

聚合物固载相转移催化剂合成的进展

杨建文 俞善信

(湖南师范大学化学系,长沙,410081)

提要 本文综述了近年来鎓盐、冠醚及穴醚、聚乙二醇及其衍生物、共溶剂和光活性季铵盐等5大类聚合物固载相转移催化剂的合成进展情况,并对其中某些催化剂的特点作了阐述。

关键词 聚合物固载化,相转移催化剂,进展,合成

相转移催化(PTC)是本世纪70年代初发展起来的一种新型有机合成手段,它的诞生克服了非均相有机合成中需要极性非质子溶剂的缺点,对有机合成的发展起来了很大推动作用。但相转移催化剂却存在价格高、不稳定、有毒、污染环境、消耗大、难以回收和分离等缺点。为改善这些情况,化学工作者受到美国洛克菲勒大学生物化学家 Merrifield^[1]固相多肽合成方法的启示,将具有相转移催化活性的分子以化学键的方式固载到不溶性高聚物(如二乙烯苯交联的聚苯乙烯(DVB-PS)、硅胶等)上,形成固载相转移催化剂,由于它在催化固-液或液-液反应时不溶,自成一相,故有时也称为三相催化剂(Triphase catalyst,TPC)。一般说来,其结构大致可分为如下3个组成部分。

(1)不溶性的高分子载体;

(2)活性中心(鎓盐、冠醚、聚乙二醇及其衍生物等);

(3)联接载体和活性中心的间隔基。

它们可用于固-固-液或固-液-液催化反应体系,能够催化大多数非固载相转移催化剂所能催化的合成反应。它不仅具有耐溶剂、机械强度高、无毒、不污染环境等优点,而且可以定量回收和重复使用。将固载相转移催化剂应用于有机合成反应,产物不会被催化剂所污染,反应条件温和,过量的试剂易于回收,具有明显的发展前景和可观的经济潜力。

固载相转移催化剂的合成一般有两种途

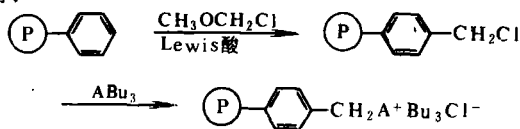
径:一是将具有催化活性的分子以化学键的方式直接联到不溶性高分子树脂上;二是将活性中心与聚合物单体键联,再自聚或共聚成固载相转移催化剂。本文主要介绍近年来在合成固载相转移催化剂方面的进展情况。

1 固载鎓盐类

季铵盐、季磷盐和叔鎓盐等鎓盐是优良的相转移催化剂。将它们固载到不溶性高分子树脂上的最初形式是离子交换树脂,而作为固载相转移催化剂是70年代初期的事情。

1.1 固载季铵盐和季磷盐

最经典的方法是将2%DVB-PS树脂球用氯甲醚进行氯甲基化,再用三丁基胺(膦)与其反应^[2],这是应用最早的一类固载相转移催化剂:



A 为 N(1)、P(2)(括号内数字为化合物编号,下同)

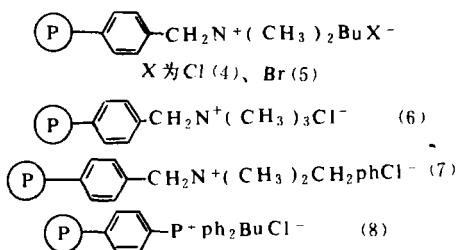
Kondo 等人^[3]最近合成的高效固载相转移催化剂固载四苯基磷 $\text{P}^+ \text{Ph}_4 \text{Br}^-$ (3),



杨建文 1968年生,1990年毕业于湖南师范大学化学系,同年被保送到湖南师范大学化学系有机合成专业读硕士学位。主要研究内容为高分子相转移催化剂的合成与应用,在国内学术刊物及学术会议上发表论文6篇。

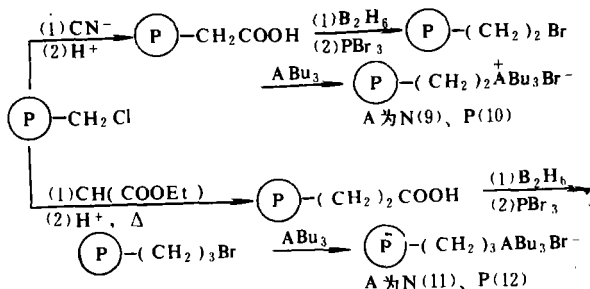
不同于烷基季盐,在碱性条件下不会发生 Hofmann 消除反应,活性中心的结构稳定,具有较长的使用寿命。

属于此类结构的固载季铵(磷)盐,已合成的还有:

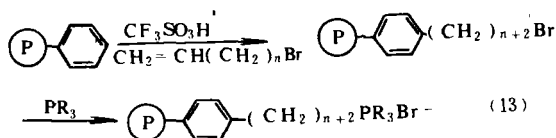


这些固载季铵(鏷)盐中,活性中心与载体间的间隔基很短,甚至没有间隔基。后来发现,当树脂上有苄基结构时,在某些反应中可能会转化成苯甲酸结构^[4],脱去活性中心,催化剂失活,因而开展了增长间隔基的固载相转移催化剂的合成。同时,增长间隔基可以提高活性中心的自由度,增加与底物的接触机会,从而改善催化活性。

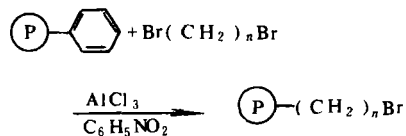
Chiles 等人^[5]经多步反应“插入”了 $-(CH_2)_n-$ 间隔基:



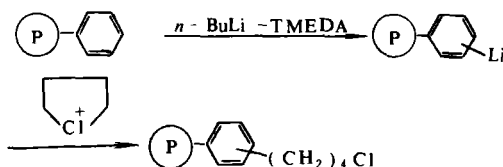
Tomoi 通过 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化 ω -溴代烯烃与树脂发生 Friedel-Crafts 反应制得溴烃基化树脂,再与三烷基磷反应得高分子固载长链季磷盐树脂(13),具有良好的催化活性与稳定性^[6]。



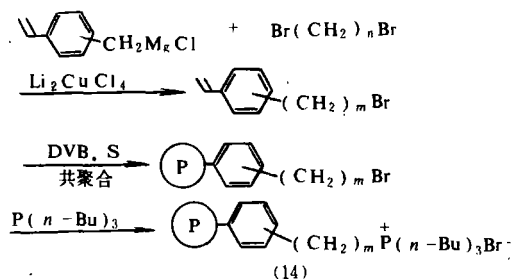
采用 Friedel - Crafts 反应法将 α, ω -二卤代烷与 DVB - PS 反应是设置间隔基的常用方法^[7,8,9]：



但此方法可能发生 α, ω -二卤代烷的桥联化, 失去活性端基 $C-X$; Mcmanus 的工作克服了此缺点^[10];



空间链也可以先接到聚合物单体上,然后将所得的 ω -溴代烷基化苯乙烯与定量的苯乙烯及二乙烯基苯悬浮共聚,则得 ω -溴代烷基化的DVB-PS树脂,最后与叔胺或叔磷反应,即制得高活性的固载相转移催化剂^[11]。



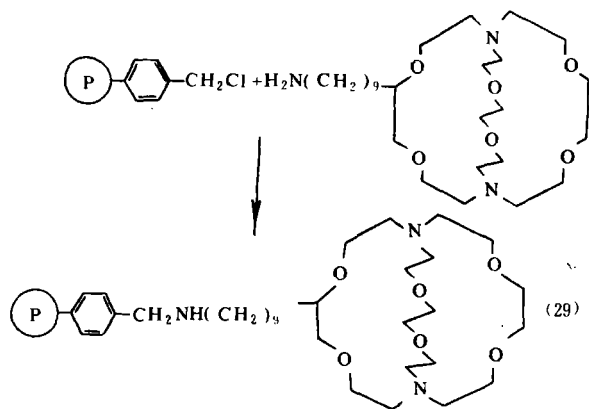
与前面的方法比较,本共聚法具有如下优点。

(1) 共聚产物除含有 ω -溴代烷基外, 不含其他杂质官能团;

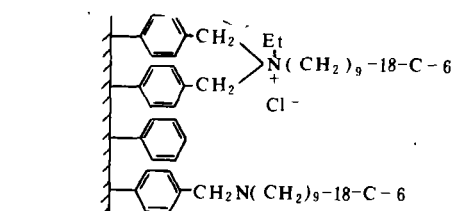
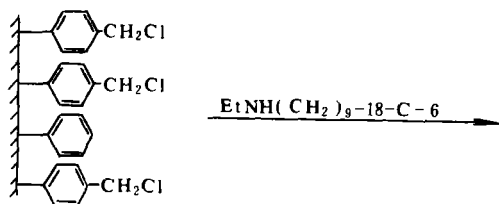
(2) 共聚树脂中的 ω -溴代烷基的含量可以控制, 从而控制固载相转移催化剂中活性中心的含量;

(3) ω -溴代烷基化苯乙烯还可以与其他共聚单体共聚而形成多种高分子载体。

除了纯碳链的间隔基外,有人还方便地由胺甲基化的 DVB-PS 合成出带有酰胺结构间隔基的固载相转移催化剂(15)~(18)^[12,13]。

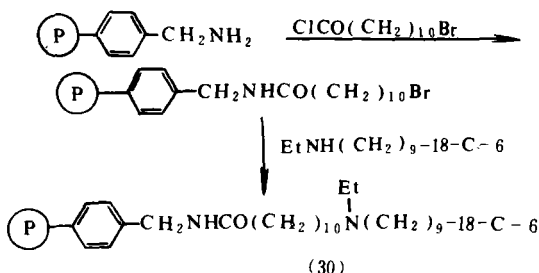


Anelli 等人^[30]采用腈还原法经多步反应也合成了类似的固载相转移催化剂。然而值得注意的是,由于载体骨架具有一定的柔韧性^[31,32],特别是在适宜的溶胀剂中,一个带侧链胺(氮)的冠醚有可能与一个以上的氯化苄单元作用,形成一定的深度结构:

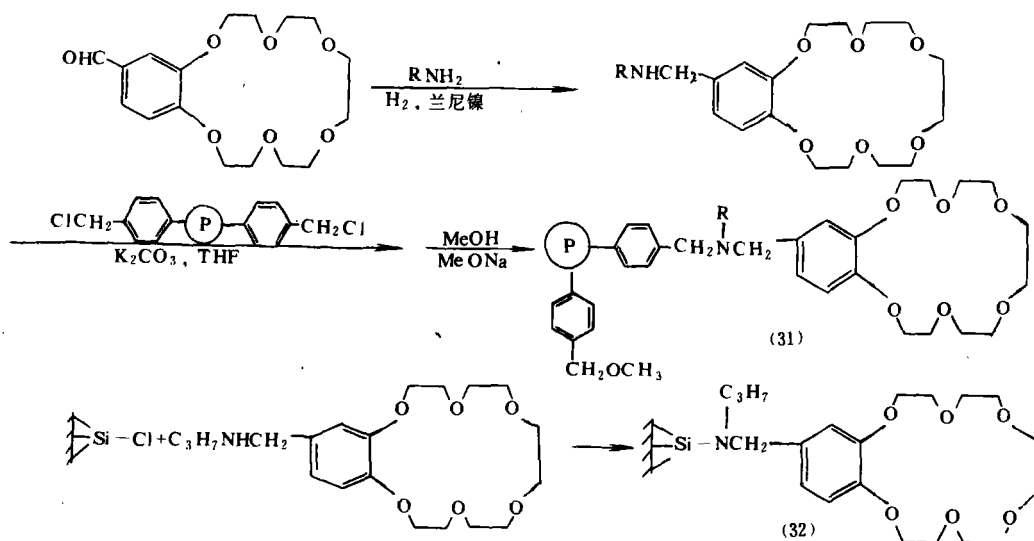


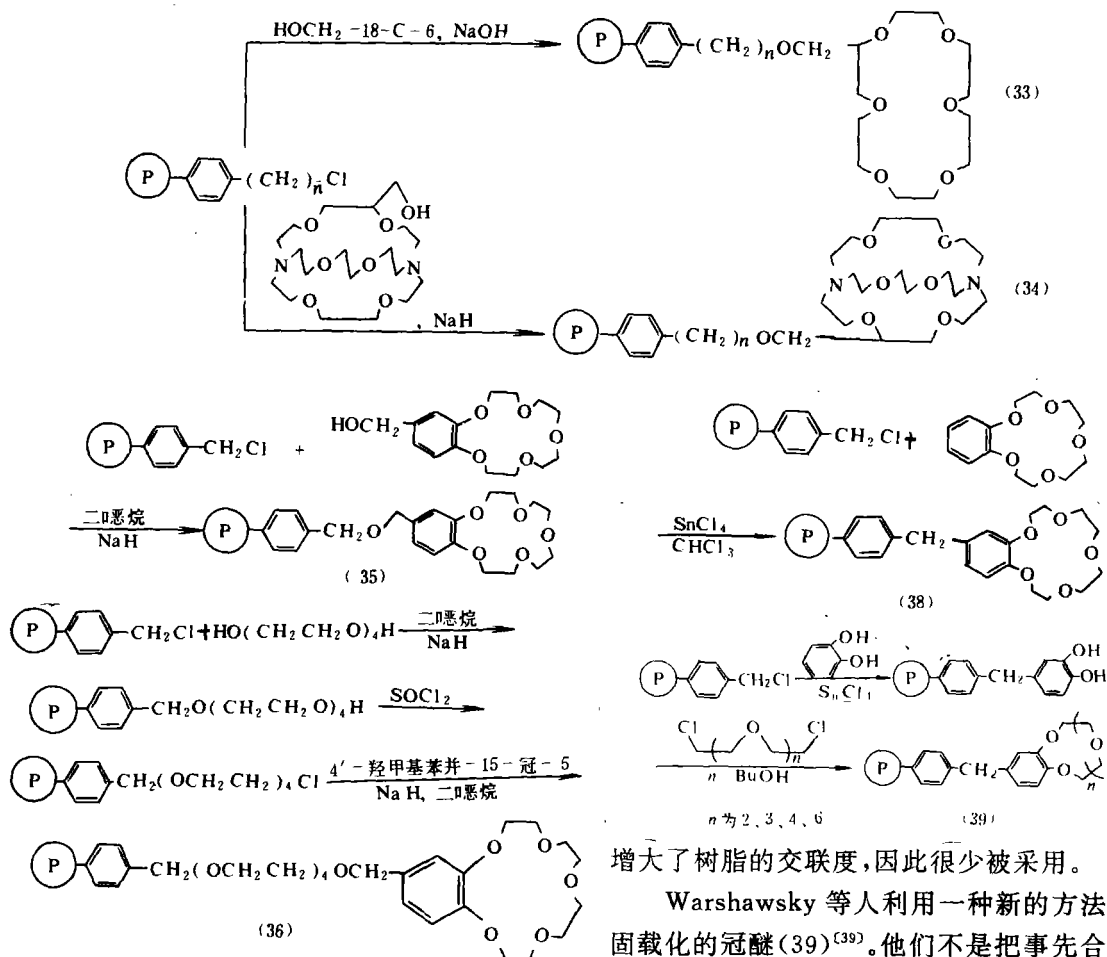
所形成的季铵盐结构也对相转移催化有一定贡献。

其后 Montanari 研究小组又制出了含有酰胺结构的更长间隔基的固载冠醚(30),冠醚基团的自由度更大,活性也大大提高^[33]。



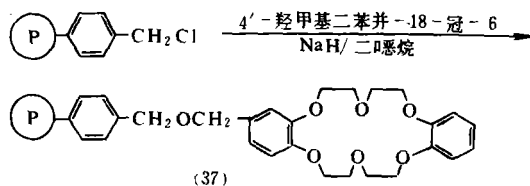
邬震中等人^[34]也采用此胺侧链冠醚法,将 4'-N-烷基氨基甲基苯并18-冠-6固载到氯甲基化 DVB-PS 树脂或硅胶上,得到固载相转移催化剂(31)和(32)。





继氨基侧链法后, Montanari 研究小组又报道了羟基侧链固载法^[35], 合成了多碳间隔基的固载18-冠-6及固载[2,2,2]穴醚相转移催化剂(33)和(34)。桂一枝等应用此法, 合成了固载苯并-15-冠-5^[35]、(36)^[36]及固载二苯并-18-冠-6^[37]、(37)^[37]。

通过氯甲基化树脂与苯并冠醚之间的Friedel-Crafts反应可以使冠醚固载化(38)^[38]。它虽然方法独特, 但固载率太低, 且氯甲基化树脂自身也会发生Friedel-Crafts反应, 不仅无用地消耗了活性基团—CH₂Cl, 而且



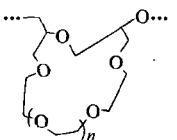
增大了树脂的交联度, 因此很少被采用。

Warshawsky 等人利用一种新的方法合成固载化的冠醚(39)^[39]。他们不是把事先合成好的取代冠醚固载到树脂上, 而是直接在树脂载体上合成冠醚, 且树脂上的冠醚基含量高, 催化能力强。

陈正国等合成了(40)~(43)系列固载冠醚^[40], 并用于碘代、氰代及二氯卡宾加成等反应中, 表明它们是有效的固载相转移催化剂。

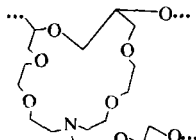
由官能化的冠醚单体聚合而成高分子固载冠醚, 是近几年来比较热门的研究方向^[41,42]。此方法主要是用具有末端双键侧链的冠醚与取代的硅氢化合物发生加成反应, 再经硅氧聚合, 得硅胶固载冠醚相转移催化剂。应用此方法合成的固载氮杂冠醚(44), 具有优良的相转移催化活性和稳定性^[43]。

此外, 非冠醚单体聚合成交联聚冠醚也是合成冠醚类固载相转移催化剂的有效途径^[44~47]。这类固载相转移催化剂在载体与活性

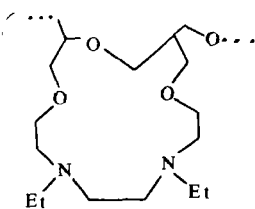


(40) (a, b, c)

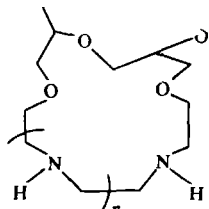
(交联度分别为 0%、5%、10%...)



(41)



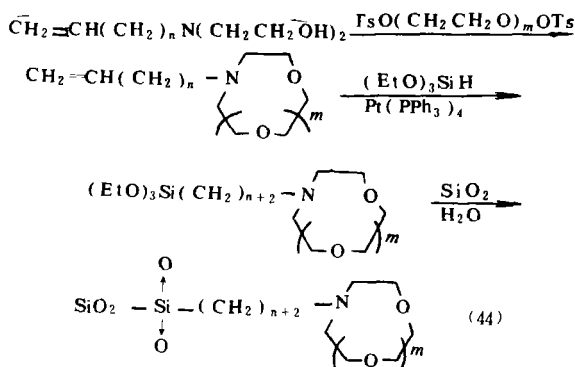
(42)



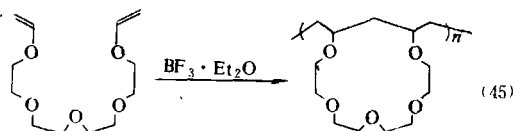
(43)

3 固载聚乙二醇及其衍生物类

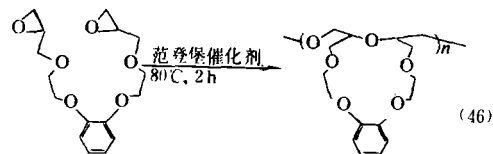
聚乙二醇(PEG)是新近开发的相转移催化剂,因其具有与冠醚类似的 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 结构,故与阳离子有一定的络合能力,尽管它的络合能力不及冠醚,但它价廉、无毒,日益受到人们的注意。将 PEG 及其衍生物固载到官能化的 DVB-PS 树脂或硅胶上,用作相转移催化剂已有不少报道^[4,49~52]。在这方面的最初工作是直接将 PEG 固载到氯甲基化的 DVB-PS 树脂上,PEG 除单头固载外,还会发生双头固载^[53],形成所谓假冠醚^[54],而且随 PEG 分子量增长,PEG 桥联也越严重^[55]。若将 PEG 的一端基用烷基封闭,制成 PEG 单醚,再与氯甲基化树脂反应,可以避免桥联,提高树脂上自由 PEG 链含量,有利于提高催化活性^[56,57]。



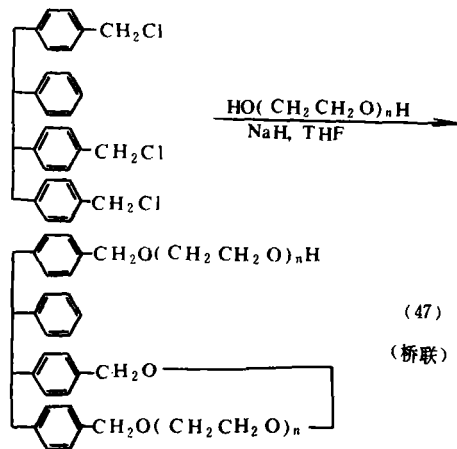
中心间没有明显的差别,二者已经相互“融合”。Mathias 等人以二乙烯基聚乙二醇双醚为原料催化聚合成部分交联的不溶性聚合冠醚(45)^[48],它具有柔韧、易溶胀等特点。Yokata 等人也用相似的方法合成了不溶性聚冠醚(46)^[44],其对金属离子的络合能力低于可溶性的类似物。



(45)

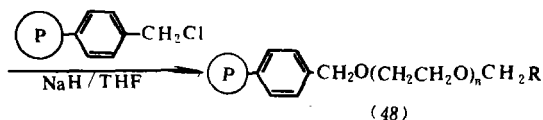
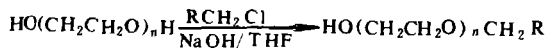


(46)



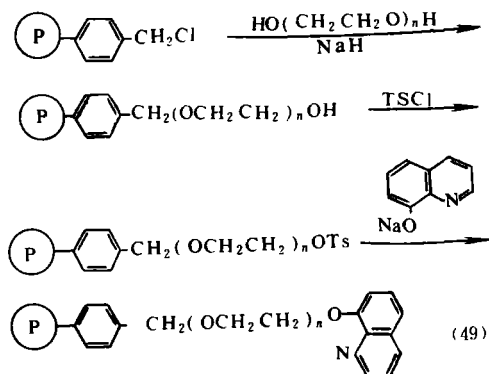
(47)

(桥联)



(48)

Sherrington 等人将 PEG 固载后,在 PEG 的自由端接上一含有给电子原子的基团,它的相转移催化活性与(47)或(48)相比,大大提高^[58]。因为给电子原子参与了 PEG 链的络合,增强了络合能力。



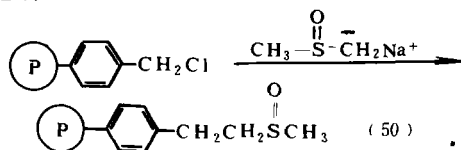
最近作者发现氯化聚氯乙烯(CPVC)也可以作为 PEG 的载体,并制成了固载化的 CPVC-PEG 相转移催化剂,具有良好的催化活性^[59]。

4 固定化共溶剂型

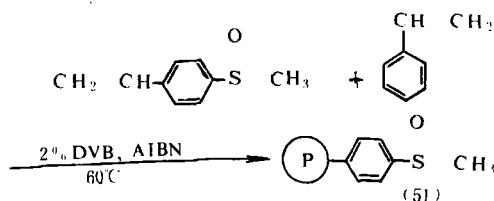
少量的极性非质子溶剂〔如 DMSO(二甲基亚砜)等〕在非均相的亲核取代反应中几乎不显示出催化性能,而将它们固载到树脂上形成固定化共溶剂树脂后,虽然共溶剂总体量不多,但显示出良好的相转移催化活性^[60]。高分子固定化溶剂早在六七十年代就已合成,而较多地作为相转移催化剂则只是80年代初期。其类型大致分为 DMSO 型、DMF(二甲基甲酰胺)型和 HMPA(六甲基磷酰胺)型。

4.1 DMSO 型

Ayres 等人用氯甲基化 DVB-PS 树脂与甲基亚硫酸基甲基钠反应,制得固载亚砜相转移催化剂(50)^[61]。

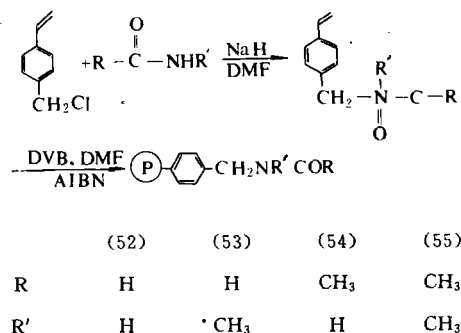


其后,安井腾彦等用亚砷苯乙烯、苯乙烯及二乙烯基苯等单体经自由基共聚得固载亚砷(51)^[62]。由于亚砷基直接与苯环共轭,使氧原子上负电荷密度下降,对阳离子的作用减弱,相转移催化活性不及(50)。



4.2 DMF 型

此类固定化共溶剂的合成,一般是先将酰胺(如 *N*-甲基甲酰胺、甲酰胺等)或内酰胺(如吡咯烷酮)与对氯甲基苯乙烯反应,制得含酰胺结构的单体,再进行共聚^[63,64]则得固载 DMF 型固载相转移催化剂。据最近报道^[65],交联聚苯乙烯固载酰胺相转移催化剂已通过自由基方法合成出来,其途径如下:

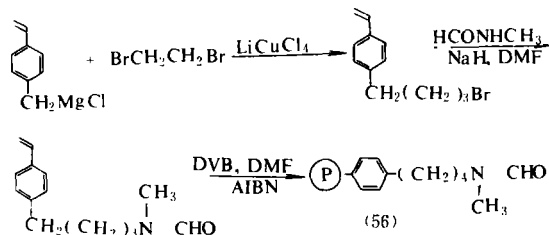


其中 R' 为 H 时,催化剂的表观速度常数很低。带有间隔基的类似固载相转移催化剂(56)也同时被合成,其活性与(55)相差无几。

此外,*N*-烷基化的不溶性尼龙-66也具有相当活性的相转移催化作用。

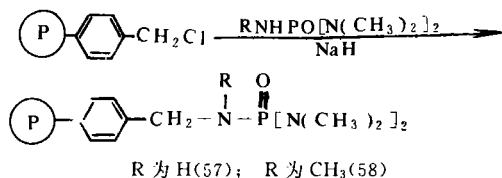
4.3 HMPA 型

小分子的 HMPA 虽是有机合成中的优良



溶剂,但它价高、有致癌作用。Regen^[66]、Tomoi^[67]将甲基膦酰三胺与氯甲基化树脂反应则

制得固载膦酰胺相转移催化剂(57)、(58)。



其中(57)的活性高于(58),它们的相转移催化活性都远远高于非固载的类似物,且重复使用时活性还有上升现象^[67b]。

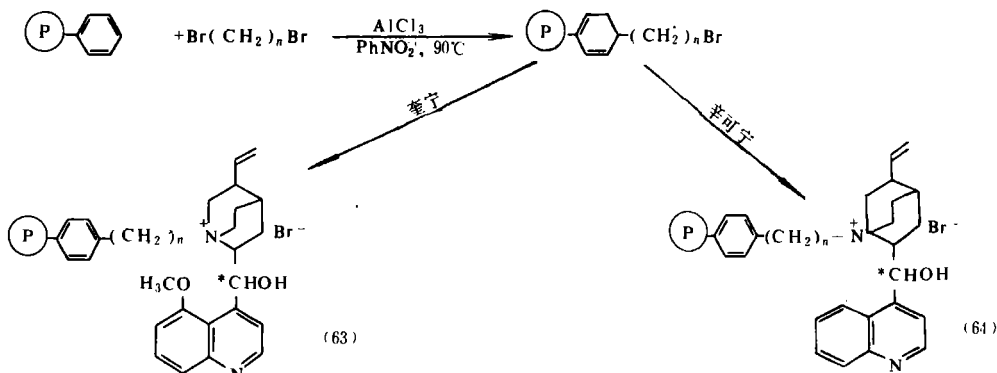
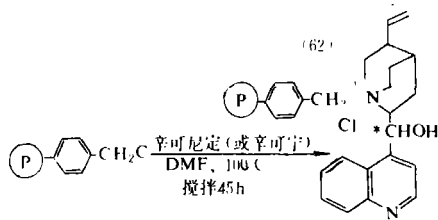
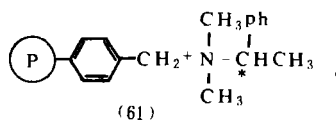
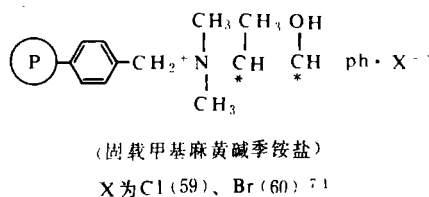
关于固定化共溶剂已有许多报道,但其中有一部分,尤其是早期合成的高分子共溶剂是线型的,没有交联,尽管它们具有相转移催化的功能,但因可溶于某些有机溶剂而不能被称为固载相转移催化剂^[68,69]。

5 固载手性相转移催化剂

不对称合成是近代有机合成中一个十分活跃的研究领域,而将具有手性活性中心的固载相转移催化剂应用于不对称合成是一项很有价值的工作,它将固载相转移催化剂的优点与反应的不对称性结合起来。就目前的文献来看,这类相转移催化剂以季铵盐类为主,一般是将含有手性原子的叔胺固载到树脂上形成固载手性季铵盐相转移催化剂。由于季铵盐活性中心的

立体差异性、底物与活性中心作用方位的不同,作用强度也不同,从而达到不对称合成的目的,提高产物的旋光纯度。Chiellini 等人在他们的研究简报中证实了这类手性相转移催化剂不对称诱导的可能性^[70],并合成了几种固载手性相转移催化剂(59)、(60)和(61)。

接着,Philip 等人^[72]以交联度分别为2%和20%的 DVB-PS 氯甲基化树脂为载体,将具有光学活性的生物碱辛可尼定或辛可宁固载化,形成具有刚性和光学活性中心的相转移催



化剂(62)。

(62)可获得各种不同配对阴离子(OH⁻、HCO₃⁻、F⁻)的类似相转移催化剂,将它们应用于迈克尔加成反应,都显示出一定程度的立体

选择活性。

黄锦霞^[73]在前人工作基础上,在固载手性相转移催化剂中引入较长的-(CH₂)_n间隔基,增加了手性中心的自由度,具有良好的立体催化效果,其合成路线见上。

虽然,目前所合成的几种固载手性相转移催化剂的不对称诱导效果不太令人满意,但它们有可以回收重复使用、不污染产物的旋光纯度等优点,将使固载手征性相转移催化剂在不对称合成中的应用日益得到发展。研究具有更强不对称诱导性能的固载相转移催化剂将是更有意义的工作。

6 参考文献

- 1 a. Merrifield R B. *Biochem*, 1964, 3:1385
- b. Gisin B F, Merrifield R B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94:6165
- 2 Regen S L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 99:110
- 3 Kondo S, et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1990, 11(7):309
- 4 McKenzie W M, Sherrington D C. *Polymer*, 1980, 21:791
- 5 Chiles M S, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1979, (36):3367
- 6 Tomi M, et al. *React. Polym.*, 1985, 3(3):341
- 7 Olak G A. *Friedel-Crafts Chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1973, 172 & 442
- 8 Olak G A. *J. Org. Chem.*, 1964, 29:237
- 9 Tundo P, et al. *Synthesis*, 1978, 315
- 10 Mcmanus S P, et al. *J. Org. Chem.*, 1980, 45:2717
- 11 Tomoi M, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, 101(14):3920
- 12 Molinar H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101(14):3920
- 13 *ibid.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 639
- 14 Tundo P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 641
- 15 Tundo P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101:6606
- 16 Tundo P. *ibid.*, 1982, 104:6551
- 17 Fritz J S, et al. *Analyst Chem.*, 1976, 48:570
- 18 John I, et al. *Syn. Commun.*, 1983, 13(2):139
- 19 钟宁, 梁致诚. *高分子学报*, 1989, (5):624
- 20 Garcia B J, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1980, 2115
- 21 Macda H, et al. *Chem. Lett.*, 1980, 677
- 22 Kondo S, et al. *J. Polym., Chem. Ed.*, 1985, 23:581
- 23 谷本重夫等. *工业*, 1967, 70:1269
- 24 Grosby G A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97(8):2232
- 25 Kondo S, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15:1977
- 26 Ogura K, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19:843
- 27 村山俊一等. *Polym. Prepr. Jpn.*, 1985, 34(3):567
- 28 Kondo S, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1990, 28:2877
- 29 Cinquini M, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 394
- 30 Anelli P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106:861
- 31 Regen S L, et al. *Macromol.*, 1977, 10:1148
- 32 Regen S L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96:294
- 33 Molinari H, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 639
- 34 郭震中等. *有机化学*, 1983, 2:110
- 35 Montanari F, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1979, 5055
- 36 桂一枝等. *有机化学*, 1987, (5):364
- 37 桂一枝等. *有机化学*, 1986, (5):373
- 38 Blasius E, et al. *J. Anal. Chem.*, 1977, 284:337
- 39 Warshawsky A, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23:231
- 40 陈正国等. *应用化学*, 1985, 2(1):8
- 41 陈远荫等. *高等学校化学学报*, 1983, 4(6):739
- 42 黄黎明等. *有机化学*, 1984, (6):450
- 43 陈远荫等. *高等学校化学学报*, 1989, 10(3):249
- 44 Yokata K, et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, (4):721
- 45 Mathias L T. *Polym. Prepr.*, 1982, 23(1):171
- 46 陈远荫, 曾凡. *高分子通讯*, 1986, (6):409
- 47 Butler G B, et al. *Polym. Prepr.*, 1981, 22(1):54
- 48 Mathias L T, et al. *Polym. Prepr.*, 1981, 22(1):38
- 49 俞善信, 杨建文. *湖南师范大学自然科学学报*, 1991, 14(1):61
- 50 Yanagida S, et al. *J. Org. Chem.*, 1979, 44:1099
- 51 Heffernan J G, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1983, 1661
- 52 Regen S L, et al. *J. Org. Chem.*, 1983, 48:195
- 53 McKenzie W M, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 541
- 54 Warshawsky A, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101:4246
- 55 康汝洪等. *有机化学*, 1990, 10:78
- 56 Yanagida S, et al. *Yukagaku*, 1978, 28:14
- 57 梁逊等. *高等学校化学学报*, 1989, 10(6):623
- 58 Sherrington D C, et al. *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 1981, 514
- 59 俞善信. *湖南师范大学自然科学学报*, 1991, 14(4):325
- 60 津田和一. *高分子加工*, 1985, 494
- 61 Ayres J T, et al. *J. Polym. Sci.*, 1965, 505
- 62 安井腾彦等. *Polym. Prepr. Jpn.*, 1985, 34(3):569
- 63 Kondo S, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1985, 22:249

(下转第233页)

- 24 Liu T M, Harrison I R. *Polymer*, 1987, 28:1860
25 Hendra P J, Talor M A, Waillis H A. *Porlymer*, 1985-26; 1501
26 Hammond C L et al. *Polymer*, 1988, 29:29
27 Peterlin A. *J. Polym. Sci.*, 1969, A2(7):1151
28 詹才茂. *高分子学报*, 1989, 1:93
29 Phillips P J, Philpot R S. *Polym. Commun*, 1986, 27:307
30 Chah H H, Lin J S, Porter R S. *Macromolecules*, 1986, 19:2732
31 Saraf R F, Porter R S. *Polym. Eng. Sci*, 1988, 28:842
32 De Candia F, et al. *ibid*, 1988, 28:974
33 De Candia F, et al. *Colloid Polym. Sci*, 1987, 265:696
34 Ciferri A, Ward I M. *Ultra-high modulus polymers*, London:Appl. Sci. Pr, 1979
35 Reed P E, Zhao G Q. *J. Mater. Sci*, 1982, 17:3327

Structure of Crystalline Polymers Oriented by Uniaxially Drawing

I. Deformation Mechanism of Drawn Crystalline Polymers

Yan Rongjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry. Academia Sinica, Changchun 130022)

Summary The studies on deformation mechanism of drawn crystalline polymers have been reviewed. Special attention is paid to different points of view and experimental data of structural transformation of drawn polymers from spherulite (or lamellar stacks) to fiber structure during necking. It is suggested that deformation mechanism of crystalline polymers may be different depending on drawing condition.

Key words Crystalline polymers, Drawing, Deformation mechanism, Lamellar crystal, Fiber.

(上接第243页)

- 64 皆腾诚等. *高分子次年大会*, 1985, 34:568
65 Kondo S, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed*, 1991, 2:243
66 Regen S L, et al. *Tetrahedron Lett*, 1978, 2757
67 a. Tomoi M, et al. *Chem Lett*, 1976, 473
b. Tomoi M. et al. *Tetrahedron Lett*, 1978, 3757
68 Kondo S, et al. *Pure Appl. Chem*, 1988, 60:387
69 Kondo S, et al. *Polym. Bull*, 1986, 15:77
70 Chiellini E, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1977, 231
71 Colonna S, et al. *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1*, 1978, 8
72 Hodge P, et al. *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1*, 1983, 2205
73 黄锦霞等. *湖北大学学报*, 1989, (3):43

Advances on Synthesis of Polymer - Supported Phase Transfer Catalyst

Yang Jianwen, Yu Shanxin

(Department of Chemistry, Hunan Normal Universith, Changsha, 410081)

Summary This paper reviews the advances during the passed years on synthesis of five patterns of insolube polymer - supported phase transfer catalyst using onium salts, crown ethers & cryptants, polyethylene glycol catalyst using onium salts, crown ethers & cryptants, polyethylene glycol (PEG) & its derivates, cosolvents and optically active quaternary ammonium salts as their active site respectively, and presents the characteristic of some of them.

Key words polymer - supported, phase transfer catalyst, advance, sythesis