

超声波辐射下的相转移催化反应

蒋玉仁

(中南工业大学)

摘 要

本文对超声波辐射下相转移催化反应的类型、特点、机理及影响反应的因素和实现方法作了评述。作者对影响反应的因素提出了新见解。

关键词：超声波辐射；相转移催化反应；综述；Reimer-Tiemann 反应

0 引 言

有机合成中常常遇到水相与有机相的非均相反应，这类反应即使在强烈的机械搅拌和苛刻的反应条件（如高温、绝对无水条件）下，反应速度仍然较慢，产率不高，副反应多。曾一度采用极性质子溶剂（如甲醇、乙醇和丙醇等）和极性非质子溶剂（二甲亚砜、二甲基甲酰胺和六甲基磷酰然等）提高反应物的活性和产物产率。但由于溶剂化作用引起的副反应或试剂较贵，难以回收等原因，在应用上受到限制。直到七十年代相转移催化剂（Phase transfer catalyst）的发现，为不具有共同溶剂的反应物找到了反应场所，使水相和有机相间的反应有可能顺利进行。PTC技术的不断深入研究和广泛应用，使有机合成反应充满勃勃生机。

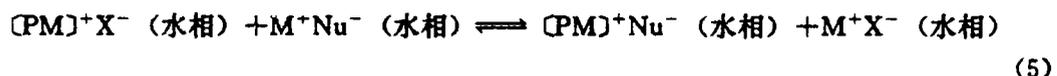
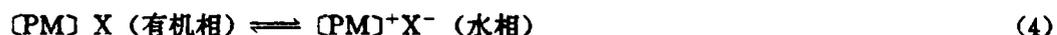
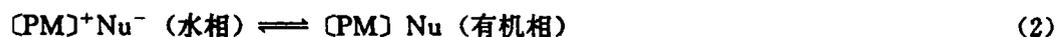
几乎在应用极性非质子溶剂改善水相与有机相反应的同时，人们开展了超声波辐射（Ultrasonic radiation）技术在有机合成中的应用研究。早期的报道主要是研究用水作共溶剂的条件下，酯类及缩醛的水解，C—C键、C—X键的断裂及氧化反应。非水溶剂的超声化学效应则在七十年代初才开始进行研究。鉴于超声波对许多有机反应有明显的加速作用，使某些在一般条件下难于发生或需加催化剂才能发生的反应得以顺利进行。因此，它逐步引起了有机化学家们的重视，使之迅速发展成为有机化学的一个分支——有机声化学。超声波技术的应用给有机合成技术增添了新的血液。

近年来，有机化学工作者从超声波辐射和相转移催化反应结合引入有机合成中发现，许多单纯依靠超声波辐射或单纯使用相转移催化剂效果不明显的反应具有显著效果，反应在常温下就能顺利进行，甚至不需要机械搅拌；反应时间成倍缩短，反应产率大幅度提高，有的反应甚至能定量完成。这一成功发现，引起了化学界的关注。下面就该技术的特点、机理、影响反应的因素及实现方法作一综述。

本文于1994年元月23日收到

1 超声波辐射下相转移催化反应的机理

作为相转移催化剂，在其结构中含有亲水性的阳离子或具有未共用电子对可络合反应试剂中阳离子的氧原子、氮原子或硫原子，这些阳离子或络合阳离子与反应试剂的阴离子形成离子对。其结构中的烃基，致使该离子对在有机相具有良好的溶解性，从而使水相中的阴离子转移至有机相。若以 P 表示冠醚、直链聚醚等 PTC，R-X 表示有机相中的底物， $M^+ - Nu^-$ 为水相中的进攻试剂，RNU 为反应产物，则相转移催化过程可表示如下：



(1) 式为水相中催化剂络合进攻试剂中阴离子的过程；(2) 式为络合阳离子与进攻试剂中阴离子形成的离子对在水相和有机相中的平衡过程；(3) 式为进入有机相的进攻试剂和底物的反应过程；(4) 式为络合阳离子形成的新离子对在有机相和水相中的平衡过程；(5) 式为新离子对与进攻试剂阴离子在水相中交换阴离子的过程。鉴于 $[PM]Nu$ 在有机相中释放出负离子，因而，反应活性很高。由于 (2)、(4)、(5) 的交替进行，使 (3) 式得以顺利进行。总的效果是使反应 $M^+Nu^- + RX \longrightarrow RNU + M^+X^-$ 加速。

当反应体系施加超声波时，液体介质中的粒子处于约为其自身重力 10^4 倍的加速交替周期波动中，波的压缩和稀疏作用使粒子形成过压位相和负压位相，依赖于分子间作用力的液体分子被“撕裂”，以致微小空穴的瞬间生成、生长和崩溃（即空化作用）。据估算，空穴崩溃时产生的局部压强达到上万个大气压，附近产生的强烈激波也达上千个大气压^[1]，实验数据虽不如理论估算那么高，但也达到了 3400K 和 310atm 的高温高压状态，形成了足以引发或加速反应的活性中心。同时，空化作用产生的瞬时高压将反应物粒子压入固相表面的微孔中，随后的负压又将其拉出，造成固相表面粒子的脱落，始终保持活化表面和充分暴露反应中心。此外，超声波的许多次级效应，如机械振荡、乳化、扩散和击碎作用有利于反应物的充分混合，促进了反应的进行。

超声波辐射下的相转移催化反应，由于相转移催化剂使反应物从水相转入有机相，发生去溶剂化作用使试剂活性提高，空化作用产生高温高压状态，剥离作用使活化中心始终暴露，这种协同效应使反应快速进行。

2 超声波辐射下相转移催化反应的应用及特点

尽管超声波辐射下相转移催化技术改善反应效果显著，但报道不多，主要在下述三种反应类型中得到应用。

2.1 含氮化合物的 N-烷基化反应

通常条件下,含氮化合物的N-烷基化反应,在室温下长时间搅拌,烷基化产物的产率不高,特别是活性不高的含氮化合物(如吡咯,8-羟基喹啉等)更是如此.表1是Davidson等人的实验结果⁽²⁾.

表1 不同条件下吡啶的N-烷基化

烷基化试剂	相转移催化剂	反应条件	反应时间 (h)	产率 (%)
CH ₃ I	聚氧乙烯醇	20℃下搅拌	5	60
CH ₃ I	聚氧乙烯醇	超声波辐射	0.5	65
C ₆ H ₅ Br	聚氧乙烯醇	20℃下搅拌	8	80
C ₆ H ₅ Br	聚氧乙烯醇	超声波辐射	2	95
C ₆ H ₅ Br	四丁基硝酸铵	20℃下搅拌	3	19
C ₆ H ₅ Br	四丁基硝酸铵	超声波辐射	1.3	90

从表1中超声波辐射下的相转移催化反应与单纯使用相转移催化剂的试验结果可以看出,对烷基化剂CH₃I,达到同样产率的反应时间缩短了9倍;对烷基化剂C₆H₅Br,不仅产率大幅度提高,而且反应时间也成倍地缩短.这一结果证实了超声波辐射与相转移催化剂结合方法的有效性.

2.2 卡宾的生成

二氯卡宾是发现最早,研究最多而且应用最广的卡宾活性中间体,通常是在绝对无水条件下,由有机强碱叔丁醇钾与氯仿作用得到.

应用超声波辐射下的相转移催化技术产生二氯卡宾,获得很好的结果.许临晓等⁽³⁾以环乙烯作为卡宾捕收剂,加入0.1%mol的相转移催化剂,超声波辐射7min,7.7-二氯双环[4.1.0]庚烷的产率高达92%;不施加超声波辐射,反应5h的产率仅为64%;若仅将反应混和物在室温下激烈搅拌同样时间,相应加成物的产率则低于5%,即使延长反应时间至24h,产率也不超过10%.图1是许临晓等人⁽³⁾的另一组实验结果,与陶风岗等人⁽⁴⁾单纯以聚氧乙烯醇、Makosza等人单纯以季铵盐作催化剂相比,催化剂用量减少了10~20倍.与Regen等人⁽⁵⁾单纯施加超声波辐射的方法相比,不仅反应量增大,NaOH和CHCl₃的用量减少,获得同样产率的反应时间缩短,而且也不要搅拌,实验方便.用这一方法产生二溴卡宾也获得同样好的结果⁽⁶⁾.

2.3 Reimer-Tiemann 反应

经典Reimer-Tiemann反应是将酚与50%NaOH溶液及氯仿共热,羟基苯甲醛的产率不超过20%.丁新腾等人⁽⁷⁾以叔胺为催化剂,研究邻甲氧酚的Reimer-Tiemann反应,对位取代醛产率不超过30%.我们以聚氧乙烯醇为催化剂,并施以超声波辐射研究同一反应,反应一半长的时间,相应产物的产率达39%.图2是我们试验的结果⁽⁸⁾.可见超声波辐射下的相转移催化反应对Reimer-Tiemann反应也同样有效.

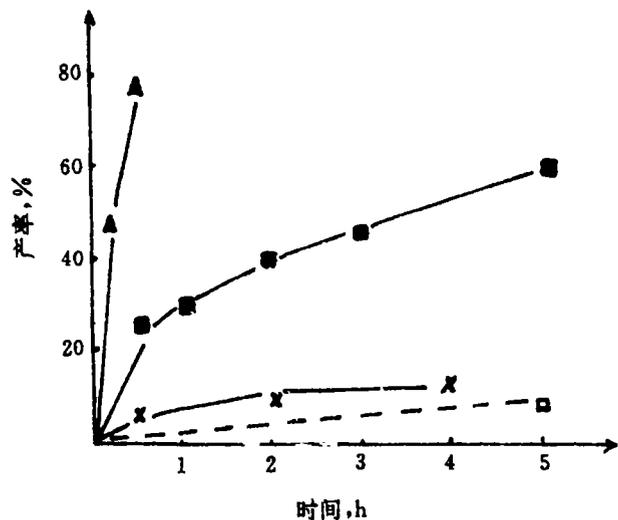


图1 不同条件下二氯卡宾与苯乙烯的加成反应结果

说明：▲——0.4%mol TEBA/Ultrasond
 ■——无催化剂/Ultrasond (NaOH : C₆H₅CH=CH₂ = 10 : 1)
 ×——0.13mol TEBA/机械搅拌
 □——无催化剂/机械搅拌 (NaOH : C₆H₅CH=CH₂ = 10 : 1)
 除注明外，反应中 NaOH : C₆H₅CH=CH₂ = 3 : 1.

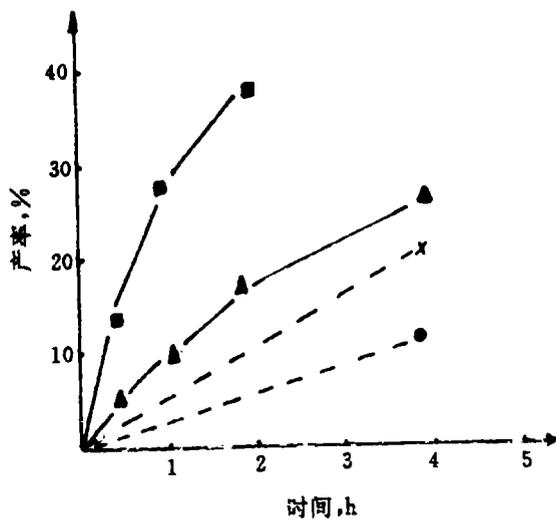


图2 不同条件下的 Reimer-Tiemann 反应

说明：■——0.01%mol PEG/Ultrasond/机械搅拌
 ▲——0.01%mol PEG/机械搅拌
 ×——Ultrasond/机械搅拌
 ●——机械搅拌

我们在实验中还发现, Reimer-Tiemann 反应在超声波辐射下必需辅以机械搅拌, 否则效果不佳. 这可能与超声波功率 (50W) 太小有关, 适当增大超声波功率或减少反应量, 有可能省去机械搅拌, 使操作简化.

3 实现超声波辐射下相转移催化反应的方法与影响因素

有机声化学反应使用的频率一般为 20~50kHz, 功率一般为 250W 左右, 实验室常用超声波清洗器作为超声波辐射源. 根据它的位置, 分为反应瓶浸入超声波辐射的液体 (通常是水) 和将超声波探头直接插入反应体系两种辐射方法^[9].

作为相转移催化的催化剂有季铵盐、冠醚及聚氧乙烯类. 前者适用于液-液相体系, 后者常用于固-液相体系. 季铵盐类常用的有乙基苄基氯化铵、十六烷基三甲溴化铵、三乙基己基溴化铵及四丁基碘化铵等. 常用的冠醚有 12-冠-4, 15-冠-5, 18-冠-6, 二苯、并 18-冠-6, 三苯基-18-冠-6 及环己基-18-冠-6 等, 一般根据进攻试剂中阳离子半径的大小选用适当孔径大小的冠醚. 聚氧乙烯类可用聚乙二醇 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 聚氧乙烯脂肪醇 $\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. 聚氧乙烯烷基酚 $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 及聚醚 $\text{RO}-(\text{C}(\text{HCH}_2\text{O})_n)-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 根据需要, 选用不同聚合度 n 的聚氧乙烯类催化剂.

溶剂在超声波辐射下的相转移催化反应中起重要作用. 我们的研究表明^[4], 加入有机溶剂, 反应产率均有不同程度的提高, 并且按照非极性非质子溶剂、极性非质子溶剂和极性质子溶剂的顺序增加. 溶剂的表面张力、粘度、挥发性等也影响反应速度.

水对超声波辐射下的相转移催化反应也有影响. 在 Reimer-Tiemann 反应中, 大量水和绝对无水条件都对反应不利, 少量的水有利于反应进行^[9]. 这可能是由于少量的水能创造一个局部的液-液相界面, 有助于克服氢氧化钠固体晶格间的引力, 使正常的相转移催化过程得到调节, 使之与超声波辐射协同作用.

4 问题与展望

综上所述, 超声波辐射下的相转移催化反应用于有机合成已取得一些成果. 但是, 研究的类型不多而且大多停留在实验室阶段. 对超声波作用的解释, 仍停留在对分子群体的机械作用机制水平上, 有待于深入到分子水平进行研究.

鉴于超声波辐射和相转移催化反应结合方式的有效性, 随着大功率超声波发生器的出现, 可望在不久的将来, 开辟一条医药、农药、染料及其它精细化工产品的有机合成新工艺, 更进一步促进化工行业的蓬勃发展.

参 考 文 献

- [1] Apfel R E. Physical action of ultrasound. *Methods Exp phys*, 1981, 19, 355
- [2] Davidson R S, Patel A M, Safdar A. Nalkylation reaction. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24, 5907
- [3] 许临晓, 陶凤岗, 于同隐. 二氯卡宾的产生. *化学学报*, 1988, 46 (4): 340
- [4] 陶凤岗, 徐积功. 聚氧乙烯类表面活性剂在二氯卡宾制备中的相转移催化作用. *高等化学学报*, 1981, 2 (4): 460
- [5] Regen S L, Singh A. Preparation of dichlorocarbene by ultrasonic radiation. *J Org Chem*, 1982, 47, 1087
- [6] 许临晓, 陶凤岗, 于同隐. 二溴卡宾产生方法改进. *化学学报*, 1988, 46 (6): 608
- [7] 丁新腾, 张琳, 葛羽. 叔胺存在下的反常 Reimer—Tiemann 反应. *化学学报*, 1988, 46, 155
- [8] 蒋玉仁. 香兰素的合成与产物的气相色谱分析及其在电镀铅—锡合金中的应用研究. [硕士学位论文, 论文] 长沙: 中南工业大学, 1990
- [9] 安腾乔志, 木村隆英. 有机声化学反应方法. *化学*, 1985, 40, 336

Phase Transfer Catalytic Reaction under Ultrasonic Radiation

Jiang Yuren

ABSTRACT

A detailed introduction to the types, character, mechanism, influential factors and accomplishment method of phase transfer catalytic reaction under ultrasonic radiation reviewed. Some new viewpoints on influential factors on the reaction were put forward by author.

Key words: Ultrasonic radiation; Phase transfer catalytic reaction; Review; Reimer—Tiemann reaction