



相转移催化棉织物的制备及在 Williamson 醚合成反应中的应用

彭 卉, 毛闻宇, 赵强强, 杨 雷, 沈一峰

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以棉织物为载体, 含有季铵盐阳离子、交联基团、长链烷基的丙烯酸酯共聚物为改性剂, 通过浸轧整理制备相转移催化织物, 并将其应用于 Williamson 醚合成反应。研究了整理温度、时间、磷酸用量、负载量和改性剂中烷基长链结构对催化活性的影响, 分析了相转移催化织物的适用性与回用性。结果表明: 当焙烘温度为 170 °C, 焙烘时间为 1.5 h, 12% 的磷酸乙醇溶液用量为 0.60 g, 负载量为 20%, 十八酯为改性剂中烷基时, 催化织物的催化活性最佳。此外, 催化织物具有较高的适用性与稳定性, 在应用于多种苯酚衍生物的 Williamson 醚合成反应时转化率均可达到 92% 以上, 且在回用 5 次后, 催化活性无明显变化。该研究可为相转移催化剂的固定化研究提供新的思路。

关键词: 相转移催化; 催化剂; 固定化; Williamson 醚合成反应; 吸附性能

中图分类号: TS195.6; TQ426.65

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)07-0443-06

Preparation of phase transfer catalytic cotton fabric and its application in Williamson ether synthesis reaction

PENG Hui, MAO Wenyu, ZHAO Qiangqiang, YANG Lei, SHEN Yifeng

(a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;
b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Phase transfer catalytic cotton fabric was prepared with the pad finishing method with cotton fabric as the carrier and acrylic copolymer with quaternary ammonium cation, crosslinking group and long chain alkyl as the modifier. It was also applied in Williamson ether synthesis. The effect of the finishing temperature, finishing time, the amount of phosphoric acid, loading amount, and the structure of the long chain alkyl of the modifier on the catalytic activity of the catalytic fabric was studied. The applicability and reuse performance of the phase transfer catalytic fabric were analyzed. It was found that the catalytic fabric exhibited the excellent catalytic activity if baking was carried out at the temperature of 170 °C for 1.5 h with 0.60 g of 12% phosphoric acid, the loading amount of 20% and octadecyl as the long chain alkyl of the modifier. Moreover, the catalytic fabric also showed high applicability and stability. The conversion rate for Williamson ether synthesis reaction of several other phenol derivatives could also reach 92%. The catalytic fabric showed little change in catalytic activity even after being reused for 5 times. The research could provide new ideas for the investigation for the immobilization of phase transfer catalyst.

Key words: phase transfer catalysis; catalyst; immobilization; Williamson ether synthesis reaction; adsorption performance

收稿日期: 2019-10-02 网络出版日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(21606206); 浙江省基础公益研究计划(LGG18B060001)

作者简介: 彭 卉(1995—), 女, 湖南长沙人, 硕士研究生, 主要从事染整新技术方面的研究。

通信作者: 赵强强, E-mail: qqzh@zstu.edu.cn

0 引言

相转移催化(Phase transfer catalysis, PTC)是一种从20世纪70年代初期开始不断发展的催化技术,已广泛用于制药、香料、染料等精细化学品的合成^[1-3]。PTC通过催化剂在两相(多相)间的传质完成反应,具有反应条件温和、操作方便、反应迅速、选择性高、副产物少的特点^[4]。而现有的PTC体系中,催化剂存在价格高、环境相容性差、回收难的问题。以简便、快捷、低廉的方法提高相转移催化剂的回用性与赋予PTC体系更好的绿色属性是近几年PTC领域的研究热点。

催化剂的负载是PTC体系解决上述问题常用途径之一。通过引入可负载催化剂、可回收且具有较大比表面积为载体,在保证催化活性的前提下,实现催化剂的再生与回用,具有较高的工业化应用前景。当前,负载催化剂的载体分为无机类和高分子类两类。无机类载体包括硅胶、氧化铝等^[5-6],通过对其表面—OH、—NH₂等活性基团的功能化修饰实现催化剂负载;高分子类载体则包括聚苯乙烯树脂、丙烯酸酯树脂等,通过聚合物表面接枝或选用活性单体聚合来实现催化剂负载^[7-9]。然而,以上这些负载型相转移催化剂在分离时,通常需要采用过滤、离心等手段,这使得处理工序繁杂,并不能真正达到反应体系绿色高效的要求。

纤维织物具有较高的比表面积与活性基团,被认为是一类良好的催化剂负载载体。已有研究表明,负载酸^[10]、碱^[11]和金属^[12-13]的催化纤维织物具有高活性、易回用的优点。而将相转移催化剂负载于纤维织物上的研究有限^[14],对应的反应种类与适用性研究有待进一步拓展。本文以棉织物为载体,通

过浸轧整理,将阳离子丙烯酸酯共聚物改性剂负载于纤维表面,优化催化织物的制备工艺,分析催化织物在Williamson醚合成反应中的适用性,研究结果将为负载纤维织物在相转移催化领域中的应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、偶氮二异丁腈(AIBN)、N-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、苯乙烯、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)、溴代正丁烷、对苯二酚,购于上海麦克林生化科技有限公司;乙醇、乙酸乙酯、丙酮,购于杭州高晶化工有限公司。以上试剂均为分析纯。漂白棉织物(60 g/m²),购于中恒大耀纺织科技有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌锅(DF-101S型,杭州大卫科教仪器有限公司),电子天平(JA203 N型,上海海康电子仪器厂),玻璃样品瓶(20 mL,优质实验耗材店),旋转蒸发仪(RE-52AA型,上海亚荣生化仪器厂),安捷伦高效液相色谱仪(1260型,美国Agilent公司)。

1.2 阳离子单体的制备

甲基丙烯酰胺丙基二甲基溴化铵阳离子单体的合成路线如图1所示,于250 mL四口圆底烧瓶中先后加入32.88 g(0.2400 mol)溴丁烷、120 mL丙酮、0.20 g对苯二酚与40.86 g(0.2400 mol)DMAPMA;然后置于60℃油浴中,磁力搅拌(800 r/min)下,反应30.0 h。停止反应后,将反应液置于4℃水浴中,析出白色晶体,抽滤,得淡黄色滤饼,用少量乙酸乙酯洗涤,并滤饼两次,得到白色状晶体,即为阳离子单体。

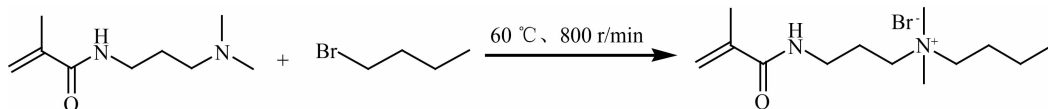


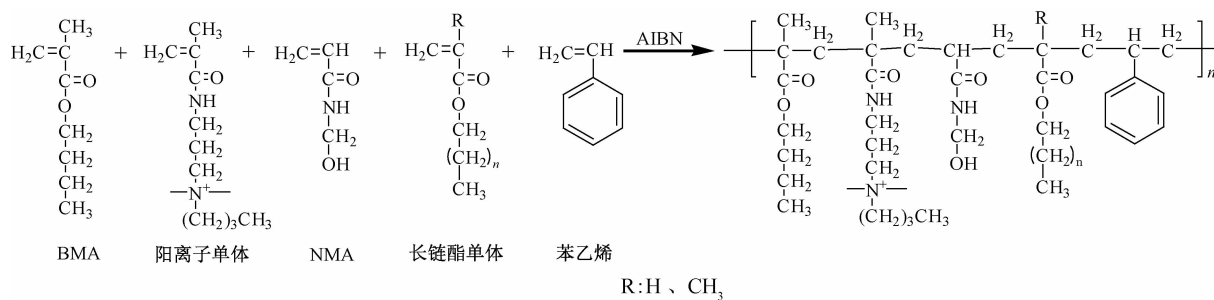
图1 甲基丙烯酰胺丙基二甲基溴化铵合成示意

阳离子单体的核磁数据如下:¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 7.91 (s, 1H), 5.94 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 3.73~3.65 (m, 1H), 3.45 (d, J=4.9 Hz, 2H), 3.27 (s, 3H), 3.05 (s, 1H), 2.15 (s, 1H), 1.96 (s, 2H), 1.69 (s, 1H), 1.39 (dd, J=14.8, 7.4 Hz, 1H), 0.96 (t, J=7.3 Hz, 2H)。

1.3 丙烯酸酯共聚物改性剂的制备

称取10.88 g BMA(0.0770 mol)、6.54 g 疏水

软单体(0.0510 mol)、75.50 g乙醇、2.34 g苯乙烯(0.0230 mol)、8.06 g阳离子单体(0.0260 mol)与2.08 g NMA(0.0210 mol)于烧杯中,加入引发剂0.16 g AIBN(1 mmol)后混合均匀。然后将1/4上述反应液加入装有温度计、恒压漏斗的四颈圆底烧瓶中,剩余反应液倒入恒压滴液漏斗。通入氮气30 min后,升温至65℃,开始滴加反应液(1.0 h滴完),随后恒温反应8.0 h,得共聚物改性剂。共聚物的合成示意如图2所示。

图2 共聚物的合成路线示意($n=4, 8, 12$)

1.4 相转移催化棉织物的制备

取 30.00 g 共聚物溶液用乙醇调剂固含量至 25%，加入 0.60 g 质量分数 12% 的磷酸乙醇溶液后，投入 5.00 g 棉织物，浸泡 2 min，随后二浸二轧（带液率 96%）。处理后的织物置于鼓风烘箱中 170 °C 焙烘 1.5 h，随后用乙醇水溶液（1:1）浸泡 10 min，去离子水洗涤 1 次，烘干称重。

1.5 催化醚化反应实验

在带有温度计，回流管的 50 mL 圆底烧瓶中，加入对甲酚（0.0042 mol）、氢氧化钠（0.0048 mol）、去离子水（14 mL），搅拌 10 min 致固体溶解。将 4-硝基溴化苕（0.0014 mol）、联苯（0.08 g）的 2,4-二甲基-3-戊酮（14 mL）溶液加入烧瓶中，投入定量的催化织物，于 50 °C 水浴中反应，转速定为 600 r/min，催化 5 h。反应完成后，滤出织物，去离子水洗涤 3 次，晾干待用。二次催化条件同上。

1.6 反应转化率的测定

取反应中的 20 μ L 油相于 5 mL 乙腈水溶液（乙腈与水体积比为 3:2）中，以联苯为内标物，高效液相色谱法（HPLC）测定对硝基溴化苕的浓度，计算对应转化率。HPLC 的条件为：40:60（体积比）水/乙腈为洗脱剂、流速为 1 mL/min、紫外检测波长为 260 nm，柱温为 30 °C，进样量为 10 μ L，色谱柱为 Zorbax XDB-C18。

对硝基溴化苕转化率(α)的计算如式(1)：

$$\alpha/\% = 1 - \frac{A_t/B_t}{A/B} \times 100 \quad (1)$$

其中： A, B 分别为反应前的对硝基溴化苕、联苯的峰面积，mAU · s； A_t, B_t 分别为反应 t 小时对硝基溴化苕、联苯的峰面积，mAU · s。

2 结果与讨论

2.1 相转移催化织物性能分析方法的确定

催化织物应用于对硝基溴化苕与对甲酚钠反应的转化率随时间的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可

知，反应物转化率与反应时间无线性关系。而在采用一级反应动力学模型（ $-\ln(1-\alpha) = k \cdot t$ ，其中 k 为反应速率常数， h^{-1} ）拟合时，转化率曲线与模型的相关性系数大于 0.95（图 4），这表明此时 PTC 体系中对硝基溴化苕与对甲酚钠的反应表现为一级反应。

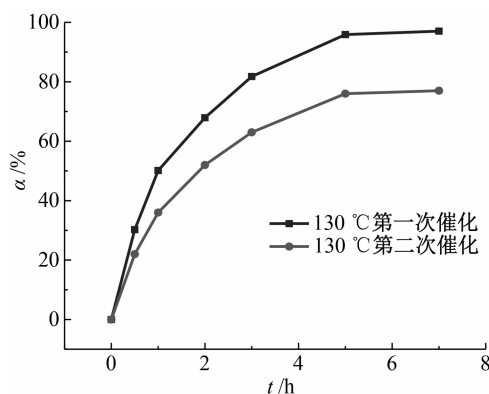


图3 催化织物 PTC 体系 Williamson 醚合成反应的转化率曲线

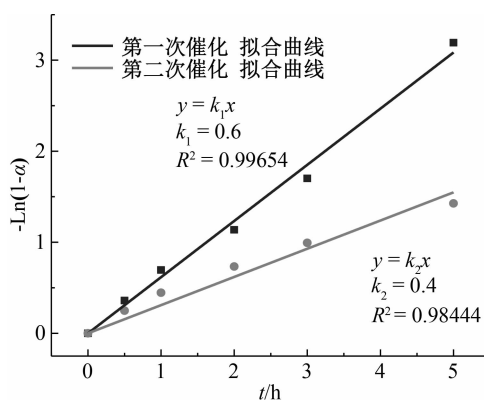


图4 一级反应动力学模型拟合曲线

负载催化剂的牢度为研究实用性的重要指标。对于负载于纤维表面的聚合物，催化反应时的脱落将会引起反应速率的下降。一级反应动力学模型拟合曲线如图 4 所示，从图中可以看出，催化织物在第二次使用时，反应速率常数仅为首次的 66%。因而，在随后的实验中使用两次反应速率常数表征催化织物的催化性能。

2.2 相转移催化织物制备工艺优化研究

2.2.1 焙烘温度对催化活性的影响

焙烘温度对催化反应速率常数的影响如图5所示。由图5可知,随着温度逐渐升高,第一次催化的反应速率常数逐渐降低,而第二次催化的反应速率常数在130℃和150℃时,明显小于第一次,170、190、210℃时与第一次速率常数相差不大。温度过低时(130℃和150℃),共聚物交联不充分,在有机相中的溶解性能较高,在催化过程中易脱落,第二次使用时催化剂的总量将会有明显的下降,反应速率常数下降明显;而焙烘温度过高时,纤维表面的聚合物易分解,焙烘温度由170℃增大到210℃时催化活性迅速下降。因此,适宜的焙烘温度为170℃。

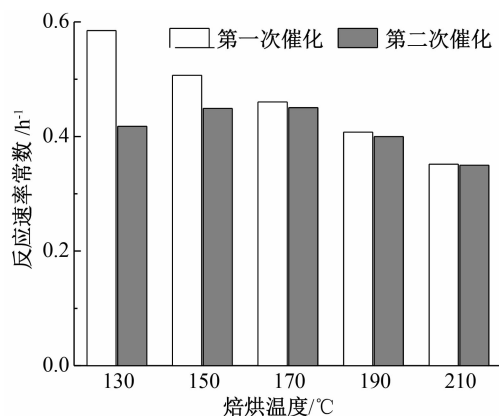


图5 不同焙烘温度下的反应速率常数

2.2.2 焙烘时间对催化活性的影响

不同焙烘时间对两次催化性能的影响如图6所示。由图6可知,焙烘时间由0.5h增加到1.5h,两次催化反应的速率常数均递增,但第二次对应的速率常数小于第一次,并且两者之间的差距降低;而焙烘时间由1.5h增加到2.5h时,反应速率常数稍有下降,第一次催化与第二次催化反应速率常数则无明显变化。这是由于焙烘时间较短时,催化剂交联不充分,对应的牢度较差易于溶剂脱落。而焙烘时间过长,少部分改性剂分解,有效的催化中心减少。因此,适宜的焙烘时间为1.5h。

2.2.3 磷酸用量对催化活性的影响

改性剂上的N-羟甲基在焙烘时可与纤维上的-OH以及自身之间发生交联反应,这是为催化织物提供足够牢度的关键,而N-羟甲基的反应通常需要一定的催化剂。因此,为加速聚合物改性剂在织物表面的交联,在浸轧溶液中加入磷酸作为催化剂^[15]。不同磷酸用量对催化织物催化活性的影响如图7所示。

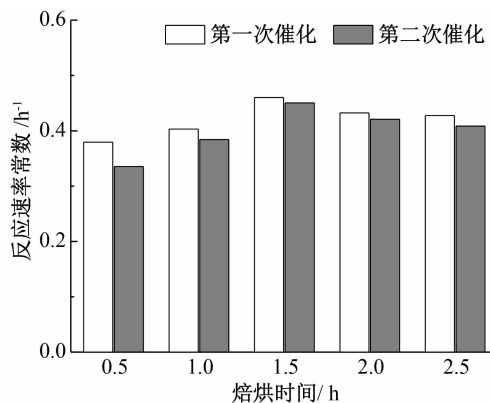


图6 不同焙烘时间下的反应速率常数

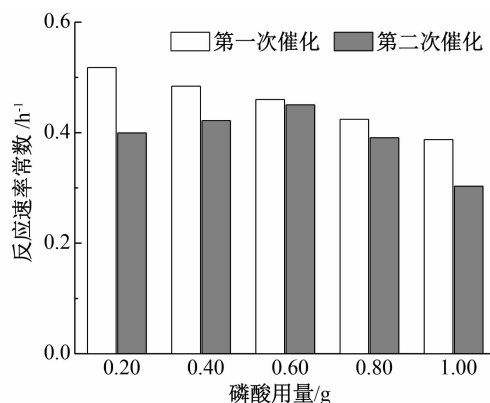


图7 不同磷酸用量下的反应速率常数

由图7可知,随着磷酸用量的增加,首次催化反应的速率常数逐渐降低,而二次催化反应速率常数先增加后降低,两次速率常数之间的差距以磷酸用量为0.60g时最小。磷酸用量较少时,聚合物内部的交联及与织物表面-OH的反应不易发生,改性剂溶解于有机相中,二次回用时纤维上催化剂的总量降低,催化活性下降。而磷酸用量过多时,将会造成棉织物的损伤,引起改性剂搅拌时脱落,导致二次催化时催化剂的总量明显下降。因此,选取的最佳磷酸用量为0.60g。

2.2.4 改性剂负载量对催化活性的影响

催化剂的负载量从5%增大到30%时,催化反应速率的变化情况如图8所示。由图8可知,负载量从20%继续增加时,催化速率常数逐渐减小。负载量对催化反应速率的影响主要决定于催化织物上阳离子的密度与比表面积。负载量较少时,阳离子总摩尔量保持不变,并且两相界面面积相差不大,故催化活性基本一致,但使用负载量少的纤维时,纤维使用量相应增加。负载量较高时,聚合物可在纤维表面均匀涂敷,单位面积阳离子的浓度不再变化。而纤维之间的填涂造成对应的比表面积下降,引起催化活性的降低。因此,选取的最佳催化剂负载量为20%。

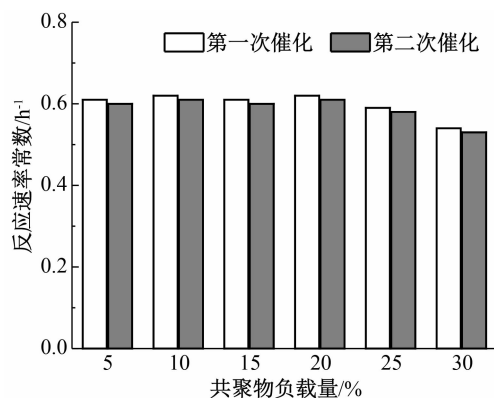


图 8 不同共聚物负载量下的反应速率常数

2.2.5 改性剂中长链酯的结构对催化活性的影响

亲油链段长度对催化活性的影响如图 9 所示。由图 9 可知,随着改性剂中亲油单体链长的增加,第一次与第二次催化反应速率常数均增加,且两者之间的差距降低。由于改性剂中阳离子的含量无变化,故此时催化性能的变化主要由亲油性引起。随着链段长度的增加,聚合物改性后纤维的亲油性的增大使得纤维在吸附酚负离子之后,更易进入有机相,成键反应速率加快。同时由于碳链长度的增加,聚合物的耐溶剂性能也有一定的增加,两次催化的反应速率常数差异降低。因此,选取长链酯为甲基丙烯酸十八烷基酯。

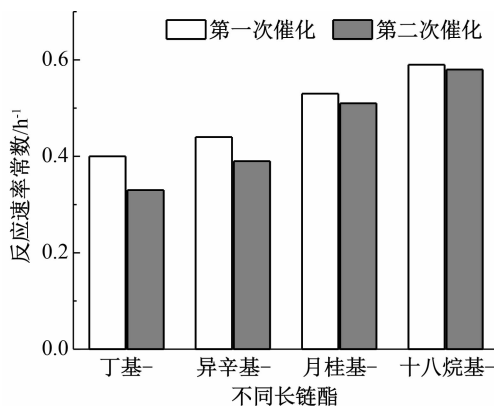


图 9 不同长链酯下的反应速率常数

2.3 相转移催化织物的吸附性能

相转移催化织物对油、水两相的吸附图片如图 10 所示。在图 10(a)中,将含有染料的水溶液滴加到织物表面时可形成液滴,测得其对应的接触角平均值为 127° 。图 10(b)为相转移催化织物对油相溶剂的吸附情况,可以看出,置于油水两相中时,可将水表面的有机相迅速吸附,具有良好的吸附油性。

2.4 相转移催化织物在苄基溴化衍生物醚化反应中的应用

为进一步拓展相转移催化织物的应用,选取了

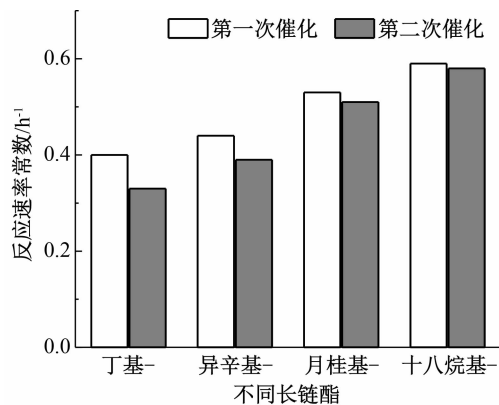
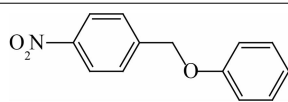
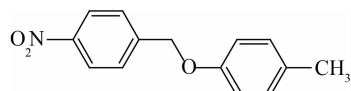
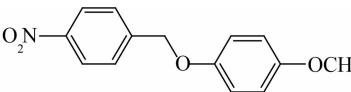
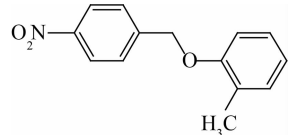
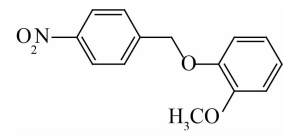
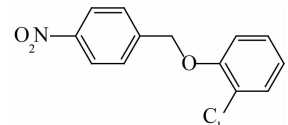


图 10 相转移催化织物对水和油进行吸附的照片

另外 5 种苯酚衍生物,对应与对硝基溴化苄的 Williamson 醚合成反应的转化率如表 1 所示。可以看出 5 种衍生物对应的转化率均大于 92%,这表明催化剂纤维具有较好的适用性,具有应用于其他相转移催化反应体系的可能。

表 1 苯酚衍生物结构对应产物在不同时间下的反应转化率

苯酚衍生物 对应产物	反应时 间/h	反应转化 率/%
	5.5	94
	5.0	96
	5.5	93
	6.0	94
	5.0	93
	5.5	92

2.5 相转移催化织物的回用性能研究

催化织物回用 5 次时对应的反应速率常数如图 11 所示。由图 11 可知,催化织物循环使用时,随着回用次数的增加,催化织物的催化活性变化不大,回用 5 次时反应速率常数仍可达到首次的 90%。这表明纤维上的改性剂具有较好的牢度,催化织物具有较好的回用性能。

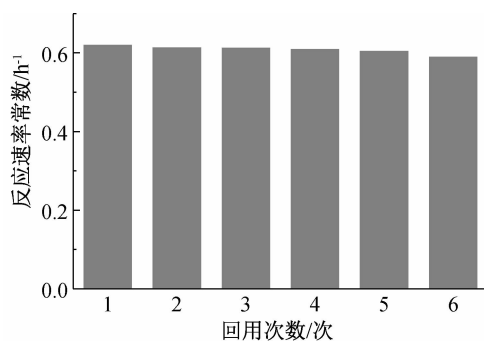


图 11 相转移催化织物在不同催化回用次数下的反应速率常数

3 结 论

本文以棉织物为载体,通过阳离子丙烯酸酯聚合物浸轧整理,制备了负载型相转移催化棉织物,分析了催化织物的适用性与回用性。研究发现,焙烘温度为 170 ℃,焙烘时间为 1.5 h,12%的磷酸乙醇溶液用量为 0.60 g,负载量为 20%,以甲基丙烯酸十八烷基酯为改性剂长链单体时,所得催化织物的催化活性最高;相转移催化织物具有一定的疏水性,但对有机相具有较好的吸附性,从而可有效扩大两相界面,加速催化反应循环过程。此外,在苯酚衍生物的 Williamson 醚合成反应中,相转移催化织物表现出了较高的催化活性,转化率均可达到 92% 以上,且回用 5 次后仍能保持较高的活性。

参考文献:

- [1] Weber W P, Gokel G W, Ugi I K. Phase transfer catalysis in the Hofmann carbylamine reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1972, 11(6): 530-531.
- [2] Kano T, Aota Y, Maruoka K. Rate acceleration of solid-liquid phase-transfer catalysis by rotor-stator homogenizer [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, 358(18): 2996-2999.
- [3] Denmark S E, Weintraub R C, Gould N D. Effects of charge separation, effective concentration, and aggregate formation on the phase transfer catalyzed alkylation of phenol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(32): 13415-13429.
- [4] 曲荣君, 孙昌梅, 王春华, 等. 相转移催化在分子化合物合成中的应用[J]. *催化学报*, 2003, 24(9): 716-724.
- [5] Benaglia M, Puglisi A, Cozzi F. Polymer-supported organic catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(9): 3401-3430.
- [6] Lucchese A M, Marzorati L. Catálise de transferência de fase[J]. *Química Nova*, 2000, 23(5): 641-652.
- [7] Popa A, Ilia G, Davidescu C M, et al. Wittig-Horner reactions on styrene-divinylbenzene supports with benzaldehyde side-groups [J]. *polymer bulletin*, 2006, 57(2): 189-197.
- [8] Chung H T, Hsiao H C, Weng H S. Performance of the polymer-and oxide-supported triphase catalysts and effect of ultrasound on their stabilities[J]. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2008, 39(5): 449-455.
- [9] Varma R S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis[J]. *Tetrahedron*, 2002, 58(7): 1235-1255.
- [10] Shi X L, Xing X L, Lin H K, et al. Synthesis of polyacrylonitrile fiber-supported poly (ammonium methanesulfonate) s as active and recyclable heterogeneous brønsted acid catalysts [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2014, 356(10): 2349-2354.
- [11] Hu Q Q, Shi X L, Chen Y J, et al. Revisiting the Knoevenagel condensations: A universal and flexible bis-ammoniated fiber catalyst for the mild synthesis of α , β -unsaturated compounds[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 54: 75-81.
- [12] Shi X L, Hu Q Q, Wang F, et al. Application of the polyacrylonitrile fiber as a novel support for polymer-supported copper catalysts in terminal alkyne homocoupling reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 337: 233-239.
- [13] Shi X L, Chen Y J, Hu Q Q, et al. A potential industrialized fiber-supported copper catalyst for one-pot multicomponent CuAAC reactions in water [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 53: 134-142.
- [14] Shi X L, Chen Y J, Hu Q Q, et al. Fiber-supported poly (quaternary ammonium bromide) s as supported-phase transfer catalysts in the spinning basket reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(22): 7450-7457.
- [15] Shih F F, Bertoniere N R, Rowland S P. Polymerization-crosslinking of N-methylolmethacrylamide in cotton fabric [J]. *Textile Research Journal*, 1980, 50(7): 433-439.

(责任编辑:刘国金)