

离子交换树脂用作聚合物试剂方面的新进展

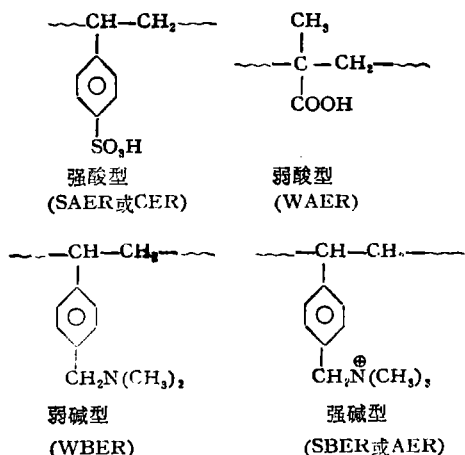
陈家威

(湖北大学新材料研究所, 武汉, 430062)

摘要 本文综述由离子交换树脂为原料制备的聚合物离子型试剂。绝大多数的聚合物离子型试剂是用强碱性阴离子交换树脂制备的, 它包括氧化剂、还原剂、20余种亲核试剂以及卤化剂等。约有40多种聚合物试剂可全由强碱性阴离子交换树脂制备。由强酸性阳离子交换树脂所制成的试剂只有数种。弱酸性阳离子交换树脂所制成的试剂, 只是刚刚开始。弱碱性阴离子交换树脂可制成的试剂几乎没有。

关键词 离子交换树脂、聚合物离子型试剂、固相合成、强碱性阴离子试剂、全氟磺酸型聚合物试剂

离子交换树脂的出现, 若从1935年亚当斯(A. Adams)和霍姆斯(E. L. Holmes)算起^[7,9], 已有几十年的历史, 我国自1958年以来, 在南开大学何炳林教授的倡导和亲自参加下, 离子交换树脂的科研、生产、推广应用以及产品商品化的事业也得到了蓬勃的发展。其实, 它是最早工业化的反应性高分子(Reactive polymers), 也是最早的高分子试剂和催化剂。它是一种苯乙烯-二乙烯基苯型、中等交联度经过功能基化的树脂或者载体(或称支体或担体), 可分为强酸型、弱酸型、叔胺型(即弱碱型)及季铵盐型(即强碱型)4类:



当然, 高分子试剂和催化剂除了以离子交换树脂为载体的离子型反应性高分子外, 同时也包

括共价型反应性高分子^[4], 其实, 这类高分子试剂和催化剂所包括的范围还更为广泛。本文主要综述离子交换树脂为载体的高分子试剂。

近10多年来关于高分子试剂和催化剂的主要专著及综述列于参考文献[4]、[5]、[10]、[11]、[12]、[19]、[19c]、[20]、[21b]、[69]等。

在1963年以前反应性高分子主要停留在改良聚合物或载体的性能和结构使其满足特殊的需要, 当然也包括通过高分子反应制取离子交换树脂及以它为载体的高分子试剂, 不过, 以高分子为载体的固相上的反应研究较少。1963



陈家威 1925年生于湖北省鄂州市。1954年北京师范大学研究部化学研究班毕业。1986~1987去英国兰卡斯特大学作学术访问。现任湖北大学化学系教授、湖北大学新材料研究所所长。主要工作是固相有机合成, 开创了我国用固相法合成

昆虫信息素的先例, 其中有3种方法的产率及简便程度居世界前列。在聚合物试剂方面开创性地合成了强酸性、弱酸性离子交换树脂还原剂以及弱碱性离子交换树脂两种氧化剂。发表学术论文60余篇。主编《聚合物试剂及应用》、《简明化学辞典》及《化学文献选编》3部著作。

年Merrifield^[1,2]等利用高分子反应制成高分子载体 (Polymer-supports), 进行固相合成 (Solid phase synthesis), 利用聚合物试剂作成Merrifield 肽树脂 (Merrifield's peptide resin) 为载体合成多肽, 开辟了多肽固相合成技术的新纪元, 1984年曾获诺贝尔化学奖。这种固相合成技术越来越受到化学家的重视, 已广泛用于多肽^[2,3]、低聚核甙酸^[4]、寡糖^[5]等这些天然产物的合成。固相合成乃是将试剂连接到聚合物载体 (即固相, 低交联度 1%~2% 氯含量约 1mmolCl/g 树脂) 上, 反应物、溶剂和催化剂 (如果将离子交换树脂作催化剂, 则催化剂为固相, 其它为液相) 留在溶液中所进行的非匀相反应, 它有快速、简便、易于分离、便于连续化、自动化、收率高等优点。例如, 舒缓激肽 (bradykinin) 是一种九肽, 它有降低血压的功能, 1963年用液相法合成花了 1 年时间, 而Merrifield 1964年用固相合成法只用了 8 天时间便完成了, 总收率 32%。固相合成现已发展成为计算机控制、自动顺序合成。如, 核糖核酸酶 A (ribonuclease A) 系 124 肽, 其固相合成要经历 369 次化学反应、11931 次操作步骤, 它就是在用电脑控制的自动合成仪 (Bioreactor) 中完成的^[6]。

反应性高分子的应用到了 70 年代中期, 由 C. C. Leznoff^[19]、M. A. Kraus & A. Patchornik^[20] 以及 P. Hodge & D. C. Sherrington 等扩大应用到普通有机化学反应上, 正式提出反应性高分子或高分子试剂和催化剂的名称来。80年代初 P. Hodge 又将高分子试剂按其结构划分为高分子离子型试剂和高分子共价型试剂 2 类^[4,21]。前者可用商品化的离子交换树脂来制备。离子交换树脂和其它树脂主要应用在 5 个方面。(1) 用量最大的 (80%~90%) 是水的软化和纯化^[7,8]、废水处理: 含汞、铬、铜、放射性废液的处理; 贵金属的回收; 一部分螯合树脂、高分子膜的研究和应用^[9,10]。(2) 用于抽提、分离和精制等技术, 如抗生素及生化药物的分离和提纯 (其中也包括相当

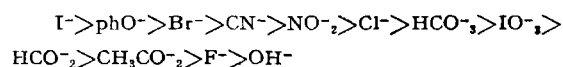
一部分吸附树脂的应用)^[9,10]。(3) 在如下反应中作为高分子催化剂^[8,13]: 水解、酯化、缩合、加氢、不对称还原及还原反应、不对称氧化及氧化反应、吸收氧气的反应。羰基化、硅氢加成、分解、外消旋化、异构化、齐聚、氧化聚合及聚合反应等, 也包括生化催化剂固定化酶的大规模的应用^[16]。(4) 络合有金属的高分子催化剂^[14,15]; 70 年代出现匀相过渡金属 (包括老的过渡金属铂、钯、铑催化剂) 络合物与聚合物、硅胶键合作为高分子催化剂进行氢化、羰基化、偶合和氧化反应, 其中络合物配位体, 用膦或吡啶或离子交换树脂。这类催化剂还未大规模地应用。(5) 作载体与以吸附功能为特征的吸附树脂^[10]; 70 年代晚期低功能基含量的季铵盐和季磷盐树脂以“三相催化剂”^[17]以及聚合物相转移催化剂^[18]的出现, 对固相合成技术的发展, 起了很大的推动作用。

综上所述, 离子交换树脂用于催化剂者多, 用于化学试剂者少, 即使用作催化剂也有严重缺陷限制它的使用。例如, 强酸型和强碱型离子交换树脂用量最大, 用途最广, 前者操作温度不超过 125℃, 180℃钝化, 200℃则完全失活; 后者操作温度不超过 60℃。本文仅就 10 多年来以离子交换树脂为载体的高分子离子型试剂作一简要概述, 以促进新型的高分子试剂能较快地推广应用, 使固相合成迅速地向前发展。下面按离子交换树脂的类别来讨论。

1 强碱性阴离子聚合物试剂^[4,21]

这类试剂品种繁多, 应用最广。SBER 上的阴离子有两个特点。

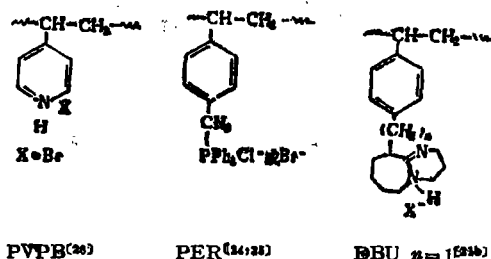
第一, 能被键联较强的阴离子所取代, 其强碱性阴离子树脂的键合次序 (即离子交换次序) 如下:



第二, 用 HX 酸处理 OH⁻ 或 HCO₂⁻ 型树脂生成相应的 X 型树脂时, 常常选择键联较弱的

阴离子。从上述离子交换次序来看, OH^- 根是最弱的; 可是从稳定性来看, HCO_3^- 比 OH^- 稳定, 故强碱性阴离子聚合物试剂, 作成 HCO_3^- 型储存与 X^- 型比较亦佳。

新近发现, 除了强碱性阴离子交换树脂可作为聚合物阴离子试剂的骨架外, 由阴离子交换树脂制成的聚合物季磷盐阴离子试剂 (简称 PER)、聚乙烯吡啶氢溴酸根阴离子试剂 (简称 PVPB) 以及聚合物 1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-十一碳烯-[7]阴离子型试剂 (简称 DBU) ($n=1$), 均可作为阴离子型聚合物试剂的骨架, 制备其它阴离子试剂以供使用^[21b], 其结构如下:



强碱性阴离子交换树脂试剂有 3 个特征^[21b]。首先它是一种聚合物载体亲脂性的季磷盐, 如果用大孔型阴离子树脂为载体, 以正己烷、乙醚或氯仿为溶剂, 反应常常是很成功的; 其次是这些试剂对某些反应物的形状大小、极性强弱均具有一定的选择性, 这种差异可从 SBER 醋酸根型试剂与一系列烷基溴化物的反应观察出来^[21d], 不过这种差异, 其实实验值相差并不很大; 第三, 聚合物试剂用非极性溶剂反应时, 常常比起类似的低分子试剂在羟基溶剂中的反应活性要低得多。因此, 溶剂对反应试剂具有潜在的选择性, 这种观点还来不及在许多场合进行验证。

现将聚合物阴离子试剂进行的反应, 总结如表 1^[21b]。

对表 1 中聚合物试剂的应用作如下说明。

(1) 聚合物氧化剂^[27] 将伯醇和仲醇氧化成醛和酮。用 SBER 制备的高碘酸和碘酸

表 1 聚合物阴离子试剂反应

树脂及试剂的类别	反应阴离子 X^-	反应	参考文献
氧化剂			
SBER	HCrO_4^-	醇的氧化以及烯丙基、苄基卤化物氧化成醛和酮	27a
PVPC	$\text{CrO}_3\text{Cl}^{2-}$	醇的氧化; 烯丙基、苄基卤化物的氧化	26a 27b
PVPC	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{1/2}$	醇的氧化	27c~d
PVPB	OBr^-	仲醇的氧化	26b
SBER	IO_4^-	1,2-二醇的氧化	27c
SBER	IO_4^-	对苯二酚及邻苯二酚的氧化; 硫醚的氧化	27c
SBER	IO_3^-	对苯二酚及邻苯二酚的氧化	27c
还原剂			
BER	BH_4^-	醛和酮的还原	28~29
BER	BH_4^-	一般酰氯还原成醇; 肉桂酰氯还原成醛	30
BER	BH_4^-	羧酸酯还原成醇	31
BER	BH_4^- (以 Co^{2+} 为催化剂)	硝基化合物还原成胺	32
BER	BH_4^- (以 Co^{2+} , Cu^+ 为催化剂)	还原 $\text{C}=\text{C}$ 烯键化合物 烯键化	33
BER	BH_4^-	制备 BER 最佳条件	34
BER	BH_4^-	还原羰基反应动力学	35
BER	BH_4^- 与 RCO_2H 或 $\text{R}^*\text{CO}_2\text{H}$	还原苯乙酮和各种羰基化合物	36a~b
SBER	$\text{FeH}(\text{CO})_4^-$	酰氯还原成醛	36c
SBER	$\text{FeH}(\text{CO})_4^-$	α -溴 (代) 酮和酯的还原	36d
亲核取代试剂			

续表

树脂及试剂 类别	反应阴离子 X^-	反应	参考 文献
SBER	F^-	其他卤代物与氟离子的交换	37a~c
SBER	F^-	二苯基叔丁硅醚的去保护	37d
SBER	F^-	烷基化、次磺酰化、Michael加成	37e
SBER	Cl^-, Br^-, I^-	卤离子交换	37c
SBER	ArO^-	O-烷基化	38a~c
PER	ArO^-	O-烷基化	24
SBER	HCO_2^-	卤化物转化为甲酸酯或醇	38d
SBER	RCO_2^- , $ArCO_2^-$	羧酸酯和内酯的合成	38d~e
PER	RCO_2^- , $ArCO_2^-$	羧酸醇的合成	24
DBU	$ArCO_2^-$	羧酸酯和内酯的合成	38f~g
SBER	$[CO_3^{2-}]_{1/2}$	卤代烷转变成醇	38h
SBER	RS^-, ArS^-	硫醚和硫(代)酯的合成	38i
SBER	CH_3COS^-	硫(代)酯的合成	38j
PER	$ArSO_2^-$	砜的合成	38k
SBER	$-SCN$	硫氰酸酯的合成	39a
SBER	$-NO_2^-$	硝基烷烃的合成	39b
SBER	$-CN^-$	腈化物的合成	39a~c
SBER	$-FeH(CO)_4^-$	卤代烷转化为相应的醛	36c
SBER	$-CH(CO_2Et)_2$	C-烷基化	40a
SBER	$-CH(CO_2R)_2$, $-CHCOR(CO_2Et)$	C-烷基化	39b
SBER	$-CHNO_2CO_2Et$	C-烷基化	40b
SBER	$-CH(CN)P(OEt)_2$	Horner-Wittig反应	41

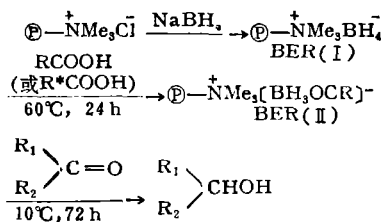
续表

树脂及试剂 类别	反应阴离子 X^-	反应	参考 文献
卤化反应			
SBER	Br_3^-	烯烃和酮的溴化	42a
PVPC	Br_3^-	烯烃和酮的溴化	42b
PER	Br_3^-	烯烃和酮的溴化	25
SBER	ICl_2	烯烃和醛、酮的氯化	43a
SBER	ICl_4^- ; $ICl_4(Cl_2)_n$	酮的氯化与碘化	43b

氧化剂,在非羟基溶剂中,很顺利地能使反应物氧化,例如,以乙醚或二氯甲烷为溶剂,能使1,2-二醇键发生断裂^[27c]。

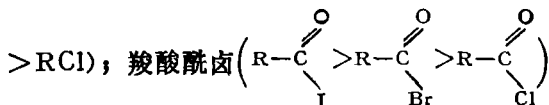
(2) 聚合物还原剂^[28,29] 目前主要指的是硼氢阴离子交换树脂还原剂(简称BER),使醛和酮(包括 α 、 β -不饱和醛和酮)还原成醇^[29,30]。例如,以乙醇为溶剂,使等摩尔的苯甲醛和苯乙酮混合物分别还原成99%的苯甲醇和1%的1-苯基乙醇。同样,以甲醇为溶剂,使等摩尔对硝基苯甲醛和对甲氧基苯甲醛生成92%的对硝基苯甲醇和5%的对甲氧基苯甲醇。新近发现BER以二氯甲烷为溶剂,可使酰氯(乙酰氯、苯甲酰氯以及巴豆酰氯)还原成醇,个别结构特殊的酰氯如肉桂酰氯,却还原成醛^[30],使用水和1,4-二氧六环作混合溶剂(水:1,4-二氧六环=1:1),常温下可使脂肪族或芳香族羧酸酯(包括 α 、 β -不饱和羧酸酯)还原成相应的醇^[31]。产率随时间增长而加大,例如, α -羟基丙酸乙酯,反应36 h,产率达99.22%;巴豆酸乙酯(或3-甲基丙烯-[2]酸乙酯),反应24 h,产率100%^[31]。最近,发现BER在过渡金属离子 $Pd^{(II)}$ 、 $Cu^{(II)}$ 、 $Co^{(II)}$ 等催化下,很方便地使硝基化合物还原成胺(包括苯环上二元硝基化合物,甚至硝基对位上的氯,亦可以被还原)^[32],又在 $Co^{(II)}$ 、 $Pd^{(II)}$ 、 $Cu^{(I)}$ 、 $Ni^{(II)}$ 的催化下,很好地还原碳碳双键化合物,反应温度未超过60℃^[33]。此外,将BER与不同的羧酸反应,可生成新

的还原剂BER (I)^[36],

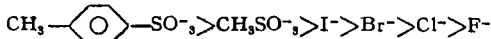


例如苯乙酸 (或改用手性 R^{*}COOH) 与 BER 反应所制得的 BER (I), 仍可以还原羰基化合物 (如果系手性羧酸则为不对称还原剂, 此工作已进行过, 详见聚合物弱酸性阳离子型试剂)。用 KBH₄ (国产) 和 SBER (国产 711*) 反应制备 BER, 还原容量高达 15.7 mmol/g (IRA400 还原容量 15.42 mmol/g), 制备 BER 的最佳条件以及 BER 反应动力学可见文献[34, 35]。

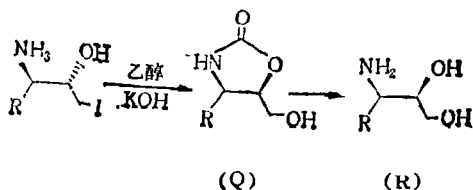
(3) 聚合物亲核取代试剂 按前述强碱性阴离子键合次序, 前者取代后者, 除了表 1 中卤阴离子次序外, 还包括卤代烷 (RI > RBr > RCl); 羧酸酐



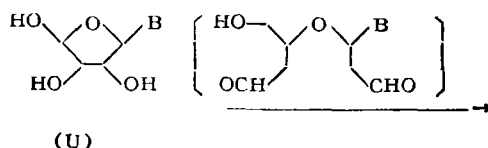
以及甲基磺酸酯、甲苯磺酸酯等的次序^[37];



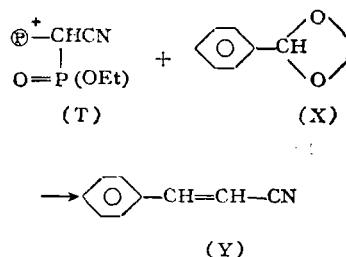
补充说明几例: 一是用 SBER[CD₃CO₂⁻] 以及 SBER[C¹⁴H₃CO₂⁻] 试剂进行烷基化, 可用来制备标记酯^[38d]; 二是表 1 中 SBER[CO₂⁻] 离子试剂^[44]可使伯烷基、烯丙基卤化物, 通过噁唑烷酮中间物(Q)转化为醇(R)^[44a-b];



三是表 1 最后的卤化反应, 聚合物多卤阴离子试剂与烯键反应, 生成 1,2-二卤代烷, 与酮反应生成 α-卤代酮^[25, 42, 43]; 四是双功能基反应, 以氧化与还原聚合物试剂混合反应, 最后得到预期的产物, 不用分离中间物。例如, 聚合物高碘酸试剂与 BER 混合反应, 前者使 1,2-二醇 (U) 氧化断裂成二醛, 后者 BER 使二醛还原成二醇 (W)^[45]:



除了上述双功能基聚合物试剂混合反应的例子外, 还有聚合物磺酸、磷酸 (T) 混合反应, 将缩醛 (X) 转化为化合物 (Y)^[41]:



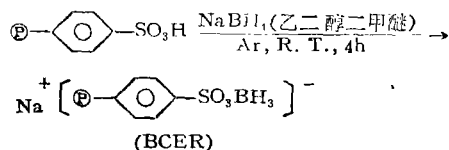
2 强酸性阳离子聚合物试剂^[21c, 22]

2.1 聚合物阳离子还原剂

强酸性阳离子交换树脂 (SAER 或 CER) 与低价钛 (Ti³⁺) 和 (Cr²⁺) 反应生成聚合物阳离子还原剂^[22]。钛试剂还原硝基化合物成胺, 醌类还原成酚, 偶氮基 (—N=N—) 还原成肼基 (—NH—NH—); α-二酮部分还原成邻羟基酮, 详细见表 2。

硼氢阳离子交换树脂还原剂^[76] (BCER) 最近陈家威、孙东成用 D₆₂ 型强酸性阳离子交换树脂 (SAER), 经过洗涤干燥后, 将 NaBH₄

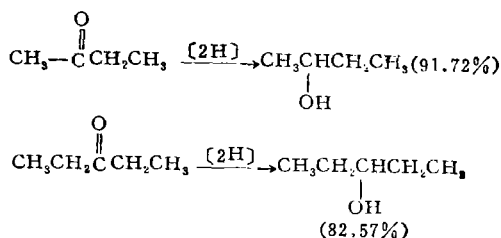
0.79 g (20mmol) 溶解于 30ml 乙二醇二甲醚 (为转化率 95.89%最佳溶剂) 中, 在氩气保护下, 再加入 4.5g (20mmol) 强酸性阳离子交换树脂制得硼氢阳离子交换树脂 (Borohydride Cation Exchange Resin) 简称 BCER, 其反应如下:



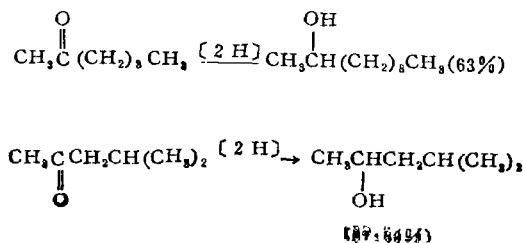
BCER 经 IR 表征, 2500cm^{-1} 为 B—H 吸收峰; 1500cm^{-1} 强峰为 B—O 吸收峰。SAER 在反应前的 IR 3500cm^{-1} 处有强而宽的吸收峰, 反应后该峰变弱变窄了。仅从反应前后 SAER 和 BCER 的 IR 变化, 便可判明 BCER 的结构。

BCER 以 THF 为溶剂, 在氩气保护下进行室温反应, 经历 24 h, 还原各种不同结构的醛和酮, 其产率 51%~98.52%。脂肪醛和芳香醛还原产率大都在 90% 以上。脂肪酮的还原产

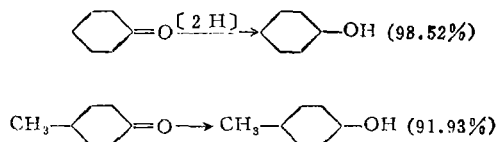
率一般视 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 位置以及立体障碍大小而定, $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 在链端时如:



脂肪酮链愈长或具有支链时产率迅速下降:



但环酮却产率很高, 例如:

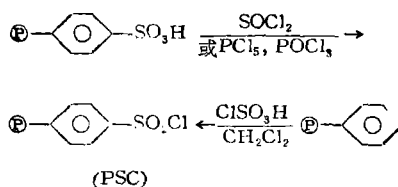


这类新的聚合物还原剂的研究工作有待进一步开发。

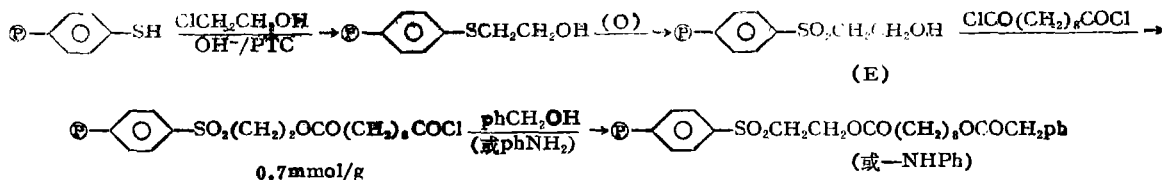
2.2 聚合物磺酰基和亚磺酰基试剂^[46,47]

含有磺酰基的聚合物试剂可制成一系列中间体, 其中硫原子处于高价态, 具有很高的物理 (如热) 和化学稳定性, 能经受较剧烈的反应条件, 故近年受到了广泛的注意。这类中间体和试剂包括聚苯乙烯磺酰氯、亚磺酸盐及由它们而制得基团传递试剂、砜类化合物等, 可应用于活性基团的转移、中间体、聚合物保护剂、烯键化合物的合成和物质分离等。

合成方法一般采用商品强酸性离子交换树脂, 以过量的亚硫酸氯^[46,47]或五氯化磷和三氯氧磷混合物^[48]处理, 也可由聚苯乙烯直接氯磺化^[49]来制备。Bogoczek^[48]等采用三氯氧磷和五氯化磷作氯化剂, 磺酰基团的转化率能在 1 h 内达到 99.9%。

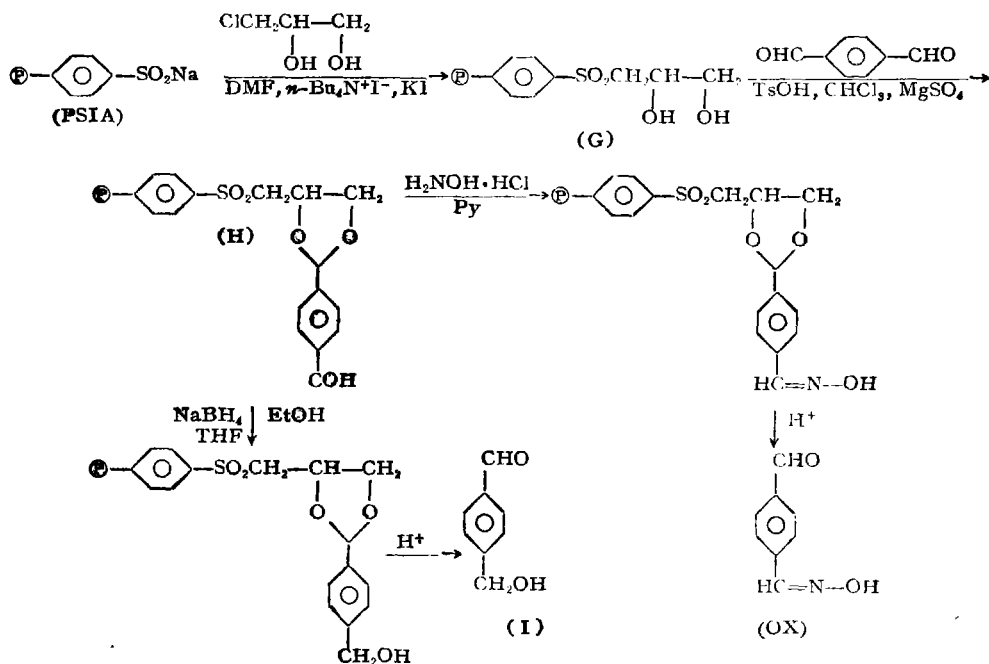


聚苯乙烯亚磺酸盐 (PSIA) 可用路易斯酸催化, 由聚苯乙烯树脂与二氧化硫反应来制备^[50], 但功能基容量很低 (与氢氧化钠的交换量仅为 0.8 meq/g)。黄文强等作了改进, 溶剂改用二硫化碳, 容量可显著提高^[51]。产物的性能与 Frechet 等采用锂化的聚苯乙烯与二氧化硫反应所制得的聚苯乙烯基亚磺酸盐的结果相当^[52]。但用路易斯酸催化, 具有步骤简单、原料易得、容量高等优点, 其容量为 1.8~3.7 mmol/g。



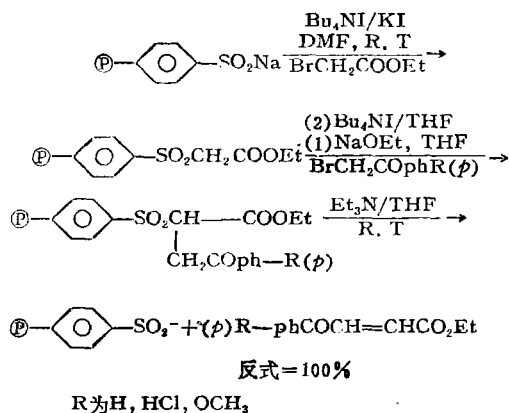
黄文强等^[61]采用PSIA在碘化钾和正丁基碘化铵存在下,直接与3-氯1,2-丙二醇反应制得了1,2-二醇树脂(G)。(G)被用作对苯二甲醛的单保护试剂,得产率为72%对甲酰基苯

甲醇(H),二醛单保护容量为1.43mmol/g。游离醛基分别与硼氢化钠和羟胺反应,解脱后分别得产率为72%(I)和89%对甲酰基苯甲醛脎(OX):



1,2-二醇对对苯甲醛的单保护进行不对称合成时,聚合物支体内部位隔离作用较为突出,只有对醛保护容量在0.4mmol/g以下时,单保护率才能达到100%^[19b]。树脂(H)单保护容量可达1.43mmol/g,合成对甲酰基苯甲醛收率达89%。如此说明树脂(G)有较好的部位隔离作用,比Frechet等(33%)^[62]以及Hodge等的结果(52%)^[63]好得多,而且树脂(G)再生复用效果甚好。

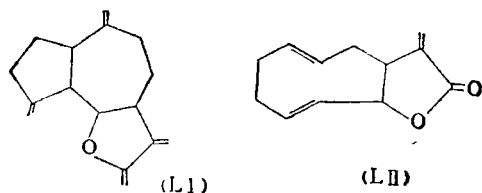
2.2.3 烯键化合物的合成 产率在66%~73%之间,而且具全反式结构^[51],比溶液法Wittig反应为优^[64]。



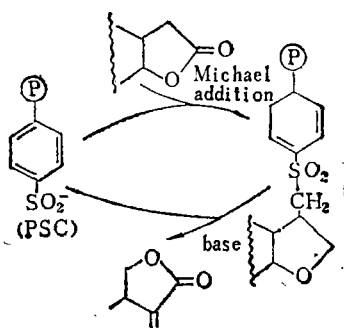
此外黄文强等还用PSC合成2',3'-双氢的

核苷衍生物^[65], 产率达77%, 而溶液法不超过60%。

2.2.4 物质分离 PSIA为一种有效的亲核试剂。Frechet等^[66]利用PSIA的锂盐处理香料工业中常用的原料木香油, 使其中对人体有过敏性的内酯(LI, LII)与PSIA盐发生Michael加成反应, 借以固定在树脂上, 从而达到分离纯化之目的。



他们还用PSC作金属离子的整合剂和偶极去质子化溶剂的相转移剂^[67]。作者用PSC与硫脲反应制得聚苯乙烯磺酰基硫脲树脂, 用于吸附氯金酸, 吸金量可达771mg/g, 树脂上的金离子可用硫脲的兰酸溶液洗脱, 回收率达95.3%^[68], 示意如下。



2.3 全氟磺酸型聚合物试剂^[69]

这是一类新型的强酸性试剂, 又称为“Nafion H”, 为全氟磺酸型树脂。系美国杜邦公司60年代研究成功的, 其通用结构如下:

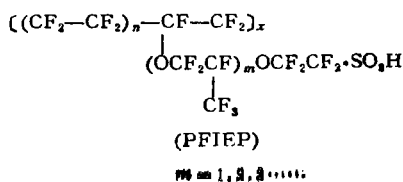


表 2 聚合物阳离子型试剂^[22]及Nafion H
聚合物试剂^[69]

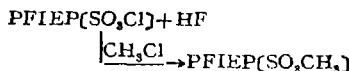
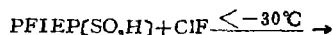
树脂及试剂类别	反应阳离子或其它试剂	反 应	参考文献
聚合物阳离子还原剂	Ti ³⁺	对硝基苯胺还原成对苯二胺	22
SAER	Ti ³⁺	对苯醌、1,4-萘醌还原成对苯二酚和1,4-萘二酚	22
SAER	Ti ³⁺	偶氮苯还原成二苯胺	22
SAER	Ti ³⁺	联苯酰还原成二苯乙醇酮	22
SAER	Cr ²⁺	联苯酰还原成脱氧安息香	22
SAER	Cr ²⁺	二苯乙醇酮(安息香)还原成脱氧安息香	22
SAER	BCER	醛和酮还原成伯醇和仲醇	76
聚合物磺酰基化试剂(聚苯乙烯磺酰基氯PSC)			46, 47
PTA (基团转移剂)	NaN ₃	β-二酮转化为重氮二酮或醛转化为重氮二炔基化合物	55, 56
PSX (氯甲基化剂)	SnCl ₄	通过PSAA与HX、HCHO即成氯甲基化试剂	57, 58
PFES (酰基化剂)		用氯球与4-巯基苯酚反应, 再经氧化和酰化即成	59
PSES (烷基化剂)	醇、酚、胺	在三乙胺存在下PSC与醇、酚、胺反应	60
聚合物亚磺酸盐试剂(PSIA)			61
合成保护剂G (用PSIA为试剂)	3-氯1,2-丙二醇/KI, Bu ₄ NI	PSIA (3-氯1,2-丙二醇反应即得1,2-二醇树脂(即聚合物保护剂G))	61
合成全反式稀键化合物(以PSIA为试剂)	Bu ₄ NI/KI/DMF Bu ₄ NI/THF	(p)R-phCOCH=CH-CO ₂ Et (全反式构型)	64, 65
分离纯化木香油	以PSIA为试剂与内酯(LI, LII) Michael加成	PSIA与内酯进行Michael加成再以碱处理之, 纯化木香油	66

续表

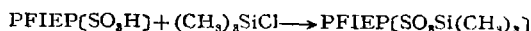
树脂及试剂类别	反应阳离子或其它试剂	反 应	参考文献
Nafion H 聚合物试剂			69
PFIEP (SO ₃ H) 固定化试剂	ClF (< -30℃) 或 BrF (< -30℃)	PFIEP(SO ₃ H) 转化为 PFIEP(SO ₃ Cl) 或 PFIEP(SO ₃ Br) 再与 CH ₃ Br 反应生成 PFIEP(SO ₃ CH ₃)	69 70
固定化试剂	(CH ₃) ₃ SiCl	PFIEP(SO ₃ Si(CH ₃) ₃)	71
Fits 试剂			
PFIEP (SO ₃ H) (亦称固定化试剂)	R _f I(O ₂ CCF ₃) ₂ (R _f 为 <i>n</i> -C _m F _{2m+1})	PFIEP(SO ₃ I·R _f)	72

近年来多用在有机合成中代替聚苯乙烯-二乙烯基苯离子交换树脂作催化剂, 此处只介绍它作聚合物试剂方面的问题。

2.3.1 固定化试剂 (Immobilized Reagent)^[69-71] Nafion H 可转化为次卤酸盐 (hypohalite) 功能基聚合物^[70],

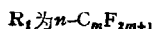
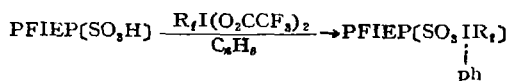


此试剂还可固定三甲基氯硅烷试剂于聚合物支体上^[71],



这样避免了低分子三甲基氯硅烷在空气中发烟的问题, 很容易地与活泼氢的化合物 (如乙醇、乙酸、乙硫醇或乙二胺等) 反应, 生成三甲基硅烷的衍生物。

2.3.2 Fits 试剂^[72] 全氟烷基、芳基碘盐三氟磺酸可固定在 Nafion H 上。例如, 二(三氟乙酸根)碘 (代) 过氟烷与 PFIEP(SO₃H) 反应, 即得此试剂。

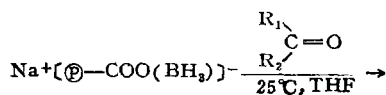
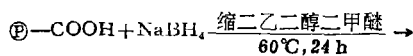


PFIEP(SO₃IC₆H₁₇) (R_f为 C₆H₁₇), 在吡啶存在下与噻吩反应 (80℃), 即得 α-正辛烷噻吩, 产率 95%。

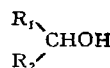
3 弱酸性阳离子聚合物试剂^[73,74]

这类试剂系陈家威、蒋济隆、钟建华用弱酸性阳离子树脂 (WAER) 初次制备的聚合物弱酸性阳离子还原剂, 还未见文献报道。

3.1 弱酸性阳离子聚合物还原剂

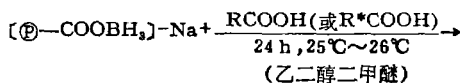


BAER



该还原剂对羰基化合物的还原产率大都在 80% 以上, 一半以上超过 95%。

3.2 还原剂 (II) 与羧酸 (或手性羧酸) 继续反应

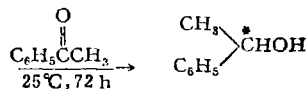


(乙二醇二甲醚)



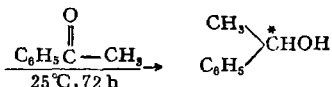
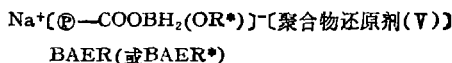
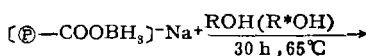
聚合物还原剂 (IV)

BAER (或 BAER*)



得手性还原剂 (IV), 能使苯乙酮产生手性还原, 得到手性醇。最高化学产率 46.6%, 最高光学产率 30.1% [*D*-(*-*)*ph*-CH(OH)-COOH], 最低光学产率 3.3% [*L*-(*-*)-*N*-邻苯二甲酰蛋氨酸]。

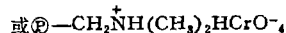
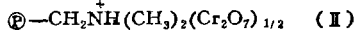
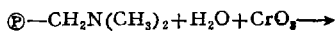
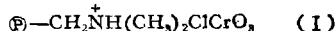
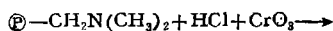
3.3 还原剂 (II) 与醇 (或手性醇) 继续反应



得手性还原剂(V),能使苯乙酮产生手性还原,得到手性醇。最高化学产率100%,最低化学产率70%,光学产率0.9%〔D-(-)辛可尼丁〕 $\rightarrow$ 23.0%〔D-(+)-麻黄碱〕^[75]。

4 弱碱性阳离子聚合物氧化剂^[77]

最近陈家威、覃采芹等用商品化D₃₀₁型弱碱性阴离子交换树脂作载体制得了聚合物负载铬(VI)氧化剂,并用它氧化醇成醛和酮,所制成的季铵盐树脂如下:



制备的树脂宜用有机溶剂THF、丙酮或乙醚等洗涤,因为树脂是亲油的,有利于提高树脂的容量。树脂(I)用有机溶剂丙酮洗涤,其容量为2.53mmol Cr(VI)/g。经真空干燥,IR表征:1470cm⁻¹, 940cm⁻¹(强), 900cm⁻¹(中强), 750cm⁻¹(弱)以及810cm⁻¹和850cm⁻¹(弱)。树脂(II)用水洗,容量为2.2mmol Cr(VI)/g。真空干燥,IR表征:1470cm⁻¹, 940cm⁻¹(强), 900cm⁻¹(弱), 760cm⁻¹(强)。(IR参考数据, Cr₂O₇²⁻: 930cm⁻¹, 765cm⁻¹; K₂CrO₄: 955cm⁻¹, 940cm⁻¹, 905cm⁻¹, 885cm⁻¹, 840cm⁻¹, 800cm⁻¹, 765cm⁻¹)。当树脂(I)用水洗时,部分CrO₃Cl水解为Cr₂O₇²⁻和HCrO₄⁻形式;树脂(II)中Cr(VI)主要以Cr₂O₇²⁻形式存在。

用这种聚合物铬(VI)氧化剂氧化各种醇生成醛和酮,能克服低分子铬(VI)氧化剂在酸性、碱性和中性介质中以氧化铬、氯铬酸或

重铬酸盐为氧化剂无选择性的严重缺点以及氧化产物从胶状铬化合物中难以分离的麻烦,而且可以减少由于回收氮化物量少而造成的浪费和污染。作者还进行了氧化反应条件的研究。首先研究了醇的结构对氧化反应的影响,位阻小的醇比位阻大的醇易于氧化,烯丙醇比直链饱和醇易于氧化。氧化条件完全相同,氧化树脂(I)对苯甲醇的氧化产率比1-苯基乙醇高,肉桂醇的氧化产率高于庚醇、癸醇以及十一烯醇。其次研究了反应时间、温度和溶剂对氧化反应的影响。升高温度、延长反应时间,无疑对提高产率有利,例如,苯甲醇氧化温度为30℃、65℃,反应时间分别为30h、24h,产率前者为80%,后者~100%。非极性溶剂比极性溶剂有利于醇的氧化。

5 参考文献

- 1 Merrifield R B. J. Am. Chem. Soc, 1963, 85: 2149
- 2 Letsinger R L, Kornet M J. J. Am. Chem. Soc, 1963, 85: 3045
- 3 Fridkin M, Patchornik A, Katchalski E. J. Am. Chem. Soc, 1965, 87
- 4 Hodge P, Sherrington D C. Polymer-Supported Reaction in Organic Synthesis. Wiley-Interscience, New York, 1980, Chap. 9
- 5 Mathur N K, Narang C K, Williams R E. Polymers as Aids in Organic Chemistry. Academic Press, New York, etc, 1980, p. 81, 105
- 6 Gutte B, Merrifield R B. J. Am. Chem. Soc, 1969, 91: 501
- 7 Hefferich F. Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962, Chap. 11
- 8 Sherrington D C, In: ref. 4, Chap. 3
- 9 夏笃祯编译. 离子交换树脂. 北京: 化学工业出版社, 1983, P. 179~211, 221~248
- 10 陈义镛. 功能高分子. 上海: 上海科技出版社, 1988, p. 1~12; 284~391
- 11 何炳林, 钱庭宝. 化学试剂. 1982, 5: 312~320; 6: 1982, 372~384
- 12 何炳林, 钱庭宝. 化学试剂. 1983, 1: 55~64; 1983, 2: 118~127; 1983, 3: 186~192
- 13 Amcllotti F, Mauri M M, Pescarollo E. J. Catal, 1971, 46: 49
- 14 Pittman C U, Jr. In: ref. 6, Chap. 5
- 15 Chanvin Y, Commereuc D, Dawans F. Prog. Polym. Sci, 1977, 5: 95
- 16 Chibata I. Immobilized Enzymes, Research

- and Development. Wiley, New York, 1978
- 17 Regen S L, Angew. Chem, Int, Ed, Engl. 1979, 18: 421
- 18 Ford W T, Tomoi M, Adv. Polym. Sci, 1984, 55: 49
- 19 (a) Leznoff C C, Acc. Chem. Res, 1978, 11: 327; (b) Leznoff C C, Wong J Y, Can. J. Chem, 1973, 51: 3756; (c) 徐章煌. 化学通报, 1980, 1(总): 641
- 20 Kraus M A and Patchornik, J. Polymer Sci, Macromolecular Rev, 1980, 15: 55
- 21 (a) Hodge P. In: ref. 4, Chap. 2; (b) Sherrington D C and Hodge P. Synthesis and Separation Using Functional Polymers, 1988, John Wiley & Sons Ltd. p. 79; (c) 陈家威, 徐章煌, 蒋济隆. 聚合物试剂及其应用. 武汉大学出版社, 武昌, 1990; (d) Cainelli G, Contento M, Manescalchi F, Plessi L, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1982, 725
- 22 Inczedy, J. Acta, Chem. Acad. Hung. 1961, 27, 185; CA, 1961, 55, 23157h
- 23 Abrams I M, Denzra L, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 7, Interscience, New York, 1967, 719~720
- 24 Hassanein M, Akelah A, Abdel-Galil F. J. Europ. Polym, 1986, 21: 475
- 25 Akelah A, Hassanein M, Abdel-Galil F. J. Europ. Polym, 1984, 20: 221
- 26 (a) Frechet J M J, Warock J, Farrall M J. J. Org. Chem, 1976, 43: 2618; (b) Yoshida J, Nakai R, Kawabata N. J. Org. Chem. 1980, 45: 5269
- 27 Sherrington D C, Hodge P. In: ref. 21b, p. 81~82; (a) Cainelli G, Cardillo G, Orena M, Sandri S. J. Am. Chem. Soc, 1976, 98: 6737; (b) Cardillo G, Orena M, Sandri S. Tetrahedron Lett, 1976, 17: 3985; (c) Frechet J M J, Darling P, Farrall M J. J. Org. Chem, 1981, 46, 1981, 5: 145; (d) Harrison C R, Hodge P. J. Chem. Soc. Perkin 1728; (e) Brunelet T, Gelbard G, Guyot A, Polym. Bull Trans, 1, 1982, 509
- 28 Gibson H W, Bailey F C. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1977, 815; (a) Chen Jiawei, Hu M G, Jiang J L. "Macromolecular Preprints" Papers Presented at "Macro-molecules-86", Compiled by Francis G W. Butwell Wolverhampton Polytechnic England, UK, p. 129; (b) Hutchins R O, Natale N R, Taffer I M. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1978, 1088
- 29 (a) Yoon N M, Park K B, Gyoung Y S. Tetrahedron Lett, 1983, 24: 5367; (b) Sande A R, Jagdale M H, Mare R B, Salunke M M. Tetrahedron Lett, 1984, 25: 3501
- 30 Hodge P, 陈家威, 蒋济隆, 刘慕光, 胡谋刚, 卢军, 胡泉源. 有机化学. 1989, 9(6): 521; 蒋济隆, 黄锦霞. 中国医药工业杂志. 1989, 20(4): 169; 胡谋刚, 陈静, 陈芬儿, 陈家威. 中国医药工业杂志. 1991, 22(10): 461
- 31 陈家威, 廖志安, 陈鹏, 吴敏. 中国化学会 第五届离子交换与吸附学术讨论会, 论文预印集, 南京, p. 321
- 32 Jiawei Chen, Cai Qin Qin, Zhanghuang Xu, Jilong Jiang. Chinese Chemical Letters, 1991, 2(2): 127~130
- 33 Jiawei Chen, Cai Qin Qin, Min Wu, Peng Chen. Chinese Chemical Letters, 1991, 2(2): 125~126
- 34 陈家威, 吴敏, 张胜利. 中国化学会第五届离子交换与吸附学术讨论会, 论文预印集, 南京, p. 304
- 35 Chen Jiawei, Jiang Jilong, Lu Jun. [XISFFP] Preprints, Oct. 21~24, 1988, Xian, China, p. 280~281
- 36 (a) 陈家威, 蒋济隆, 钟建华. 化学通报. 1989, 1: 43~45; (b) 陈家威, 蒋济隆, 钟建华. 有机化学. 1989, 9: 353; (c) Cainelli G, Manescalchi F, Umani-Ronchi A. J. Org. Met. Chem, 1980, 276: 206; (d) Cainescaishi F, Ronchi A U. J. Org. Chem, 1978, 43: 1598
- 37 (a) Borders C L, Macdonell D L, Chambers J L. J. Org. Chem, 1972, 3352, 3549; (b) Colonna S, Re A, Gelbard G, Cesarotti E. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1, 1977, 2248; (c) Cainelli G, Manescalchi F. Synthesis, 1976, 8: 472; (d) Cardillo G, Orena M, Sandri S, Tomasini C. Chem. Ind, 1983, 643; (e) Miller J M, so, K H, Clark J H. J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1978, 466; (f) Noyce D S, Virqilio J A. J. Org. Chem, 1972, 37: 2643
- 38 (a) Collins M, Laws R. J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 1, 1973, 2018; Gelbard G, Colonna S. Synthesis, 1977, 9: 113; (b) Iversion T, Johanson R. Synthesis, 1979, 11: 823; (c) Harrison C R, Hodeg P. Unpublished Results; (d) Hodge P, Houghton M. Unpublished Results; (e) Caineelli G, Manescalchi F. Synthesis, 1976, 7: 723; (f) Tomoi M, Kato Y, Kakiuchi H. Makromol. Chem, 1984, 185: 2117; (g) Tomoi M, Watanabe T, Suzuki T, Kakiuchi H. Makro-mol. Chem, 1986, 18: 2473;

- (h)Cardillo G, Orena M, Porzi G, Sandri S. *Synthesis*, 1981, 13: 793;
- (i)Cainelli G, Contento M, Manescalchi F, Plessi L. *Gazz. Chim. Ital.*, 1982, 112: 461;
- (j)Cainelli G, Contento M, Manescalchi F, Mussatto M S. *Synthesis*, 1981, 13: 302; Cainelli G, Mussatto M S. *Synthesis*, 1981, 13: 302; Cainelli G, Contento M, Manescalchi F, Plessi, L, Panunzio, M. *Gazz. Chim. Ital.*, 1983, 113: 527;
- (k)Karimian K, Mohanazadeh F, Rezai S. *J. Hetero. Chem.*, 1983, 20: 119
- 39 (a)Harrison C R and Hodge P. *Synthesis*, 1980, 12: 299;
- (b)Gelbard G and Colonna S. *Synthesis*, 1977, 9: 113;
- (c)Gordon M, Depamphilis, M L and Griffin C E. *J. Org. Chem.*, 1963, 28: 698
- 40 (a)Shimo K and Wakamatsu S. *J. Org. Chem.*, 1963, 28: 504;
- (b)Finandane V, Naso F and Scilimati A. *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25: 1187
- 41 Cainelli G, Contento M, Manescalchi F and Regnoli R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans, I*, 1980, 2516
- 42 (a)Bongini A, Cainelli G, Contento M and Manescalchi F. *Synthesis*, 1980, 12: 143;
- (b)Frechet J M J, Farrall M J and Nuyens L J. *J. Macromol. Sci. Chem. A*, 1977, 11: 507
- 43 (a)Bongini A, Cainelli G, Contento M and Manescalchi F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1278;
- (b)Sket B and Zupan M. *Tetrahedron*, 1984, 40: 2865
- 44 (a)Cardillo G, Orena M, Sandri S and Tomasini C. *Tetrahedron*, 1985, 41: 163;
- (b)Cardillo G, Orena M, Sandri S. *J. Org. Chem.*, 1986, 51: 713
- 45 Bessodes M and Antonakis K. *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26: 1305
- 46 Sherrington D C. *J. Brit. Polym.*, 1984, 16: 164
- 47 Rassa R, Zicmanis A, Kiavins M. *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, 1988, 6: 740; *CA*, 110, 136212t
- 48 Bogoczek R, Kociulek-Balawejder E. *Reactive Polymers*, 1986, 4: 311
- 49 Freeman D H, Zinlinski W L. Jr. *Rithner W F.* in "Proceeding International Symposium on Ion Exchange in the Industrial Process", Society of Chemical Industries, London, 1969, p. 27
- 50 Aoshima S, Ichiki T, Takanabe H. *Jpn. Kokai*, 1974, 75: 33, 287; *CA*, 83, 80769f
- 51 黄文强, 任启生, 何炳林. 离子交换与吸附. 1988, 4: 121
- 52 Hagen A J, Farrall M J, Frechet J M J. *Polym. Bull.*, 1981, 5: 111
- 53 Rubenstein M, Patchornik A. *Tetrahedron Lett.*, 1972, 2881
- 54 Rubenstein M, Patchornik A. *Tetrahedron*, 1975, 31: 1517
- 55 Roush W R, Feitler D, Rebek J. *Tetrahedron Lett.*, 1974, 1391
- 56 Durr H, Hanck G, Bruck W and Kober H. *Z. Naturforsch.*, 1981, 36: 1149
- 57 Warshawsky A, Shoef N. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.*, 1985, 23: 1843
- 58 Warshawsky A, Deshe A, Gutman R. *J. Brit. Polym.*, 1984, 16: 234
- 59 Marshall D L, Liener I E. *J. Org. Chem.*, 1970, 35: 867
- 60 任启生, 黄文强, 赵芬芝, 何炳林. 高分子学报. 印刷中
- 61 任启生, 黄文强, 赵芬芝, 何炳林. *Chin. J. Polym. Sci.*, 1989
- 62 Frechet J M J, Bald E, Svec F. *Reactive Polymers*, 1982, 1: 21
- 63 Hodge P, Waterhouse J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans, I*, 1983, 2319
- 64 Kuchar M, Kabac B, Nemecek O. *Collect. Czech. Chim. Acta*, 1972, 37: 3950
- 65 任启生, 黄文强, 何炳林. 离子交换与吸附. 1989, 5(3): 203
- 66 Frechet J M J, Hagen A J, Benezra C, Cheminat A. *Pure. Appl. Chem.*, 1982, 54: 2181
- 67 Kondo S, Ohta K, Inagaki Y, Minafuji M, Yasui H, Nakashima N, Iwasaki M, Furakawa K, Tsuda K. *Pure. Appl. Chem.*, 1988, 60: 387
- 68 参见参考文献65
- 69 Ford W T. "Polymeric Reagents and Catalysts", (ACS Symposium Series 308) *Am. Chem. Soc.*, Washington, D, C, p. 42~67 (1986)
- 70 Desmateau D D. *J. of fluorine Chem.*, 1982, 21: 249
- 71 Murata S, Noyori R. *Tetrahedron Lett.*, 1984, 21: 767
- 72 Umamoto T. *Tetrahedron Lett.*, 1984, 25: 81
- 73 (a)Chen Jiawei, Jiang Jilong, Zhong Jianhua, Xian Inter. Sym. On Functional and Fine Polym. [XISFFP], Preprints, Oct. 21~24, 1988, Xian, China, p. 287~280;
- (b)参见参考文献36(a);
- (c)参见参考文献36(b)
- 74 Cheh Jiawei, Jiang Jilong, Zhong Jianhua, [XISFFP], Preprints, Oct. 21~24, 1988, Xian, China, p. 237~238
- 75 Yamaguchi S and Mosher H S. *J. Org. Chem.*, 1973, 38(10): 370~377
- 76 陈家威, 孙东成. 羧基阳离子交换树脂还原剂的制备及应用. 待发表
- 77 陈家威, 覃采芹, 陈鹏, 彭顺金. 离子交换与吸附. 1991, 7(5): 321

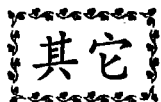
An Advancement in Regard to Ion Exchange Resin which is Used as Polymeric Reagent

Chen Jiawei

(Department of Chemistry in Hubei University in Wuhan)

Summary This paper reviews polymeric reagents made of IER. Most of Polymeric reagents which are used IER as raw materials are preferable to SBER. There contain oxidizing agents, reducing agents, nucleophilic reagents (which contain more than twenty kinds of them) and halogenation agents. There are about forty kinds of polymeric reagents made of SBER in all. Those reagents made of SAER are a few. WAER is just beginning. WBER is equal to zero.

Key words Ion exchange resin, Polymer-supported ionic reagents, Solid phase synthesis, Strongly basic anion reagents, Perfluorinated ion-exchange polymeric reagents



其它 首届欧洲复合材料奖

为了鼓励扩大应用增强材料(复合材料),在1992.7.1~3于Wiesbaden举办的1992年工业联展(Verbundwerk 92)国际展览会和洽谈会上首次颁发“欧洲复合材料奖”。此奖以后每年评奖1次,目的是确认在工业技术和科学研究中突出的工作,尤其是在增强材料领域中成功开发并且得到普遍应用的产品。该奖将促进很多至今尚无明显市场的部门应用复合材料。

“欧洲复合材料奖”授予下列两种类型的工作:(1)研究与扩展,确认在科学研究和工业技术领域中能立即开拓或将来应用的可能性。(2)复合材料推广应用,确认在前2年间进入市

场特别成功的产品和应用。

个人、研究院所、工业学院、研究部门和公司可以自荐其在增强材料方面的工业技术、经济和商品化的业务关系和成就参加评奖。

德国航空航天研究院(在Brauns-Chweig) H. G. Niederstadt教授任国际评委会主席。

联系洽询及索取申请表格通讯处:

Helmut Hertsch

Kunststoff Information Verlagsgesellschaft mbH

Saalburgstr, 157

D-6380 Bad Homburg

(王有槐 译)

欢 迎 订 阅 1993 年《化工进展》

邮发代号:82—311 全国各地邮局办理订阅