

# 铬酸氢根季铵盐树脂的制备及对苯甲醇的氧化

李国辉<sup>1</sup>, 李晓如<sup>2</sup>

(1. 湖南城市学院 化学系, 湖南 益阳 413000; 2. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 合成了负载铬酸氢根的季铵盐树脂, 研究了该季铵盐树脂作为一种将苯甲醇氧化为苯甲醛的氧化剂, 在不同温度、不同时间、不同溶剂和不同的树脂与醇的量比对苯甲醇氧化反应的影响. 实验结果表明: 在以苯为溶剂, 反应温度为 80 °C, 树脂与苯甲醇的量比为 3:1, 反应回流 12 h 的反应条件下, 产物苯甲醛的产率达 65%; 铬酸氢根季铵盐树脂是一种将苯甲醇氧化为苯甲醛的有效的选择性氧化剂.

**关键词:** 铬酸氢根季铵盐树脂; 苯甲醇; 苯甲醛; 氧化

中图分类号: O621.25<sup>+</sup> 4.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2002)05-0488-03

相转移催化(PTC)技术中的聚合物试剂是近年来发展较快的一类新型有机合成试剂<sup>[1-3]</sup>, 它将小分子物质通过化学方法连接到不溶性的支持物上, 再用于有机合成中. 聚合物试剂与小分子试剂相比有以下优点:

**a.** 由于聚合物试剂是将一些可溶性的小分子化合物连接到聚合物上而形成的, 故聚合物试剂不溶于一般的有机溶剂. 可见, 只需通过过滤和洗涤就可将产物从反应混合物中分离出来, 简化了产物的分离提纯过程.

**b.** 在某些情况下, 聚合物造成了特殊的反应环境, 从而可以提高反应的选择性或改变反应条件.

**c.** 聚合物试剂可以方便地回收和循环使用.

作者合成了负载铬酸氢根的季铵盐树脂. 该树脂是一种新型的氧化试剂, 可以将伯醇选择性地氧化为醛. 此外, 考察了反应时间、反应溶剂、反应物的量比、反应温度对苯甲醇氧化结果的影响.

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

主要试剂为: 苯乙烯-二乙烯苯交联树脂, 交联度为 2%, 粒度为 38~75 μm; 三甲胺醇溶液, 即将三甲胺水溶液微热产生的气体通入无水乙醇溶液至饱和; 其他试剂和溶剂, 均为化学纯.

### 1.2 铬酸氢根季铵盐树脂的制备

#### 1.2.1 甲缩醛的制备

将 80 g 多聚甲醛置于 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加入 400 mL 甲醇、10 mL 浓盐酸, 回流加热 10 h, 精馏, 收集温度为 40~60 °C 时的馏分.

#### 1.2.2 氯甲基化

在装有搅拌器、滴液漏斗及无水氯化钙干燥冷凝管的 1 000 mL 三颈瓶中, 加入甲缩醛 140 mL, 无水氯化锌 7 g, 边搅拌边滴加氯化砒 130 mL (1 h 内加完), 再反应 1 h, 将此反应混合物倾入经 160 mL 二氯乙烷溶胀 1 h 的 104 g 共聚珠体中, 搅拌 8 h, 冷却、过滤, 共聚珠体用四氢呋喃洗涤, 然后用水洗得氯甲基化树脂, 再依次用乙醇、乙醚洗涤后于 90 °C 干燥.

#### 1.2.3 季铵化

称取 30 g 氯甲基化树脂, 加入 60 mL 四氢呋喃, 放置 0.5 h, 再加入 60 mL 饱和的三甲胺乙醇溶液, 稍加摇动, 几分钟后有放热现象, 放置过夜后, 搅拌 4 h, 抽滤, 依次用稀盐酸、乙醇、蒸馏水洗涤. 取少量样品用蒸馏水洗至无氯离子, 干燥, 用硝酸钠测定其交换容量.

#### 1.2.4 铬酸氢根季铵盐树脂的制备

称取 35 g 季铵化树脂于 200 mL 烧杯中. 称取 15 g 三氧化铬于另一 200 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水溶解三氧化铬, 在电磁搅拌下, 将三氧化铬溶液倒入装有树脂的烧杯中搅拌 2 h, 所得树脂用自来水洗至

洗液呈浅黄色, 然后依次用蒸馏水、丙酮、乙醚洗涤, 在 50 °C 时干燥 5 h, 取少量样品, 用碘量法测定树脂的氧化值<sup>[4]</sup>.

### 1.3 铬酸氢根季铵盐树脂与苯甲醇的反应

按铬酸氢根季铵盐树脂与醇的量比为 3:1, 加入树脂、醇, 加 15 mL 苯为溶剂, 加热回流, 搅拌 12 h 后过滤, 残渣用溶剂洗涤 3 次, 合并滤液, 用盐酸羟胺法分析羰基含量<sup>[5]</sup>, 求出苯甲醛的产率. 产物分离纯化后, 测红外光谱 (IR). 其结果为: 在 1 662.49

$\text{cm}^{-1}$  处为  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{—C—} \end{array}$  峰; 在 3 133.45, 1 567.36, 1 463.23, 1 391.66  $\text{cm}^{-1}$  处为呋喃环中的  $\text{—C—H}$  峰; 在 1 276.31  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{—C—O—C}$  峰.

### 1.4 分析方法

a. 氯甲基化树脂中氯含量的测定: 氧瓶燃烧法<sup>[5]</sup>.

b. 树脂交换容量的测定: 准确称取 0.2 g 左右季铵化树脂, 加入 21 g 硝酸钠和 50 mL 水, 搅拌过夜, 取 10 mL 液体, 加 3 滴溴酚兰, 用硝酸调至呈黄色后, 再加少量硝酸, 用二苯卡巴腴作指示剂, 硝酸汞溶液滴至终点, 计算氯离子含量, 求出交换容量.

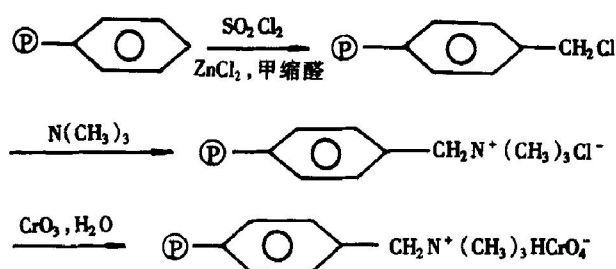
c. 铬酸氢根季铵盐树脂氧化值的测定: 称取 1 g 树脂, 加入浓度为 2 mol/L 氢氧化钠溶液至树脂溶液显碱性, 电磁搅拌过夜. 用碘量法测定氧化值<sup>[4]</sup>.

d. 氧化反应产物含量分析: 用盐酸羟胺法测定羰基<sup>[5]</sup>, 求出产物苯甲醛的含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铬酸氢根季铵盐树脂的制备

制备路线如下:



其中: Ⓟ代表树脂基体. 实验结果见表 1.

氯甲基化树脂传统的合成方法是<sup>[6,7]</sup>: 用无水氯化锌作催化剂, 由聚苯乙烯-二乙烯苯树脂、氯甲醚、二氯甲烷搅拌反应制得. 由于氯甲醚是一种致癌物, 且在反应中产生很浓的烟雾, 操作不便, 因此, 用无水氯化锌作催化剂, 聚苯乙烯-二乙烯树脂与氯化砒、甲缩醛反应制得, 克服了传统方法的缺点, 且所

得氯甲基化树脂中氯含量与传统方法制得的氯含量接近.

表 1 铬酸氢根季铵盐树脂的几个参数

名称	w(Cl)/%	交换容量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	单程转化率 /%
氯甲基化树脂	17.34		
季铵化树脂		3.056	62.57
铬酸氢根季铵树脂		1.70	55.63

由季铵化树脂制备铬酸氢根季铵盐树脂, 反应很容易进行, 其氧化值随反应时间的变化如表 2 所示.

表 2 铬酸氢根季铵盐树脂的氧化值随时间的变化

时间/h	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.5
氧化值	1.56	1.60	1.69	1.69	1.70	1.72

从表 2 可知, 反应时间为 2 h 是适宜的.

### 2.2 苯甲醇的氧化反应

将苯甲醇与铬酸氢根季铵盐树脂反应生成苯甲醛.

#### 2.2.1 温度对反应产率的影响

温度是影响苯甲醇氧化反应的关键因素. 若温度太低, 则反应速度太慢. 但温度不能太高, 因为产物苯甲醛在较高温度下继续氧化为苯甲酸. 以铬酸氢根季铵盐树脂作为选择性氧化剂, 表现在氧化苯甲醇为苯甲醛, 不再继续氧化, 这与反应温度密切相关. 为此, 考察了温度对反应产率的影响, 实验结果见表 3.

表 3 温度对反应产率的影响

温度/°C				产率/%
23	40	60	80(回流温度)	
6.92	20.60	36.57	65.00	

从表 3 可以看出, 随着温度升高, 反应产率不断提高. 当反应温度为 80 °C, 即为回流温度时, 所得苯甲醛的产率最高, 达 65%.

#### 2.2.2 树脂与苯甲醇的量比对反应产率的影响

采用铬酸氢根季铵盐树脂对苯甲醇进行氧化时, 季铵盐树脂氧化剂一般是过量的. 为了确定合适的量比, 考察了铬酸氢根季铵盐树脂与苯甲醇的量比对产率的影响, 实验结果见表 4.

表 4 树脂与苯甲醇的量比对反应产率的影响

量比/(mol·mol <sup>-1</sup> )							产率/%
1.1	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
23.33	29.19	42.82	45.52	65.20	65.40	66.00	

从表 4 可知, 铬酸氢根季铵盐树脂对苯甲醇的量比为 3.0 较适宜. 量比过大, 所用树脂的量多, 产率增加不明显, 可能是部分反应产物继续氧化为苯甲酸的缘故; 量比过低, 氧化反应不完全, 产率不高.

### 2.2.3 溶剂对反应产率的影响

烃、卤代烃、苯、乙醚、四氢呋喃等均能作为氧化反应的溶剂, 究竟选择哪种溶剂, 要根据产物的稳定性和反应温度选择. 若醇的沸点较高, 氧化产物稳定且沸点高, 可以选用沸点较高的溶剂. 若醇的沸点较低, 氧化产物受热易分解, 需控制低温反应, 一般来说, 选用沸点较低的溶剂. 对于苯甲醇氧化为苯甲醛的反应, 由表 5 可见, 选用苯为溶剂, 反应产率较高.

表 5 溶剂对反应产率的影响 产率/%

溶剂			
苯	环己烷	四氢呋喃	氯仿
64.89	39.15	38.65	48.13

### 2.2.4 反应时间对反应产率的影响

苯甲醇与铬酸氢根季铵盐树脂的反应是一个两相反应, 反应速度较慢, 反应时间较长. 为了选择合适的反应时间, 考察了反应产率随反应时间的变化, 实验结果如表 6 所示.

表 6 反应时间对反应产率的影响 产率/%

反应时间/h						
1	3	4	7	8	9	10
21.08	36.50	42.27	46.25	50.61	52.30	56.50
反应时间/h						
11	12	13	14	15	16	
59.30	65.00	65.10	65.50	65.70	65.90	

根据表 6 结果, 氧化反应时间以 12 h 为宜, 超过 12 h 时, 产率增加不多; 低于 12 h 时, 产率不高. 这是因为产物苯甲醛容易被继续氧化为苯甲酸.

## 3 结 论

a. 负载铬酸氢根的季铵盐树脂作为氧化剂可选择性地将苯甲醇氧化为苯甲醛.

b. 采用负载铬酸氢根的季铵盐树脂作为氧化剂, 以苯为溶剂, 当反应温度为 80 °C, 树脂与醇的量比为 3: 1, 反应回流为 12 h 时, 苯甲醛产率达 65%.

### 参考文献:

- [1] Cainelli G, Cardillo G, Orena M, *et al.* Polymer supported reagents, chromic acid on anion exchange resins: A simple and practical oxidation of alcohols to aldehydes and ketones[J]. *J Am Chem Soc*, 1976, 98 (21): 6737-6738.
- [2] 高鸿宾. 实用有机化学辞典[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 281-282.
- [3] 胡邵京, 肖正云, 林富钦. 高分子固载化 Lewis 酸催化缩合环化合成-内酯[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1992, 14(4): 47-51.
- [4] 张世贤, 王兆英. 水分析化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1993: 367-373.
- [5] 杨桂法, 王玉枝, 杨霞. 有机化学分析[M]. 长沙: 湖南大学出版社(第 2 版), 1996: 221-226, 289-292.
- [6] 贾莉英, 陈晓青, 危俊婷, 等. 新型离子交换树脂的合成及其对  $Rb^+$  的交换性能[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2001, 32 (1): 54-57.
- [7] 周业庆, 鹿秀山, 张邦华, 等. 冠醚化合物的合成及性质[J]. 离子交换与吸附, 1996, 12(3): 271-286.

## HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> quaternary ammonium salt resin: Its preparation and oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde

LI Guo-hui<sup>1</sup>, LI Xiao-ru<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Hunan City College, Yiyang 413000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The synthesis of HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> quaternary ammonium salt resin is studied using HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> quaternary ammonium salt resin as a selective oxidant for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. The effects of different factors, such as reaction temperature and time, solvent and the mole ratio of resin to alcohol, on the oxidation of benzyl alcohol are investigated. Under the optimal reaction conditions the reaction undergoes for 12 h at 80 °C with benzene as solvent, the mole ratio of resin to alcohol is 3: 1, and the yield of benzaldehyde is 65%. The experiment results show that HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> quaternary ammonium salt resin is an effectively selective oxidant for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde.

**Key words:** HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> quaternary ammonium salt resin; benzyl alcohol; benzaldehyde; oxidation