

80-85

相转移催化新进展:气液相转移催化及其应用

苏桂发

(广西师范大学化学系 桂林 541004)

0621.25¹

摘要 本文综述气液相转移催化的原理及其在有机合成中的应用进展情况。

关键词 气液 相转移催化 有机合成、催化、GL-PTC反应、

0 引言

相转移催化反应由于具有条件温和、反应速度快、产率高、操作简便、污染少、反应可在非均相介质中进行等优点而为世人所瞩目,现在,相转移催化作为一种重要的有机合成技术广泛用于各类有机反应中。

70年代末以来,一种新型的相转移催化技术——气液相转移催化(GL-PTC)逐渐发展起来并日益引起人们的注意,本文将阐述GL-PTC的原理及其在有机合成中的应用进展情况。

1 GL-PTC 反应

所谓GL-PTC就是把相转移催化剂与固体反应物和(或)固体支持物处理后制成反应床,加热下使另一种反应物以气相通过反应床,在出口处用冷凝管冷凝收集导出的产物及未反应的原料气。为了使有机反应物气化,加快反应速度,GL-PTC反应通常在150℃以上进行,在这种条件下,负载在固体反应物(固体支持物)上的相转移催化剂呈熔融状态,GL-PTC反应因此而得名。

1.1 催化剂的选择 气液相转移催化剂的选择原则首先是在反应条件下有较高的稳定性,季铵盐在150℃时明显分解,不适于GL-PTC反应。季磷盐、冠醚、穴醚、PEG是常用的GL-PTC催化剂,催化效率:季磷盐 > 冠醚 > PEG。由于PEG无毒、价廉,化学性质较稳定,其蒸汽压较高且可调节,预计具有广阔的应用前景。

1.2 催化剂载体 催化剂载体应尽可能是有较高比表面的多孔性物质,以增大气体有机物与固体盐之间的接触面,加快反应速度。但要尽量避免使用含表面羟基的固体作载体,因为它们会与催化剂作用产生一个质子性环境,不利于负离子的活化。由于采用表面积为0.01~1m²/g的大孔 α -Al₂O₃球、金刚砂和小玻璃球作为载体,通常可获得一均匀的气流,它们常用作催化剂载体。

1.3 催化剂床的制备 通常是用浸渍法把催化剂固定在固体床上。可以把催化剂溶解在溶剂中,然后把溶液涂抹在固体上;也可以先把固体(支持物)加到催化剂溶液中,然后把溶剂除去。溶剂的蒸发既可在真空中进行,也可在反应前在反应器中完成。不管用什麼办法除去溶剂,

催化剂床的制备方法不应对催化剂的活性有影响。

1.4 催化剂的用量 催化剂用量增加, 反应速率加快, 但反应速率与催化剂用量并不成正比, 催化剂太多可能会堵住固体支持物的小孔, 减少表面积而使一部分催化剂无效。

对于高沸点化合物, 反应必须在一定的真空度下进行。如果化合物的沸点比反应温度还高, 必须使用载气以确保合成反应在气相中进行。这种载气可以是惰性气体或低沸点有机溶剂如四氢呋喃、环己烷等, 也可以是过量的试剂本身, 例如碳酸二甲酯 (DMC) 常用作反应载气。

GL-PTC 可看作是 GLC (气液色谱), 只不过在 GL-PTC 中, 液相起的是催化作用而不是分离作用; 但在 GL-PTC 中分配现象也很重要, 因为高沸点化合物或与液相有高亲合力的化合物增加了它们在反应器内的停留时间, 从而影响到转化率。

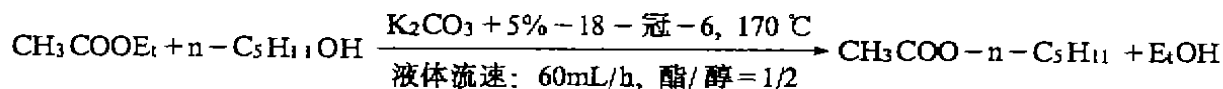
2 GL-PTC 在有机合成中的应用

目前, GL-PTC 反应已被用于合成羧酸酯、卤代烷、烯、醚、硫醚、丙二酸酯衍生物等领域中, 并已部分实现工业化生产。

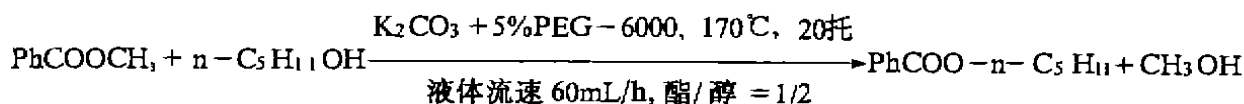
2.1 酯的合成

2.1.1 酯交换反应

酯交换反应通常在催化量的酸或碱存在下进行。在 LL-PTC 条件下, 酯在碱性水溶液中完全水解。在 GL-PTC 条件下, 将酯和醇两种气体反应混和物连续不断地通过涂有 K_2CO_3 和相转移催化剂的反应床, 将导出物通过分馏柱分离即可得到酯交换产物, 未反应的醇可连续循环使用, 常用的相转移催化剂为 PEG-6000 及 18-冠-6。



转化率 61%。

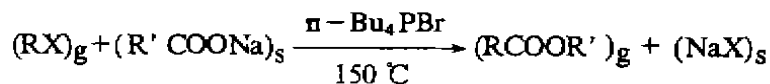


转化率 65%。

用这种方法可由较易合成的酯制备难得的酯, 反应不需要溶剂且是连续进行的^[1]。

2.1.2 羧酸盐与卤代烷反应

当卤代烷气体通过由固体脂肪族或芳香族羧酸盐和季磷盐组成的反应床时, 可得到相应的羧酸酯, 产率为 58% ~ 97%:



这种方法可用于空间障碍较大的羧酸如 2,4,6-三甲基苯甲酸的酯化, 转化率高达 98%^[2]。

2.2 卤代烷的制备

2.2.1 取代反应

在 150 ~ 170 °C 下, 把卤代烷气体通过由等当量的碱金属卤代物 ($M^+ Br^-$, $M^+ I^-$) 和 1% ~ 5% 摩尔季磷盐组成的反应床, 即可发生取代反应得到溴代烷或碘代烷^[1]:

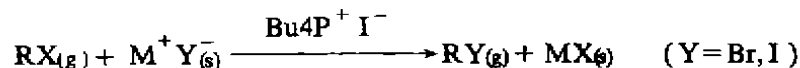
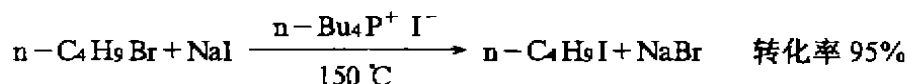
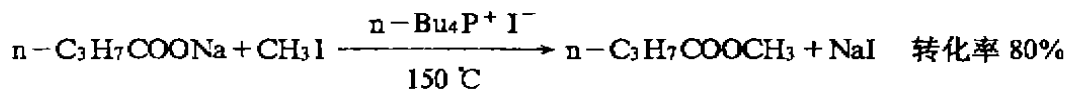


表1 碘代烷的制备*

反应物	产率 (%)
n-C ₃ H ₇ Cl	69
n-C ₃ H ₇ Br	74
CH ₂ =CH-CH ₂ Br	78
n-C ₄ H ₉ Cl	72
n-C ₄ H ₉ Br	93
n-C ₄ H ₉ Cl**	70
n-C ₄ H ₉ Br**	82
PhCH ₂ Cl**	81

* 卤代烷 0.206 摩, KI 0.309 摩,
液体流速 0.8mL/min
** 反应在 15 托下进行.

有趣的是, 利用卤代烷与羧酸盐成酯反应产生的碱金属卤代物可以进行另一种亲核取代反应, 也就是说在同一个催化剂床可交替进行两种取代反应^[4], 例如:



2.2.2 卤素交换反应

在 GL-PTC 条件下两种卤代烷气体也可发生高效率的连续卤素交换反应, 利用这种反应可由易得的卤代烷制取较难得的卤烃^[5,6].

2.2.3 由醇制伯卤代烷

醇在许多催化剂存在下可转变成卤代烷. 在 Lewis 酸 (AlCl₃, ZnCl₂ 等) 催化下通常同时伴有大量烯和异构卤代烷产生.

把伯醇 (正丙醇、正丁醇、正戊醇等) 与盐酸或氢溴酸的混和溶液以气态通过加热到 170 °C 的由季磷盐和硅胶组成的反应床, 在出口处即可得到卤代烷和相应的二烷基醚, 没有重排产物. 反应在常压下进行, 整个过程是连续的, 不需要搅拌, 在反应过程中催化剂床没有消耗, 连续使用 18 小时后活性仍未降低, 通过增加反应混和物与催化剂床的接触时间, 可使醚的产量减小到零^[7].

表 2 由伯醇制伯氯代烷

反应物	n-C ₃ H ₇ OH	n-C ₄ H ₉ OH	n-C ₅ H ₁₁ OH
产物	n-C ₃ H ₇ Cl	n-C ₄ H ₉ Cl	n-C ₅ H ₁₁ Cl
产率 (%)	80	87	99

注: 反应柱: 长 50cm、直径 1.5cm

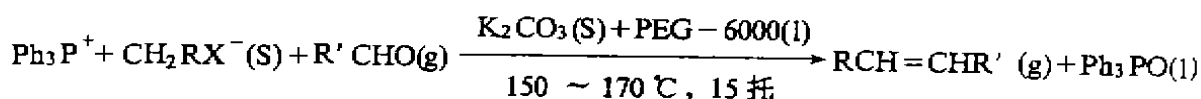
催化剂 (BuP⁺) 床: 250g(硅胶占 15%)

液体流速: 21mL/h 醇/HCl(摩尔比): 1/3(盐酸浓度 35%)

T_反: 170 °C, 1atm

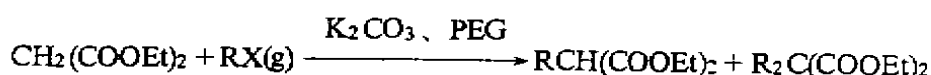
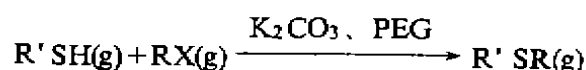
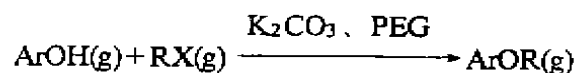
2.3 烯烃的合成 (Witting 反应)

在一定的温度 (150 ~ 170 °C) 及真空条件 (15 托) 下, 将气态的醛通过一个由碳酸钾粉末、合适的季磷盐及聚乙二醇-6000 组成的反应床, 冷凝导出物即可收集得到烯烃, 解决了传统反应条件及 SL-PTC、LL-PTC 条件下三苯基磷氧化物与烯烃难以分离的问题, 而且留在反应床中的 Ph₃P=O 易再生重复使用^[8]。



2.4 硫醚、芳醚及丙二酸酯衍生物的合成

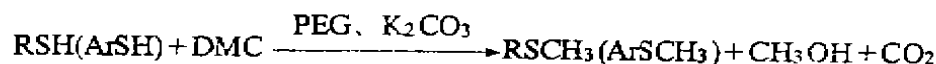
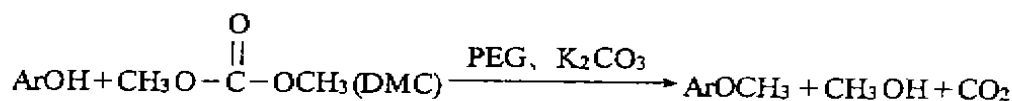
在 GL-PTC 条件下, 将含活性氢的化合物 (如酚、硫醇或丙二酸酯) 与卤代烷通过由碳酸钾和 PEG 或冠醚组成的催化剂床, 则可得到相应的烷基化产物:

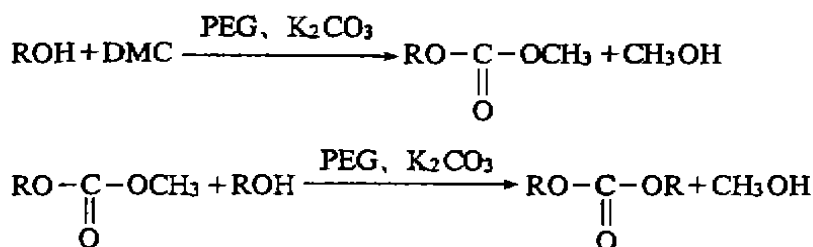


在 LL-PTC 条件下活性很差的 2-乙酰基苯酚, 在 GL-PTC 条件下以很高的转化率转化成酚醚; 当分子中同时存在羟基和巯基时, 只选择生成 S- 完基化产物^[9]。

2.5 碳酸二烷基酯的反应

在 LL-PTC 条件下, 碳酸二烷基酯水解很快; 而在 GL-PTC 条件下, 碳酸二烷基酯是一个很好的烷基化试剂, 它与硫酚、硫醇、酚作用得到硫醚和芳醚, 与醇发生交叉酯化反应得到高级碳酸衍生物^[10]:





显然, 碳酸二甲酯可代替有毒的光气作为一个安全的碳酸衍生物源, 取代有毒的重氮甲烷和硫酸二甲酯作为优异的甲基化试剂。

表 3 弱酸性化合物的烷基化

反 应 物	反应条件 (P, 托; 摩尔比, 弱酸性化合物/RX/K ₂ CO ₃)	产 物	转化率 (%)
PhOH + n-BuBr	20; 1.0/1.2/2.0	PhOBu	94
PhOH + Me(CH ₂) ₇ Cl	1; 1.0/1.3/4.5	Pho(CH ₂) ₇ Me	72
2-AcC ₆ H ₄ OH + BuBr	1; 1.0/2.0/3.3	2-AcC ₆ H ₄ OBu	96
Me(CH ₂) ₁₁ SH + n-BuBr	1; 1.0/1.5/2.0	Me(CH ₂) ₁₁ SBu	86
HSCH ₂ CH ₂ OH + n-BuBr	20; 1.0/1.5/2.0	BuSCH ₂ CH ₂ OH	85
CH ₃ (COOEt) ₂ + n-BuBr	20; 1.0/1.5/2.5	BuCH(COOEt) ₂	25
同 上	5% 18-冠-6; 20; 1.0/1.5/2.5	83% BuCH(COOEt) ₂ 17% Bu ₂ C(COOEt) ₂	59
同 上	5% 二苯并-18-冠-6; 20; 1.0/1.5/2.5	86% BuCH(COOEt) ₂ 14% Bu ₂ C(COOEt) ₂	81

注: 除非特别说明, 催化剂为 PEG-6000, 用量为 K₂CO₃ 的 5%(wt), T_反 = 170 °C, 液体流速为 40mL/h (配. 硫醇) 和 80mL/h (丙二酸酯)。

表 4 酚、硫酚与 DMC 的反应

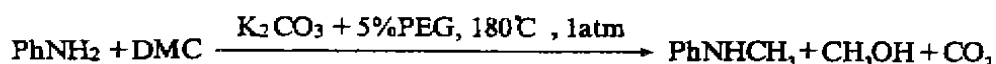
反应物	液体流速 (mL/h)	产物	转化率 (%)
Phob + DMC	18	PhOCH ₃	92.5
	25		85.5
PhSH + DMC	90	PhOCH ₃	99.5
	200		99.5

注: 催化剂床: 95g K₂CO₃ + 5%(wt) PEG-6000

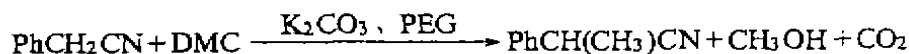
载气: 环己烷 (0.1 摩酚, 0.12 摩 DMC, 40ml 环己烷) T = 180 °C, 1atm

芳伯胺如苯胺的单烷基化是有机合成中的重要反应, 通常需要高温 (~ 400 °C)、高压和很长的接触时间, 而且总是得到各种烷基化胺的混合物。

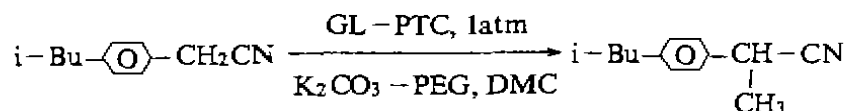
在 GL-PTC 条件下, 用 DMC 可使芳伯胺, 芳乙腈发生高选择性的单烷基化反应^[9,11]:



当 DMC/PhNH₂ (摩尔比) = 10 时, 转化率为 91%, N-甲基苯胺的选择性大于 99%。



转化率 97.5%, 选择性则为 99.5%。



当 DMC/ $i\text{-Bu}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CN}$ = 30 时, 转化率为 95%, 选择性高达 99.6%, 产物水解即得著名的抗炎药布洛芬。

3 结束语

与 SL-PTC 和 LL-PTC 相比, GL-PTC 具有以下优点: ①、不需要使用溶剂且催化剂容易分离回收, 减少了污染, ②、不需另外处理即可在出口处收集得到足够纯的产品 ③、整个体系是隔离的, 这对于使用危险物质时更显得重要。④、选择性较好, 且由于反应温度较高, 加快了反应速度, 可望实现工业化的连续操作。

考虑到很多有机反应都是包含有负离子的反应, GL-PTC 反应不需要溶剂而在没有溶剂化的气相中进行的反应与液相反应的反应行为常有很大差异, 因此, GL-PTC 反应可能在初级化学品 (在那里普遍实行连续操作) 和精细化学品 (选择性很重要) 之间架起一座桥梁, 开辟出一条新的催化反应途径。

致谢: 本文承北师大俞凌云中先生审阅谨致谢意。

4 参考文献

- 1 Angeletti, E., et al Gas-Liquid Phase-Transfer Catalysis. Catalytic and Continuous Transesterification Reaction. *J Org Chem.* 1983, 48 (22): 4106
- 2 Angeletti, E., et al., *J C S Perkin Trans. Synthetic and Mechanistic Aspects of Gas-Liquid Phase-transfer Catalysis Carboxylate Esters.* I. 1982: 993
- 3 Gas-Phase Synthesis of Alkyl Iodides Promoted by Phase-Transfer Catalysts. Tundo, P., et al., *Synthesis.* 952, 1979
- 4 Tundo, P., *J Org. Nucleophilic Substitution between a Gaseous Alkyl Halide and a Solid Salt Promoted by Phase-Transfer Catalysts.* *chem.* 1979, 44(2). 2048
- 5 Angeletti, E., et al., *J C S. Catalytic Halide Exchange in Hydrocarbons Promoted by Aluminas Coated with Phosphonium Salts.* *Chem. Commun.* 1980: 1127
- 6 Tundo, P., et al., *J C S Perkin Trans. Catalytic Interconversion of Alkyl Halides by Gas-Liquid Phase-transfer Catalysis.* II 1983: 485
- 7 Tundo, P., et al., *J C S Perkin Trans. Continuous Conversion of Alcohols into Alkyl Halides by Gas-Liquid Phase-transfer Catalysis (G. L -P.T.C.). I.* 1987: 2157
- 8 Angeletti, E., et al The Wittig Synthesis of Alkenes Under Gas-Liquid Phase-transfer Catalysis. *J C S. Chem. Commun.* 1983. 269

(下转 91 页)

The Thermal Stabilities of Metal—4,4',4'',4''' — tetracarboxamidophthalocyanine

Xiao Jiamin Pan Enting Liang Fupei

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University)

Li Qingyuan

(Center of Testing, Guangxi Normal University)

Abstract We had systematically done the thermal analyses of Seven Metal-tetracarboxamide-phthalocyanine complexes with DTA and TGA. The order of their thermal stabilities under N_2 atmosphere was found to be: $MgPc(CONH_2)_4 > NiPc(CONH_2)_4 > CoPc(CONH_2)_4 > CuPc(CONH_2)_4 > MnPc(CONH_2)_4 > ZnPc(CONH_2)_4 > Fe^{III}Pc(CONH_2)_4$. The order of their thermal stabilities under air atmosphere is somewhat different. The number of crystal water was obtained with TG curve.

Key Words Thermal Analysis; Metallophthalocyanine

(上接 85 页)

The New Progress of PTC: GL-PTC and its Applications

Su Guifa

(Chemical Department of Guangxi Normal University, Guilin 541004)

Abstract In this paper, we reviewed the principles of GL-PTC and its applications in the Organic Syntheses.

Key Words GL-PTC; Organic Syntheses