

从反应条件看有机反应在 POPs 合成中的应用

黄继涛^{1,2}, 陈樑吉¹, 李子银¹, 林铨杰¹, 杨义锬¹, 项发晖¹, 张章静¹, 项生昌^{1*}

(1. 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007; 2. 宁德师范学院化学与材料学院, 宁德 352100)

摘要:多孔有机聚合物(POPs)是一种完全通过有机共价连接的具有良好的热、化学稳定性以及高的比表面积和永久空隙率的化合物,在气体储存、吸附分离、均相催化、光电材料等领域潜具有潜在的应用前景。将基础有机反应拓展到 POPs 的合成,不仅可以通过多样的、可调节的合成方法赋予 POPs 优异的性能,而且极大地促进了 POPs 的发展,使之成为继沸石、MOFs 等之后研究的一大热点。由于 POPs 具有高的分子量和交联度,合成单体具有大的立体空间结构产生的空间位阻等特点,要求合成条件更为苛刻。Suzuki 及 Friedel-Crafts 烷基化反应作为合成 POPs 重要的合成方法,本文系统地介绍了这两种方法的历史、反应体系以及近几年在 POPs 合成中的最新研究进展,希望从合成体系的角度为 POPs 的设计、合成提供一定的借鉴。

关键词:POPs; Suzuki 反应; 傅克烷基化反应; 催化体系; 气体吸附

引言

POPs 是一种拥有较高的比表面积和大量永久孔结构且完全由 C、H、N、O 等有机原子通过共价键连接而成的新型材料,由于合成方法多样、结构的可修饰、功能的可调节、良好的物理化学稳定性等特点引起了极大的关注,在工业污水的处理、CO₂ 捕获、氢气的存储、有毒有机小分子的吸附^[1,2]等方面表现出优秀的性能,成为继金属有机框架(MOFs)^[3]、共价有机框架(COFs)^[4]、沸石(zeolites)和活性炭之后,又一得到快速发展的多孔材料。POPs 根据其化学结构的不同,主要包括共价有机多孔聚合物(COFs)、氢键有机框架(HOFs)、共轭微孔聚合物(CMPs)、自微孔聚合物(PIMs)等。我们发现 POPs 的热稳定性比不上沸石,合成的多样性比不上 MOFs,POPs 之所以引起巨大的关注是因为,可以通过多种多样的基础有机合成方法将这些特点结合在一起,赋予多孔聚合物的独特特性。因此,有机合成的发展进一步推动着 POPs 的进步。

高分子化合物的发展与有机化学发展息息相关,基础有机化学蓬勃发展有力地推动高分子化学的进步,多孔有机聚合物(POPs)也不例外。目前构建 POPs 聚合物大致有三种:C—C 的构建、C—B 的构建和 C—N 键的构建;其中 C—C 键构建是化学变化中重要的过程之一,它可以将简单小分子转变为结构复杂、功能多样的大分子,大量过渡金属催化碳-碳耦合反应的有机化学方法被报道。有 100 多种人名反应被开发,还有越来越多的 C—C 键形成反应在不断被发现。而合成 POPs 的方法主要有 Sonogashira-Hagihara 交叉耦合、Yamamoto 自身偶联、Suzuki 偶联、芳香烃的三聚、傅克烷基化反应等^[5,6],其中 Suzuki 反应和傅克烷基化反应是目前应用在 POPs 合成中最多的反应之一。目前,关于 POPs 的研究主要体现在:单体的空间构型、链段的长度以及原子构成对其孔隙度及其它性能的影响,也有科学家开始关注不同反应类型对 POPs 结构和性能的影响;从合成体系的角度探讨 POPs 的合成方面研究较少。因此,我们将从两个反应的发展历史及合成体系进行回顾、总结,通过目前 Suzuki 反应和傅克烷基化在 POPs 合成的最新研究进展总结和对比,旨在为共价有机多孔聚合物的设计和合成提供参考。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.011

收稿:2018-01-31;修回:2018-04-04;

基金项目:本文得到了国家自然科学基金(21273033, 21673039, 21573042),福建省科技计划项目(2014J06003, 2014H6007),青年千人计划的支持;

作者简介:黄继涛(1983—),男,讲师,在读博士,主要从事多孔聚合物的制备和功能化研究;

* 通讯联系人,项生昌, E-mail:scxiang@fjnu.edu.cn.

1 Suzuki 耦合反应

1979 年, Suzuki 在 80℃ 条件下以四(三苯基膦)-钯为催化剂, 苯为溶剂, 氮气保护下通过烯基的硼酸与氯代烯烃发生交叉耦合成功构建出新的 C—C 键, 称为 Suzuki 偶联反应^[7]。Suzuki 在上述条件下成功将芳基硼酸与溴或碘代芳烃进行交叉偶联, 称之为 Suzuki 芳基偶联反应^[8]。

Suzuki 偶联反应由于反应条件温和、产率高、选择性广等优点成为基础有机化学中重要的合成方法, 是目前构建 C—C 键的最有效的有机合成方法之一。尤其是 Suzuki 芳基偶联反应成为合成联芳基结构最有效的方法之一, 被广泛应用于生物活性分子、农药、燃料等领域。Pd 催化 Suzuki 反应过程^[9]如图 1 所示, 首先, 卤代芳烃与 Pd(0) 氧化加成后, 再经历还原消除生成芳基偶联的产物。由于 C—X 较强, 尤其 C—Cl (解离能 402 kJ/mol), 氧化加成不易进行; 而配位的 Pd 化合物有三个空配位点, 在空间有利于与底物的加成, 也有利于后两个步骤; 因此, 除了对配体富电子、空间大的要求外, 配体上的基团能够与 Pd 催化剂形成弱的配位键对提高 Pd 催化性能也很重要。下面我们将从有机磷配体、N-杂环卡宾配体、无配体催化体系以及 Ni 催化四个反应体系对 Suzuki 历史进行综述。

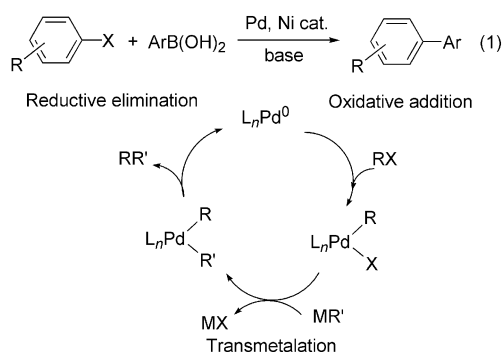


图 1 Suzuki 反应机理

Figure 1 The reaction mechanism of Suzuki reaction

1.1 膦配体/钯催化的 Suzuki 偶联反应

膦配体的使用, 能够有效提高 Suzuki 反应中催化剂的活性和稳定性, 能够使用较少的催化剂得到较高产率。近年来, 不断有大的立体体积和富电子膦配体被设计和合成, 如单齿膦配体、复合配体、二齿膦配体、四齿膦配体以及二茂铁衍生物膦配体, 广泛应用于 Suzuki 反应中。

1999 年, Buchwald^[10] 合成了一种联苯骨架的单膦配体, 该配体大的空间体积和苯富电子性质提高了二芳醚的产率, 该配体可以在空气中稳定存在。Griffiths 等^[11] 通过对一系列供电子催化剂配体和碱的优化选择, 发现以 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(\text{OMe})_3$ 为复合催化剂, 成功实现高产率的含有各种官能团的高位阻芳香基溴化物与苯硼酸的耦合产物, $\text{Ni}\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_2\text{Cl}_2$ 对于该高位阻反应体系产率也能达到 80%。2005 年, Xiao 等^[12] 合成了一种新型二茂铁二磷酸配体, 大的空间位阻和富电子的磷素已成功地应用于活化和失活的芳基氯化物, 产率可达到 91%。大分子的二茂铁膦配体不仅对空气稳定, 而且还能溶于 THF、二氯甲烷等有机溶剂, 受到大家的关注。目前已合成系列二茂铁膦配体并应用到 Suzuki 反应中, 例如在配体底部引入官能团增加其空间位阻; 引进能与 Pd 形成弱的配位键的基团等。2014 年, Peng 等^[13] 首次报道采用一种新型 Suzuki 反应构建 C—C 键, 即以苯肼和苯硼酸为单体, 以三甲基乙酸为促进剂, 三苯基膦/醋酸钯为混合催化剂, N-甲基吡咯烷酮为溶剂合成联苯化合物, 反应中无碱作为促进剂, 产率高达 93% (见图 2)。该反应能够给提供一种新型的构建 C—C 键的 Suzuki 反应方法。

1.2 N-杂环卡宾/钯催化的 Suzuki 偶联反应

膦配体具有毒性, 且对空气不稳定以及价格昂贵。因此, 价格便宜、无毒, 给电子能力更强的 N-杂环

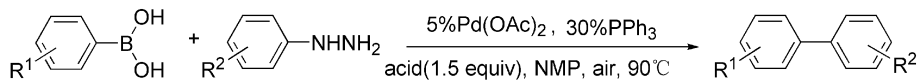
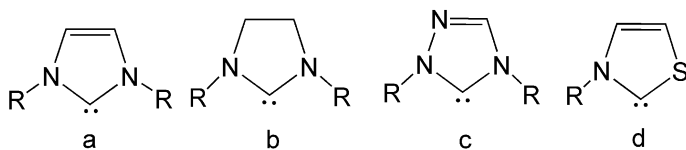


图 2 苯肼和苯硼酸的 Suzuki 反应

Figure 2 Suzuki reaction of arylhydrazines with arylboronic acids

卡宾配体成为一种新的选择。*N*-杂环卡宾主要以五元环最为常见,根据氮原子的数目和位置不同可分为咪唑型 a、咪唑啉型 b、三唑型 c 以及噻吩型 d 等(见图 3)。

图 3 *N*-杂环卡宾配体的类型Figure 3 The type of *N*-heterocyclic carbin

1998 年, Herrmann^[14]报道一种新型的螯合-杂环碳配体,首次将 *N*-杂环卡宾配体应用到卤代芳烃的耦合,基于该配体富电子特性以及与 Pd 之间的相互作用,产率达到 99%。Altenhoff 等^[15]合成出一种富电子的具有柔性空间结构的配体 1(见图 4),该配体能够实现空间构型的互变,它足够小,可以接受具有严格阻碍的底物,也足够大,以支持单配并促进还原消除;作者为了减少立体空间位阻,采用 THF/H₂O 混合物为溶剂, KO^tBu 为碱, Pd(OAc)₂ 为催化剂,氯代苯为单体,为配体合成一系列联苯化合物,产率高达 94%。

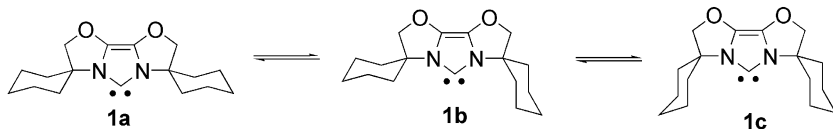


图 4 配体的结构

Figure 4 Structure of ligands

2004 年, Lebel 及其合作者^[16]将物质量比为 2:1 的 IMes·HCl 和 Pd(OAc)₂ 得到一种新型催化剂;这种催化剂体系具有很高的催化活性,即使在芳基氯代物和芳基硼酸为单体的 Suzuki 反应中,产率也达到 76%。

1.3 无配体催化体系的 Suzuki 偶联反应

钯催化剂价格昂贵,配体存在的均相催化难以分离回收,极大地限制配体/Pd 催化体系的应用。无配体钯催化通过相转移催化催化剂、溶剂或溶剂之间的协同作用,也能达到稳定钯催化剂的目的,能够很好地解决配体催化剂资源浪费,提高 Suzuki 反应活性。

1994 年, Buchecker^[17]采用 Pb/C 作为催化剂对溴苯乙醛的 Suzuki 反应,在乙醇/水和三乙胺的溶液中,反应 5h,产率达到了 80%。2000 年, Reetz^[18]报道了在 Jeffery 体系下,以 n-Bu₄N⁺ Br 为在相转移剂,在 Pd(OAc)₂ 的催化下,丙烯酸乙酯与碘苯在溶剂 DMA 中, 50℃ 条件下反应 1h,转化率超过 95%,而且没有诱导期的情况,反应立即开始。2013 年, Chand 及其同事^[19]建立了一种高效地通过无配体钯纳米粒子催化合成二芳基和三苯基的方法。该反应条件温和,产物收率高,无惰性气氛,反应时间短等特点。

1.4 Ni 催化 Suzuki 反应

与钯相比,镍更丰富,毒性更小,价格也更便宜。利用 Ni(0)和 Ni(II)化合物的 Ni 配合物的氧化态,对空气和湿度的不敏感;因此, Ni 催化剂在 Suzuki 反应中具有广阔的应用前景。

基于烯基卤化物并不总是容易得到,而且很难合成, C—O 键活化因其易获得性和低毒性而备受关注。2015 年, Wang 等^[20]采用 Ni 为催化剂,对吡啶-2-磷酸酯与芳基硼酸 Suzuki-Miyaura 交叉耦合反应;

以 $\text{Ni}(\text{dppb})\text{Cl}_2$ 为催化剂,该反应的产率达到 80%。2016 年,Xie 课题组^[21]在苄基氨基甲酸酯与芳基硼酸酯的 Suzuki 耦合反应中,采用 Ni 催化剂,分别以 PCy_3 和 SIMes 为配体,得到 92% 和 93% 的对应选择性目标产物。2016 年,Kirchner 报道^[22]了 2,4-二胺三嗪支架的空气稳定、热稳定性的阳离子镍(II)PNP 复合材料(如图 5 所示)。这些具有活性复合材料催化剂成功应用到 Suzuki-Miyaura 中一系列芳基、苯并噁唑、噻唑、吡啶、嘧啶、噻唑以及次卤代烃、类卤化物与有机硼酸盐的交叉耦合反应。

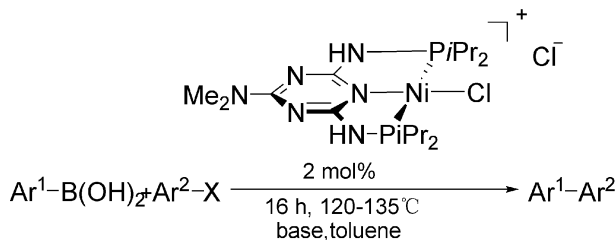


图 5 芳香化合物与卤代芳基的 Suzuki 交叉偶联

Figure 5 Suzuki cross-coupling of halogenated aryl hydrocarbon and aromatic boric acid.

关于 Suzuki 反应,研究者主要集中在以下方面:(1)相对溴代、碘代芳烃,氯代芳烃的反应难度更大,但廉价易得,科学家们试图通过设计并合成一系列配体来提高催化剂的活性,提高具有较大空间位阻的单体或氯代芳烃的反应活性和产率;(2)通过一系列反应体系的选择优化,包括 Pd 配体、促进剂、有机溶剂等因素,探讨其对反应影响;(3)近几年,研究者们通过 Ni 催化剂替代 Pd 催化剂,采用无配体 Pd 催化剂等,研究者还试图通过采用易得、低毒的磷酸盐与芳基硼酸进行 Suzuki-Miyaura 反应等。

1.5 Suzuki 在 POPs 合成中的应用

由于合成方法的优势,如反应条件温和,硼酸已经商业化易得、良好的相容性,Suzuki 反应成为一个理想的微孔材料的合成策略^[23,24]。

在 Suzuki 反应中,利用微波辅助合成技术,在一定压力下极大的缩短反应时间。Weber^[25]在 2008 年,通过微波合成成功制备两种三维结构的共轭微孔聚合物 P1、P2,如图 6 所示,在 145°C 条件下合成时间仅需要 6min;刚性基团更有利于对框架的支撑,能够得到大的 S_{BET} ,P1、P2 的 S_{BET} 分别为 450 m^2/g 和 210 m^2/g 。

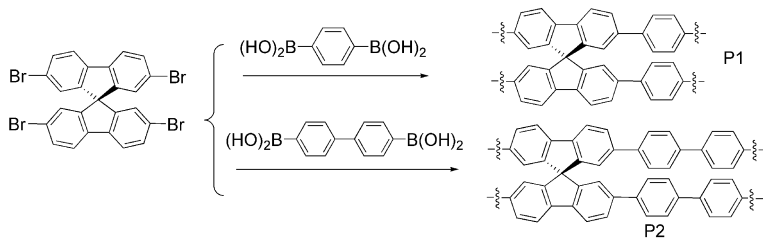


图 6 P1、P2 的合成示意图

Figure 6 Preparation of P1、P2

Rose 等^[26]采用具有四面体结构的单体与不同链段长度和空间构型的单体进行反应合成一系列多孔聚合物。随着单体链段的生长,非晶结构的相互渗透增加,从而导致链段更有效包装,表面积更大,微孔结构越多。短链段单元得到的 EOP-6, S_{BET} 高达 1380 m^2/g 。显然,Li 等^[27]以 TPBA 为结点制备的微孔聚合物得出同样的结论,以 a 为单体合成的微孔聚合物的 S_{BET} 高于以 4,4'-联苯基二硼酸为单体合成的微孔聚合物,以 4,4'-对三苯基二硼酸为单体的微孔聚合物 S_{BET} 仅 282 m^2/g 。M2 和 M3 是具有正四面体型和螺旋型的核结构,经常被选作构建自聚多孔聚合物的单体^[28]。Han 等^[29]合成一系列微孔聚合物,可以看到采用 M-1 单独作为核结构,TPOP-1 的 S_{BET} 最小仅 472 m^2/g ,采用两种不同核结构单体的 TPOPs 比单一同聚物的表面积要高,TPOP-2、TPOP-3 的 S_{BET} 分别为 673 m^2/g 和 765 m^2/g 。通过单体比例调控

孔性质的思路为我们设计和合成 POPs 提供一些新的线索。

Zhu 等^[30]采用钻石结构的 M1 单体合成一种具有介孔结构聚合物具 PAF-11。具有拓扑结构的微孔聚合物对 H_2 表现出高的吸附性能;由于对水的吸附能力很弱,以及 PAF-11 与甲醇、苯、甲苯之间存在主客体键 C—H 与 π 以及 $\pi\cdots\pi$ 相互作用,对有机小分子具有良好的吸附能力,该材料有助于消除工业生产的有害有机分子。Jiang 等^[31]采用 Suzuki 反应,将四硼酸二萘嵌苯分别与两种不同几何空间型状单体进行耦合得到两种四臂共轭微孔聚合物。结果表明:含有刚性的萘单元的 PrPy 的共轭聚合物的 S_{BET} 比 PrTPE 高,为 $1219\text{m}^2/\text{g}$,而且对 CO_2 更好的吸附能力。

Jiang^[32]从引进极性基团氨基和杂原子氮,能够提高微孔聚合物与 CO_2 的吸附热的角度,设计并合成了两种分别含两个胺基和偶氮的联苯和邻二氮萘衍生物。聚合物的表面积、孔径和形貌与构建块密切相关,与二氨基接枝聚合物相比,具有刚性构象的偶氮聚合物 Azo-CMP1 的 S_{BET} 更高 $1146\text{m}^2/\text{g}$,同时 DA-CMP1 展现出最小的孔径为 0.9nm ,由于短的链段长度以及二氨基占据空间,导致孔径变小;极性氨基基团和富氮杂原子均提高聚合物对 CO_2 的吸附能力。2017 年,Yuan 及其合作者^[33]基于联咪唑刚性骨架与 87.4° 扭结结构以及富电子基团,促进聚合物体系结构中多孔纳米结构的形成,构建出具有富电性和多孔性质的共轭微孔聚合物 CMP-SU,该聚合物具有较小的孔径和较大的 S_{BET} ,对甲基蓝的吸附达到 $1016\text{mg}/\text{g}$,是工业废水处理的潜在应用材料。

Jiang 等^[34]合成一系列微孔聚合物,通过改变单体的配比来调控微孔聚合物的孔性质,提高气体吸收和比表面积。当单体 TBrCz 含量达到 60% 时,得到的微孔聚合物 CP-CMP5 比表面积最高,达到 $2241\text{m}^2/\text{g}$,对 CO_2 的吸附量达到 $4.57\text{mmol}/\text{g}$,对氢气的吸附量达到 2.24% 。

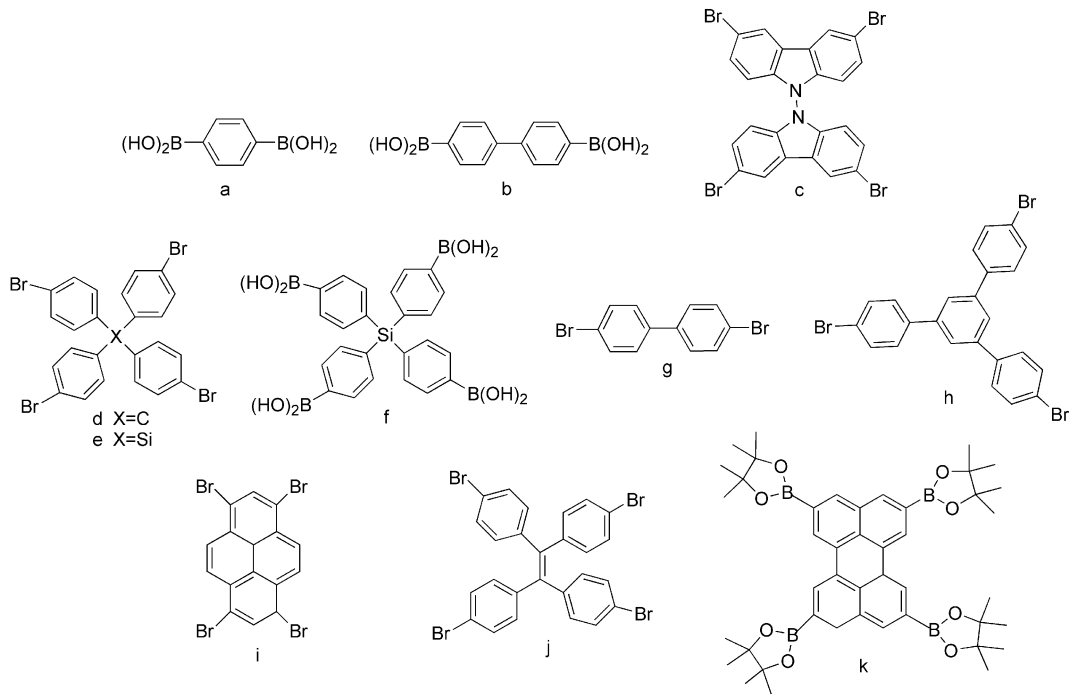


图 7 Suzuki 反应合成 POPs 的部分单体

Figure 7 Part of monomers for preparation of the organic porous polymers in Suzuki reaction

从表 1 和表 2 可以看出,目前 Suzuki 反应在 POPs 中的应用主要以传统的 Pd 为催化剂,三苯基膦为配体,通过改变单体的空间结构以及在聚合物中引入杂原子改变考察多孔材料的孔性质,提高多孔材料对有机小分子的吸附选择性及其它性能;研究者也通过设计并合成新型催化剂配体,底物官能团的功能化和优化提高反应体系的活性,增加目标产物的选择性;研究者也对反应体系中的碱、溶剂进行选择优

化。因此,在 POPs 合成中,Suzuki 反应还有多的内容可以探讨,比如采用便宜、易得氯代芳基烷烃替代溴代芳基烷烃;寻找价格昂贵 Pd 催化剂的替代者或者增加 Pd 催化剂的循环利用;通过对 Pd 催化剂配体的不断研究,能够得到更高反应产率,实现交联度的可控以及提高反应位点选择性的 Suzuki 反应体系;寻求绿色、无毒无害、价格低廉的替代溶剂也是 Suzuki 在 POPs 中构建 C—C 键的发展方向之一。

表 1 Suzuki 反应不同的催化体系和单体对多孔聚合物表面积、孔径、孔体积及气体吸收

Table 1 The effects of monomers and the catalytic system on specific surface area, pore size, pore volume and gas uptake in Suzuki reaction

单体	聚合物	催化体系	S _{BET} (m ² /g)	Gas Uptake/(wt%)		PSD/nm	V _{tot} / (cm ³ /g)	Ref
				H ₂ (77 K, 1 bar)	CO ₂ /CH ₄ (273K, 1bar)			
d, a	EOF-6		1380	1. 29	—	0~10	0. 9	26
e, a	EOF-7	C: DPPF+Pd(PPh ₃) ₄ , V: THF,	1083	1. 14	—	0~6	0. 69	26
f, g	EOF-8	T: 66℃, t: 24h, B: K ₂ CO ₃	540	0. 72	—	0~15	0. 32	26
f, h	EOF-9		602	0. 86	—	0~6	0. 38	26
M-1, BDBA	TPOP-1	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B:	472	0. 83	—	0. 58	0. 33	29
M-1, M-2, BDBA	TPOP-2	K ₂ CO ₃ , T: 150℃, t: 36h 冷冻脱	673	0. 91	—	0. 58	0. 462	29
M-1, M-3, BDBA	TPOP-3	气处理	765	1	—	0. 58	0. 491	29
TBTM, 4,4'-对苯二硼酸	PAF-11	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B: K ₂ CO ₃ , T: 150℃, t: 24h 冷冻脱 气处理	704	1. 03	—	0. 5~5	0. 203	30
TPBA, a	MOP-Ad-1		974	1. 07	10. 3/2. 4	0. 74	0. 51	27
TPBA, 4,4'-联苯基二硼酸	MOP-Ad-2	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B:	653	0. 92	7. 5/1. 6	0. 55	0. 23	27
TPBA, 4,4"-对三苯基二硼酸	MOP-Ad-3	K ₂ CO ₃ , T: 150℃, t: 72h	282	0. 49	5. 2/1. 0	0. 52	0. 11	27
k, j	PrTPE	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B:	1219	1. 69	17. 12/2. 1	1	0. 78	31
k, i	PrPy	K ₂ CO ₃ , T: 150℃, t: 48h	770	1. 07	9. 64/1. 25	1	0. 52	31
2,2'-二氨基-3,3',5,5'-四溴苯 四溴联苯, a	DA-CMP1	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B: K ₂ CO ₃ , T: 150, t: 48h	662	1. 01	10. 03/1. 17	2. 12, 4. 92	—	32
2,4,7,9-四溴苯基-邻二氮萘, a	Azo-CMP1		1146	1. 6	16. 37/1. 89	2. 12, 4. 92	—	32
c, a	CMP-SU	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B: K ₂ CO ₃ , T: 120℃, t: 24h	495	—	—	1. 25	0. 3141	33
BDA, TBrCz	CP-CMP1		1191	1. 51	13. 8/1. 9	1	—	34
BDA, TBrCz, TBrPy	CP-CMP2		1067	1. 49	13. 4/1. 62	1	—	34
BDA, TBrCz, TBrPy	CP-CMP3		883	1	10. 3/1. 49	1	—	34
BDA, TBrCz, TBrPy	CP-CMP4	C: Pd (PPh ₃) ₄ , V: DMF, B:	1083	1. 44	13. 7/4. 88	1	—	34
BDA, TBrCz, TBrPy	CP-CMP5	K ₂ CO ₃ , T: 150℃, t: 48h	2241	2. 24	20. 1/2. 29	1	—	34
BDA, TBrCz, TBrPy	CP-CMP6		1764	2. 03	19. 1/2. 19	1	—	34
BDA, TBrPy	CP-CMP7		847	1. 44	12. 3/1. 18	1	—	34

C: 催化剂, V: 溶剂, T: 温度, t: 时间, B: 碱。

表 2 Suzuki 反应的催化体系

Table 2 The catalytic system of Suzuki reaction

类别	反应方式	催化剂	配体	单体选择		溶剂	温度/时间	促进剂
				富电子试剂	亲电试剂			
Suzuki 反应	1、溶液法: 水, 有 1、Pd 催化剂 机相	2、Ni 催化剂	1、膦苯基类: 二茂铁 膦, 咪唑基膦苯基、叔 丁基膦苯基等;	1、芳基硼酸	1、溴代芳烃	DMF、1, 4-Dioxane、 Toluene、THF、100℃左右/ DME、Acetonitrile、 DMSO、甲醇、H ₂ O	120~150℃/ 15h 左右	1、以 Na ₂ CO ₃ 、 K ₂ CO ₃ 、K ₃ PO ₃ 、 KF、CsCO ₃ 、CsF、 Ag ₂ CO ₃ 、KOtBu 等; 2、无碱作为促进剂。
	2、机械化学法 3、微波合成	3、Pd 主催化 剂/AsPh ₃ 助催化剂	2、N-杂环卡宾配体; 3、负载 Pd 催化剂; 4、纳米钯催化剂。	2、芳基磷酸 3、烯基硼酸	2、碘代芳烃 3、氯代芳烃 4、芳肼			
Suzuki 在 POPs 中的 应用	1、溶液法; 有机相 2、微波合成	PdCl ₂ 、Pd(PPh ₃) ₄ 、 Pd (OAc) ₂ 、Pd ₂ (dba) ₃	三苯基膦配体、DPPF 膦配体、 芳基硼酸		1、溴代芳烃 2、碘代芳烃	DMF、1, 4-Dioxane Toluene、 THF、DME	120~150℃/ 24~72h	Na ₂ O ₃ 、 K ₂ CO ₃ 、K ₃ PO ₃

2 傅克烷基化反应

傅克烷基化反应,是在 1877 年由 Friedel 和 Craft 首先^[35]报道,涉及一种芳香环烷基化,在强 Lewis 酸 AlCl_3 为催化剂的反应。经过 100 多年的发展,这一反应已经成为 C—C 耦合的有力策略。在傅克烷基化反应中研究了许多亲电试剂,如烷基卤、烯烃、烷基、羰基化合物、环氧化物、醇、醚等。另一方面,在傅克烷基化反应中成功应用了吡啶、吡咯、呋喃和噻吩衍生物和富电子苯的衍生物等具有反应活性的杂芳香族化合物。吡啶和吡咯类衍生物是最受欢迎的基体,因为它们的反应活性高,并且占已发表方法的 80%。该部分将从吡啶、亚胺、卤代烷烃等几类亲电试剂的角度了解近些年傅克烷基化的合成体系。

2.1 卤代烷烃类

傅克烷基化反应中以卤代烷烃类作为亲电试剂是最早发现类型之一,作为经典的 C—C 链增长形式之一,广泛应用于有机合成。1976 年,Olsh 等^[36]以 AlCl_3 为催化剂在萘与异丙基溴的傅克烷基化反应中,以 CS_2 为反应溶剂,反应得到的产物为 β -烷基化萘,而采用溶剂 CH_3NO_2 时,得到 α 位的烷基化萘,如图 8 所示。由此,人们发现傅克烷基化反应中有机溶剂对目标产物和反应产率有很大的影响。

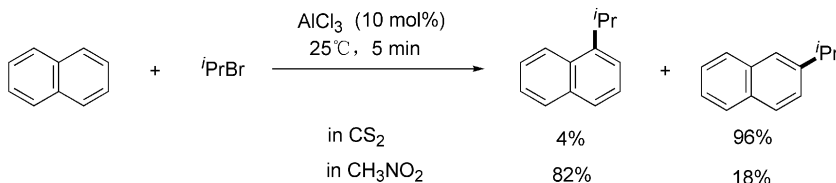


图 8 不同条件下,萘与异丙基溴的傅克烷基化反应

Figure 8 Friedel-Crafts alkylation reaction of naphthalene with isopropyl bromide under different conditions

基于减少反应时间和有机废弃物等考量,Zupp 及其合作者^[37]采用微波辐射(750W)加热,以 CH_2Cl_2 为溶剂,反应时间为 5min,分别以 AlCl_3 和 Si-AlCl_x 为催化剂对不同的烷基卤化物和芳烃的傅克烷基化反应,硅固载的催化剂具有更高的收益和经济效率。在傅克烷基化反应中,亲核试剂和亲电试剂之间过渡金属催化交叉耦合中,许多人致力于用 C—H 替代 C—M 作为亲核试剂。2013 年,Liu^[38]报道采用镍为催化剂,甲苯为溶剂,100°C 条件下三级烷基或二级烷基溴代烷基苯二酸烷基化反应 24h 制备吡啶酮的傅克烷基化反应,反应具有较好的产率。2014 年,Tian 等^[39]以 AlCl_3 为催化剂, CH_2Cl_2 为溶剂,0~5°C 条件下苯胺到 3-甲基基吡啶的分子内傅克烷基化反应。在单体形成碳正离子时, AlCl_3 不仅仅是傅克烷基化的催化剂,而且通过与 N-苯基基酰胺络合作用诱导碳正离子的重排。

卤代烷烃作为亲电试剂的傅克烷基化由于操作简单,催化剂、单体易得便宜广泛应用于众多领域,但该反应也存在以下缺点:(1)烃基的碳原子多于三个,会发生异构化反应,且随着温度升高,异构化比例增加;(2)选择性差,当苯环上引入烃基不止一个时,会得到较多副产物;(3) AlCl_3 易在空气中潮解会产生 HCl,造成环境污染,对反应体系要求较为苛刻。

2.2 吡啶类

芳香族化合物与羰基化合物的催化 AFC 反应为得到光学活性的含苯并立体异构物的芳香化合物提供了一种简单直接的策略。2005 年,Zhuang 及其合作者^[40]以二磺酰胺类及其衍生物为催化剂,二氯甲烷为溶剂,零下 24°C 的条件下反应 16h,首次引入吡啶与乙醛酸进行傅克烷基化反应,产率高达 99%;手性碱土金属在傅克烷基化反应中具有良好的催化活性。2012 年,Rueping^[41]报道了首例采用不对称磷酸钙催化的傅克烷基化反应,并系统探究钙的配体二萘基三氟磷酸酰胺配体上各种官能团以及单体吡啶对反应活性的影响。Tang 等^[42]通过将吡啶及其衍生与雷公藤红素的傅克烷基化反应,在 5% (mol) 的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂,DCM 为溶剂,室温条件下反应 24h 反应产率可达 88%。Zhu 等^[43]对 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等 9 种催化剂以及 DCM、THF、DMF 等 6 种溶剂以及

反应时间进行优化筛选;在以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为催化剂,DCM 为溶剂的反应体系,室温条件反应 3h,产率可达 99%,亲电试剂上吸电子基团导致产率大幅下降,供电子基团有助于反应的进行,作者还发现该催化剂不适用于带羧基、羟基一类反应单体中。

有机催化傅克烷基化反应由于其来源易得,价格廉价,操作方便,近年来,引起研究者的关注,得到快速发展。

2007 年,Rowland 组^[44]分别采用手性磷酸和手性磷酸(S)-20 为催化剂,在以 CH_2Cl_2 为溶剂,4Å 分子筛为干燥剂,在 -30°C 反应条件下,对吡啶与亚胺类进行催化的傅克烷基化反应,这两种催化剂的反应活性高,最高产率可达 99%;但是手性磷酸(S)-20 的目标产物的选择性明显优于手性磷酸。Li 则^[45]报道了采用双功能硫脲-叔胺有机催化剂为催化剂,室温条件下对萘酚和硝基烯烃的傅克烷基化进行催化;通过对一系列催化剂和反应溶剂进行探讨,并对反应的机制进行研究。以 1a 为最优催化剂,具有良好的产率和对映选择性。1b 相对产率和选择性稍低。

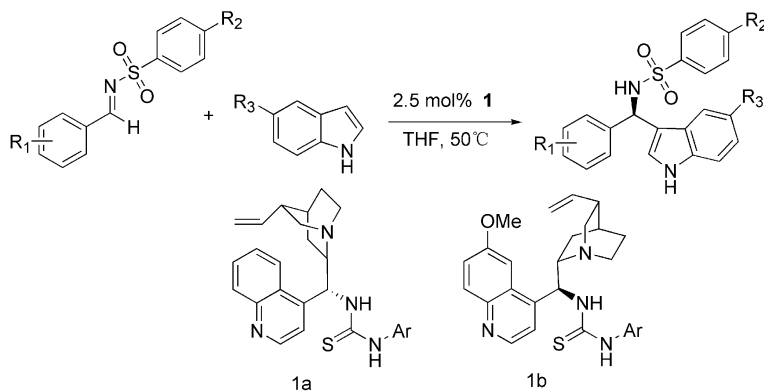


图 9 手性磷酸催化剂及其催化反应合成

Figure 9 Chiral phosphate catalyst and Its catalytic reaction

通过对吡啶的傅克烷基化反应体系的综述,发现研究关注设计合成新型路易斯酸和过渡金属催化分子开发新的高效催化路线,有机催化策略虽然具有价格便宜易得等优点,然而未被很好地探索。

2.3 亚胺类

亚胺类作为亲电性试剂,傅克烷基化反应提供了含有苯并基碳立体中心的对映体胺,该中心广泛存在于天然产物和药物相关化合物中。手性路易斯酸和布朗斯特酸通常应用在傅克烷基化中各种富电子芳香族化合物激活亚胺的催化剂。作为亚胺类的傅克烷基化反应反应主要包括两种:有机金属催化剂和有机催化剂。

2010 年,Wang 和同事^[46]利用 Trost 的二酚双核锌配合物(S,S)-20/Zn,实现了这一催化不对称反应,得到了优异产率的(85%~98%)3-吡啶基甲烷胺衍生物,对映选择性达到 90%。2013 年,Takizawa^[47]发现了第一个钪介导的对 N-亚胺甲苯磺酰基与 2-萘酚或吡啶的催化傅克烷基化反应。二核钪复合物(S,S,Ra)-22 催化 2-萘酚与各种芳基醛亚胺底物的傅克反应顺利进行。随着有机催化剂的发展,近年来大量的关于亚胺与富电子芳香化合物的傅克反应得到了广泛的应用。基于已报道的两例手性铜催化吡啶与亚胺的傅克烷基化反应,2006 年,Wang 课题组^[48]采用有机催化剂催化吡啶和亚胺的傅克烷基化反应。在以 9-硫脲金鸡碱作为双功能有机催化剂,在 EtOAc 溶剂中,50°C 条件下反应 36h,产率高达 100%,对应选择性 92%。2008 年,You 及其同事^[49]证明手性磷酸也是催化类似反应的优秀催化剂。2010 年,Qian 等^[50]采用方胺类有机催化剂催化 N-对甲苯磺酰基胺类和吡啶类化合物的傅克反应。在芳胺类化合物为催化剂,THF 为溶剂,50°C 条件下反应 48h,吡啶与 N-对甲苯磺酰基胺类的傅克反应,合成目标产物的产率达到 85~96%,对映选择性为 84~96%。2013 年,Zhang 及其同事^[51]采用 BINOL 活化手性磷酸催化吡啶和环状 N-酰基亚胺不对称氮杂傅克反应:对映选择性三氟甲基二氢喹啉的合

成。以 10% (mol) 手性磷酸催化, DCE 为溶剂, -35°C 的反应体系下, 最佳反应产率可达到 98%, 对应选择性 99%。

与许多以金属为基础的催化剂相比, 氢键催化剂易于制备、稳定、易于分离和再利用, 目前的研究主要集中在催化剂的优化和反应单体的选择。

2.4 傅克烷基化反应在 POPs 中的应用

关于采用傅克烷基化在 POPs 已经得到广泛应用。超交联苯乙烯聚合物的形成是利用傅克烷基化反应合成微孔网络聚合物的代表性实例之一。设计概念是聚合物前体首先溶解或膨胀在溶剂中, 并迅速交联, 通过去除溶剂形成稳定的网状结构^[52,53], 如图 10 所示。

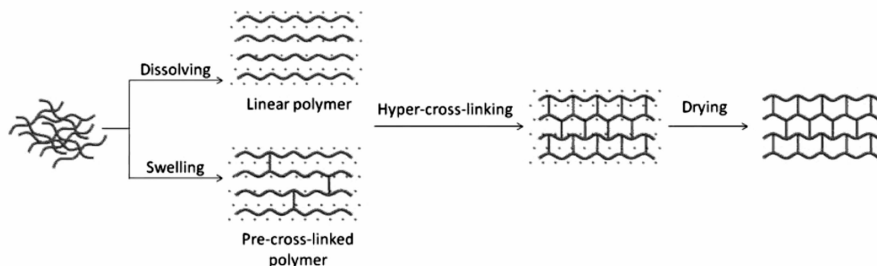


图 10 采用傅克烷基化制备超交联聚苯乙烯基多孔过程

Figure 10 Schematic of the procedure for hyper-crosslinked polystyrene-based network using the Friedel-Crafts reaction

下面将对近几年采用傅克烷基化反应构建 POPs 进行综述分析。2012 年, Tan 课题报道^[54]以呋喃、噻吩和吡咯为单体, 二甲氧基甲烷(FDA)为交联剂合成高度交联杂芳环微孔聚合物(见图 11), Th-1 的 S_{BET} 最高达到 $726\text{m}^2/\text{g}$; 通过呋喃等单体以及交联剂 FDA 在微孔聚合物中引入大量的亲 CO_2 的杂原子, 因此对 CO_2 具有优异的吸附性能(见表 3), 甚至高于 FAF-1, 三种微孔结构的聚合物对 H_2 具有优异的吸附性能。Cooper^[55]通过一系列价格低廉的萘酚衍生物为单体, 制备微孔聚合物, 包含手性单体合成的三种微孔聚合物; 1,1'-联-2-萘酚为单体的网状聚合物 S_{BET} 达到 $1015\text{m}^2/\text{g}$, 由于引入大量氧原子, 该聚合物对 CO_2 较高的吸附量达到 $3.96\text{mmol}/\text{g}$, 甚至高于 S_{BET} 为 $1980\text{m}^2/\text{g}$ 不含氧功能位点的微孔聚合物, 作者还模拟真实情况下(有水)吸附剂对 CO_2 吸附, 吸附量仅有 $1.04\text{mmol}/\text{g}$ 。基于苯基 HCPs 优异的 S_{BET} 以及避免采用昂贵的钨催化剂, Jiang 等^[56]在 2014 年采用 FDA 为交联剂, TPE 与 TPD 发生傅克烷基化反应(见图 12), 调节 TPE 和 TPD 的比例, 合成系列微孔聚合物; 当 TPE 比例为 100% 时, 比面积最高达到 $1980\text{m}^2/\text{g}$, TPD 比例为 100% 时, 对 CO_2/N_2 吸收选择性最高, 达到 119:1, 且随着 TPD 比例增加, 对 CO_2/N_2 吸收选择性逐渐增加, 微孔所占比例随之增加。Zhang 等^[57]以噻咯及其衍生物为单体, FDA 为交联剂合成系列 HCPs。带有 2 个甲基和 4 个苯基的噻咯衍生物比表面积最大达到 $1236\text{m}^2/\text{g}$, 带有 6 个苯环的噻咯比表面积最小 $1147\text{m}^2/\text{g}$, 对于 S_{BET} 的降低, 通过类似苯基 HCPs 的对比, 作者将原因归于大的空间位阻导致分子量的降低, 高度交联微孔聚合物对 CO_2 、 H_2 具有良好的吸附能力, CO_2/N_2 具有良好的吸附选择性。Dai^[58]分别以 M1、M2 为单体得到两种微孔聚合物 TSP-1 和 TSP-2, 两种微孔聚合物的 S_{BET} 分别为 $562.5\text{m}^2/\text{g}$ 和 $913.0\text{m}^2/\text{g}$, 由于拥有良好的孔隙度以及引入对 CO_2 良好亲和力的 N、O 杂原子, 对 CO_2 具有良好的吸附效果。基于 POSS 基的多孔聚合物合成步骤复杂, 催化剂昂贵以及混合材料 D4R 结构容易裂解等缺点, Tan^[59]提出采用二氯乙烷作为交联剂的傅克烷基化来释放 POSS 基的结构应力, 并保持 D4R 结构完整性, 通过反应制备有机-无机杂化多孔材料 POPS-1。POPS-1 的 S_{BET} 为 $795\text{m}^2/\text{g}$, 对 CO_2 和 H_2 具有良好的吸附效果。2015 年, 基于 HCPs 对碳具有很强的捕捉能力以及 HCPs 结构的可调性, Yuan 课题组^[60]采用 M1/M2/M3 为单体, C1 或 C2 作为交联剂, 以无水 AlCl_3 或 FeCl_3 为催化剂制备一系列 HCPs。无水 AlCl_3 催化效果明显优于 FeCl_3 , 无水 AlCl_3 为催化剂的反应体系, 产物具有更高的交联度, 从而拥有更好孔隙率及更高的气体吸收量; 值得注意的是, 随着单体空间尺寸的增

表 3 傅克烷基化反应不同的催化体系和单体对多孔聚合物表面积、孔径、孔体积及气体吸附

Table 3 The effects of monomers and the catalytic system on specific surface area, pore size, pore volume and gas uptake in Fredel-Crafts alkylation

单体	聚合物	催化体系	S _{BET} (m ² /g)	Gas Uptake/(wt%)		PSD/nm	V _{tot} / (cm ³ /g)	Ref
				H ₂ (77K,1bar)	CO ₂ (273K,1bar)			
Th, FDA	Th-1		726	1.11	12.7	0.54	0.45	54
Py, FDA	Py-1	C: 无 水 FeCl ₃ , V: DCE, 45℃, 5h;	0.38	0.95	11.9	0.54	0.38	54
Fu, FDA	Fu-1	80℃, 19h	0.36	0.84	9.70	0.5, 0.6~1.2	0.36	54
1-萘酚, FDA	1		414	—	8.14	0.6~10	0.26	55
2-萘酚, FDA	2		538	—	10	0~10	0.28	55
2,3-间萘二酚, FDA	3		333	—	8.32	0.4~10	0.30	55
4, FDA	4	C: 无水 FeCl ₃ , V: DCE,	1015	—	17.40	0~10	0.62	55
4R, FDA	4R	T: 80℃, t: 19h	927	—	15.22	0~10	0.58	55
4S, FDA	4S		985	—	15.4	0~10	0.55	55
5, FDA	5		657	—	12.3	0~10	0.33	55
6, FDA	6		650	—	9.9	0~10	0.67	55
TPE, FDA	Network-1		1980	1.76	15.97		2.61	56
TPE, TPD, FDA	Network-2		1463	1.47	12.01		1.33	56
TPE, TPD, FDA	Network-3	C: 无水 FeCl ₃ , V: DCE,	1159	1.22	10.65	1.11, 1.65, 2.12~4.92	0.86	56
TPE, TPD, FDA	Network-4	T: 80℃,	1014	1.19	12.1		0.79	56
TPE, TPD, FDA	Network-5	t: 24h	962	1.12	9.55		0.69	56
TPE, TPD, FDA	Network-6		754	0.98	8.76		0.59	56
TPD, FDA	Network-7		618	0.95	8.45		0.43	56
monomer-1, FDA	Network-1	C: 无水 FeCl ₃ ,	1236	1.33	12.94	1.1~1.7, 2.2~4.9	0.9	57
monomer-2, FDA	Network-1	V: DCE,	1175	1.32	12.72		1.04	57
monomer-3, FDA	Network-1	T: 80℃, t: 24h	1147	1.28	12.32		1.53	57
OPS, FDA	POPS-2	C: FeCl ₃ , V: DCE, 45℃, t: 5h, 80℃, 19h	472	0.64	8.12	2.9	—	59
SF, FDA	COP-3-rt	C: FeCl ₃ , V: DCM,	1490	1.4	15.4	—	0.6	62
—	COP-3-rt-600	T: 45℃, t: 24h	1370	2.1	23.76	—	0.6	62
Benzene, DCM	SHCP-1		575	0.96	8.6	—	—	64
Biphenyl, DCM	SHCP-2		1475	2.11	20.4	—	—	64
TPB, DCM	SHCP-3		1808	2.14	21.3	—	—	64
Benzene, DCE	SHCP-4	C: 无水 AlCl ₃ , V: DCM or DCE,	731	2.36	20.9	—	—	64
Biphenyl, DCE	SHCP-5	0℃ 4h, 30℃ 8h, 40℃ 12h, 60℃ 12h, 80℃ 24h	536	2.48	21.2	—	—	64
TPB, DCE	SHCP-6		935	1.18	9.3	—	—	64
TPB, DCM	SHCP-3b		2525	0.88	8.9	—	—	64
TPB, DCM	SHCP-3a		3002	1.26	10.7	—	—	64
CTF, CBZ	CTBZ		570	—	—	—	0.4	66
CTF, AC	CTF-AC	C: 无水 AlCl ₃ ,	470	—	—	—	0.34	66
CTF, TPB	CTF-TPB	T: 常温,	590	—	—	—	0.39	66
CTF, BZ	CTF-BZ	惰性物质: ZnCl ₂	170	—	—	—	0.2	66
CTF, NT	CTF-NT	t: 1h	110	—	—	—	0.17	66
CTF, TPM	CTF-TPM		390	—	—	—	0.43	66
Fe ₃ O ₄ @PSSA, PDA	SA-MMNPs	C: FeCl ₃ ,	485	—	—	—	—	65
PSSA, SA	MMNPs	V: DCE, T: 80℃, t: 6h	503	—	—	—	—	65
四苯基硅烷, FDA	PAF-8	C: FeCl ₃ , V: DCM, T: 45℃, t: 48h	785	—	7.02	1.69, 3.80	—	61
C1, M1	C1M1-Al		688	0.8	10.1	—	0.4	60
C1, M2	C1M2-Al	C: 无水 AlCl ₃ ,	609	0.72	6.4	—	0.35	60
C1, M3	C1M3-Al	V: DCE,	1164	1.45	15	—	0.73	60
C2, M1	C2M1-Al	T: 80℃,	1103	1.21	11.2	—	0.98	60
C2, M2	C2M2-Al	t: 24h	1783	1.91	18.1	—	1.29	60
C2, M3	C2M3-Al		1342	1.46	12.8	—	1.06	60
C1, M3	C1M3-Fe		628	0.73	6.8	—	0.62	60
C2, M3	C2M3-Fe	C: FeCl ₃ , V: DCE, T: 80℃, t: 24h	755	0.9	8	—	0.66	60

加, S_{BET} 随之增加, 结果刚好与 Tan 课题组报道的结果相反。2016 年, Zhu 等^[61] 以 FDA 为交联剂, 通过四苯基硅烷为单元合成多孔芳香型结构 PAF-8。该材料具有较高的热稳定性和高表面积 ($785\text{m}^2/\text{g}$), PAF-8 在气体吸附、特别是 CO_2 分离方面具有良好的性能。2016 年, Modak 等^[62] 基于螺双苄 sp^3 杂化碳和两个垂直地排列 π 体系的结构特点, 通过傅克烷基化合成 COP-3-rt, 并通过 600°C 碳化 6h 以提高 COPs 的气体吸附。作者将高的 S_{BET} 以及炭化后依然保留高微孔结构归功于大量具有垂直排列且具有较大空间结构的螺双苄单体。2017 年, Dai^[63] 采用布朗斯特超强酸全氟甲磺酸替代传统的傅克烷基化中 Lewis 酸。在以全氟甲磺酸为催化剂, FDA 为交联剂, 室温下反应 10min 合成系列聚呋唑微孔聚合物。作者考察单体呋唑衍生物对微孔聚合物孔性质和吸附性能的影响, 由单一体积最大的 M8 聚合的 HC-PCz-8 的比表面积最高, 达到 $1688\text{m}^2/\text{g}$, CO_2 吸附量达到 $3.5\text{mmol}/\text{g}$ 。

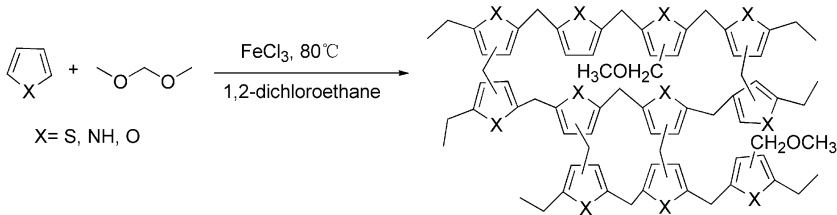


图 11 芳香杂环聚合物合成

Figure 11 Schematic representation of the synthesis of aromatic heterocyclic polymers

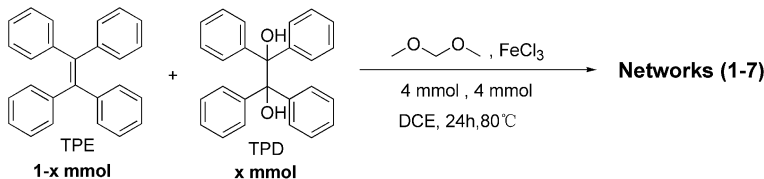


图 12 微孔聚合物的合成示意图

Figure 12 Schematic representation of the synthesis of microporous polymers Networks

2017 年, Tan 等^[64] 报道了由二氯乙烷作为经济的溶剂、稳定的亲电试剂以及外部低温交联剂, 合成分层微孔聚合的傅克烷基化反应; 通过催化剂、催化剂摩尔比以及具有不同空间结构的单体变化调控聚合物的孔结构和表面积; 随着催化剂摩尔比的增加, 微孔聚合物的 S_{BET} 快速增大; 单一体积越大, 获得的比表面积和孔体积越大; AlCl_3 的催化性能优于 FeCl_3 ; 其中, 得到的分层微孔聚合物中 SHCP-3b 的比表面积最高, 达到 $3002\text{m}^2/\text{g}$, 对 H_2 、 CO_2 的吸附量最大, 分别为 2.48% (wt) 和 21.3% (wt)。此外, 作者还提出了超声辅助溶剂剥离纳米尺寸微孔聚合物的新策略。

基于有机聚合物良好的亲油性和 Fe_3O_4 纳米颗粒是重要的磁材料, Tan^[65] 通过乳液聚合法和溶液编织法, 设计并合成了一种良好的水处理高效吸附剂 SA-MMNPs 和 SA-MMNPs (见图 13); 作者以罗丹明 B 为吸附材料, 研究发现该吸附剂最大吸附量为 $216\text{mg}/\text{g}$ 。由于传统的三嗪共价框架聚合物 (CTFs) 的合成方法或温度太高、或对反应溶剂要求苛刻、或合成方法复杂、操作步骤繁多, 极大地限制了 CTFs 的应用; Borchardt^[66] 提出了一种创新的机械化学方法, 即采用一定化学计量数的 AlCl_3 作为活化剂, ZnCl_2 为填充剂, 分别将呋唑、苯等一系列单体与三聚氯氰 (三嗪节点) 加入行星式球磨机中, 碳化钨球研磨 1h, 合成出一系列 CTFs, 如图 14 所示。通过氩气吸附, 三苯基苯为单体的 CTF-TPB 表面积最高, 为 $590\text{m}^2/\text{g}$, 以呋唑为单体的傅克烷基化反应, 产率最高, 达到 98% 。

基于傅克烷基化的发展历程以及其在 POPs 中的应用, 在表 3、表 4 进行了对比、总结, 许多科学家对傅克烷基化在 POPs 应用做了很多探索和应用, 如提高反应温度提高交联度和聚合度; 采用富电子、刚性基团、具有立体空间结构单体提高多孔性质; 引入带有杂原子的单体或基团: 噻吩、呋唑提高气体吸附等等。傅克烷基化在 POPs 中应用还存在处于初始阶段, 如催化剂和单体的选用还比较单一, 这一策略常

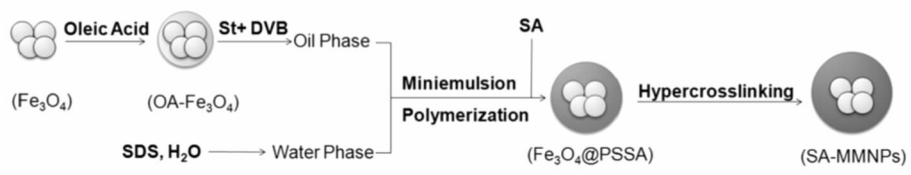


图 13 SA@MMNPs 合成过程

Figure 13 Illustration of syntheticprocedures for SA@MMNPs

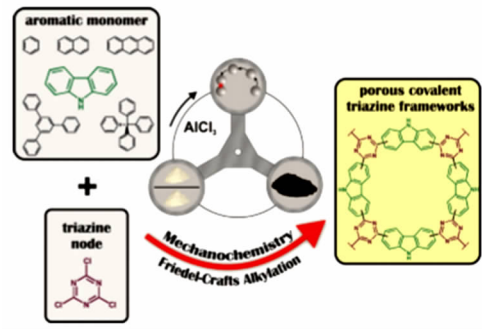


图 14 由不同芳香单体的氟化物烷基化反应的多孔共价三嗪框架的机械化学合成

Figure 14 Mechanochemical syntheses of porous covalent trizaine frameworks by Fredel-Crafts alkylation of different aromatic monomers with cyanuric chloride

使用大量有机溶剂,需要 Soxhlet 的提取,完全去除金属路易斯酸的种类,如 FeCl₃ 和 AlCl₃,可能会影响到聚合物固有表面的同质性和极性。傅克烷基化反应中有机催化剂的使用可以减少后处理步骤,减少成本。单体的选用可以更加多样化,丰富微孔聚合物的功能和应用。

表 4 傅克烷基化反应的催化体系

Table 4 The catalytic system of Friedel-Crafts reaction

类别	催化剂	单体	溶剂	温度/时间	TM
傅克烷基化	1、Si-AlCl _x 、AlCl ₃ 、FeCl ₃ 、SnCl ₂ 、	基化合物、环氧化物、醇、醚等	DMF、1,4-Dioxane、Toluene、THF、DME、Acetonitrile、DMSO、甲醇、H ₂ O、DCM、DCE	-35~100℃ 5min~24h	产率以及目标产品的选择性
	2、过渡金属催化剂				
	3、手性有机催化剂				
	4、Ni 催化剂				
	5、添加配体的催化剂				
傅克烷基化在 POPs 中的应用	AlCl ₃ 、FeCl ₃ 全氟甲磺酸	溴代烷烃、羰基化合物、吡咯、呋喃和噻吩衍生物和富电子苯的衍生物等	DCE、DCM	60~80℃ 20h 左右	多孔性质及功能性

3 结论与展望

POPs 拥有的独特结构和优异的性能,比如高的比表面积、永久的孔隙度以及高的热稳定性及化学稳定性,在气体吸附分离、催化剂负载、超级电容器以及质子传导等领域具有潜在的应用价值。Suzhuki 及傅克烷基化反应作为构建 C—C 键最重要的合成方法之一,在 POPs 的合成中得到广泛应用。本文系

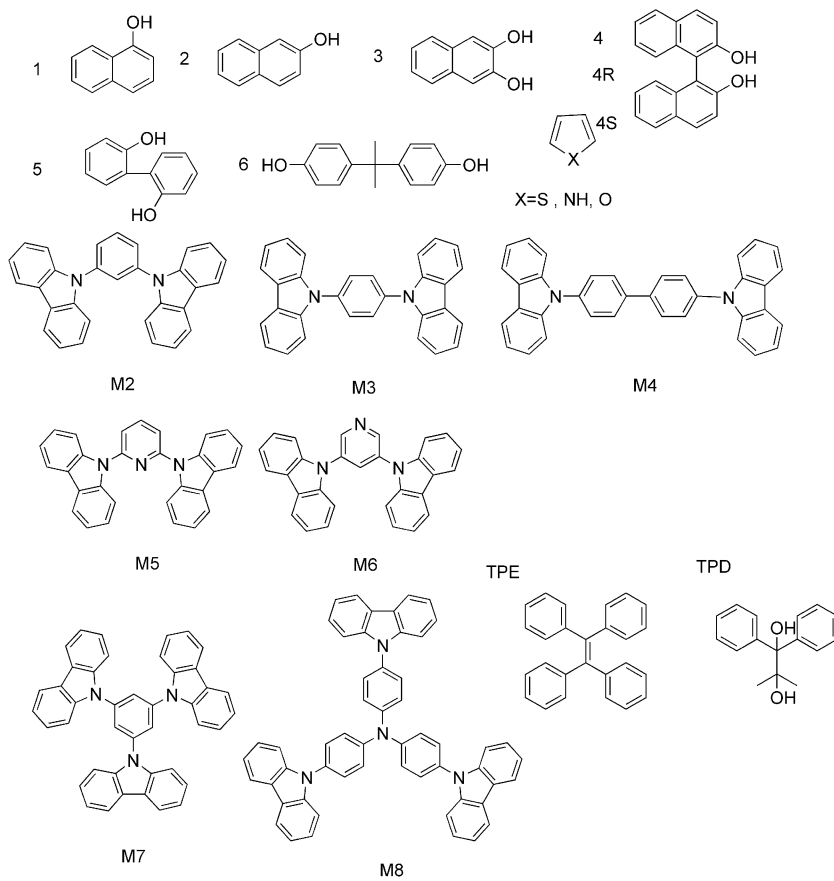


图 15 Friedel-Crafts 反应合成 POPs 的部分单体

Figure 15 Part of monomers for preparation of the POPs in Friedel-Crafts reaction

统的介绍 Suzhuki 及傅克烷基化反应的历史、反应体系以及在 POPs 中最新的研究进展,通过总结和比较,探讨两个反应在 POPs 应用拓展中依然存在诸多挑战及值得探索的研究:(1)在 Suzhuki 合成中,大多采用 Pd、Ni 等价格昂贵的催化剂,难以回收利用;反应时间长,温度高,需无氧等苛刻的反应条件难以实现工业化,值得注意的是由于 POPs 的结构特征,决定着选用单体大多具有大的立体空间结构,由此产生大的空间位阻,聚合度和交联度不高,进而影响其结构和性能;而傅克烷基化中 AlCl_3 、 FeCl_3 具有价格便宜、易得等特点具备多批量制备的条件,但两种催化剂对无水条件要求苛刻,副产物多,结构难以控制,需要大量有机溶剂,且残留在多孔材料的 AlCl_3 、 FeCl_3 不宜除去,易结合空气中气体和水分,对性能产生一定影响;采用超强酸全氟甲磺酸作为催化剂对单体限制太多,也不利于推广应用。因此对基础有机合成方法的研究、探索显得尤为重要,比如设计、合成一种价格便宜、易得的有机催化剂、手性钙催化剂应用到 POPs 合成中,为提高反应体系活性可以尝试卡宾杂环催化剂,二茂铁衍生物膦配体、四齿膦配体等提高 Pd 的催化活性;(2)反应单体过于单一,比如在 Suzhuki 反应中大多采用溴代芳烃,较少采用碘代芳烃,而价格便宜、易得的氯代芳烃还没有被采用,高成本将限制了 POPs 应用领域和范围;易得、低毒的磷酸盐与芳基硼酸的 Suzhuki-Miyaura 反应也未得到应用;从傅克烷基化反应历史中可以看出,随着吡啶、亚胺、烯烃、烷基、羰基化合物、环氧化物等亲电试剂不断应用到 POPs 合成,将极大地丰富 POPs 的空间结构和性能,进一步促进 POPs 的发展;(3)采用多官能团制备的 POPs 大多是高交联多孔聚合物,是一种无定形结构的聚合物,结构难以确定,其加工性能差的特点在一定程度上限制了它的应用;随着基础有机合成方法的不断深入研究,根据特定领域的应用特点,对其结构进行设计,得到特定功能性的多孔材料也是其未来发展方向,如 3D 打印多孔聚合物、染料电池等;(4)绿色化学仍将是有机合成未来发展的永恒主

题,包括溶剂的优化、单体的筛选等。

参考文献:

- [1] Liu D P, Chen Q, Zhao Y C, Han B H. *Chin Sci Bull*, 2013, 58: 2352.
- [2] Ye Y X, Guo W G, Wang L H, Li Z Y, Song Z J, Chen Jun, Zhang Z J, Xiang S C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(44): 15604~15607.
- [3] Xiang S C, He Y B, Zhang Z J, Wu H, Zhou W, Krishna R, Chen B L. *Nat Commun*, 2012, 3(1): 954~963.
- [4] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, O'Keeffe M, Matzger A J, Yaghi O M. *Science*, 2005, 310(5751): 1166~1170.
- [5] Li A, Lu R F, Wang Y, Wang X, Han K L, Deng W Q. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 122(19): 3402~3405.
- [6] Holst J R, Stockel E, Adams D J, Cooper A I. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8531~8538.
- [7] Miyaoura N, Yamada K, Suzuki A. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20(36): 3437~3440.
- [8] Miyaoura N, Suzuki A J. *Chem Soc Chem Commun*, 1979, 19(19): 866~867.
- [9] Littke A F, Fu G C. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(22): 4176~211.
- [10] Attila A, David W O, Ayumu K, John P W, Joseph P, Sadighi, Stephen L B. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(18): 4369~4378.
- [11] Griffiths C, Leadbeater N E. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41 (14): 2487~2490.
- [12] Baillie C, Zhang L X, Xiao J L. *J Org Chem*, 2004, 69(22): 7779~7782.
- [13] Peng Z M, Hu G B, Qiao H W, Xu P X, Gao Y X, Zhao Y F. *J Org Chem*, 2014, 79(6): 2733~2738.
- [14] Herrmann W A, Reisinger C P, Spiegler M. *J Organomet Chem*, 557(1998) 93~96.
- [15] Altenhoff G, Goddard R, Lehmann C W, Glorius F. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(31): 3690~3693.
- [16] Lebel H, Janes M K, Charette A B, Nolan S P. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(16): 5046~5047.
- [17] Marck G, Villiger A, Buchecker R. *Tetrahedron Lett*, 1994, 35(20): 3277~3280.
- [18] Reetz M T, Westermann E. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(1): 165~168.
- [19] Mandali P K, Chand D K. *Catal Commun*, 2013, 31(2):16~20.
- [20] Ting X, Zhang Z, Yu X D, Zheng J Q, Xi C W. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56(46): 6495~6498.
- [21] Xie H J, Li Y, Wang L H, Kuang J, Lei Q F, Fang W J. *Dalton T*, 2017, 46(38): 13010~13019.
- [22] Mastalir M, Stöger B, Pittenauer E, Allmaier G, Kirchner K. *Org Lett*, 2016, 18(13): 3186~3189.
- [23] Saragi T P, Spehr T, Siebert A, Fuhrmannlieker T, Salbeck J. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1011~1065.
- [24] Chen L, Honsho Y, Seki S, Jiang D L. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(19): 6742~6748.
- [25] Weber J, Thomas A. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6334~6335.
- [26] Rose M, Klein N, Böhlmann W, Bohringer B, Fichtner S, Kaskel S. *Soft Matter*, 2010, 6(16): 3918~3923.
- [27] Li X, Guo J W, Yue H B, Wang J W, Topham P D. *RSC Adv*, 2017, 7(26): 16174~16180.
- [28] Stöckel E, Wu X F, Trewin A, Wood C D, Clowes R, Campbell N L, Jones J T A, Khimyak Y Z, Adams D J, Cooper A I. *Chem Commun*, 2009, 45(2): 212~214.
- [29] Chen Q, Wang J X, Yang F, Zhou D, Bian N, Zhang X J, Yan C G, Han B H. *J Mater Chem A*, 2011, 21(35): 13554~13560.
- [30] Yuan Y, Sun F X, Ren H, Jing X F, Wang W, Ma H P, Zhao H J, Zhu G S. *J Mater Chem*, 2011, 21(35): 13498~13502.
- [31] Xu Y F, Zhang C, Mu P, Mao N, Wang X, He Q, Wang F, Jiang J X. *Sci Chi Chem*, 2015, 60(8): 1075~1083.
- [32] Wang X Y, Zhao Y, Wei L L, Zhang C, Jiang J X. *J Mater Chem A*, 2015, 3(42): 21185~21193.
- [33] Yuan Y, Huang H L, Chen L, Chen Y L. *Macromolecules*, 2017, 50(13): 4993~5003.
- [34] Yu M, Wang X, Yang X, Zhao Y, Jiang J X. *Polym Chem*, 2015, 6(17):3217~3223.
- [35] Roberts R M, Khalaf A A. *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry: A Century of Discovery*. New York: Marcel Dekker, 1984, 1~272.
- [36] Olah G A, Olah J A. *J Am Chem Soc*, 1976, 98, 1839~1842.
- [37] Zup L R, Campanella V L, Rudzinski D A M, Beland F, Priefer R. *Tetrahedron Lett*, 2012, 53(39): 5343~5346.
- [38] Liu C, Liu D, Zhang W, Zhou L, Lei A. *Org Lett*, 2013, 15: 6166~6169.
- [39] Tian J, Li L, Yan X, Chen L. *J Heterocyclic Chem*, 2014, 51:1811~1813.
- [40] Zhuang W, Poulsen T B, Jørgensen K A. *Org Biomol Chem*, 2005, 3(18):3284~3289.
- [41] Rueping M, Bootwicha T, Kambutong S, Sugiono E. *Chem An Asian J*, 2012, 7(6): 1195~1198.
- [42] Tang K, Huang J, Pan J, et al. *Rsc Adv*, 2015, 5(25): 19620~19623.
- [43] Zhu Y, Chen Z, Huang Z, Yan S, Li Z, Zhou H, Zhang X, Su Y, Zeng Z. *Molecules*, 2017, 22: 742.

- [44] Rowland G B, Rowland E B, Liang Y X, Perman J A, Antilla J. *Org Lett*, 2007, 9: 2609~2611.
- [45] Liu T Y, Cui H L, Chai Q, et al. *Cheminform*, 2007, 38(22): 2228~2230.
- [46] Wang B L, Li N K, Zhang J X, et al. *Org Biomol Chem*, 2011, 42(35): 2614.
- [47] Takizawa S, Arteaga Arteaga F, Yoshida Y, et al. *Dalton Transactions*, 2013, 42(33):11787~11790.
- [48] Esquivias J, Arrayas R M, Carretero J C. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 629.
- [49] Wang Y Q, Song J, Hong R, Li H, Deng L. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8156.
- [50] Qian Y, Ma G, Lv A, Zhu H, Zhao J, Rawal V H. *Chem Commun*, 2010, 46:3004~3006.
- [51] Zhang K, Nie J, Guo R, Zheng Y, Ma J. *Adv Synth Catal*, 2013, 355: 3497~3502.
- [52] Tsyurupa M, Davankov V, *React Funct Polym*, 2006, 66:768.
- [53] Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2012,112: 3959.
- [54] Luo Y, Li B, Wang W, Wu K, Tan B. *Adv Mater*, 2012, 24(42): 5703~5707.
- [55] Dawson R, Stevens L A, Drage T C, Snape C E, Smith M W, Cooper A I. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(26):10741.
- [56] Yao S, Yang X, Yu M, Zhang Y, Jiang J X. *J Mater Chem A*, 2014,2: 8054~8059.
- [57] Zhang Y, Li Y, Wang F, Zhao Y, Zhang C, Wang X, Jiang J X. *Polymer*, 2014, 55: 5746~5750.
- [58] Zhu X, Mahurin S M, An S, Do-Thanh C, Tian C, Li Y, Gill L W, Hagaman E W, Bian Z, Zhou J, Hu J, Liu H, Dai S. *Chem Commun*, 2014, 50(59): 7933~7936.
- [59] Wang S, Tan L, Zhang C, Hussain I, Tan B. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 6542~6548.
- [60] Liu G, Wang Y, Shen C, Ju Z, Yuan D. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 3051~3058.
- [61] Cui P, Jing X F, Yuan Y, Zhu G. *Chin Chem Lett*, 2016, 27(9):1479~1484.
- [62] Arindam M, Yoshifumi M, Yasutomo G, Shinji I. *Polym Chem*, 2016, 7(6): 1290~1296.
- [63] Zhu X, Ding S, Abney C W, Browning K L, Sacci R L, Veith G M, Tian C, Dai S. *Chem Commun*, 2017,53(54): 7645~7648.
- [64] Wang S, Zhang C, Shu Y, Jiang S, Xia Q, Chen L, Jin S, Hussain I, Cooper A I, Tan B. *Sci Adv*, 2017, 3: e1602610.
- [65] Li Q, Zhan Z, Jin S, Tan B. *Chem Eng J*, 2017, 326: 109~116.
- [66] Troschke E, Grätz S, Lübken T, Borchardt L. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(24): 6859.

Applications of Organic Reactions in the Synthesis of POPs from the View of Reaction Conditions

HUANG Ji-tao^{1,2}, CHEN Liang-ji¹, LI Zi-yin¹, LIN Quan-jie¹, YANG Yi-si¹,
XIANG Fa-hui¹, ZHANG Zhang-jing¹, XIANG Sheng-chang^{1*}

(1. *College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China*;

2. *College of Chemistry and Materials, Ningde Normal University, Ningde 352100, China*)

Abstract: Porous organic polymers (POPs) are compounds completely linked by organic covalent bonds, possessing good thermal and chemical stability, high specific surface area, permanent porosity, and potential applications in gas storage, adsorption, separation, homogeneous catalysis, et al. As extension applications of basic organic synthesis, the synthesis of POPs not only endows the compound with excellent properties by diverse and adjustable synthetic methods but also greatly promotes the development of POPs, making it a highlight after zeolite, MOFs and so on. Getting a high molecular weight and crosslinking degree of POPs is a challenge restricted by the monomers steric resistance and stringent synthesis conditions. Here, recent progress about two main methods-Suzuki and Friedel-Crafts alkylation reaction, is provided a prospect of POPs synthesis development.

Key words: POPs; Suzuki coupling reaction; Friedel-Crafts alkylation reactions; Catalyst system; Gas adsorption