

研究简报

### 高分子固载化 Lewis 酸催化剂

#### ——聚苯乙烯-五氯化锑复合物\*

冉瑞成 裴伟伟 贾欣茹 沈吉\*\* 蒋硕健

(北京大学化学系, 北京)

高分子催化剂是近年来十分活跃的新领域<sup>[1,2]</sup>。Sket 等人<sup>[3-7]</sup>曾将 BF<sub>3</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 与

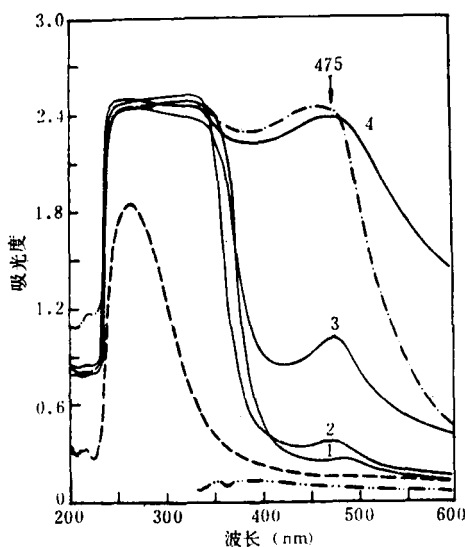


图1 PS-SbCl<sub>5</sub> 复合物及参比物的紫外可见光谱

.....聚苯乙烯(未交联,  $\bar{M} = 23$  万); ----SbCl<sub>5</sub>; - · - · - · - 聚苯乙烯-SbCl<sub>5</sub> 复合物;  
 ——PS-SbCl<sub>5</sub> 复合物(未交联聚苯乙烯与 SbCl<sub>5</sub> 反应而成) 其中 1-4 分别为 1.0%, 1.3%, 1.5%, 2.5% 的氯仿溶液

聚苯乙烯 (PS) 反应制成稳定的复合物, 它对酯化、缩醛、缩酮等有机反应有良好的催化作用。本文首次将在空气中强烈水解的 SbCl<sub>5</sub> 与聚苯乙烯交联白球(含二乙烯基苯 4%, 粒度 16—50 目)在氯仿中反应, 制成了一种稳定的高分子 Lewis 酸复合物。经氯离子选择电极法测定其含氯量为 5.7%, 相当于  $3.21 \times 10^{-4} \text{ mol SbCl}_5 / 1 \text{ 克复合物小球}$ 。该复合物在丙酮水溶液 (3:2, v/v) 中的 pH  $\cong$  1.2, 并在约 1 小时内接近平衡值。紫外可见光

\* 1985 年 9 月 10 月收到;

\*\* 现在北京化纤工学院化学系。

谱分析 (见图 1) 表明复合物在 475nm 处出现一个与  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{SbCl}_5$  复合物相似的新的强吸收峰, 且随复合物浓度的增大而增强。证明复合物中  $\text{SbCl}_5$  与聚苯乙烯分子链上的大量苯环形成了稳定的复合物, 使强烈水解的  $\text{SbCl}_5$  稳定化, 在空气中保存一年不失效。红外光谱分析进一步证明  $\text{PS-SbCl}_5$  复合物中  $\text{SbCl}_5$  与聚苯乙烯分子中苯环的相互作用的存在。

高分子固载化的  $\text{SbCl}_5$  复合物  $\text{PS-SbCl}_5$  对一些有机合成反应的催化效能结果如下:

1. 催化酯化反应结果见表 1。

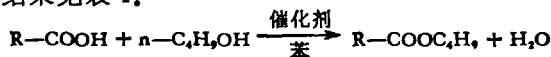

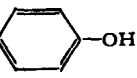


表 1 催化酯化反应结果\*

酸中 R	催化剂**	时间 (h)	收率 (%)
R = CH <sub>3</sub>	A	2	87
	B	24	30
	C	2	66
	D	4	7
R = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	A	2	96
	B	2	70
	C	2	100
	D	2	11
R = 	A	2	33
	B	5	22.9
	C	5	0.5
R = 	A	2	30

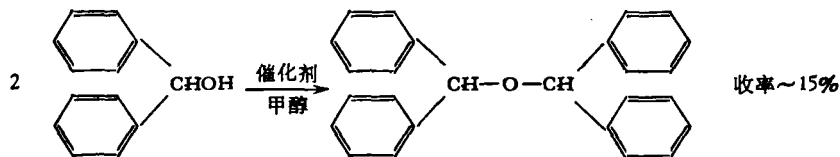
\* 反应条件: 0.1mol 酸与 0.2mol 醇在 60ml 苯中, 1 克复合物小球, 回流反应。气相色谱法测定收率, 乙酸丁酯为内标。

\*\* 催化剂: A= $\text{PS-SbCl}_5$ , B= $\text{PS-AlCl}_3^{\text{TM}}$ , C= $\text{PS-BF}_3^{\text{TM}}$ , D= $\text{PS}$  (白球)

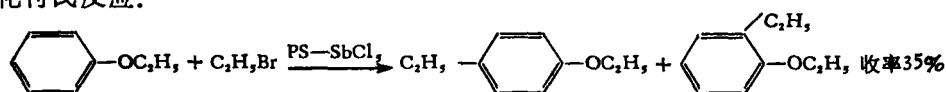
2. 催化缩醛反应结果见表 2。

3. 催化缩酮反应结果见表 3。

4. 催化成醚反应。



5. 催化付氏反应:



6. 催化剂重复使用:

1 克  $\text{PS-SbCl}_5$  复合物小球重复催化 0.1mol 环己酮与 0.1mol 乙二醇的缩酮反应结果如表 4, 说明可以重复使用。

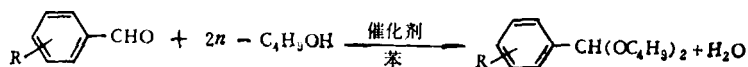


表 2 催化缩醛反应结果\*

醛中 R	催化剂**	时间 (h)	收率 (%)
R = H	A	2	88
	B	2.5	21
	C	2	62
	D	2	8
R = o-NO <sub>2</sub>	A	2	100
	B	18	62
	C	2	87
R = m-NO <sub>2</sub>	A	2	100
	B	2	96
	C	4	20
R = p-NO <sub>2</sub>	A	2	100
	B	24	48
	C	2	87
	D	2	20
	—	2	0
R = p-F	A	2	67
	C	2	63
R = o-Cl	A	2	98
	C	2	76
R = p-Cl	A	2	96
	C	2	73
R = p-Br	A	2	28
	C	2	31
R = o-OH	A	2	68
	C	2	24
R = p-OH	A	2	63
	C	2	22

\* 反应条件: 0.05mol 醛与 0.1mol 醇在 60ml 苯中, 1 克催化剂小球, 回流反应。气相色谱法测定收率, 乙酸丁酯为内标。

\*\* 催化剂: A—PS—SbCl<sub>5</sub>, B—PS—AlCl<sub>3</sub><sup>[7]</sup>, C—PS—BF<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, D—PS (白球)

以上催化效能结果表明, 高分子固载化 Lewis 酸催化剂 PS—SbCl<sub>5</sub> 复合物对酯化、缩醛、缩酮、成醚及付氏烷基化反应都有较高的催化效能, 比文献报道的 PS—AlCl<sub>3</sub><sup>[7]</sup> 和 PS—BF<sub>3</sub><sup>[3]</sup> 复合物对以上这些反应的催化效能略强。还可重复使用几次。PS—SbCl<sub>5</sub> 复合物制备简单、使用方便, 易于从反应体系中分离, 无污染, 载体小球还可回收再用, 因此是一种有前途的新型高分子催化剂。



## POLYMER-SUPPORTED LEWIS ACID CATALYST —POLYSTYRENE-ANTIMONY PENTACHLORIDE COMPLEX

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

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

### ABSTRACT

Polystyrene-divinylbenzene (4%) copolymer beads is combined with antimony pentachloride in chloroform to form a complex containing 5.7% of chlorine (corresponding to  $3.21 \times 10^{-4}$  mol  $\text{SbCl}_5/\text{lg}$ . complex beads). The complex is a strong solid Lewis acid. The  $\text{SbCl}_5$  complexed in the polystyrene is stable in air and can be stored for at least one year.

The  $\text{SbCl}_5$  supported by polystyrene can be used to catalyze a lot of organic synthesis reactions in higher yield, such as esterifications, acetalations, ketal formations, etherifications and the Friedel-Crafts alkylations. The complex catalyst can be used repeatedly a few times with higher yield.