

树枝化聚合物催化剂的合成与应用

秦牡兰¹, 刘美华^{1*}, 张 清², 李 程¹, 李衡峰¹

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要:树枝化聚合物具有大量的分子内空腔、密集的表面官能团和纳米尺寸等特点, 是均相催化剂的理想载体。树枝化聚合物催化剂结合了均相催化剂和多相催化剂的优点, 能使反应在温和条件下达到高活性和高选择性。本文介绍了树枝化聚合物的合成, 重点论述了树枝化聚合物催化剂的合成与催化作用, 并展望了这类新型催化剂的发展前景。

关键词:树枝化聚合物; 催化剂; 载体

树枝化聚合物作为一类新型的树形聚合物, 1987 年首次由 Tomalia 设计并出现在 Dow 公司申请的专利文献中^[1], 被称为棒状树形大分子, 但直到 1998 年 Schlöer 将其命名为树枝化聚合物^[2], 才得到快速发展。树枝化聚合物通常是由线形聚合物主链和作为侧链的树枝单元组成。利用树枝单元的空间位阻效应, 通过控制树枝单元的结构、种类或代数, 以及与聚合物主链之间的距离, 可控制这类聚合物链的构型和柔顺性。随着聚合物主链上连接的树枝单元代数的增大, 相应聚合物的构象可从无规线团转变为半刚性或刚性的圆柱体^[3]。

树枝化聚合物具有一些普遍的结构特点, 如分子内有空腔、表面存在大量的官能团、分子本身是纳米尺寸等。树枝化聚合物每生成一代就有一层结构, 其中就有一定量的分子内空腔, 分子内空腔有利于金属活性原子或离子渗透到树枝化聚合物的功能基团, 从而有利于分子催化的研究。随着树枝化反应的进行, 树枝化聚合物达到一定代数后, 其表面官能团就会在外围聚集, 且不同的表面官能团性质不同, 因而具有很多的功能; 功能化的树枝化聚合物能比较容易通过反应引入活性基团或配体, 这为树枝化聚合物在催化领域的应用提供了广阔的前景。树枝化聚合物在空间有近似圆柱形的结构, 尺寸在几纳米到几十纳米之间, 是典型的纳米结构, 是均相催化剂的理想载体。

树枝化聚合物不仅是负载金属催化剂的一类惰性载体, 而且还可以通过三维空间的多点作用, 对催化剂活性中心进行修饰, 使催化剂结构发生变化, 从而影响催化剂性能达到高活性和高选择性; 又因树枝化聚合物催化剂具有与反应产物易分离, 可多次重复使用的优点, 所以树枝化聚合物催化剂在一定程度上综合了均相催化剂和多相催化剂的优点。树枝化聚合物上的一些配体, 能与多种金属进行络合, 可用于制备改性催化剂, 这进一步扩展了树枝化聚合物负载催化剂的应用。本文将重点论述树枝化聚合物催化剂的合成与催化作用。

1 树枝化聚合物的合成

树枝化聚合物的合成方法主要有收敛合成法、发散合成法和大单体法。收敛合成法是先合成具有反应性官能团的线性聚合物主链和侧链, 然后通过两官能团之间的反应, 把侧链连接到聚合物主链上, 从而得到目标产物。这一方法的优点是可以采用常规的聚合方法合成聚合物主链, 合成方法相对简单, 且能得到分子量较高的聚合物。但由于柔性的聚合物主链呈无规线团构象, 主链上的反应点被埋在其中而难

收稿: 2010-9-12; 修回: 2010-11-3;

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(10JJ5057);

作者简介: 刘美华(1968—), 女, 博士, 主要从事功能高分子材料的合成与性能研究;

* 通讯联系人: E-mail: julie_yy@sina.com.

以接近,因而所得树枝化聚合物特别是高代数时存在结构上的缺陷。目前采用此方法合成的树枝化聚合物大部分是侧链为 Fréchet 型树枝单元、主链为刚性骨架的一到三代树枝化聚合物^[4~9]。发散合成法是先合成具有引发活性中心的线性聚合物主链,而后通过主链上的活性中心引发新的单体以制备高代数、高分子量的目标产物。该方法的优点与收敛法相似,但在合成高代数的树枝化聚合物时更可行。最早报道的树枝化聚合物即是用该方法合成^[1]。大单体法是先合成带有树枝单元的大单体,而后将其聚合生成树枝化聚合物,因而其上所附的树枝单元结构完美,且每一链节上都连接了树枝单元。但其缺点是大单体的聚合不同于常规聚合,有些高代数的大单体不能进行聚合,且相比于发散法,所得树枝化聚合物外围大都不带有反应性官能团。然而该方法仍然是目前文献报道使用最多的方法。目前所使用的大单体法主要有链增长聚合反应^[10~18]、逐步聚合反应^[19~25]、开环易位聚合反应^[26~29]和可控自由基聚合反应^[30~34]等。

2 树枝化聚合物催化剂的合成与应用

树枝化聚合物催化剂可分为两类,一类是树枝化聚合物本身就是催化剂,其催化活性中心位于外围末端或线性主链上;另一类是树枝化聚合物作为载体,接枝上金属配合物而得催化剂,这种情况研究得较多。树枝化聚合物负载金属配合物主要有两种负载化方法,一是聚合物载体上引入一些活性基团后,与均相催化剂发生键联反应以达到负载化;二是过渡金属中心原子或离子与聚合物载体以配位键结合,即聚合物载体通过引入活性官能团,向过渡金属配合物中心原子或离子配位制得负载型配合物。

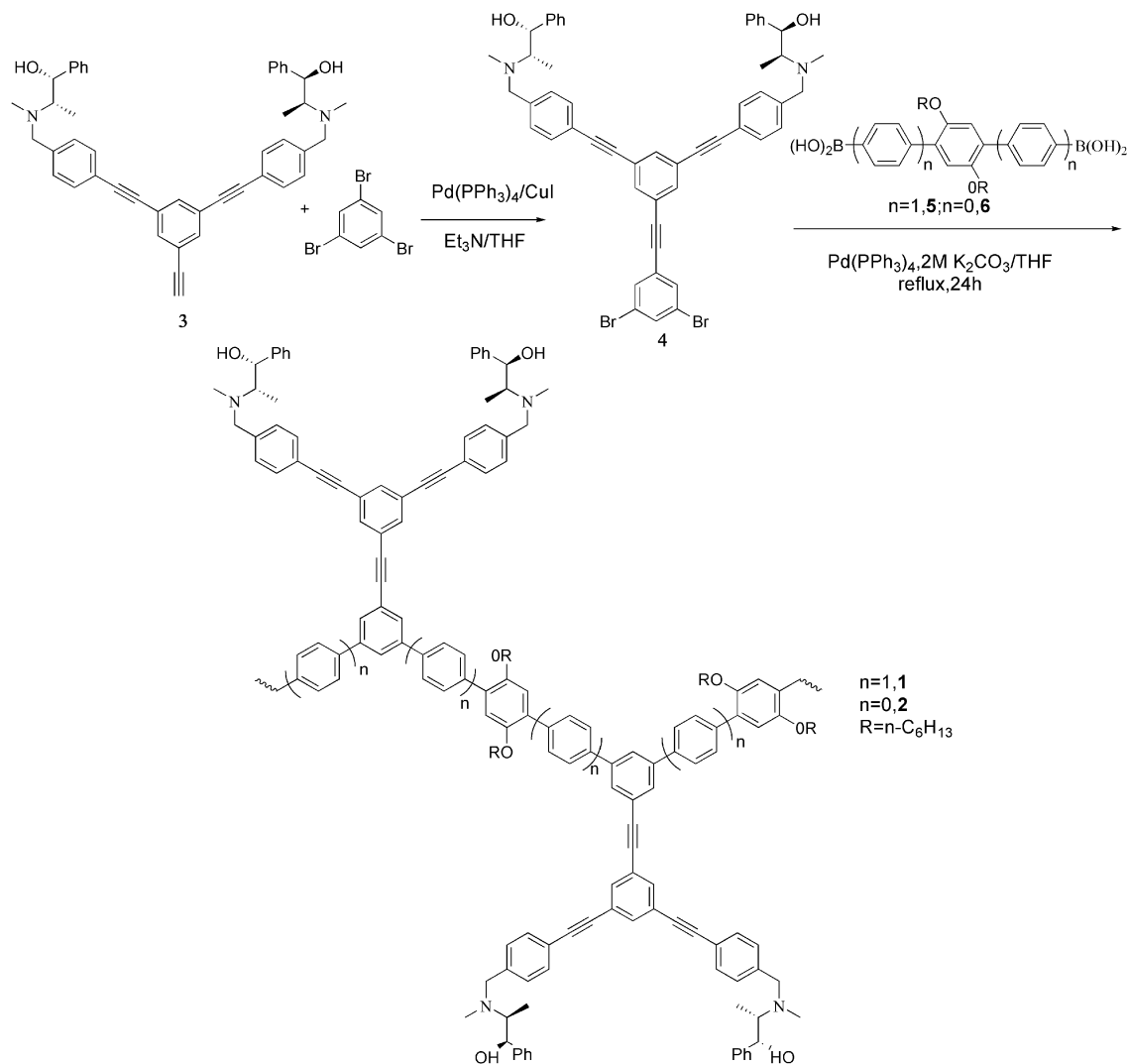
2.1 树枝化聚合物作催化剂

以 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{CuI}$ 作催化剂,单体 **3** 和 1,3,5-三溴苯进行偶合反应,得到树枝化单体 **4**^[35], Hu 等^[36] 把单体 **4** 分别与二硼酸 **5**^[37] 和 **6**^[38] 进行 Suzuki 偶合聚合,得到光学活性麻黄碱树枝化聚合物 **1** 和 **2** (见图 1)。以聚苯乙烯为标准,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测得 **1** 的分子量 $M_w = 141100$, $M_n = 50400$ ($\text{PDI} = 2.80$), **2** 的分子量 $M_w = 20600$, $M_n = 12700$ ($\text{PDI} = 1.62$)。 **1** 和 **2** 作为大分子催化剂催化二乙基锌和苯甲醛的非对称加成时,与相应的线性聚合物和树枝状大分子相似,显示了高的对映体选择性,且 12h 后观察到苯甲醛的转化率达到 99%,而以相应的线性聚合物作为催化剂时,达到相同的转化率需要 24h^[37]。光学活性树枝化催化剂的更多催化点、更高溶解度和纳米尺寸等特点的结合,使得它们比相应线性聚合物以及树枝状手性催化剂更有效。这项研究提供了大分子手性催化剂设计与合成的新方向。

用二烯丙基胺和 4-二烯丙基氨基吡啶反应制得线性共聚物^[39],两种重复单元的比例为 1:11, Fréchet 等采用发散合成法,使线性共聚物的吡咯基团与用丙烯保护的二羟甲基丙酸酐反应^[40,41],随后在酸性条件下用 1,3-二醇去保护来活化末端基团,以进行进一步的树枝化生长,第四代材料用十四烷基封端,制得主链包含 4-吡咯基吡啶,外围被聚脂肪酯树枝单元包围的树枝化催化剂^[42]。通过红外光谱和紫外光谱检测发现,与相似的树枝化聚合物的制备^[43,44]一样,树枝化反应的转化率很高。以树枝化聚合物作催化剂,成功地催化了叔醇和三甲基乙酰胺的酯化反应^[42]、芳樟醇与三甲基乙酸酐以及芳樟醇与三乙基胺的酯化反应^[45]。

2.2 树枝化聚合物作载体负载催化剂

Sasai 等^[46]报道了用包含双联萘酚(bis-BINOL)配体的树枝化聚合物来进行多组分非对称催化剂的固定(图 2)。通过 **7**^[47] 和丙烯酰氯的缩合,合成了包含 bis-BINOL 部分的单体 **8**。以偶氮二异丁腈(AIBN)作催化剂,**8** 和 1 当量甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚,得到了负载 BINOL 配体的聚合物 **9a**,通过 GPC 测得 $M_w = 84000$, $\text{PDI} = 10$ 。在四氢呋喃中,把 AlMe_3 和 $t\text{-BuLi}$ 加入到聚合物 **9a** 中,得到聚合物负载 Al-Li-二萘酚氧化物的催化剂 **10a** (ALB)。 **10a** 催化 2-环己烯-1-酮和二苯甲基丙二酸的非对称 Michael 反应,产率为 36%。为了使催化剂的活性点分离开,单体 **8** 和 3 当量 MMA 聚合,得到聚合物 **9b**,通过 GPC 测得 $M_w = 16000$, $\text{PDI} = 2.1$ 。和所期望的一样,从 **9b** 制得的催化剂 **10b** 催化的 Michael 加成物有 91%的产率。由于树枝化聚合物能很容易地把活性点分离开,因而提高了树枝化催化剂的催化活性,而相应的树枝状聚合物催化剂的催化活性则较低^[47]。Nakai 等制备了聚合物负载 μ -氧化二钛的催

图 1 光学活性树枝化聚合物 **1** ($n=1$) 和 **2** ($n=0$) 的合成Figure 1 Synthesis of optically active dendronized polymers **1** ($n=1$) and **2** ($n=0$)

化剂,证明了 bis-BINOL 配体结构能固定多组分非对称催化剂^[48]。 μ -氧化二钛催化乙基乙醛酸和 α -甲基苯乙烯的羧基-烯反应,得到的加成物产率达到 83%。作者称这是首次使用包含 bis-BINOL 配体的聚合物来固定多组分非对称催化剂。

采用收敛合成法,在一到三代的树枝化聚合物^[44,49]的外围接枝上 NCN-PdBr (NCN=[C₆H₃(CH₂NMe₂)₂-2,6]-) 和 NCN-PtCl 单元(图 3 以第二代为例)^[50],其活性螯合单元分别为 PdBr 和 PtCl^[51]。通过紫外分析发现未反应的氨基含量为 7-9%,¹H NMR 分析进一步显示了高接枝率。包含 Pd 的一到三代树枝化聚合物,用于催化以二氯甲烷为反应介质的苯甲醛和甲基异氰基醋酸酯的羟醛缩合反应,与类似化合物 p-propylamido-NCN-PdBr 相比,其催化活性较低,这可能是由于树枝化聚合物催化剂在二氯甲烷中的溶解性较差,导致催化过程在固/液分界面进行而引起的。然而,反应中催化剂的每个 Pd 点显示了大约相同的活性,与树枝单元的代数没有关系,这可能与刚性的树枝化聚合物表面每个催化活性中心互不干扰,或者与树突状楔子的代数不够高而不足以产生干扰有关。这个结果也说明大体积的 NCN-PdBr 由于树突状楔子的空间位阻排斥力而被迫离开螯合点,最后停留在聚合物表面时,同样可以与基质分子发生作用。

Kowalewska^[52]以 AIBN 为引发剂,苯乙烯和氯甲基苯乙烯通过自由基聚合得到线性聚苯乙烯氯甲基苯乙烯共聚物,通过氯甲基和有机锂试剂 $\text{LiC}(\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 反应制得聚苯乙烯-1,1,1-三(二甲

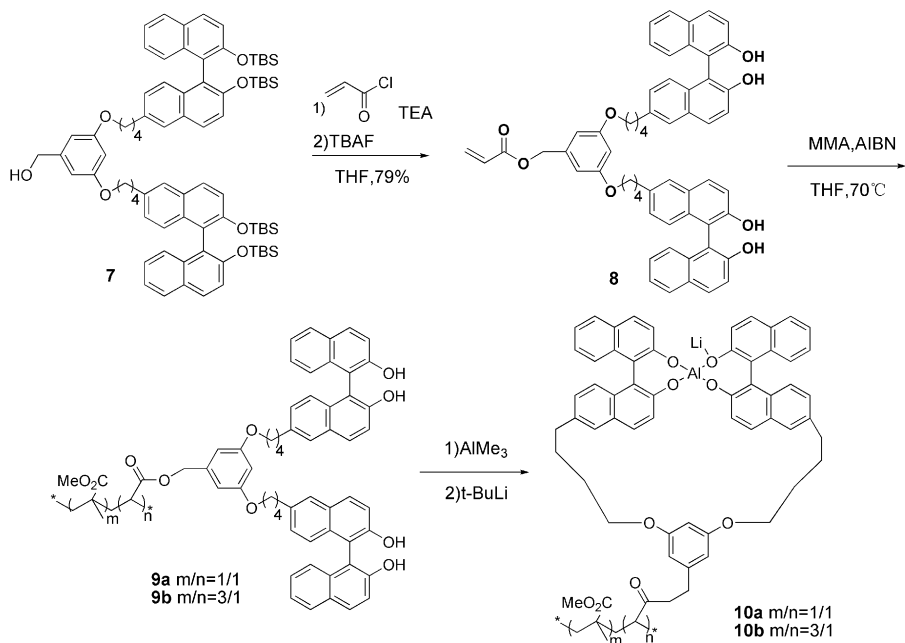


图 2 聚合物承载的 bis-BINOL 配体的合成和聚合物承载的 ALB 催化剂的制备

Figure 2 Synthesis of polymer-supported bis-BINOL ligand and preparation of supported ALB catalyst

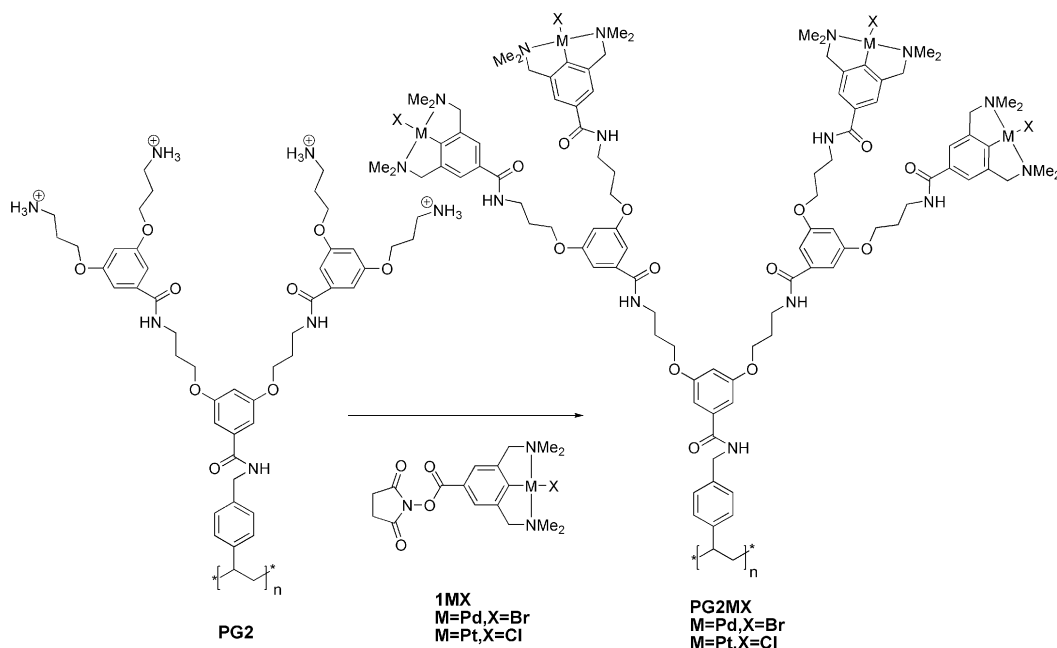


图 3 金属螯合物修饰的树枝化聚合物的合成路线(以第二代为例)

Figure 3 Synthetic route to metallopincer-decorated DenPol's PG_nMX (G² examples)

基乙烯基)乙基苯乙烯共聚物。根据文献方法^[53],通过聚合物和 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 反应,把 Pt 连接到聚合物的乙烯基上。在三甲基乙烯基硅烷和 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的硅氢化反应中,测试了催化剂的活性。催化性能与聚合物载体结构以及 Pt 的负载量有关。当用于乙基硅烷上的硅氢化反应时,这个催化剂体系是多相 Pt 催化剂以及 Karstedt 催化剂的有效替换物。

Portnoy 等^[54]首次使用一到三代的聚醚树枝单元功能化的聚苯乙烯树脂^[55]作为载体,用 4-二苯基膦基苯甲酸进行功能化后,负载上 $\text{Co}(\text{CO})_8$ 络合物,催化分子内的 Pauson-Khand 环化反应,在催化活性和选择性上观察到了积极的树枝化效应。随后作者在聚苯乙烯上接枝了一到三代聚苯基芳香族羟基醚

树枝单元^[56],把 4-二苯基膦基苯甲酸连接到树枝单元的外围,得到用膦基修饰的树枝化聚合物。聚合物与 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 络合,成功地催化了丙烯酸甲酯的 Heck 反应、苯乙烯的 Heck 反应以及丁基乙烯基醚的 Heck 反应^[57]。相对于非树枝状类似物,树枝化聚合物催化剂的催化活性和选择性显著增加,一些反应的产率得到 5 倍的增长。作者还把树枝单元扩展到聚苯基芳香族羟基硫醚树枝单元和聚苯基芳香族羟基胺树枝单元^[58],与 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 络合后,三种树枝化催化剂在丙烯酸甲酯的 Heck 反应以及 4-甲基氧苯基硼的 Suzuki 反应中^[59],显示了积极的树枝化效应。配体之间越接近,聚合物的交联就减少并产生配位点预分配,这可能是更高代数催化剂的活性和选择性增加的主要原因。作者还研究了主链结构对树枝化催化剂活性的影响。尽管 Suzuki 反应对主链结构相当不敏感,但在 80°C 进行的 Heck 反应对树枝化主链的性质极其敏感,这可能和主链与底物的相容性有关。

树枝化聚联萘二苯膦(BINAP)的合成路线如图 4 所示^[60]。首先合成 R-5,5'-二氨基-联萘二苯膦^[61] (**11**),用二代和三代的树枝状溴化物^[62] (**12**)与 5-羟基间苯二甲酸甲酯反应,得到树枝化二羧酸单体 (**13**),随后 **13** (**13a** 和 **13b**) 和 **11** 直接缩合得到了光学活性树枝化聚(BINAP) (**14**),产率大于 90%。和普通的线性聚酰胺不同,这些树枝化刚性聚合物能很好地溶解在大部分普通溶剂中,如四氢呋喃、甲苯和二氯甲烷,但不溶于甲醇。这种溶解性差异使得聚合物配体的提纯和表征非常简单。合成的树枝化聚合物的手性 BINAP 配体与 Rh 络合^[63],应用到 Rh 催化的简单芳基酮和 2-芳基丙烯酸的不对称氢化中。这些树枝化聚合物催化剂,与相应的母体 $\text{Ru}(\text{BINAP})$ 以及以 $\text{Ru}(\text{BINAP})$ 为核的树枝单体相似,都显示了高催化活性和高对映体选择性。悬挂的树枝单元对聚合物催化剂的溶解性和催化性能有极大的影响,当树枝单元的代数增加时,对映体选择性提高。高活性和易回收的手性催化剂在实验研究和工业应用中都具有很大的潜力,这项研究为此类催化剂的发展开辟了新的前景。

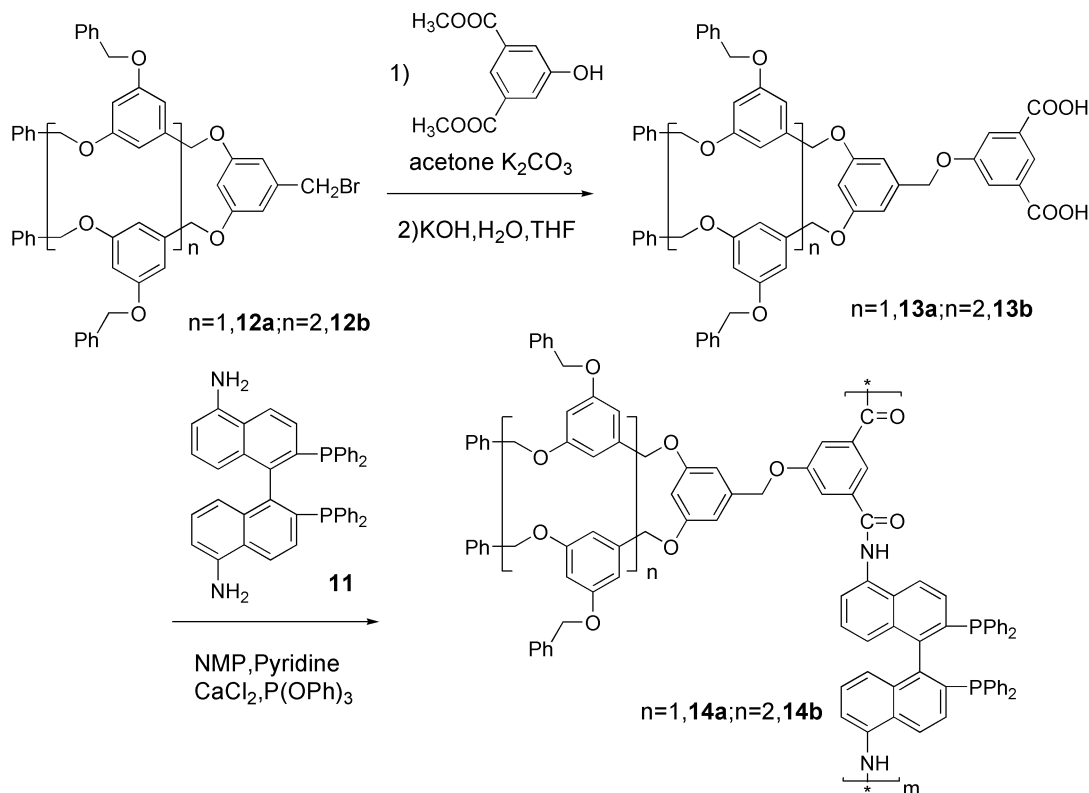


图 4 树枝化聚(BINAP)的合成

Figure 4 Synthesis of dendronized poly(BINAP)s

Alper 等^[64]首次将一到三代的聚氨基酰胺树枝单元生长在硅包围^[65]的 $8\sim 12\text{nm}$ 的磁性纳米颗粒^[66]上,使多相催化剂均匀化。每一代树枝单元的生长都通过两个相继的步骤:甲基丙烯酸酯的

Michael 加成得到氨基丙酸酯,产生的酯基与乙烯二胺进行酰胺化。树枝化过程在载体上产生的有机链,能改善磁性纳米颗粒与介质的相溶性,从而提高它在有机溶剂中的溶解度,且树枝单元的代数越高,溶解度越大,体系越稳定。通过末端氨基和二苯基膦化甲醇反应,来进行磁性纳米颗粒上树枝单元的膦功能化^[67,68],电感耦合等离子(ICP)分析显示零到三代的磷含量分别为 0.2、0.16、0.189、0.19 mmol·g⁻¹。随着树枝单元代数的增加,尽管氨基的数量同时增长,但磷含量基本上不变,膦功能化反应的不完全是由高代数树枝单元的空间位阻效应引起的。膦功能化的树枝单元与[Rh(cod)Cl]₂络合,催化苯乙烯的加氢甲酰化反应,显示了高活性和高选择性,且高代数催化剂也保持着高活性和高选择性。

3 展望

近年来,有关树枝化聚合物催化剂的研究非常活跃,新型树枝化聚合物催化剂不断涌现。具有催化功能的树枝化聚合物研究可以认为是对聚合物负载催化剂研究的改进,把树枝化聚合物的研究结果与其它种类大分子进行对照,在不断改进与完善的基础上,设计出性能更加优良的树枝化聚合物催化剂。

树枝化聚合物的研究不仅揭示了树枝化聚合物的特殊性质,而且在应用与发展方面做了大量的工作。由于树枝化聚合物的诸多特点,其在可溶性催化载体、生物医用材料、纳米材料和光电材料等方面的应用研究得到了广泛关注。树枝化聚合物研究和应用的日益深入,对树枝化聚合物催化剂的研究必将产生积极的推动作用。

参考文献:

- [1] Tomalia D A, Kirchhoff P M. USP, 4,694,064. 1987.
- [2] Schlüter A D. Top Curr Chem, 1998, 197, 165~191.
- [3] Schlüter A D, Rabe J P. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(5), 864~883.
- [4] Helms B, Mynar J L, Hawker C J, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 2004, 126(46), 15020~15021.
- [5] Kim K T, Han J, Ryu C Y, Sun F C, Sheiko S S, Winnik M A, Manners I. Macromolecules, 2006, 39(23), 7922~7930.
- [6] Calderón M, Martinelli M, Froimowicz P, Leiva A, Gargallo L, Radic D, Strumia M C. Macromol Symp, 2007, 258, 53~62.
- [7] Xie D. Chem Eur, 2007, 13(12), 3346~3353.
- [8] Liu Z, He Y, Li B, Liu J, Fan Q. Macromol Rapid Commun, 2007, 28(23), 2249~2255.
- [9] Tonga M, Cengiz N, Kose M M, Dede T, Sanyal A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48(2), 410~416.
- [10] Zhang Y, Huang J, Chen Y. Macromolecules, 2005, 38(12), 5069~5077.
- [11] Zhao H, Sanda F, Masuda T. Macromol Chem Phys, 2006, 207(21), 1921~1926.
- [12] Zhang A. Macromol Rapid Commun, 2008, 29(10), 839~845.
- [13] Li W, Zhang A, Schlüter A D. Macromolecules, 2008, 41(1), 43~49.
- [14] Jiao Q, Yi Z, Chen Y, Xi F. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(13), 4564~4574.
- [15] Costa L I, Kas̃mi E, Storti G, Morbidelli M, Walde P, Schlüter A D. Macromol Rapid Commun, 2008, 29(19), 1609~1613.
- [16] Li W, Zhang A, Feldman K, Walde P, Schlüter A D. Macromolecules, 2008, 41(10), 3659~3667.
- [17] Li W, Zhang A, Schlüter A D. Chem Commun, 2008, (43), 5523~5525.
- [18] Li W, Wu D, Schlüter A D, Zhang A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47(23), 6630~6640.
- [19] Fu Y, Li Y, Li J, Yan S, Bo Z. Macromolecules, 2004, 37(17), 6395~6400.
- [20] Li B, Fu Y, Han Y, Bo Z. Macromol Rapid Commun, 2006, 27(16), 1355~1361.
- [21] Liu M, Xu W, Xu X, Lu Y, Miao Y. Chinese Chem Lett, 2006, 17(11), 1507~1510.
- [22] Liu M, Xu W, Xu X, Miao Y, Lu Y. J Appl Polym Sci, 2007, 105(5), 3087~3096.
- [23] Xiao X, Wu Y, Sun M, Zhou J, Bo Z, Li L, Chen C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46, 574~584.
- [24] Liu Z, He Y, Wang Z, Feng Y, Fan Q. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(3), 886~896.
- [25] Fei Z, Han Y, Bo Z. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(12), 4030~4037.
- [26] Nyström A, Malkoch M, Furó I, Nyström D, Unal K, Antoni P, Vamvounis G, Hawker C, Wooley K, Malmström E, Hult A. Macromolecules, 2006, 39(21), 7241~7249.
- [27] Rajaram S, Choi T, Rolandi M, Fréchet J M J. J Am Chem Soc, 2007, 129(31), 9619~9621.
- [28] Xia Y, Kornfield J A, Grubbs R H. Macromolecules, 2009, 42(11), 3761~3766.
- [29] Boydston A J, Holcombe W T, Unruh D A, Fréchet J M J, Grubbs R H. J Am Chem Soc, 2009, 131(15), 5388 - 5389.
- [30] Zhang A, Zhang B, Wächtersbach E, Schmidt M, Schlüter A D. Chem Eur, 2003, 9(24), 6083~6092.
- [31] Cheng L X, Tang R P, Zhao Y L, Xi F. J Appl Polym Sci, 2004, 91(4), 2733~2737.
- [32] Carlmark A, Malmström E E. Macromolecules, 2004, 37(20), 7491~7496.
- [33] Yi Z, Liu X, Jiao Q, Chen E, Chen Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(12), 4205~4217.

- [34] Yi Z, Zhang Y, Chen Y, Xi F. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29(9): 757 - 762.
- [35] Sato I, Shibata T, Ohtake K, Kodaka R, Hirokawa Y, Shirai N, Soai K. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41(17): 3123~3126.
- [36] Hu Q S, Sun C D, Monaghan C E. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(6): 927~930.
- [37] Hu Q S, Sun C D, Monaghan C E. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(44): 7725~7728.
- [38] Hu Q S, Huang W S, Vitharana V, Zheng X F, Pu L. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(51): 12454~12464.
- [39] Vaidya R A, Mathias L J. *J Am Chem Soc*, 1986, 108(18): 5514~5520.
- [40] Hecht S, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(28): 6959~6960.
- [41] Gillies E R, Fréchet J M J. *J Org Chem*, 2004, 69(1): 46~53.
- [42] Liang C O, Helms B, Hawker C J, Fréchet J M J. *Chem Commun*, 2003, (20): 2524~2525.
- [43] Grayson S M, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 2001, 34(19): 6542~6544.
- [44] Zhang A, Shu L, Bo Z, Schölter A D. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(2): 328~339.
- [45] Helms B, Liang C O, Hawker C J, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5411~5415.
- [46] Sekiguti T, Lizuka Y, Takizawa S, Jayaprakash D, Arai T, Sasai H. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(15): 2647~2650.
- [47] Arai T, Sekiguti T, Lizuka Y, Takizawa S, Sakamoto S, Yamaguchi K, Sasai H. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2002, 13(19): 2083~2087.
- [48] Kitamoto D, Imma H, Nakai T. *Tetrahedron Lett*, 1995, 36(11): 1861~1864.
- [49] Schlüter A D, Rabe J P. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(5): 865~883.
- [50] Suijkerbuijk B M J M, Shu L J, Klein Gebbink R J M, Schlüter A D, van Koten G. *Organometallics*, 2003, 22(21): 4175~4177.
- [51] Suijkerbuijk B M J M, Slagt M Q, Klein Gebbink R J M, Lutz M, Spek A L, van Koten G. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(37): 6565~6568.
- [52] Kowalewska A. *Org Chem*, 2008, 693(12): 2193~2199.
- [53] Chandra G, Lo P Y, Hitchcock P B, Lappert M F. *Organometallics*, 1987, 6(1): 191 - 192.
- [54] Dahan A, Portnoy M. *Chem Commun*, 2002, (22): 2700~2701.
- [55] Basso A, Evans B, Pegg N, Bradley M. *Chem Commun*, 2001, (8): 697~698.
- [56] Dahan A, Portnoy M. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 1034~1038.
- [57] Dahan A, Portnoy M. *Org Lett*, 2003, 5(8): 1197~1200.
- [58] Dahan A, Weissberg A, Portnoy M. *Chem Commun*, 2003, (10): 1206~1207.
- [59] Dahan A, Portnoy M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(18): 5860~5869.
- [60] Deng G J, Yi B, Huang Y Y, Tang W J, He Y M, Fan Q H. *Adv Synth Catal*, 2004, 346(12): 1440~1444.
- [61] Okano T, Kumabayashi H, Akutagawa S, Kiji J, Konishi H, Fukuyama K, Shimano Y. *USP*, 4, 705, 895. 1987.
- [62] Hawker C J, Fréchet J M J. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(12): 7638~7647.
- [63] Deng G J, Fan Q H, Chen X M, Liu G H. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 193(1-2): 21~25.
- [64] Abu-Reziq R, Alper H, Wang D S, Post M L. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(15): 5279~5282.
- [65] Lu Y, Yin Y, Mayers B T, Xia Y. *Nano Lett*, 2002, 2(3): 183~186.
- [66] Massart R. *IEEE Trans Magn*, 1981, 17(2): 1247~1248.
- [67] Zweni P P, Alper H. *Adv Synth Catal*, 2004, 346(7): 849~854.
- [68] Touzani R, Alper H. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 227(1-2): 197~207.

Synthesis and Applications of Dendronized Polymer Catalysts

QIN Mu-lan¹, LIU Mei-hua¹, ZHANG Qing², LI Cheng¹, LI Heng-feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Dendronized polymers are the ideal supports for the homogeneous catalysts with the characters of many intramolecular cavities, dense reactive groups in the periphery and nanosize. Dendronized polymer catalysts combine the advantages of homogeneous catalysts and heterogeneous catalysts, providing high activity and selectivity under mild conditions. This paper introduces the synthesis of dendronized polymers and emphasizes on the synthesis and catalysis of dendronized polymer catalysts, and looks forward to the developing prospect of dendronized polymer catalysts.

Key words: Dendronized polymer; Catalyst; Support