

研 究 生 教 学 用 书

Phase Transfer Catalysis:
Principles and Applications

相转移催化原理及应用

赵地顺 主编



化学工业出版社

154.285
378

河北省教育厅学术著作出版基金资助计划

研究生教学用书

相转移催化原理及应用

赵地顺 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

相转移催化技术是 20 世纪 70 年代初发展起来的应用于有机合成反应的一门新技术,多应用于非均相反应体系,可以在温和的反应条件下加快反应速率,简化操作过程,提高产品收率,受到了人们极大的关注。

本书根据国内外最新研究进展并结合作者近年来的研究成果,全面而系统地介绍了相转移催化反应的原理及其在各种反应中的应用。全书共分为 3 篇 14 章,第 1~5 章为相转移催化基本原理,以研究相转移催化反应机理为主线,以反应模型为核心,将相转移催化反应控制步骤的研究、反应部位的研究和化学反应模型等紧密地联系起来;第 6~11 章分别讨论了各类相转移催化剂及其在有机合成反应中的应用,旨在阐明各种相转移催化反应所具有的共性与特性;第 12~14 章介绍了相转移催化应用的最新进展。

本书可作为高等院校化学、化工专业研究生、本科生教学用书,也可供从事有关科研、设计、生产的工程技术人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

相转移催化原理及应用/赵地顺主编. —北京:化学工业出版社, 2007. 5

研究生教学用书

ISBN 978-7-122-00171-9

I. 相… II. 赵… III. 催化-高等学校-教材 IV. 0643.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 039355 号

责任编辑:徐雅妮
责任校对:顾淑云

文字编辑:王 琪
装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14¼ 字数 356 千字 2007 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

相转移催化技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型催化技术,目前已广泛应用于有机反应的绝大多数领域,如置换反应、氧化反应、烷基化反应、酰基化反应、聚合反应,甚至高聚物修饰等,同时相转移催化反应在工业上也广泛应用于医药、农药、香料、造纸、制革等行业。这一新技术的推广,对新产品的开发、老产品生产技术的改进、质量的提高和成本的下降都产生了较大的影响,带来了令人瞩目的经济效益和社会效益。

相转移催化反应的类型繁多,影响因素也较为复杂,给研究造成了很大的困难。以往在有机化学反应中都涉及相转移催化反应机理的研究,虽然相转移催化剂应用于各种化学反应的反应机理具有共性,但都分散在各种化学反应中,根据我们多年为研究生和高年级本科生讲授有机反应机理、精细有机合成等课程的体会,尝试将相转移催化反应的研究作为一个整体,以相转移催化剂的种类为主线,通过相转移催化剂结构和性质的研究了解和掌握相转移催化反应的原理与规律,从许多表面上看起来毫不相干的反应中归纳出相同或类似的相转移催化反应机理,从而收到事半功倍的效果。本书从基本原理、各种相转移催化剂在有机反应中的应用以及相转移催化反应的新进展等角度进行讨论。内容不仅涉及相转移催化反应机理的研究,也涵盖了相转移催化与超声波技术、微波技术和超临界流体技术等联用,同时,结合作者所从事的科研项目,对相转移催化在氧化脱硫方面的研究也进行了介绍。

本书第 1 章、第 5 章由赵地顺执笔,第 2~第 4 章由李发堂执笔,第 6 章由周二鹏执笔,第 7 章由孙智敏执笔,第 8 章、第 10 章由殷蓉执笔,第 9 章由张星辰执笔,第 11 章由李雪艳执笔,第 12 章、第 13 章由刘宝友执笔,第 14 章由王建龙执笔,全书由赵地顺统稿。

相转移催化反应的内容极其丰富,本书在编著时,力求注重系统性、实践性和前沿性,但限于我们的业务水平和时间所限,疏漏、不当之处在所难免,恳请读者和同行批评指正。

本书中介绍的研究成果是在国家自然科学基金(20276015, 20576026)、河北省自然科学基金(203364)的支持下取得的。本书的出版得到了河北省教育厅学术著作出版基金(冀教科[2005]21号)和河北科技大学学术著作出版基金的支持。在本书编写过程中,还得到了陈玉堂、张亚通、廉静等的帮助和支持,在此一并表示诚挚的谢意。

赵地顺

2006 年 12 月

目 录

第一篇 相转移催化的基本原理

第 1 章 相转移催化反应概述	2
1.1 相转移催化反应发展历史	3
1.2 相转移催化作用	5
1.2.1 相转移催化的转移作用	5
1.2.2 相转移催化的活化作用	11
1.2.3 相转移催化提高选择性的作用	13
1.3 相转移催化反应体系	15
1.3.1 液-液相转移催化反应体系	15
1.3.2 液-固相转移催化反应体系	17
1.3.3 气-液相转移催化反应体系	19
1.3.4 液-液-固相转移催化反应体系	20
1.3.5 液-液-液相转移催化反应体系	21
1.3.6 固-固-液相转移催化反应体系	22
参考文献	22
第 2 章 相转移催化剂的分类及性质	26
2.1 分类	26
2.1.1 镧盐类 PTC	26
2.1.2 包结物结构的 PTC	27
2.1.3 开链聚醚 PTC	29
2.1.4 其他相转移催化剂	29
2.2 性质	31
2.2.1 镧盐	31
2.2.2 冠醚	32
2.2.3 聚乙二醇	33
参考文献	34
第 3 章 相转移催化反应的影响因素	35
3.1 催化剂对反应的影响	35
3.1.1 催化剂活性	35
3.1.2 催化剂用量	36
3.1.3 催化剂选择	38
3.1.4 催化剂的稳定性	39
3.2 溶剂对反应的影响	40
3.3 搅拌速率对反应的影响	42
3.4 水量对反应的影响	43
参考文献	43

第4章 相转移催化剂的制备、表征、分离与再生	45
4.1 相转移催化剂的制备与表征	45
4.1.1 镧盐类相转移催化剂的制备	45
4.1.2 冠醚类相转移催化剂的合成	49
4.1.3 聚乙二醇的合成	54
4.2 相转移催化剂的分离和再生	55
4.2.1 季铵盐催化剂的再生	55
4.2.2 冠醚的回收	55
参考文献	55
第5章 相转移催化反应原理	57
5.1 相转移催化反应步骤	57
5.1.1 相转移催化反应基本步骤	57
5.1.2 相转移催化反应控制步骤	58
5.1.3 相转移催化反应的发生部位	59
5.2 相转移催化反应的萃取机理	61
5.2.1 相转移催化反应萃取模型	62
5.2.2 反应物阴离子从水相向有机相的转移	62
5.2.3 非极性介质中的离子反应	68
5.3 相转移催化反应的界面机理	69
5.4 其他类型相转移催化反应机理	71
5.4.1 不溶性相转移催化反应机理	71
5.4.2 杂多酸相转移催化反应机理	72
5.4.3 离子液体相转移催化反应机理	73
参考文献	74

第二篇 各类相转移催化剂及其在有机反应中的应用

第6章 镧盐类相转移催化剂	78
6.1 镧盐类相转移催化剂结构	78
6.1.1 镧盐类相转移催化剂的结构特征	78
6.1.2 镧盐类相转移催化剂的结构对其催化活性的影响	80
6.1.3 镧盐类相转移催化剂的分类	80
6.2 镧盐类相转移催化剂催化机理	84
6.3 镧盐类相转移催化剂应用技术	87
6.3.1 取代反应	87
6.3.2 烷基化反应	89
6.3.3 氧化反应	94
6.3.4 还原反应	96
6.3.5 加成反应	97
6.3.6 其他反应	98
参考文献	100
第7章 包结物结构类相转移催化剂	101

7.1 包结物结构类相转移催化剂结构	101
7.1.1 冠醚类相转移催化剂的结构	101
7.1.2 环糊精类相转移催化剂的结构	102
7.1.3 杯芳烃类相转移催化剂的结构	104
7.2 包结物结构类相转移催化剂催化原理	105
7.2.1 冠醚类相转移催化剂催化机理	105
7.2.2 环糊精类相转移催化剂催化机理	108
7.2.3 杯芳烃类相转移催化剂催化机理	108
7.3 包结物结构类相转移催化剂应用技术	109
7.3.1 冠醚类相转移催化剂的应用技术	109
7.3.2 环糊精类相转移催化剂的应用技术	121
7.3.3 杯芳烃类相转移催化剂的应用技术	123
参考文献	125
第8章 开链聚醚类相转移催化剂	128
8.1 开链聚醚类相转移催化剂结构	128
8.2 开链聚醚类相转移催化剂催化原理	129
8.3 开链聚醚类相转移催化剂应用技术	130
8.3.1 亲核取代反应	130
8.3.2 烷基化反应	132
8.3.3 缩合反应	133
8.3.4 还原反应	134
8.3.5 氧化反应	134
8.3.6 其他反应及研究新进展	135
参考文献	137
第9章 杂多酸类相转移催化剂	139
9.1 杂多酸概述	139
9.1.1 杂多酸的氧化还原催化机理	139
9.1.2 杂多酸相转移催化剂的发展	139
9.1.3 反应控制相转移催化	140
9.1.4 分类	141
9.2 催化剂的结构	142
9.2.1 杂多酸的基本结构	142
9.2.2 杂多酸相转移催化剂的结构	143
9.3 杂多酸相转移催化剂催化作用原理	144
9.3.1 杂多酸与季铵盐离子对结合相转移催化剂作用原理	144
9.3.2 反应控制相转移催化剂作用原理	145
9.4 杂多酸相转移催化剂的应用技术	148
9.4.1 杂多酸与季铵盐以离子对的形式结合	148
9.4.2 杂多酸季铵盐相转移催化反应	149
9.4.3 反应控制相转移催化	149
参考文献	152
第10章 三相相转移催化剂	153

10.1 结构	153
10.1.1 载体类型	153
10.1.2 合成方法	153
10.2 催化原理	155
10.3 应用技术	156
10.3.1 水解反应	156
10.3.2 酯的合成	157
10.3.3 醚的合成	157
10.3.4 C-烷基化反应	158
10.3.5 N-烷基化反应	159
10.3.6 消除反应	159
10.3.7 缩合反应	160
10.3.8 取代反应	160
10.3.9 加成反应	161
10.3.10 氧化-还原反应	161
参考文献	162
第 11 章 其他相转移催化剂及应用	165
11.1 相转移催化剂结构	165
11.1.1 吡啶及其衍生物相转移催化剂的结构	165
11.1.2 过渡金属配合物的结构	166
11.1.3 手性相转移催化剂的结构	167
11.2 相转移催化剂催化原理	169
11.2.1 吡啶及其衍生物相转移催化剂的催化原理	169
11.2.2 过渡金属配合物相转移催化剂的催化原理	170
11.2.3 手性相转移催化剂催化机理	170
11.3 其他相转移催化剂应用技术	171
11.3.1 吡啶及其衍生物相转移催化剂在有机合成中的应用	171
11.3.2 过渡金属配合物在有机合成中的应用	172
11.3.3 手性相转移催化剂在有机合成中的应用	173
参考文献	176

第三篇 相转移催化新进展

第 12 章 离子液体在多相转移催化有机合成中的应用	178
12.1 离子液体概述	178
12.2 离子液体多相转移催化有机合成	178
12.2.1 有机溶剂/水两相反应模式	178
12.2.2 有机溶剂/ILs 两相反应模式	179
12.2.3 离子液体/水两相反应模式	179
12.2.4 气 (ScCO ₂)/液 (ILs) 两相反应模式	181
12.2.5 液/固两相反应模式	182
12.2.6 液 (ILs)/液 (产物) 两相反应模式	183

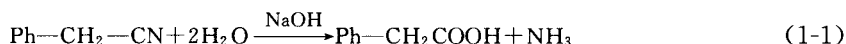
12.2.7 气体(反应物)/液(ILs)/液(产物)三相反应模式	184
12.2.8 固(反应物)/液(ILs)/固(产物)三相反应模式	185
12.2.9 液(有机溶剂)/液(离子液体)/液(水)三相反应模式	185
12.2.10 ILs 应用于温控相转移催化	185
12.3 离子液体在有机合成中的应用新进展	186
12.3.1 无机高分子离子液体	186
12.3.2 有机高分子离子液体	187
12.3.3 离子液体负载催化剂催化	187
12.3.4 离子液相合成	187
参考文献	188
第 13 章 相转移催化与其他绿色技术的联用	191
13.1 相转移催化与超声波技术	191
13.1.1 概述	191
13.1.2 超声波相转移催化在有机合成中的应用	192
13.2 相转移催化与微波技术	194
13.2.1 概述	194
13.2.2 微波相转移催化在有机合成中的应用	195
13.3 温控相转移催化	201
13.3.1 概述	201
13.3.2 水溶性膦配体及制备方法	201
13.3.3 温控相转移催化在有机合成中的应用	202
13.4 超临界流体技术与相转移催化联用	203
13.5 反应控制相转移催化	203
参考文献	204
第 14 章 相转移催化氧化脱除汽油中含硫化合物的研究	208
14.1 概述	208
14.2 有机酸催化氧化法脱硫	208
14.2.1 氧化机理	208
14.2.2 相转移催化氧化机理	209
14.2.3 影响相转移催化氧化脱硫循环效应的主要因素	209
14.2.4 相转移催化氧化脱硫的动力学研究	213
14.3 光催化氧化法脱硫	215
参考文献	216

第一篇

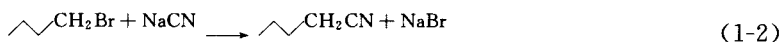
相转移催化的基本原理

第 1 章 相转移催化反应概述

许多有机合成反应在均相条件下容易进行，而在非均相条件下不易进行，或者在非均相条件下往往存在反应速率慢、效果差、反应不完全等缺点。过去许多合成反应在非均相条件下，特别是在水相和有机溶剂两相中，反应速率都取决于一个反应物在一种溶剂中的轻微溶解度。例如，通过把苯乙腈和 $w(\text{NaOH})$ 为 10% 的水溶液在非均相混合溶液中加热 2h，就可以使苯乙腈水解。当水解发生时，氨被释放出来，同时苯乙腈溶解于水相中，如式 (1-1) 所示。这个反应的进行就在于苯乙腈在碱性水溶液中有一定的溶解性^[1]。



但有的反应即使在搅拌的条件下也不能很好进行，如 1-溴丁烷与氰化钠水溶液所组成的这类互不相溶的有机-水两相体系，其反应式为：



该反应在 103℃ 下反应 3h，收率仅为 2.3%。原因是 1-溴丁烷在有机相，NaCN 在无机相，两相不互溶，反应只发生在两相界面，故反应速率较慢。

为使反应得以快速进行，可以向该体系中加入一种既能溶解盐，又能溶解有机物的质子性溶剂。如乙醇分子上的羟基有极性（亲水性），并且可以形成氢键，分子的有机部分（乙基）具有有机溶解性（亲油性）。把少量的乙醇加到氰化钠和溴辛烷两相体系中，可以给予一定的相互溶解性，使溶液反应可以成功地进行。但该类质子性溶剂能与阴离子反应试剂产生溶剂化作用，使反应活性降低，并有可能发生副反应。所以人们后来采用极性非质子溶剂以克服溶剂化所产生的不良影响。

这些极性非质子溶剂的亲水性不取决于羟基的存在与否，它们的极性来自于硝基、酰胺或亚砷这样一些官能团的存在。最普遍采用的一些溶剂有乙腈、二甲基酰胺（DMF）、二甲基亚砷（DMSO）、六甲基磷酸三酰胺（HMPT）等。这些物质全都具有亲油性的甲基和极性官能团，所以，它们可以溶解在水和烃、醇以及含氧烃等有机介质中，使盐和有机物二者很好地互溶。因为极性非质子溶剂不含有羟基，从而避免了溶剂化。但是该类溶剂存在以下一些缺点：一般沸点比较高，在反应完成后，很难从混合物中除去，回收提纯比较困难；少量水的存在对反应有干扰作用，反应要求在无水条件下进行；比普通的醇、烃、含氧烃等溶剂价格高得多；一般毒性较大。

20 世纪 60 年代后期，一种克服非均相体系溶解性差的新方法问世，Starks^[2] 称这一新技术为相转移催化（phase transfer catalysis, PTC），它通过加入催化剂量的第三种物质（即相转移催化剂）或采用具有特殊性质的反应物，使一种反应物从一相转移到另一相中，并且与后一相中的另一反应物起反应，从而变非均相反应为均相反应，确保并加速了反应的顺利进行。最初相转移催化反应只能应用于一些典型的烷基化反应，工业的可应用性也非常狭窄，只有不到 10 种相转移催化产品，但随着对相转移催化反应研究的进一步深入，现在，相转移催化技术已经扩展到了有机合成的绝大多数领域，如置换反应、氧化反应、加成反应、缩合反应、不对称还原反应、立体专一反应、烷基化反应、酰基化反应、酯化反应、偶联反应甚至聚合反应、高聚物修饰等。可以说，只要非均相反应中的反应物能和相转移催化

剂形成可溶于反应相的离子对,就可以采用相转移催化法进行反应,同时相转移催化在工业上的应用也达到了鼎盛时期,600多种工业应用涵盖了工业生产的方方面面,遍布于医药、农药、香料、造纸、制革等行业,这一新技术的推广,对许多新产品的开发、老产品生产技术的改进、质量的提高和成本的下降都产生了较大的影响,带来了令人瞩目的经济效益和社会效益。

相转移催化反应是近年来新兴起的应用于非均相反应的有机合成方法,它通过自身阳离子的表面活化作用,可以使非均相转化为均相反应,加快反应速率,缓和反应条件,简化操作过程,减少副反应,提高选择性,不论是实验室还是工业生产都很适用,得到了人们越来越多的关注、研究与应用。以下分别介绍相转移催化反应的发展历史和有机合成反应中所起到的催化作用。

1.1 相转移催化反应发展历史

相转移催化是一个比较新的化学领域,是20世纪60年代中后期由Makosza、Starks和Brändström 3个不同的研究小组奠定了基础。

涉及相转移现象的反应早有报道,就目前所知,最早的反应始于1913年,但是对这种催化反应的机理都没有进行明确的阐述,而且都未意识到这种新技术的潜力和应用价值。

相转移催化技术应该是始于1965年Makosza及其合作者所做的研究工作^[3]。他们主要是系统地探讨了含有浓的碱金属氢氧化物水溶液的两相体系中的烷基化反应。后来又探讨了其他反应,他们称这些反应为“两相催化反应”、“阴离子催化烷基化”、“卡宾的催化合成”等。迄今,Makosza本人出于对反应机理的考虑,仍然在许多情况下沿用这些术语。Makosza的有关相转移催化的研究成果在1969年的Tetrahedron letters等期刊上陆续发表后^[4~7],他的成就更为广传于世。

Brändström开始是从物理化学和分析化学的角度进行研究^[8,9]。他于1969年发表了首篇有关相转移催化的论文,随后于1970年又发表了题为“在制备有机化学中的离子对萃取”的早期文献综述,采用对数萃取图计算所必需的方程式,其中包括许多非常复杂的平衡。计算结果有助于解答下述分析和制备方面的问题:如何进行选择性萃取,如何选择定量萃取的最佳条件,例如,pH值、浓度、混合液进行定量分离的理想条件是什么等,并把催化剂存在下的两相混合物的烷基化反应命名为“萃取烷基化”。

1971年美国Continental石油公司的Starks发表了在多相反应中季铵盐催化转移阴离子反应的文章。在水相和有机相中卤代烷和无机阴离子置换反应,由于不均相而相互分离,如氯代辛烷和氰化钠溶液被分成两相,即使搅拌使二者混合,加热两周后仅仅使氰化钠水解。如二者在均相则较易进行反应。若在两相中加入少量相转移催化剂则能使反应物从一相转移到另一相中,使反应很容易进行。其作用原理为催化剂的阳离子(以 Q^+ 表示)和 CN^- 阴离子结合成离子对,然后转移到有机相中,和有机相中的卤代烷发生反应,生成氰化物,而催化剂的阳离子 Q^+ 和卤代烷的卤离子进行结合反应,又生成季铵盐再转移到水相中,如图1-1所示。

Starks还利用相转移催化进行了烯烃的氧化、丙酮活泼氢和重氢交换以及酯的水解等反应。1973年他又发表了在相转移催化下氰化物置换1-卤代辛烷的动力学文章^[10]。Starks首先提出相转移催化这一名词,并第一次明确地提出了这种方法的应用范围,该范围超出了原有的仅关于烷基化反应和卡宾制备的范围。此外,还提出了所有这类反应的统一机理,对该

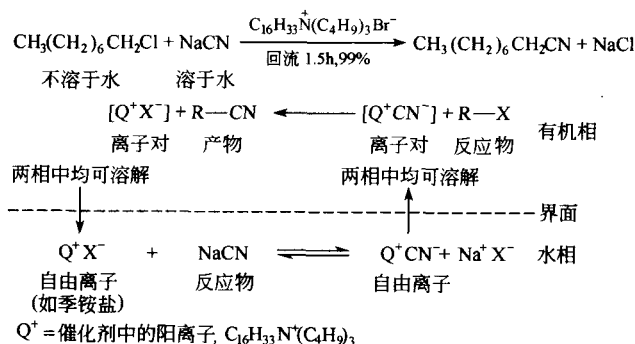


图 1-1 季铵盐相转移催化反应机理

领域的发展产生了巨大的影响,自此以后,大批有关这方面的论文扩大了相转移催化反应的类型,例如,出现了液-固相转移催化、聚合物载体催化以及新的催化剂等。

另外 Herriott 和 Picker 研究了溴代辛烷与 OH^- 反应^[11,12]。按一般的看法,如反应发生在有机相则主要是消除反应,如发生在水相则主要是取代反应。在所研究的反应中以消除反应为主,故反应在有机相中进行。搅拌速率对反应有一定的影响,但超过一定速率后,反应速率变化不大,因此催化剂的表面现象不是主要的;另外改变催化剂分子形状并不改变催化效果,故胶束效应也不是主要的,所以,这是一类相转移催化反应。

相转移催化目前已广泛应用于二氯卡宾反应、亲核取代反应、消除反应、缩合反应、氧化反应、不对称还原反应、立体专一反应、烷基化反应、酰基化反应、酯化反应、偶联反应等,合成出了多种新型化合物^[13~18]。近年来三相相转移催化、温控相转移催化、手性相转移催化、离子液体相转移催化、相转移催化与过渡金属催化、相转移催化与微波辐射、相转移催化与超声波等新型相转移催化技术更是不断兴起^[19~23],开拓了相转移催化理论与工业生产应用的新领域。

相转移催化与常规操作相比具有下列突出的优点^[24~27]。

① 不要求无水操作,不再需要昂贵的无水溶剂或非质子溶剂 相转移催化反应可以在水和有机溶剂两相中进行。而过去对于这两种不相溶的相之间的反应多采用极性非质子溶剂,因少量水的存在对反应有干扰作用,因此要求无水操作。而相转移催化则不要求无水操作,相反在液-液相转移、液-固相转移中水也可能起重要作用。

② 提高反应速率 相转移催化与一般的有机合成法相比,反应速率较快。因为它通过简单的方法获得活性很高的离子,即由相转移催化剂携带极少的非溶剂化的活化阴离子从一相进入另一相中,从而促进了反应的进行。

③ 降低反应温度 在有机合成中,对温度的要求通常都比较苛刻。温度条件是反应进行的重要因素,反应物需要获得较高的能量后形成活化分子,从而相互作用。然而,相转移催化则不同,它的主要特点是:用简单方法得到活性很高的阴离子,它所采用的有机溶剂均为非质子溶剂,存在于有机相中的阴离子溶剂化倾向甚小,而形成所谓的“裸”离子,反应活性增大,发挥了一般合成方法所不具有的优越性。

④ 产品收率高 相转移催化由于相转移催化剂的作用,反应物得以充分接触,因而反应比较彻底,产品的收率比较高。

⑤ 合成操作简便,特别是分离出产品的操作比较简单 相转移催化需要的设备比较简单,这是因为反应过程中温度、压力等对该反应的影响不是主要的。因而设备要求强度低,

操作也较简单,容易掌握,便于利用简单的设备生产大量的产品。

⑥ 在碳阴离子烷基化等反应中,可以用氢氧化钠水溶液来代替常规方法所需要的金属钠、醇钠、氨基钠、氢化钠等危险试剂。

⑦ 广泛适应于各种合成反应,并有可能完成使用其他方法不能实现的合成反应。

⑧ 副反应易控制 可以选择适当的反应条件来进行选择性反应,抑制副反应进行。例如,异丁醛是对碱非常不稳定的物质,但利用相转移催化,可以在苛性碱水溶液中进行苯基化,得到收率为75%的产品。又如,由氯仿和苛性碱溶液在相转移催化条件下产生的氯卡宾,不仅反应性能很高,而且很少水解。

由此可见,相转移催化与其他有机合成方法相比,具有许多优越性,推广和发展这项新技术具有非常重要的意义。

1.2 相转移催化作用

反应相界面的传质是非均相反应的制约因素,研究非均相反应界面的动力,来自于理论和实际应用的需要,应用范围非常广泛,将会引起人们更大的关注。相转移催化剂在非均相反应中实质上起到了一种担载转移的媒介作用,即通过相转移催化剂与反应活性组分经过特定形式的结合,从而实现两种不相溶体系的界面离子转移,那么,相转移催化剂与反应活性组分以何种特定形式结合,转移过程如何实现以及反应活性组分与相转移催化剂的结合对反应物的反应活性又有什么影响,下面将详细地阐述。

1.2.1 相转移催化的转移作用

1.2.1.1 相转移催化的离子对转移作用

(1) 离子对基本概念

发生双分子反应最起码的条件是两种反应物分子之间必须发生碰撞。如果两种反应分子不能彼此靠拢,那么不管其中一种分子的能量有多大,它也不能和另一种分子发生反应,这也就限制了非均相反应的广泛应用。亲核试剂常是有机性质的,和水具有不互溶性,在这种条件下,就需要寻找一种办法把这两种物质联系在一起,在这里相转移催化剂作为克服相间阻力的一种方法得到了广泛的应用。那么,相转移催化剂与反应活性组分是以何种结合方式转移到反应相呢?这就需要首先对离子对的概念有一定的了解。

在许多情况下,相转移催化剂就是将离子态的分子萃取或溶解到有机溶剂中。离子晶体,即由晶格中的离子构成的分子,在高介电常数的溶液中能溶解(或部分溶解)成溶剂化的阳离子和阴离子。它的水溶液是良导体,而在其他低极性的溶剂中,即使可以溶入强电解质,也只能得到低导电性的溶液,这表明溶入的盐中只有部分被离解成自由离子。为了解释这种现象,Bjerrum在1926年提出了离子对的假设^[28],后来Fuoss和许多其他研究工作者进一步修正了他的假设^[29]。

离子对是两种极性相反的离子缔合而成的中间体,这两种离子基本上是以库仑力结合在一起,但有时与介质之间也产生强的相互作用。离子对是热力学上有差别的物种,它与自由离子共存于平衡体系中。自由离子和离子对的重要区别在于后者不导电,因此通过测量溶液电导率就能估算自由离子的比例。在冰点降低和蒸气压测定方面,离子对表现为单一的整体。在许多溶剂中离子对的离解常数是已知的。根据一般经验,溶液浓度低,溶剂的介电常数大于40,则溶液中主要是含离解了的离子。当溶剂介电常数低于10~15,即使溶液高度稀释,也几乎不存在自由离子。

离子对之间可以自身缔合成聚集体,如二聚体、三聚体或四聚体。这种缔合在非极性介质中极易发生,因为从能量上看是有利的。离子对的缔合对于把盐类从水相萃取到有机相中具有非常重要的作用。缔合程度取决于阳离子、阴离子、溶剂性质和浓度。从物理学和动力学的实验结果可以设想存在这样两种离子对:

- a. 松散的、外露的,或称溶剂分隔的离子对;
- b. 紧密的、内在的、直接的,或称接触离子对。

溶剂化的自由离子可容易地靠近它的反电性离子,直到两个离子很紧密地结合在一起,且能挤出分隔它们的溶剂分子,就形成接触离子对,这两类离子对在动态平衡时的热力学性质不相同,这种平衡在一定温度范围内取决于阳离子、阴离子和溶剂的性质和浓度。

相转移催化虽已应用于许多类型的反应,但总结起来,无论是液-液相、固-液相、气-液相、固-固-液相间等反应,催化剂的主要用途都是促使形成可以溶解于有机溶剂中的离子对。相转移催化采用的有机溶剂均为非质子溶剂,而形成所谓“裸”离子,反应活性增大,发挥了许多一般方法所不具有的优越性。

形成离子对的条件不同,机理就有所不同,这将在下面内容中详细介绍。

对于离子对和分子量较高的配合物的特性及其结构,可借助电导率、紫外光谱、可见光谱、红外光谱、拉曼光谱、电子和核磁共振等手段分析研究。

(2) 相转移催化的离子对转移

在相转移催化作用中,有机相中的反应与另一相(通常是水相或固相)中试剂发生化学反应,一般是借助于相转移催化剂与反应物所形成的离子对在相间转移来实现的。反应中特定的相转移催化剂能够以离子对的形式把无机离子和有机离子溶解或萃取到有机相,在这里阴离子未被溶剂化,是裸露的,活性较大,可以加速反应的进行。

在液-液相转移系统中,水与相转移催化剂共存,可能还与相应的离子形成氢键而发生溶剂化,所以考虑改善反应性的关键问题是如何提高非极性溶剂中离子的反应性。

大多数相转移催化反应要求将阴离子转移到有机相,最传统的相转移催化剂有三大类。第一类是铊盐类,包括季铵盐、季磷盐、季锑盐、季铋盐和季铊盐等,有时也可以用叔胺(如吡啶和三丁胺等)作相转移催化剂。第二类阴离子相转移催化剂是聚醚,其中主要是链状聚乙二醇、它的单烷基醚(开链聚醚)和环状冠醚。第三类是冠醚类相转移催化剂,催化效果非常好,但制备困难、价格贵,只有在高温相转移反应中当季铵盐不稳定时,才考虑使用冠醚。除了上述三种相转移催化剂外,近年来新兴起了很多新型的相转移催化剂,极大地扩展了相转移催化剂的领域,如吡啶类相转移催化剂、逆向相转移催化剂、不溶性相转移催化剂、杂多酸相转移催化剂、离子液体相转移催化剂、手性相转移催化剂等。不同种类的相转移催化所形成的离子对有所不同,所以,离子对在非均相溶剂间的转移方式也就有所不同。以下按照相转移催化剂的种类介绍离子对的相间转移过程。

① 铊盐类相转移催化的离子对转移 铊盐类相转移催化剂是目前应用范围最广泛的一种相转移催化剂。其离子对转移历程是催化剂的阳离子(以 Q^+ 表示)首先和反应物阴离子结合成离子对,然后转移到有机相中,在有机相中与另一种反应物发生反应,生成目标产物,而催化剂的阳离子和离去基团结合为新的离子对返回水相。例如,溴代辛烷和氰化钠的置换反应离子对转移过程如图 1-2 所示。

唐洁等^[30]首先合成了手性吡啶醇二氧合钼(VI)及二氧合钨(VI)配合物两种相转移催化剂,应用在顺丙烯膦酸(CPPA)的不对称环氧化反应,但由于这是一个发生在固-液两相界面上的反应,反应物不能够有效地接触,ee 值较低。采用相转移催化法加入四丁基溴

化铵后, 催化剂的活性和对映选择性有显著提高, ee 值由 54% 提高到 78%。

在没有加入相转移催化剂时, CPPA 阴离子体积小, 与手性金属二氧化环进行碰撞反应的随机性大, 选择性比较低, 而加入相转移催化剂后, 四正丁基溴化铵溶于水, 其中溴离子亲水性强, 溶于水; 正离子 (见图 1-3, PTC) 与底物 CPPA 阴离子结合, 生成离子对, 有很强疏水性。催化剂的表面存在具有很强疏水性的手性基团, 这使得这些离子对很容易在两相界面处汇集, 增加了 CPPA 与手性吡啶醇过氧钼或钨配合物反应的机会, 从而大大提高了反应活性, 反应历程如图 1-3 所示。

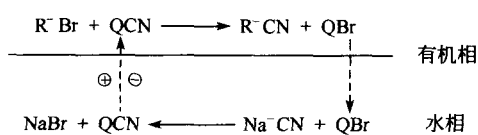


图 1-2 溴代辛烷和氰化钠的置换反应离子对转移过程

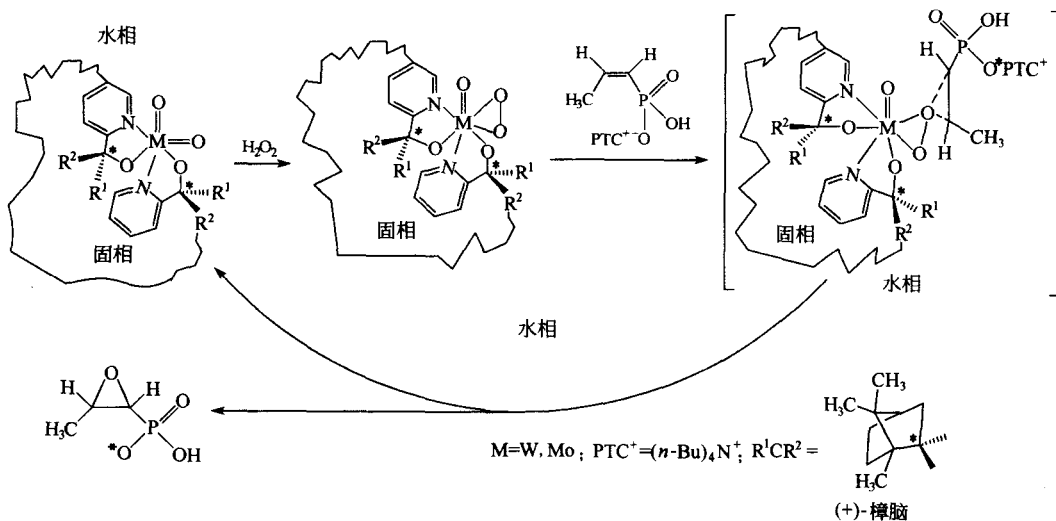


图 1-3 手性吡啶醇过氧钼 (VI) 和钨 (VI) 配合物在水中对 CPPA 的异相催化不对称环氧化的机理

金瑞娣等^[31]在四丁基氯化铵相转移催化作用下, 考察了在 1,3-二烷基咪唑和烷基吡啶等离子液体中合成了丙酸苄酯的较佳工艺条件: 选用 [emim] BF₄ 离子液体为反应介质, TBAC (四丁基氯化铵) 催化剂用量 0.62g, n (丙酸钠) : n (氯化苄) = 1.3 : 1, 75℃ 下反应 2.5h, 收率可达到 97.4%, 反应机理如图 1-4 所示。

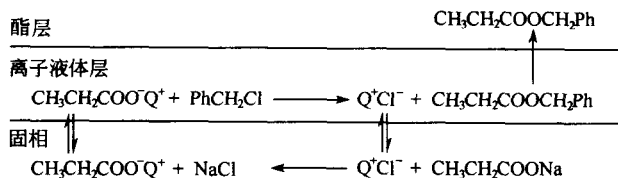


图 1-4 相转移催化合成丙酸苄酯的反应过程

闫辉等^[32]在四丁基硫酸氢铵的相转移催化作用下合成了一系列芳香单硫聚甲烷环状物 (简称环状物), 其相转移催化过程如图 1-5 所示。

梁政勇等^[33]以 4-氯苯甲醛 (PCAD) 和无水氟化钾为原料合成 4-氟苯甲醛 (PFAD) 的氟化反应, 相转移催化下的过程如图 1-6 所示。

