

利用相转移催化技术进行水玻璃的有机化

杨春生

(盐城工业专科学校, 盐城 224000)

稻垣慎二 冈本 弘

(日本爱知工业大学)

本研究报告了在相转移催化剂存在下, 水玻璃与有机锡化合物反应, 可以得到高粘性液体产物。考察了各种条件对反应的影响, 结果表明: 水相的 pH 在一定范围内反应才能进行; 有机溶剂种类对产物分子量的大小有明显影响; 相转移催化剂的效率与过去报道的水-苯体系的结论相一致。

关键词: 水玻璃 有机化 有机锡化合物 相转移催化

有机硅聚合物材料的需求正日益增加, 然而因其原料的合成耗能大、工艺复杂, 使得价格较高。能否用廉价的无机材料水玻璃, 经过较简单的工艺制备性能优良的有机硅材料, 这有可能成为一个涉及无机、有机和高分子等学科的研究课题。

关于水玻璃的有机化, 最早是 Lentz^[1] 进行的从硅酸钠合成三甲基化聚硅氧烷的研究。此后, Kohama^[2]、Abe^[3] 等用不同方法也由水玻璃合成出三甲基硅烷基化产物。稻垣等^[4] 发现了从水玻璃制备稳定的硅烷醇水溶液的方法, 为该类合成带来了便利。水玻璃有机衍生物的实际应用目前还不多见。比较重要的例子是稻垣等^[4] 将硅烷醇与丙三醇、乙二醇的反应产物添加进橡胶, 并已确认可以改良橡胶的加工特性和硫化特性。

水玻璃与有机金属化合物的直接有机化反应迄今未见报道。本研究使用相转移催化剂使水玻璃与有机锡氯化物直接反应, 并对反应的影响因素及机理作了初步探讨。

实 验

一、主要仪器及试剂

红外分光光度计, 岛津 IR-440 型。

水玻璃, 3号(40° Be', SiO₂ = 28~30%, Na₂O = 9~10%), キシダ化学株式会社。三丁基氯化锡, EP, 四丁基溴化铵, EP, 东京化成。正丁基三苯基溴化磷, EP, 鲸蜡基三丁基溴化磷, EP, 半井化学。

二、实验步骤

取水玻璃 20ml(27.6g), 加入不同量的 NaOH 浓溶液, 再用水稀释至体积 200ml。测定该溶液的 pH 值后, 加入相转移催化剂 2.5mmol。相转移催化剂分别使用如下一种季盐: (C₄H₉)₄N⁺Br⁻(tetra-*n*-butylammonium bromide), 简记为 TBAB; C₄H₉(C₆H₅)₃P⁺Br⁻(*n*-butyltriphenyl phosphonium bromide), 简记为 BTPB; C₁₆H₃₃(C₄H₉)₃P⁺Br⁻(cetyl-tri-*n*-butylphosphonium bromide), 简记为 CTPB。

以上为本反应的水相。反应时向水相中滴加有机相。有机相为三丁基氯化锡的溶液, 溶

剂分别使用 CCl_4 、 CHCl_3 等。因反应体系为两相，故在流动氮气氛下进行激烈搅拌。反应结束后，分离出有机相并水洗，用无水硫酸钠脱水干燥后过滤，馏去有机溶剂。最后在 190°C 、 10mmHg 下减压蒸馏，除去未反应的三丁基氯化锡，得到高粘性液体产物。产物分子量的测定，以苯为溶剂采取冰点下降法进行。

结果与讨论

一、反应产物的表征

反应所得产物不溶于水，可溶于苯、四氢呋喃、氯仿和四氯化碳等有机溶剂。进行红外吸收光谱测定后，确认有 Si-O-Si (1055cm^{-1})、 Si-O-Sn (950cm^{-1})、 $\text{Sn-C}_4\text{H}_9$ (680cm^{-1}) 等键产生的吸收峰^[5,6]，如图1所示。

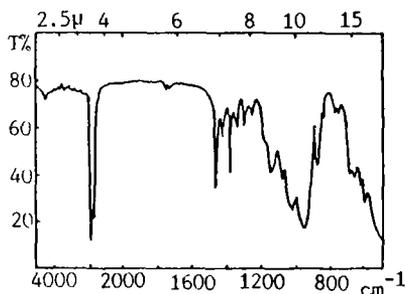


图1 $\text{poly-Si-O-Sn(C}_4\text{H}_9)_3$ 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of $\text{poly-Si-O-Sn(C}_4\text{H}_9)_3$

二、影响反应的各种因素

1. 水相的 pH、反应时间和反应温度 本实验所取 27.6g 水玻璃直接稀至 200ml 时，pH 为 11.05。如在稀释时加入一定量 HCl 使水相 pH 在 9~11 之间时，几乎得不到产物。pH 在 4~9 时，发生凝胶化现象，不能反应。由表 1A 组数据看出，反应较适宜的范围是水相的 pH 为 11.4~12.6。由 B 组和 C 组数据可知，延长反应时间或提高反应温度，产量略有增加，但并不显著。

2. 相转移催化剂的效率 从表 2 可见三种季盐在水-四氯化碳体系中的效率为： $\text{CTPB} > \text{BTPB} > \text{TBAB}$ 。即季磷盐 CTPB、BTPB 比季铵盐 TBAB 有效。而季磷盐中，具有较长烷基、体积较大的 CTPB 又比 BTPB 有效。该结果与 Herriott 等^[7] 对水-苯体系中季盐离子催化效率的研究结果是一致的。

3. 溶剂的影响 由表 3 可以看出，改变有机相溶剂种类，对产物的分子量有较大影响。使用 CCl_4 、 CHCl_3 等比重大于水的溶剂时，产物分子量较小；使用 C_6H_6 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 等比重小于水的溶剂时，产物的分子量较大。

三、反应机理的探讨

推测反应可能以图 2 所示的方式进行。

表1 水相 pH、反应时间和反应温度的影响

Table 1 Effect of pH of Water Phase, Time and Temperature

No.	pH of aq. phase	catalyst	time (hr)	solvent	temp. (°C)	product	
						yield(g)	mol. wt.
A1	13.9	BTPB	5	CCl ₄	65	5.45	470
A2	13.4	BTPB	5	CCl ₄	65	4.74	500
A3	12.6	BTPB	5	CCl ₄	65	6.46	490
A4	12.1	BTPB	5	CCl ₄	65	5.23	610
A5	11.4	BTPB	5	CCl ₄	65	6.44	880
A6	11.1	BTPB	5	CCl ₄	65	3.16	930
B1	12.1	BTPB	1	CCl ₄	68	6.02	800
B2	12.0	BTPB	5	CCl ₄	68	6.20	790
B3	12.0	BTPB	10	CCl ₄	68	6.51	960
B4	11.9	BTPB	20	CCl ₄	68	6.89	790
B5	12.0	BTPB	40	CCl ₄	68	7.04	980
C1	12.0	TBAB	5	CCl ₄	35	6.29	890
C2	12.0	TBAB	5	CCl ₄	45	6.45	960
C3	12.0	TBAB	5	CCl ₄	55	6.47	680
C4	12.0	TBAB	5	CCl ₄	65	6.36	1080

表2 催化剂的效率

Table 2 Efficiency of Catalysts

No.	pH of aq. phase	catalyst	time (hr)	solvent	temp. (°C)	product	
						yield(g)	mol. wt.
D1	12.5	TBAB	2	CCl ₄	68	6.09	710
D2	12.5	BTPB	2	CCl ₄	68	6.17	750
D3	12.6	CTPB	2	CCl ₄	68	7.02	800

表3 溶剂种类的影响

Table 3 Effect of Kinds of Solvent

No.	pH of aq. phase	solvent	time (hr)	catalyst	temp. (°C)	product	
						yield(g)	mol. wt.
E1	11.5	CCl ₄	5	BTPB	53	6.26	780
E2	11.5	CHCl ₃	5	BTPB	53	6.23	650
E3	11.6	C ₆ H ₆	5	BTPB	53	6.61	1140
E4	11.6	C ₆ H ₅ CH ₃	5	BTPB	53	6.53	1410
E5	11.7	C ₆ H ₁₄	5	BTPB	53	6.25	1140

1. 作为催化剂的季盐(图2中为 $\text{Bu}(\text{Ph})_3\text{P}^+\text{Br}^-$), 因含有亲脂性的阳离子, 故在水相和有机相中都有良好的溶解度。在水相中, 它与过量的水玻璃发生离子交换反应, 生成水玻璃-季盐中间体 ($\text{Si-O-P}^+(\text{Ph})_3\text{Bu}$).

2. 该中间体可以进入有机相, 在两相间建立起一个平衡。反应时的搅拌有助于平衡的建立。据前人⁽⁸⁾研究, 存在一个反应所需的“最低搅拌速度”, 超过此速度后, 搅拌对反应不再起影响。本实验未作反应动力学方面的研究, 各次实验均保持在同样的搅拌速度下进行。

3. 进入有机相的中间体, 与有机锡化合物发生取代反应, 生成产物 $\text{Si-O-Sn}(\text{Bu})_3$ 。

4. 上述产物不溶于水, 故留在有机相中。而季盐阳离子与有机金属化合物的残基 Cl^- 组成新的季盐离子对, 它可溶于水, 故也在两相间建立起平衡。进入水相的季盐离子对继续作为催化剂与过量的水玻璃反应, 如此循环, 直至反应完成。

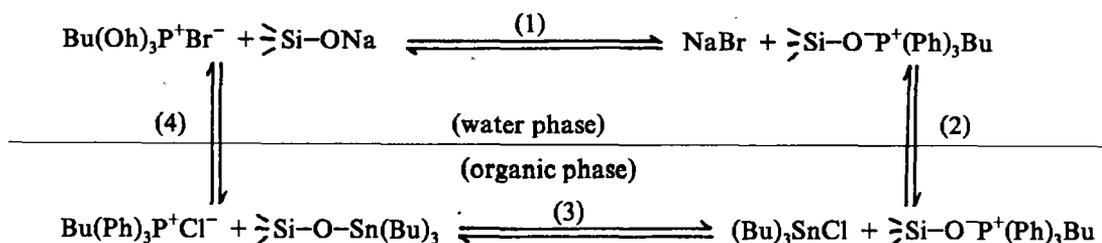


图2 反应机理

Fig.2 Proposal mechanism of reaction

致谢: 本文承南京大学陈荣三教授指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Lentz, C. W., *Inorg. Chem.*, **3**, 574(1964).
- [2] Kohama, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 2357(1980).
- [3] Abe, Y., Misono, T., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 205(1982).
- [4] 稻恒, 山田等, 京都大学日本化学纤维研究所讲演集, 第42集, p.1 (1985).
- [5] Pouchert, C. J., *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Co., p.1329(1970).
- [6] 堀口博, 赤外吸收图说总览, 三共出版, p.383(1973).
- [7] Herriott, A.W., Picker, D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2345(1975).
- [8] Starks, C.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 195(1971).

ORGANIZATION OF WATER GLASS BY PHASE TRANSFER CATALYTIC TECHNIQUE

Yang Chunsheng

(Yancheng College of Technology, Yancheng 224000)

Inagaki, S. Okamoto, H.

(Aichi Institute of Technology, Japan)

In this paper, the reaction of water glass with organotin compounds using phase transfer catalysts has been studied. The product of this reaction was a high viscosity liquid. The molecular weight of this product and its yield were effected by the kinds of solvent and the pH of water phase respectively. The efficiency of the phase transfer catalysts was consistent with the results of water-benzene system which were reported by Herriott, A.W..

Keywords: water glass organization organotin phase transfer catalysis