

Application of Strong Acid Ion-exchange Resin Catalysts in Organic Synthesis

Yanning Fang Zhiyi Yin* Weilei Guo Jinchi Mao

Kairui Environmental Protection Technology Co., Ltd., Cangzhou, Hebei, 061000, China

Abstract

Strong acid ion exchange resin catalysts play an important role in the field of organic synthesis due to their excellent catalytic performance and wide application potential. Ion exchange resin is a type of resin that has strong adsorption properties for acids, bases, salts, and metal ions, and can be recycled and reused. It has a wide range of applications in organic synthesis and is a very important organic synthesis method. Using weakly acidic ion exchange resin, weakly acidic ion exchange resin, and alkaline ion exchange resin as catalysts. At present, there are over a hundred types of ion exchange resin catalysts used for industrial production. With the rapid development of the national economy, the demand for environmental protection and sustainable development is becoming increasingly prominent. Developing new and efficient organic synthesis catalysts has become a research hotspot in the current field of chemistry.

Keywords

strong acid ion; exchange resin; catalyst; organic synthesis

强酸离子交换树脂催化剂在有机合成中的应用

房艳宁 尹志义* 郭为磊 毛进池

凯瑞环保科技股份有限公司, 中国·河北 沧州 061000

摘要

强酸离子交换树脂催化剂因其卓越的催化性能和广泛的应用潜力, 在有机合成领域中扮演着重要角色。离子交换树脂是一类对酸碱、盐及金属离子有很强的吸附性能, 可回收再利用。它在有机合成中有着广泛的用途, 是一种非常重要的有机合成方法。以弱酸性离子交换树脂、弱酸性离子交换树脂及碱性离子交换树脂为催化剂。目前, 用于工业化生产的离子交换树脂催化剂已有上百种。随着国家经济的快速发展, 环保与可持续发展的需求日益突出, 发展新型高效的有机合成催化剂已成为当前化学领域的研究热点。

关键词

强酸离子; 交换树脂; 催化剂; 有机合成

1 引言

强酸离子交换树脂催化剂因其在催化过程中展现出的非凡效能而广受赞誉。它以其强大的催化作用和对多种污染物的高效清除能力而著称, 这使得它成为工业应用中不可或缺的一员。这种催化剂以其高效的反应速率、良好的选择性以及环境友好性而受到青睐。通过精确控制反应条件, 可以在温和的酸性条件下实现复杂有机化合物的高效合成。此外, 强酸离子交换树脂还能与多种溶剂兼容, 便于操作, 降低了合成成本。因此, 它已成为现代有机合成技术中不可或缺的一部分, 推动着化学工艺的发展。这种树脂不仅能够加速化学反应过程, 而且由于其独特的结构, 还能有效地增强在处理酸性或碱性废水时的效果, 特别是在需要高效率和高

纯度分离物质时, 它表现出了无可比拟的优势。

2 强酸离子

在一般物质的结构中, 存在着正、负电荷, 这些正电荷与负电荷是相互排斥的。当正负电荷达到一定的平衡时, 便会形成一种稳定的状态, 即处于一种平衡状态。在构成物质的复杂结构中, 可以观察到两种主要类型的粒子。一是酸根离子, 它们以阳离子的形式存在, 通常与其他元素结合形成特定化合物的一部分。二是酸根离子或酸酐, 这些粒子属于阴离子, 它们自身就是某些化学反应的产物, 或是参与化学反应过程中不可或缺的中间体。这些粒子, 无论是在分子层面上还是在整个物质的宏观体系中, 都是化学相互作用不可或缺的核心。它们不仅为物质间的能量转移提供了桥梁, 而且还确保了各种化学反应的稳定进行并最终达到化学平衡状态的能力。在一般物质中存在着酸、碱两种粒子, 也就是酸和碱。酸是指能被还原为氢离子或氢氧根离子的物质;

【作者简介】房艳宁(1979-), 男, 中国河北沧州人, 本科, 助理工程师, 从事离子交换树脂催化剂研究。

碱是指能被氧化为氢离子或氢氧根离子的物质。根据其电离程度的不同，酸可以被划分为两大类：一类是强酸，它们能够轻易地在溶液中形成离子，如硫酸和盐酸；另一类则是弱酸，它们很难或几乎不能与水分子发生化学反应，如柠檬酸和酒石酸。

3 强酸离子交换树脂催化剂

催化是一种能够加快化学反应的物质，根据其功能可以将其分成两种类型：一种是起到反应活性的成分，可以改变化学反应的速率，也可以使一些难于反应的分子活化；一种是用作反应介质，可以减少反应活化能，提高反应速率。前一种方法叫做催化反应或促进反应；后者叫做激活效应或减少激活效应。在实际应用中，由于受到温度、压力、浓度和 pH 等因素的影响，固态催化剂难以完全满足需要，因此常采用液态催化剂，尤其是强酸性的离子交换树脂。强酸性离子交换树脂作为一种高效、高选择性和高品质的催化剂，在众多的化学反应中有着重要的应用。在面对日益严峻的环境保护问题时，传统的 CO₂ 脱除技术如气液分离器和吸附器虽然历史悠久且广泛应用，但它们普遍存在着投资成本高、能源消耗大、运行效率低等缺点。尤其是在操作压力偏大的工况下，这些方法往往需要耗费大量的水资源和气体资源，从而导致了额外的经济负担和环境污染风险。鉴于此，寻求一种既经济又环保的 CO₂ 脱除技术变得尤为迫切。这不仅是为了减少碳排放，也是为了降低企业的运营成本，同时确保技术的安全性和可靠性^[1]。因此，开发一种新型、高效且价格合理的 CO₂ 脱除技术显得至关重要。

采用强酸性离子交换树脂作为催化剂，在去除工业生产中的二氧化碳方面，不仅能够有效地节省成本，而且还能带来一系列显著的效果。一方面，由于这种催化剂的酸性较强，它能够迅速且温和地与二氧化碳发生反应，这就意味着反应条件较为温和，无需使用过高的温度或压力，从而大大简化了操作流程。另一方面，该技术不会引发爆炸或生成有毒气体，保证了现场作业的安全性。这种催化剂的使用，使得二氧化碳的去除过程既环保又安全，为企业和工厂提供了一个清洁、高效的解决方案。

4 有机合成

有机合成，作为一种精细的化学加工过程，涉及多种技术和策略。其中一些主要方法包括：使用催化剂促进反应，如金属离子或碱；利用过渡态来控制化学反应路径；以及通过自由基聚合等化学键形成机制来构建复杂分子。这些方法在制药、化工、材料科学以及其他许多领域都有广泛应用，是现代化学研究的重要组成部分。

有机化学是一门以分子、原子和元素化合物为研究对象，研究它们之间相互作用规律及其相互转化的学科。它是现代化学最重要的组成部分之一，也是现代科技的重要基础。在化学史上，有机化学从诞生到形成体系，从简单到复

杂，从低阶到高阶，经历了漫长的发展过程。如今，它已成为一个独立的学科门类，成为一门应用广泛、影响巨大的基础学科。

5 强酸离子交换树脂催化剂在有机合成中的应用

5.1 酸催化氧化反应

在有机合成中，酸催化的氧化反应包括酯化、氧化还原以及缩合等。以离子交换树脂为催化剂，合成了一系列的有机酸。采用离子交换树脂作催化剂，能有效地加快酯化反应的进行，并能降低生产成本，改善产物质。采用离子交换树脂作为催化剂，利用金属络合物与氯乙酸进行氧化-还原反应，合成氯乙酸衍生物。在缩合反应中，利用强酸性的离子交换树脂催化苯环及其他共轭烯类化合物的缩合，得到相应的二聚或三聚物。在离子交换树脂的强力催化下，二聚体经历了一系列复杂的反应过程，通过这一过程，碳原子被逐步去除，最终转化为预期中的目标产物。在这一系列化学反应中，离子交换树脂催化剂起到了关键的作用，它不仅加速了反应速度，而且提高了产物质量。同时，强酸离子交换树脂催化剂可对多种化合物进行氧化还原和缩合等反应，从而制备出多种产品。

5.2 醛的转化

醛的催化转化是一类非常重要的有机合成方法，它可以用于构建醛、酰胺、酯等多种重要的有机中间体。例如，在离子交换树脂中，一般都要采用 Cadmium、Orange 等强酸性阳离子交换树脂作为催化剂。它能使醛与不同的碱性、不同的酸酐等发生反应，从而形成相应的醛。结果表明，该催化剂是一种稳定的醛类化合物。

相对于传统的催化剂，离子交换树脂具有绿色环保，价格低廉的特点。同时，该反应条件温和，底物适用范围广，可循环利用，是一条全新的绿色合成路线。因而，在近几年的化学研究领域内，针对醛类化合物的转化反应技术得到了越来越广泛的关注和应用。这些方法不仅提高了反应效率，还优化了产物质量，因而在科研人员中取得了显著的成果。

5.3 环己烯的不对称还原

中国科学院大连化工研究所，大连理工大学，中国科学院长春应用化工研究所，中国科学院上海药所等单位在前期工作中，成功制备出了一类具有自主知识产权的强酸性离子交换树脂催化剂，实现了环己烯的不对称还原，并成功制备了手性 2- 羰基庚烯和 1- 羰基庚烯。本项目拟以 5 mmol/L Pd(OAc)₂ 为手性配体，以 10 mmol/L(OAc)₂ 为手性配体，合成 4 个手性 2- 羰基庚烯 (e.e)。申请人所在课题组已成功研制出一种高立体选择性的强酸型离子交换树脂催化剂，为工业生产提供了一条具有工业应用价值的新途径。

5.4 酯化反应

酯化是一种广泛应用于生产和生活的有机反应，在国

内化学工业中,很多工业部门都利用它来生产一些化工产品。为了加快反应速度,提高产物收率,常需用碱性催化剂或强酸性离子交换树脂进行催化^[2]。

针对强酸性离子交换树脂在酯化过程中易流失的问题,提出了以下几点对策:①使用固载离子交换树脂催化剂;②通过在催化剂中加入微量咪唑,改善其制备工艺;③对离子交换树脂合成工艺进行了优化。在此基础上,提出了一种基于离子交换树脂的新方法。未来的发展趋势将是那些具有环保特性、具备高度再生能力以及能够高效循环使用的离子交换树脂。这种树脂不仅对环境无害,而且其高效率的重复利用特性也将极大地减少资源消耗和废弃物排放,推动可持续发展的进程。

5.5 缩合反应

缩合反应,作为化学领域中的一种重要化学反应方式,涉及到分子内部原子的重新排列和结合。它主要发生在两个或多个不同原子或基团之间,通过它们之间的化学反应来实现这些基团的分离、结合以及交换等一系列复杂的过程。这些过程通常伴随着能量的释放和物质结构的改变。缩合反应可以分为几个主要类型:硅-硅缩合反应(Si-Si)、氮-氮缩合反应(N-N)、硫-硫缩合反应(S-S)和磷-磷缩合反应(P-P)。这些反应在自然界中普遍存在,对生物体、材料科学、石油化工等领域有着广泛的应用。离子交换树脂催化剂在硅-硅缩合反应中扮演着至关重要的角色。它通过巧妙地调节反应条件,可以有效地促使硅原子周围的氧原子与硫原子上的另一种原子(通常是氧)发生精准的结合,从而形成具有特定结构和性能的硅氧化合物。这种合成方法不仅大大提高了硅产品的纯度和收率,同时也确保了最终产品的品质。得益于离子交换树脂的独特催化能力,硅-硅缩合反应得以高效进行,为工业生产提供了更为广阔的可能性。

5.6 氧化反应

离子交换树脂是一类非常有效的催化材料,它在有机合成中具有广泛的应用前景,如加成、脱羧、水解、酯化等。特别是在选择性氧化方面,离子交换树脂可替代传统的有机溶剂或金属催化剂,具有环境友好、无污染、可重复使用等优势。例如,用离子交换树脂为催化剂,用苯酚和N-甲基吡咯烷酮氧化酚,其产率可以达到80%。

离子交换树脂,作为一种先进的催化介质,已经在工业应用中显示出其显著的优势。这种材料不仅展现出了强大的催化活性,而且在选择性方面也有了极大的提升,同时稳定性同样得到了增强,这些性能的提高使得它能够更有效地

进行各种化学反应。不仅如此,这种树脂具备出色的催化性能和高效率的回收利用功能,这一点对于环境保护和资源节约具有重要意义。因此,离子交换树脂被认为是一种具有巨大发展潜力的有机合成材料,有望在未来的化工行业中扮演更加关键的角色^[3]。

5.7 其他有机反应

离子交换树脂催化剂除了用于有机反应外,还可以用于其他反应。例如,树脂催化水解反应和环氧化反应;树脂催化烯烃与炔烃的加成反应;树脂催化酯交换反应;树脂催化芳香醛与叠氮化物的加成反应;树脂催化烷基化反应等。

比如,研究三氯甲基醚与树脂催化的 α -烯烃加成反应,发现将强酸离子交换树脂与对甲苯磺酰氯组合,可实现95%以上的收率。此外,在研究中还意外地发现了一种创新的催化剂,这种催化剂以其卓越的催化活性而脱颖而出。它不仅具备了氧化剂的特性——能够加速化学反应的进行,而且还能作为还原剂发挥作用,促使底物恢复到初始状态。这一发现为化学反应提供了一种全新的解决方案,有望在工业和科研领域得到广泛应用。以强酸型离子交换树脂为催化剂,研究了其在环氧化反应中的催化性能。

6 结语

离子交换树脂,这一新型催化剂的诞生,以其独特优势迅速占据了市场。它不仅操作简便,而且在使用过程中易于实现物质的分离和再生,极大地提高了工作效率和资源利用率。这种树脂在化学工业、环境治理等领域展现出了广阔的应用前景。近年来,以离子交换树脂为催化剂,特别是醇类化合物的合成,得到了广泛的应用。然而,现有的离子交换树脂催化剂存在着易流失和污染等问题,且寿命不够长,制约了它的应用。因此,如何改善其循环稳定性,延长其使用寿命,是目前该领域急需解决的关键问题。此外,新的催化材料的研发也是一个亟待解决的问题。我们国家是最大的发展中国家,面临着越来越严重的能源危机,发展清洁能源是当前面临的一项重要任务。因此,研发新一代催化剂以实现有机合成过程清洁化、节能化、高效化具有重要意义。

参考文献

- [1] 郑永坤.离子交换树脂催化剂孔结构对传质及催化性能的影响[D].福州:福州大学,2018.
- [2] 徐红楚,柏兴龙,张琦.PTMEG生产中的离子交换树脂床层设计及参数控制研究[J].化工管理,2019(36):179-181.
- [3] 徐勇,陈青柏,王建友.离子交换水软化技术研究与应用进展[J].化工进展,2020,39(S2):319-328.