

# 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

陶凤岗 徐积功

(复旦大学化学系)


## 摘 要

聚氧乙烯类表面活性剂可作为制备二氯卡宾时的相转移催化剂, 其效能与分子中氧乙烯(EO)单位的数目有关。

冠醚是一种常用的相转移催化剂<sup>[1]</sup>, 可是它存在着制备困难, 价格昂贵和具有毒性等缺点, 因此, 近年来人们在研究用非环聚氧乙烯衍生物来代替冠醚作为相转移催化剂。Lehmkuhl<sup>[2]</sup>, Lee<sup>[3]</sup>, Verbrugg<sup>[4]</sup>和 Kitazume<sup>[5]</sup>等发现聚乙二醇及其衍生物有一定的相转移催化能力。同时 Timko<sup>[6]</sup>和 Yanagida<sup>[7]</sup>等亦报导了聚乙二醇和它的二甲醚与冠醚一样能和金属离子络合。这样就促使我们对聚氧乙烯类表面活性剂进行一些相转移催化性能的研究。本文报导它们在制备二氯卡宾时的相转移催化作用。

## 结果与讨论

我们对下列四组常见的聚氧乙烯类表面活性剂作了研究:

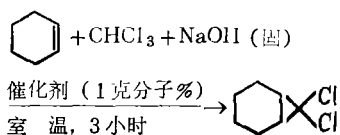
1. 聚乙二醇  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$  (简写  $\text{EO}_n$ );
2. 聚氧乙烯脂肪醇  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (简写  $\text{REO}_n$ );
3. 聚氧乙烯烷基酚  $\text{C}_8\text{H}_{17}$    $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (简写  $\text{RBEO}_n$ );
4. 聚醚  $-\text{O}-\left(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{O}\right)_{30}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{15}\text{H}$  (简写  $\text{PO}_{30}\text{-EO}_{15}$ ).

实验结果表明, 这几类表面活性剂都有催化作用, 其中尤以聚乙二醇和聚氧乙烯烷基酚类较好(见表1)。在同一类化合物中, 它们的催化能力随着分子中氧乙烯单位—— $n$  (平均数)的增加而变大。

催化剂的用量和反应时间对产率的影响见表2、表3。用量以1.5—3克分子%为

好，增加催化剂用量可以加快反应速度，如 EO<sub>15</sub>，当它的用量为 3 克分子 % 时，反应在一刻钟内即可得 80% 的产率。

表 1 聚氧乙烯类表面活性剂催化下二氯卡宾的制备及反应



催 化 剂	产率(%)	催 化 剂	产率(%)
EO <sub>n</sub> , $\bar{n}=3$	28	RBEO <sub>n</sub> , $\bar{n}=3$	45
	5		5
	10		10
	15		20
	30	PO <sub>30</sub> EO <sub>15</sub>	68
REO <sub>n</sub> , $\bar{n}=3$	36	无催化剂	<5
	5	DB-18-C-6*	61 <sup>[8]</sup>
	10	TEBA**	77 <sup>[9]</sup>
	15		

\* 即二苯-18-冠-6; \*\* 即三乙基苄基氯化铵。

表 2 催化剂用量对产率的影响

催化剂  
 室 温, 1 小时

用量(克分子%)	0.25	0.5	1	1.5	3	5
EO <sub>15</sub>	15	40	68	92	93	91
RBEO <sub>10</sub>	20	38	62	72	76	74

表 3 反应时间对产率的影响

催 化 剂  
 室 温

反应时间 (小时)	1/4	1/2	1	2	3	5
EO <sub>15</sub> (1 克分子%)	—	56	68	84	92	91
EO <sub>15</sub> (3 克分子%)	80	90	93	90	92	94
RBEO <sub>10</sub> (1 克分子%)	—	31	62	72	86	86

以上数据都是用粉末状 NaOH 得到的。KOH 也可以用来进行反应，而且它放热比用 NaOH 时激烈。但是，粉末状 KOH 在吸收了反应中生成的水后，会很快结成一团，使反应难于进行。因此，产率仅 60% 左右，反而不如 NaOH。如果用 50% NaOH 水溶液代替粉末状 NaOH 进行液-液相反应，产率就显著降低，即使在 50°C 下反应 24 小时，也几乎没有产物。同样条件下，用 KOH 水溶液，产率也只有 20% 左右。这说明，聚氧乙烯类表面活性剂是一种固-液相催化剂，不适用于液-液相反应。

我们还用这一方法制得的二氯卡宾与苯乙烯和  $\alpha$ -蒎烯反应，结果也很好(见表 4)。

表 4 二氯卡宾与苯乙烯和  $\alpha$ -蒎烯的加成反应\*

烯 烃	催 化 剂	产 物	产 率 (%)
	EO <sub>15</sub>	 沸点 111-112°C/15mm. 110°C/15mm. 118-119°C/16mm.	81
	REO <sub>15</sub>		78
	RBEO <sub>10</sub>		83
	DB-18-C-6		87 <sup>[10]</sup>
	TEBA		80 <sup>[9]</sup>
	EO <sub>15</sub>	 熔点 63-64°C 64-65°C	93
	REO <sub>15</sub>		85
	RBEO <sub>10</sub>		90
	TEBA		61 <sup>[9]</sup>

\* 催化剂用量为 3 克分子%。苯乙烯在室温下反应 1 小时。 $\alpha$ -蒎烯在 <20°C 反应 3 小时。

## 实 验 部 分

所有表面活性剂均由上海合成洗涤剂二厂提供。

二氯卡宾的制备及其反应：将 0.05 克分子的烯烃加入到 50 毫升氯仿、10 克(0.25 克分子)粉末状 NaOH 及催化量表面活性剂的两相混合物中，在室温下激烈搅拌 1—3 小时。滤去无机物，先在常压下蒸出溶剂，然后再在减压下蒸得产物。也可以将反应混合物倒入水中，分出有机层，水层用乙醚萃取。合并有机层与乙醚萃取液，用无水  $MgSO_4$  干燥，除去溶剂后再在减压下蒸出产物。

$\alpha$ -蒎烯与二氯卡宾的反应物须在  $<60^\circ C$  下减压除去有机溶剂。残留物冷却后析出晶体，过滤，得粗产物，再用甲醇重结晶。

## 参 考 文 献

- [1] 黄 枢、谢明贵，化学通报，245 (1979) . Gokel, G.W. and Durst, H.D., *Synthesis*, 16, (1976) .
- [2] Lehmkuhl, H., Rabert, F. and Hauschild, K., *Synthesis*, 184 (1977) .
- [3] Lee, D.G. and Chang, V.S., *J. Org. Chem.*, 43, 1532 (1978) .
- [4] Verbrugge, P.A. and Urbanus, E.W., B.P. 1436854 (*C.A.*, 85, 159510t (1976)) .
- [5] Kitazume, T. and Ishikawa, N., *Chem. Lett.*, 283 (1978) .
- [6] Timko, J.M., Moore, S.S., Walba, D.M., Hiberty, P.C. and Cram, D.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4207 (1977) .
- [7] Yanagida, S., Takahashi, K. and Okahara, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 1386 (1977) ; 51, 1294, 3111 (1978) .
- [8] Костиков, Р.Р. и Молчанов, А.П., *ЖОРХ*, 11, 1767 (1975) .
- [9] Julia, S. and Ginebreda, A., *Synthesis*, 682 (1977) .
- [10] Makosza, M. and Ludwikow, M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 13, 665 (1974)

## THE PHASE TRANSFER CATALYTIC ACTION OF POLYOXYETHYLENE SURFACTANTS IN PREPARING DICHLOROCARBENE

Tao Fenggang and Xu Jigong

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)

### ABSTRACT

Polyoxyethylene surfactants can be used as phase transfer catalysts in preparing dichlorocarbene. Their catalytic power varies with the number of oxyethylene units in the molecule.