [2] Hodge, P. and Sherrington, D. C., *Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, London, 1980.
- [3] Akelah, A., *Synthesis*, 1981, 6, 413—438.
- [4] Sket, B. and Zupan, M., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, 1983, A 19(5), 643—652.
- [5] Neckers, D. C., Kooistra, D. K. and Green, G. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94(26), 9284—9286.
- [6] Blosssey, E. C., Turner, L. M. and Neckers, D. C., *Tetrahedron Lett.*, 1973, 21, 1823—1826.
J. Org. Chem., 1975, 40, 959—960.
- [7] 冉瑞成、蒋硕健、沈 吉, 应用化学, 1985, 2(1), 29—33.

POLYMER-SUPPORTED LEWIS ACID CATALYST —POLYSTYRENE- $\text{AlCl}_3/\text{TiCl}_4$ DIBASIC METAL CHLORIDE COMPLEX

RAN Ruicheng, PEI Weiwei, JIA Xinru, SHEN Ji* and JIANG Shuojian

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing*)

ABSTRACT

Polystyrene-DVB(4%) copolymer beads is combined with anhydrous AlCl_3 and TiCl_4 (1:1) in CS_2 to form a stable complex containing 11.4% of chlorine, in which the ratio of the both metals is about 2:1 ($\text{Al/Ti}=2/1$). It correspond to $(6.42 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{AlCl}_3 + 3.21 \times 10^{-4} \text{ mol } \text{TiCl}_4)/1 \text{ g. complex beads}$. The complex can be used to catalyze a lot of organic synthesis reactions in high yield, such as esterifications, acetalizations, ketal formations, etherifications and the Friedel-Crafts alkylations. The activity of PS-Al/Ti is greater than PS- AlCl_3 and PS- TiCl_4 ^[4-7]. It is important to note, that the complex PS-Al/Ti as a catalyst can be used repeatedly with high yields.

* present address, Department of Chemistry, Beijing Chemical Fiber College, Beijing.