

相转移催化剂与反应机理的结构适应性研究

郭世豪^{1,2}

(1. 湖南纺织职工大学 成教学院, 湖南 湘潭 411100; 2. 湘潭技师学院 成教学院, 湖南 湘潭 411100)

摘要: 有机化学反应中, 催化剂的选择关系到有机物合成的效率及产物的纯度, 为了提高催化剂的研制效率, 缩小催化剂的选择范围, 对某些季铵盐类相转移催化剂与反应速率、产物组成之间的关系进行了研究。结果表明: 适宜的催化剂, 其结构往往与反应机理相适应。

关键词: 相转移催化剂; 反应机理; 结构适应性

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)04-0019-04

Study on Structure Adaptability of Phase Transfer Catalysts to Reaction Mechanism

Guo Shihao^{1,2}

(1. Department of Adult Education, Hunan Textile Staff & Workers' College, Xiangtan Hunan 411100, China;
2. Department of Adult Education, Xiangtan Technician College, Xiangtan Hunan 411100, China)

Abstract: The selection of catalysts is of vital importance to the efficiency of organic synthesis and the purity of products in organic reactions. In order to improve the catalyst developing efficiency and reduce the scope of catalyst selection, the relationship between the reaction rate, product composition and phase transfer catalysts of quaternary ammonium is fully studied and the result shows that the structure of the optimum catalysts often adapts to the reaction mechanism.

Keywords: phase transfer catalyst; reaction mechanism; structure adaptability

0 引言

从分子水平了解催化剂的结构及其反应机理方面的研究, 至今仍落后于催化剂本身技术的发展。目前, 关于相转移催化剂的结构及其反应机理方面的研究, 仍停留在对反应机理的探讨以及催化剂的结构对反应活性和催化效率的影响上^[1-3]。关于催化剂的结构与反应机理的适应性方面的研究, 金松寿教授等人做了大量开创性的工作, 并提出用分子间的选择性作用力来阐释这种适应性^[4-5]。

结构适应性是控制论的重要原理之一, 它在化

学领域中最常见的应用就是控制化学反应。例如, 反应物分子 A 有它的各种变化可能性, 反应物分子 B 也有它的各种变化可能性, 但把 A 与 B 放在一起, 就会产生相互作用与耦合, 这样就限制了一些反应发展的可能性, 使得它们只能沿着最强的相互作用方向及途径转变, 从而形成某种产物。反应物分子之间有了耦合作用, 才有了相互约束, 才能使反应发展的可能性空间向一定目标缩小。反应物分子之间的耦合作用大, 即表示反应物分子 A 与 B 的结构相互很适应, 所以反应物分子 A 与 B 的相互作用, 实际上就是它们之间的相互控制。反应物分子 A 与 B

收稿日期: 2011-05-03

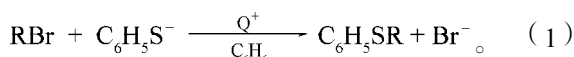
作者简介: 郭世豪(1959-), 男, 湖南常德人, 湖南纺织职工大学和湘潭技师学院教授级高级讲师, 主要从事有机化学方面的教学与研究, E-mail: guoshihao@163.com

耦合的方式可能不只一种,即它们的结构相互适应的方式或许有多种,则有多种反应机理。这时就需要看反应条件(如催化剂等)和哪一种机理最相适应。在一定的反应条件下,反应必向最大的耦合机理方向进行。

目前采用的相转移催化剂主要有季铵盐、冠醚、开链聚醚、季磷盐和聚合物固载的相转移催化剂等,其中应用最多的是季铵盐。因此,笔者拟在已有研究的基础上,针对某些季铵盐类相转移催化剂的结构与其相关反应的反应速率、产物组成的影响进行研究,以探讨季铵盐类相转移催化剂的结构与反应机理间的关系。

1 催化剂的结构对反应速率的影响

季铵盐的通式为 $R_4N^+X^-$ 或 Q^+X^- 。已有研究表明,季铵盐催化剂中的 Q^+ 结构对反应速率的影响很大,例如溴代烷与硫酚负离子作用生成硫醚的反应,其反应式如式(1)所示:



当反应式(1)中催化剂的 Q^+ 为 $(C_8H_{17})_3(C_2H_5)N^+$ 时, $k_2 = 37.0 \times 10^{-3}$;而当 Q^+ 为 $(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N^+$ 时, $k_2 = 0.0016 \times 10^{-3}$ 。

显然,当催化剂中 Q^+ 结构不同时,两者的反应速率相差较大,达23 000倍以上^[6]。这一实验结果显然无法用传统的催化理论加以解释,但若从催化剂的结构与反应机理的适应性来加以探讨,便可获得满意的解释。

溴代烷与硫酚负离子作用生成硫醚反应的相转移催化反应机理^[6]如图1所示。

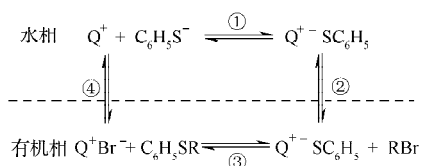


图1 反应式(1)的相转移催化反应机理

Fig.1 Phase transfer catalytic reaction mechanism for Reaction(1)

从催化剂的结构与反应机理的适应性加以探讨时,首先需要了解季铵盐 Q^+X^- 中的季铵阳离子 Q^+ 具有亲油性,因此,季铵盐既能溶于有机相,又能溶于水相。图1表明,溴代烷与硫酚负离子作用生成硫醚的反应过程中,季铵盐首先在水相中与亲核试剂进行阴离子交换反应,形成离子对(参见图1中的步骤①);再通过步骤②转移到有机相中,并与有机相

中的反应底物快速反应,生成产物(参见图1中的步骤③),而该反应过程中生成的季铵盐又可以从有机相中转移到水相中(参见图1中的步骤④),从而完成相转移的催化循环过程。此过程中,相转移催化剂与水相中离子交换的能力是判断催化剂活性的最重要因素^[6]。

在如图1所示的相转移催化反应机理中,步骤①中的反应物 $C_6H_5S^-$ 是一个由硫负离子与苯环形成的大负基团,当催化剂 Q^+ 为 $(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N^+$ 时,其除了有3个较短的乙基碳链与 N^+ 相连外,还有1个苄基与 N^+ 相连,而苄基中的苯环也是个负基团,该负基团与 $C_6H_5S^-$ 有排斥作用,即结构不相适应,因而较难形成 $Q^+-SC_6H_5$ 。而且即使它们在水相中形成了 $Q^+-SC_6H_5$,也会因为其结构中的乙基碳链太短,不易深入到有机相中与 RBr 反应。因此当催化剂 Q^+ 为 $(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N^+$ 时,催化剂的结构与反应式(1)的反应机理不相适应,故其催化活性较低。

而当催化剂 Q^+ 为 $(C_8H_{17})_3(C_2H_5)N^+$ 时,其除了有1个较短的乙基碳链与 N^+ 相连外,还有3个较长的碳链($-C_8H_{17}$)与 N^+ 相连,这3个较长的碳链实际上都是由氢原子所包围的多氢正基团,均与反应物 $C_6H_5S^-$ 大负基团有吸引作用,即它们的结构是相互适应的,因而很容易在水相中形成 $Q^+-SC_6H_5$,加上 $Q^+-SC_6H_5$ 结构中有3个较长的碳链能较深地埋入有机相中,因而易与 RBr 发生反应,即当催化剂 Q^+ 为 $(C_8H_{17})_3(C_2H_5)N^+$ 时,催化剂的结构与反应式(1)的反应机理相适应,故其催化活性较高。

Herriott 与 Picker^[7]研究了溴代正辛烷与苯硫酚盐的反应(其反应式见式(2)),并测定了使用不同的相转移催化剂时的速率常数,其数据中最大的速率常数与最小的速率常数的比值约20 000,由此可见,不同的催化剂对反应速率的影响很大,其数据中不同的季铵盐相转移催化剂对反应式(2)的影响如表1^[7]所示。

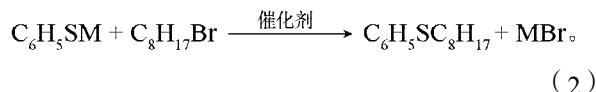


表1 不同催化剂对反应速率的影响

Table 1 Effects of catalysts on reaction rate

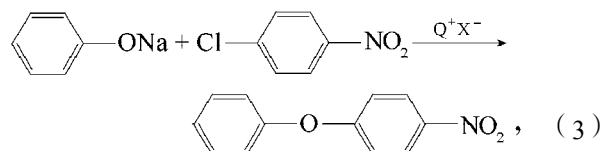
催化剂	相对速率	催化剂	相对速率
$(CH_3)_4NBr$	$< 2.2 \times 10^{-4}$	$C_8H_{17}N(C_2H_5)_3Br$	0.022
$(C_3H_7)_4NBr$	7.6×10^{-4}	$C_{10}H_{21}N(C_2H_5)_3Br$	0.032
$(C_4H_9)_4NBr$	0.70	$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3Br$	0.065
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Br$	$< 2.2 \times 10^{-4}$	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	0.020
$C_6H_{13}N(C_2H_5)_3Br$	2.0×10^{-3}		

从表1中可看出,当季铵盐相转移催化剂 Q^+X^-

中含有苄基时,如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, 反应式(2)具有较小的反应速率。这是因为:首先,苄基中的苯环是个负基团,该负基团与反应物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ 大负基团有排斥作用,即它们的结构不相适应,因而在水相中较难形成离子对 $\text{Q}^+\text{SC}_6\text{H}_5$ 。该类催化剂与不含苄基的类似结构的季铵盐相转移催化剂相比,具有较小的反应速率。其次,当季铵盐中含有苄基时,其空间位阻较大,也会影响其反应速率。而不含苯环结构的季铵盐相转移催化剂中,对于类似结构的季铵盐相转移催化剂,碳链越长,反应式(2)的反应速率越大。这是因为,较长的碳链实际上是由氢原子所包围的多氢正基团,该多氢正基团与反应物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$ 大负基团有相互吸引作用,即它们的结构是相互适应的,因而很容易在水相中形成 $\text{Q}^+\text{SC}_6\text{H}_5$ 。加上较长的碳链能较深地埋入有机相中,因而易与反应物 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 发生反应,故催化剂的碳链越长,反应式(2)的反应速率越大。

2 催化剂的结构对产物组成的影响

已有研究表明,季铵盐催化剂 Q^+ 的结构对产物的组成亦有很大的影响,例如对硝基氯苯与苯酚钠作用,生成4-硝基二苯醚的反应,其反应式如下:



当反应式(3)中的催化剂 Q^+X^- 为 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ (a) 时,生成物的产率为12%(反应时间为8 h,反应温度为125℃);当 Q^+X^- 为季铵盐(b)(其分子结构见图2)时,生成物的产率为95%(反应时间为35 min,反应温度为125℃)^[6]。

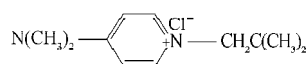


图2 季铵盐(b)的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of quaternary ammonium (b)

以上结果表明,含二烷基氨基吡啶盐结构的季铵盐型催化剂(b)作用于式(3)时,生成4-硝基二苯醚的产率远远高于一般季铵盐(a)作用时的产率。这一实验结果同样无法用传统的催化理论来加以解释,但如果从催化剂的结构与反应机理的适应性来加以探讨,则这一实验现象同样可以迎刃而解。

反应式(3)的相转移催化反应机理与反应式(1)的类似,具体如图3所示。

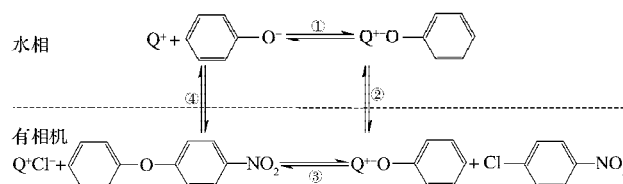


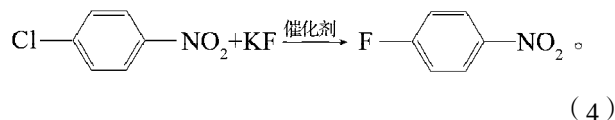
图3 反应式(3)的相转移催化反应机理

Fig. 3 Phase transfer catalytic reaction mechanism for reaction(3)

在图3所示反应式(3)的机理步骤①中,反应物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 是一个由氧负离子与苯环形成的大负基团,而且是一种扁平结构,当催化剂 Q^+ 为 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 时,虽然与 N^+ 相连的4个丁基碳链也是多氢正基团,但显然 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 是一个多面体结构,与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 的扁平结构接触的面积较小,因而相互间形成的吸引力较弱,即它们的结构不很适应,这使得它们较难在水相中形成 $\text{Q}^+\text{OC}_6\text{H}_5$ 或形成的 $\text{Q}^+\text{OC}_6\text{H}_5$ 不稳定。因此,当相转移催化剂 Q^+ 为 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ 时,催化剂的结构与反应式(3)的机理适应性较差,故催化剂的催化效率较低。

而当催化剂 Q^+ 为含二烷基氨基吡啶盐结构的季铵盐型催化剂(b)时,催化剂中的吡啶盐结构是一个扁平结构的大正基团,其与反应物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 的扁平结构大负基团的接触面积较大,因而相互间有很强的吸引作用,即它们的结构非常适应,很容易在水相中形成 $\text{Q}^+\text{OC}_6\text{H}_5$ 。故当催化剂 Q^+ 为含吡啶盐结构时,催化剂的结构与反应式(3)的机理相适应,故催化剂的催化效率较高。

含吡啶盐结构的季铵盐型相转移催化剂,因与反应物接触面积较大而有很强的结构适应性,从而有较强的选择性,这一结论已被许多实验所证实^[7],例如对硝基氯苯与氟化钾作用生成对硝基氟苯的反应,其反应式如式(4)所示:



已有研究表明,当反应式(4)中的相转移催化剂为 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{N}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ (c) 时,产物的产率为68.3%(反应时间为21 h,反应温度为170℃);而当催化剂为季铵盐(d)(其结构如图4所示)时,产物的产率为83%(反应时间为9 h,反应温度为210℃)^[7]。

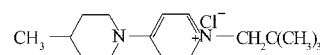


图4 季铵盐(d)的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of quaternary ammonium (d)

3 结语

综上所述,有机化学反应过程中,催化剂的结构对反应速率、产率以及产物组成有很大的影响,当催化剂的结构与反应机理相适应时,有机反应就有较快的反应速率、较大的产率和较高的选择性,反之亦然。因此,若要用催化剂来控制反应的发生,使反应高活性、高选择性地进行,就应该使用其结构与目的反应的机理相适应的催化剂。而这种催化剂与反应机理的结构适应性,不仅要考虑分子间的空间效应和电子效应,而且还要重点考虑分子间的结构适应性^[8-10]。

参考文献:

- [1] 颜杰.相转移催化反应机理与催化剂的结构[J].四川轻化工学院学报,1997,10(1): 49-54.
Yan Jie. Mechanism and Structure of Catalysis of PTC Reaction[J]. Journal of Sichuan Institute of Light Industry and Chemical Technology, 1997, 10(1): 49-54.
- [2] 于冬梅.相转移催化及催化剂的结构效应[J].哈尔滨学院学报,2002,23(8): 52-53.
Yu Dongmei. Phase Transfer Catalysts and Structural Effect of Catalysts[J]. Journal of Harbin University, 2002, 23(8): 52-53.
- [3] 柴兰琴,董文魁.相转移催化反应机理及应用[J].兰州铁道学院学报,2002,21(4): 89-91.
Chai Lanqin, Dong Wenkui. Studies on Mechanism and Application of the Phase Transfer Catalytic Reaction[J]. Journal of Lanzhou Railway University, 2002, 21(4): 89-91.
- [4] 唐睿康.分子间选择性作用力和控制论化学:金松寿教授研究简介[J].化学进展,2009,21(6): 1080-1084.
Tang Ruikang. Selective Intermolecular Force and Cybernetic Chemistry: An Introduction to Prof. Jin Songshou's Study [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(6): 1080-1084.
- [5] 金松寿.控制论化学[M].杭州:浙江教育出版社,1989: 107-110.
Jin Songshou. Cybernetic Chemistry[M]. Hangzhou: Zhejiang Education Press, 1989: 107-110.
- [6] 姚蒙正,程侣柏,王家儒.精细化工产品合成原理[M].2版.北京:中国石化出版社,2000: 50-51.
Yao Mengzheng, Cheng Lübai, Wang Jiaru. Fine Chemicals Synthesis Principle[M]. 2nd ed. Beijing: China Petrochemical Press, 2000: 50-51.
- [7] 赵地顺.相转移催化原理及应用[M].北京:化学工业出版社,2007: 35, 80-81.
Zhao Dishun. Phase Transfer Catalytic Principles and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 35, 80-81.
- [8] 郭世豪.分子间的作用及其结构适应性[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2001,27(2): 148-150.
Guo Shihao. The Adaptability of the Molecular Structure and the Molecular Action[J]. Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences, 2001, 27(2): 148-150.
- [9] 郭世豪.有机反应机理与溶剂的结构适应性[J].株洲师范高等专科学校学报,2002,7(2): 8-10.
Guo Shihao. A Study on Structure Adaptability of Solvent and Organic Reaction Mechanism[J]. Journal of Zhuzhou Teachers College, 2002, 7(2): 8-10.
- [10] 郭世豪.结构适应性原理在有机化学中的应用[J].化学教育,2010,31(9): 1-2, 5.
Guo Shihao. Application of Structure Adaptability Principle in Organic Chemistry[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2010, 31(9): 1-2, 5.

(责任编辑:廖友媛)