

聚合物支载的有机催化剂

I. 非手性有机催化剂

张阿方

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

摘要:对二十余年来聚合物支载的有机催化剂的合成、性能及其在催化反应中的应用, 包括负载催化剂的回收和重复使用等进行了综述。用于支载体的聚合物包括交联聚合物、线型聚合物及树形聚合物; 支载的有机催化剂包括手性及非手性催化剂两类。本文作为第一部分将介绍聚合物支载的非手性有机催化剂, 包括相转移催化剂、氧化催化剂、酸以及碱催化剂。

关键词: 聚合物; 载体; 有机催化剂; 树形聚合物

催化剂, 尤其是手性催化剂在现代工业生产中起着重要的作用。仅手性催化剂在 2000 年全球的生产总值就达 1230 亿美元, 2003 年估计已超过 1400 亿美元, 目前全球生产药物的三分之一来自手性催化。国际著名刊物如 Chem Rev^[1] 和 Science^[2] 以及 PNAS(美国科学院院刊)^[3] 等先后分别在 2003 和 2004 年发表专刊对催化剂的研究进行综合报道和评述。最近 Adv Synth Catal 发表专刊专门对有机催化的研究进行了综合报道^[4]。另外, Knowles, Noyori 和 Sharpless 因其在不对称催化合成方面的卓越成就而于 2001 年获得诺贝尔化学奖。这些均表明了催化反应研究的重要地位。

有机催化剂是指不含有金属元素的小分子有机化合物, 这类化合物可以有效地催化或促进某种化学转变过程^[5]。和金属有机催化剂及酶催化剂相比, 有机催化剂具有以下优点: (1) 可以在含水溶剂中进行催化反应; (2) 可以在空气氛围中进行催化反应; (3) 催化剂的稳定性明显提高; (4) 避免在产物中引入可能对人体具有毒性的金属元素等。有机催化剂常常被用于模拟酶的催化行为, 尤其是氨基酸类催化剂, 常被应用于催化很多高选择性不对称合成反应。目前重要的有机催化剂按其在催化反应中的作用形式主要分为以下四类: (1) 通过催化剂的亲核或亲电性质活化; (2) 催化剂分子参与形成中间体, 因而催化剂在催化反应中被消耗; (3) 通过相转移过程; (4) 通过催化剂的分子识别能力。虽然这些有机催化剂具有以上所述优点, 但它同样存在一般小分子催化剂所固有的缺陷, 即催化剂合成路线复杂、从反应物中分离难以及催化剂难于从反应体系中回收并重复使用等。为克服这一缺陷, 进一步扩大该类催化剂的使用面, 通常的方法是将小分子催化剂负载到无机或有机载体上。而与过渡金属催化剂或复杂的酶催化剂固载化相比, 有机催化剂的固载化要容易实现得多。聚合物支载的催化剂不仅具有可回收及重复使用等特性, 同时使得负载催化剂可以通过如核磁共振、紫外、荧光及红外波谱等常规测试手段对催化剂的结构及组成进行分析和表征^[6]。

聚合物作为小分子催化剂支载体的研究^[7] 在过去二十余年中得到了充分的重视并取得了重要进展, 并且随着“聚合物支载化(going-onto-polymer)”而愈演愈烈^[8~12]。到目前为止, 用于支载体的聚合物有交联型、线型及树形聚合物。本文在已有综述文献的基础上补充最新的文献报道, 分别在第一部分和第二部分对非手性催化剂和手性催化剂应用于催化不同类型的反应进行叙述, 并对聚合物支载的有机催化剂的回收及重复使用进行必要的分析对比。

基金项目: 教育部留学回国基金资助;

作者简介: 张阿方(1963—), 男, 研究员, 1999 年博士毕业于北京大学, 1999 年至 2002 年在德国从事博士后研究, 现从事的研究方向主要有树枝化聚合物、可控(活性)聚合反应及聚合物催化等。Tel: 0371-776 6823; Fax: 0371-776 6821; e-mail: azhang@zzu.edu.cn

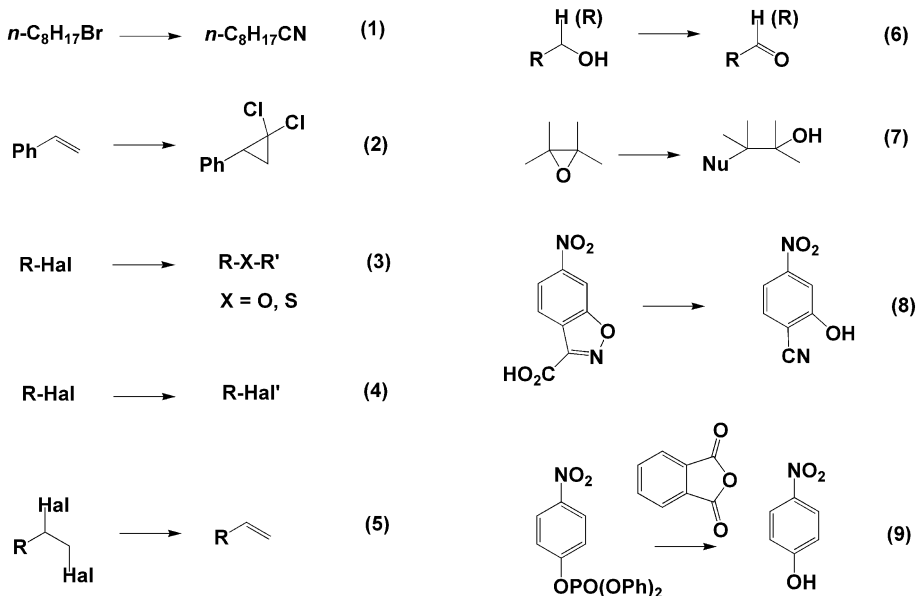


图 2 交联聚苯乙烯支载的相转移催化剂催化的反应

Figure 2 Reactions catalyzed by insoluble polymer-supported phase transfer catalysts

表征。Arrad 等曾提议使用微波的方法替代传统的机械搅拌形式以降低催化反应过程中支载催化剂的聚合物颗粒的破碎问题^[40]。

具有更小粒径、更高比表面的聚合物树脂被用以克服反应底物扩散难的问题。通过乳液聚合制备、粒径比常规聚苯乙烯树脂颗粒小 200 至 2000 倍的聚合物催化剂 **4** (见图 1) 在催化图 2 中的反应式(8)及(9)等时具有高活性, 且这种催化剂可以通过超滤或絮凝的方法得以回收^[41~43]。

最近 Kirshning 等报道了一种新型催化体系以克服聚合物支载化催化剂在催化反应中的慢扩散问题^[44~46]。将交联聚苯乙烯树脂负载的、具有不同抗衡离子的季铵盐催化剂负载于多孔玻璃棒中, 而后将此多孔玻璃棒安装于反应器中以形成流动床微反应器, 反应底物以液体形式通过该流动床微反应器。通过控制多孔棒的孔径和孔密度, 从而可以有效地控制催化基团在反应介质中的溶胀性能。这种方式不仅可以防止支载催化剂的聚合物树脂颗粒在催化反应过程被搅拌破碎, 同时也解决了固载催化剂的回收及重复使用问题。有关流动床催化的进一步描述可参考文献^[45, 46]。

1.2 聚丙烯酰胺树脂

Tomoi 等^[47]发现了聚苯乙烯负载的磷酸三酰胺可以有效催化相转移反应之后, 部分交联的聚丙烯酰胺树脂被用于负载季铵盐催化剂(聚合物 **5**)^[48~50]。这类催化剂对环氧化合物的亲核开环反应具有很高的催化活性(图 2 中反应式 7)。

2 可溶性聚合物支载的相转移催化剂

尽管交联聚合物负载的催化剂具有一些突出的优点, 但同时也存在上述反应底物扩散难等不可避免的缺陷。上世纪 60 年代起可溶性聚合物逐步替代交联聚合物树脂而被应用于催化剂的支载。但催化剂的聚合物支载化的主要目的是基于催化剂的回收和重复使用, 因此只有那些在一定条件下具有可回收性的可溶性聚合物才适宜做催化剂载体。到目前为止, 共有如图 3 所示的 14 种可溶性聚合物被成功地用于小分子催化剂的支载化^[51, 52], 其中聚乙烯和聚乙二醇是使用最为广泛的可溶性相转移催化剂载体。

2.1 聚乙烯载体

Bergbreiter 等^[53]于 1985 年报道了在聚乙烯低聚物链的末端引入季铵盐或冠醚等相转移催化剂(聚合物 **6**、**7**、**8** 和 **9**), 并对其催化活性与聚苯乙烯支载的催化剂及小分子催化剂进行了对比。结果表明这类催化剂的活性与聚苯乙烯支载的催化剂相当, 仅稍逊于相应小分子催化剂。而这类负载型催化剂具有和聚乙烯低聚物一样的温敏性能, 在反应条件下(90~110℃)溶于常规有机溶剂, 而在室温下是不溶的。利用这

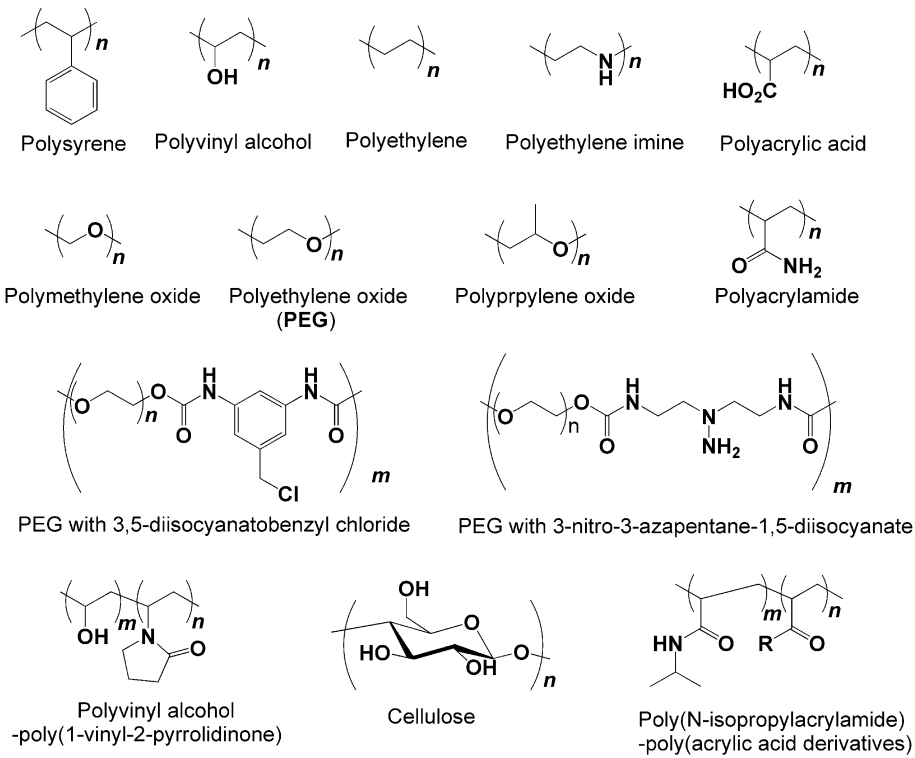


图 3 成功应用于催化剂负载的可溶性聚合物结构

Figure 3 Soluble polymers used as supports for catalysts

一特性, 催化剂可以方便地回收和重复使用。结果证明此催化剂在回收重复使用 4 次过程中无明显失活。

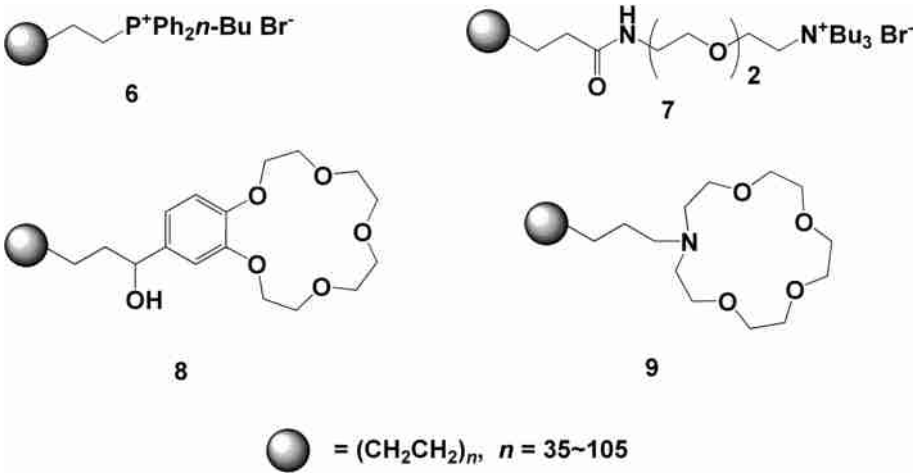


图 4 可溶性聚乙烯负载的相转移催化剂

Figure 4 Structures of polyethylene supported phase transfer catalysts

2.2 聚乙二醇载体

由于成本低廉、易于官能化, 从 1991 年开始聚乙二醇作为催化剂载体便得到广泛和深入的研究^[54]。分子量高于 2000 的聚乙二醇是一种结晶性固体, 易溶于常规的极性有机溶剂, 如二氯甲烷、乙腈、DMF、DMSO 等, 而不溶于低极性溶剂, 如正己烷、乙醚等。根据其溶解性能, 可以实现催化反应的均相化、催化剂的回收及其重复使用。

Grinberg 和 Shaubi 等报道了采用分子量 600 的聚乙二醇负载的单基或双基季铵盐类催化剂(10~13)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

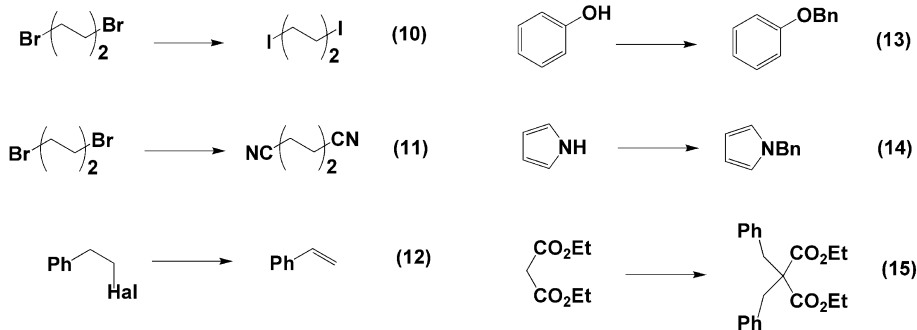


图 5 可溶性聚合物支载的相转移催化剂催化的反应

Figure 5 Reactions catalyzed by soluble polymer supported phase transfer catalysts

对合成苯乙烯的催化作用(图 5 中反应式(12)),发现催化活性为 $12 > 10 > 13 > 11$ ^[54].

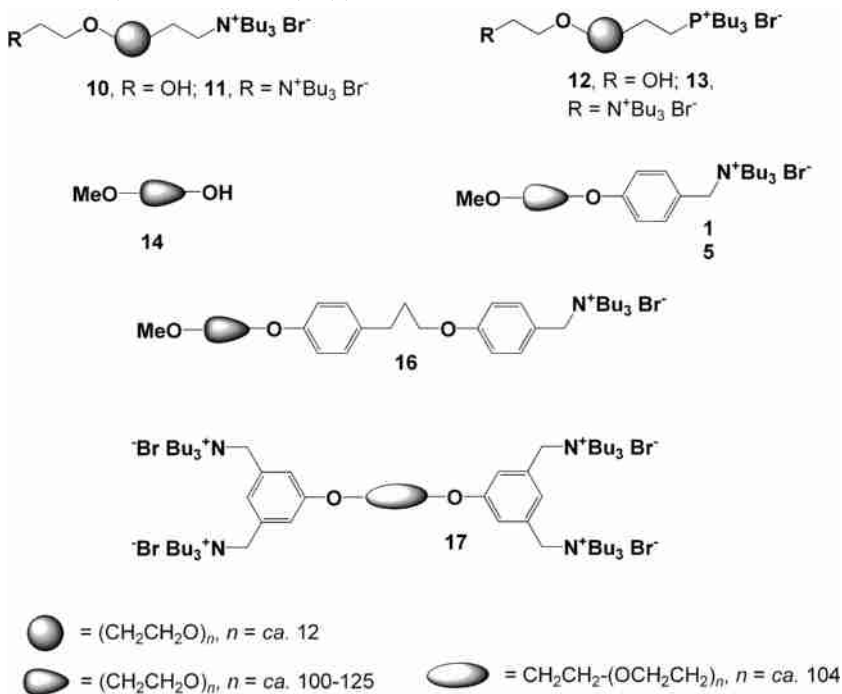


图 6 聚乙二醇支载的单基或多基相转移催化剂

Figure 6 Structures of polyethylene glycol supported PTCs

负载催化剂的回收和重复使用是聚乙二醇载体体系研究的重要内容。分子量 5000 的聚乙二醇单甲醚(**14**)被用于负载季铵盐催化剂(**16**)。该催化剂被证明是十分有效的醚化催化剂,在低温下(24~40℃)即可高活性地催化卤素交换等反应[反应式(1), (2), (4), (13)和(14)]^[55]。其活性与文献报道的相应小分子催化剂相当,而远比聚苯乙烯支载的催化剂的活性要高^[56, 57]。而且,这一支载催化剂在回收重复使用时催化活性没有明显降低。但当支载化催化剂中季铵盐基元与聚乙二醇的联接较短时(聚合物**15**),其催化活性明显降低。

虽然催化剂(**16**)具有高活性等特点,但仍然具有一些明显的缺陷。基于支载化催化剂的回收和重复使用的原因,必须采用高分子量(M_w 5000)的聚乙二醇为支载体,但却导致了催化剂基元在负载催化剂中所占份额很低(0.182mmol/g)。尽管该催化剂催化活性很高,在催化一般醚化反应时仅需 0.01mol,但需要相应支载催化剂的重量却达 55g 之多。为解决这一问题,Benaglia 等^[58]在分子量 4600 的聚乙二醇单分子链的两端引入四个季铵盐催化基元(聚合物**17**),从而将催化基元在负载催化剂中所占份额提高到

0.679mmol/g. 这样不仅可以减少所需负载催化剂的总重量,而且与催化剂(16)相比,其催化活性也有所提高。同样该催化剂可以方便地回收及重复使用。在此基础上,Ford 等^[59]报道了采用树形聚合物负载每个分子表面具有 36 个季铵盐催化基元的催化剂,但这一支载化催化剂的催化活性未见明显提高。

3 聚合物支载的氧化催化剂

到目前为止,成功应用的聚合物支载氧化催化剂主要有如图 7 所示的交联聚苯乙烯支载的磷酸^[60, 61]、酮^[62, 63]及氮氧自由基^[64~67],催化的氧化反应有如图 8 所示的 5 种。

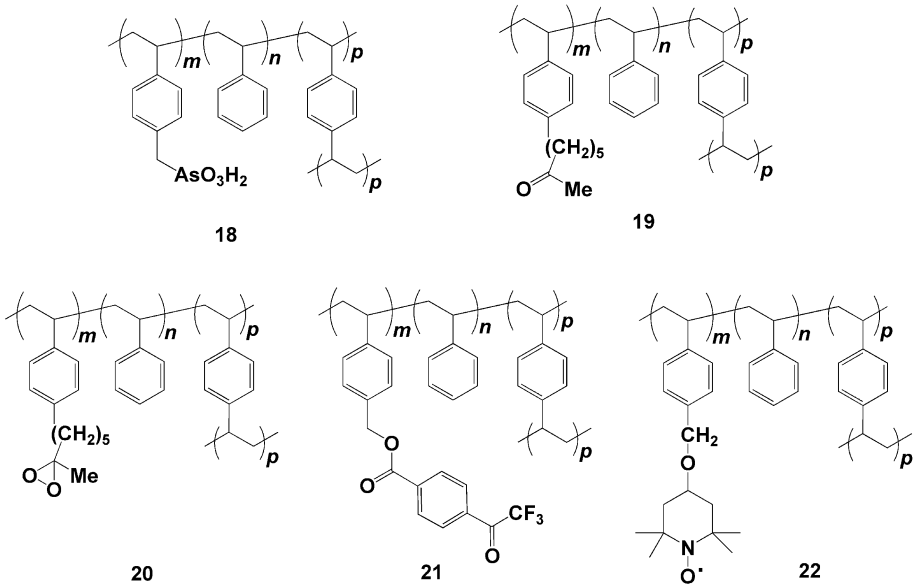


图 7 聚合物支载的氧化催化剂结构

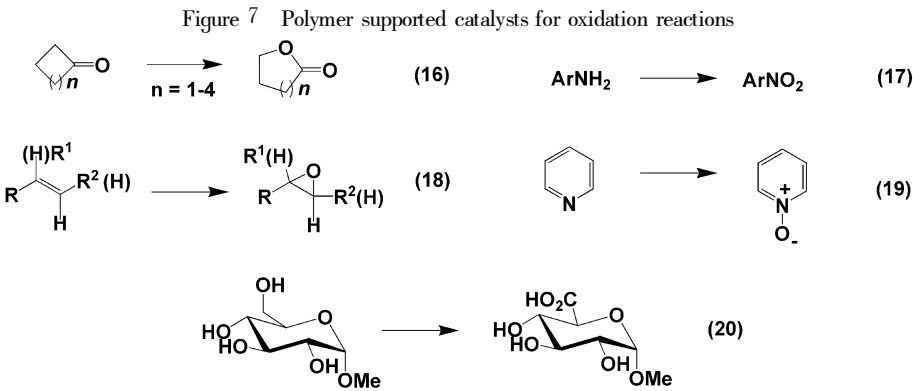


图 8 聚合物支载的氧化催化剂催化的反应

Figure 8 Oxidation reactions catalyzed by polymer supported catalysts

其中,支载型磷酸催化剂具有很高的催化活性及催化选择性,已被成功地应用于工业化的酮氧化^[60]及烯烃氧化^[61];氮氧自由基,尤其是 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(TEMPO),作为一类非常有效的醇氧化催化剂,其负载化研究得到了广泛重视^[64]。尽管 TEMPO 具有高催化活性,0.01mol 催化剂即可有效催化醇的氧化催化,但负载后的 TEMPO 催化剂的可回收及重复使用特性仍然吸引了很多人从事这一方面的研究工作^[64~67]。

4 聚合物支载的酸催化剂

聚合物支载的酸催化剂主要有吡啶盐(23~25)^[68, 69]、聚(N-异丙基丙烯酰胺)(26, 27)^[70]、二氰基乙

化剂被成功地应用于保护、脱保护反应以及 C—C 偶联反应。其中聚合物支载的吡啶盐催化剂 **23**~**24** 是一种良好的醚化催化剂^[68], 催化剂 **25** 可以有效催化醛、酮与乙二醇的缩合反应^[69]; 而聚异丙基丙烯酰胺树脂 (**26**, **27**) 由于其温敏特性, 在催化缩醛脱保护时可以方便地分离和回收^[70]; 聚合物支载的二氰基乙烯酮缩醛 **28** 被证明不仅是一种有效的缩醛脱保护催化剂^[71, 72], 同时也是一种有效的 C—C 键联催化剂^[73, 74]; 氟磺酸类催化剂 (**30**) 是一种高效酯化催化剂^[76], 而由 DuPont 公司开发的 Nafion 催化剂 (**31**) 已被应用于催化多种反应^[77, 78], 并成功地应用于四氢呋喃的开环聚合反应^[79]。聚合物支载的酸催化剂催化的反应见图 10。

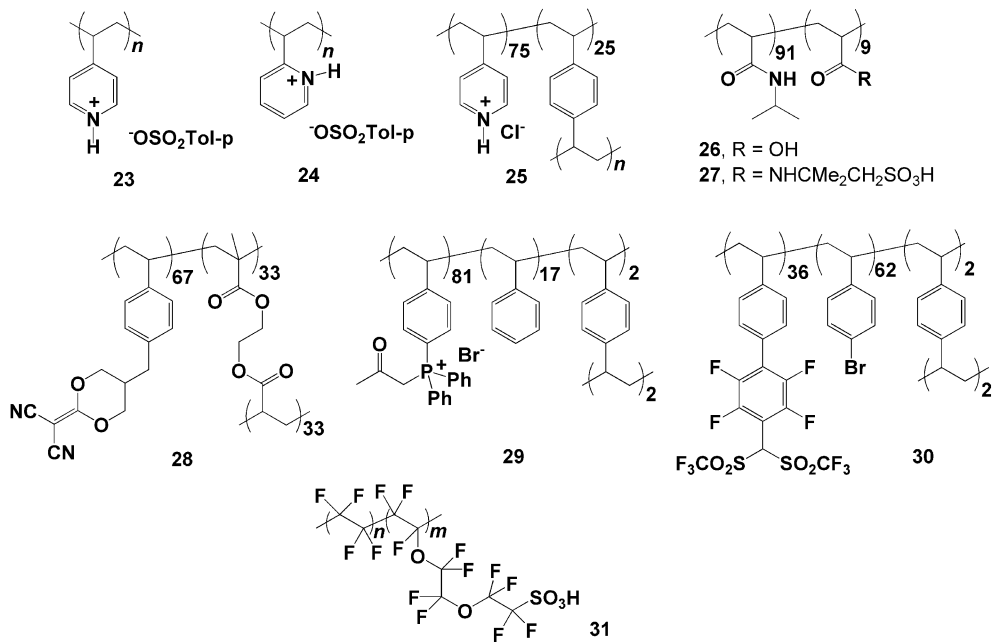


图 9 聚合物支载的酸催化剂

Figure 9 Polymer supported acidic catalysts

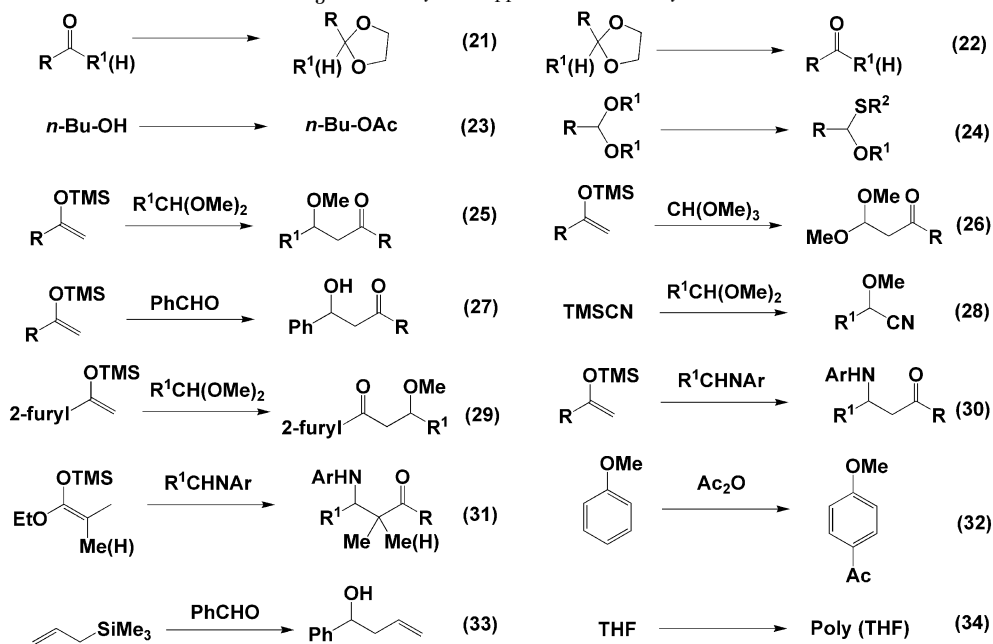


图 10 聚合物支载酸催化剂催化的反应

Figure 10 Reactions catalyzed by polymer supported acidic catalysts

5 聚合物支载的碱催化剂

与酸催化剂相比,碱催化剂的固载化研究工作报道较少,且主要以无机载体为主,其中聚合物负载催化剂的报道以吡啶衍生物——4-二甲氨基吡啶(DMAP)为主。聚合物支载的碱催化剂催化的反应列于图 11.

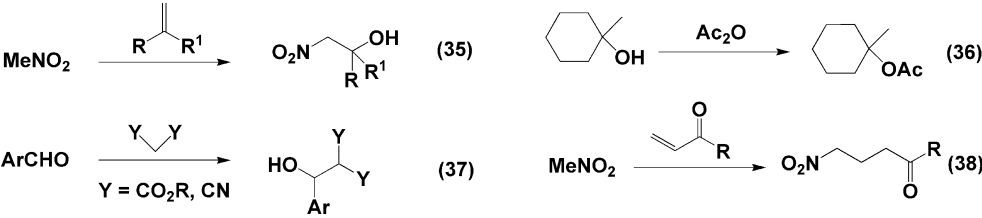


图 11 聚合物支载的碱催化剂催化的反应

Figure 11 Reactions catalyzed by polymer supported basic catalysts

DMAP 是一种广泛应用于有机合成反应的有机胺催化剂^[80]。Klotz 等^[81, 82]最早报道采用聚胺类聚合物支载的 DMAP 催化剂 32,控制聚合物主链上反应中心的浓度以实现控制引入聚合物的 DMAP 负载量。这些负载催化剂催化对硝基苯酯水解的活性比小分子 DMAP 催化剂本身要高。Shinkai 等^[83]报道了在交联聚苯乙烯树脂上通过甲胺化反应负载的 DMAP 催化剂,对 DMAP 基元与聚苯乙烯树脂联接长度不同的两种负载催化剂(33 和 34)催化脂肪酸甲酯化进行了研究,发现该催化剂尽管可以有效催化相应酯化反应,但活性明显比小分子 DMAP 催化剂要低。Tomoi 等^[84]报道了和 Shinkai 相似的负载化体系,但采用相应具有催化基元的大单体与少量二乙烯基苯共聚的方法制得结构相对完善的负载催化剂 35。该催化剂可以方便地回收,且重复使用三次催化活性未见降低。Verducci^[85], Bergbreiter^[86] 和 Mathias 等^[87]还分别报道了 DMAP 衍生物 36 的负载化研究工作。

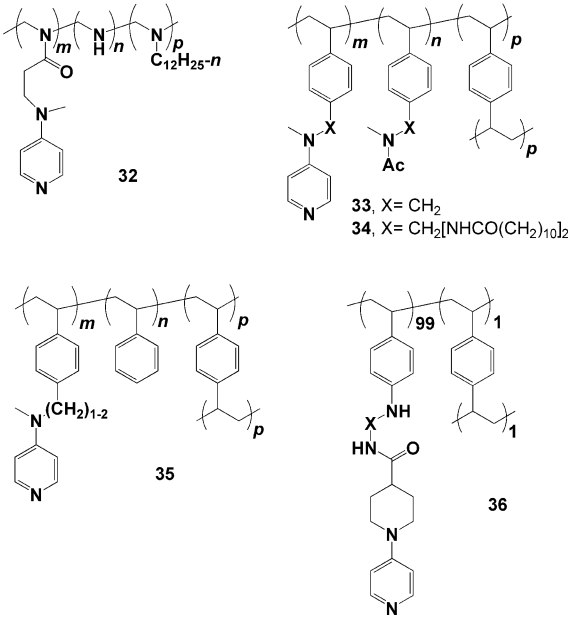


图 12 聚合物支载的碱催化剂

Figure 12 Polymer supported basic catalysts

Fréchet 等^[88]最近报道了基于无规共聚环胺的树枝化聚合物 37 应用于酯化催化反应的研究。通过控制树枝化聚合物主链(高极性,带有催化活性中心)与树枝化基元表面(低极性)的极性差异,从而在树枝化聚合物径向形成较大的极性差别以形成一种微反应环境,使得反应底物易于聚集在树枝化聚合物内部,而低极性的反应产物倾向于迁移到树枝化聚合物的外表,从而使得一些常规条件下不易进行的酯化

反应得以顺利进行。

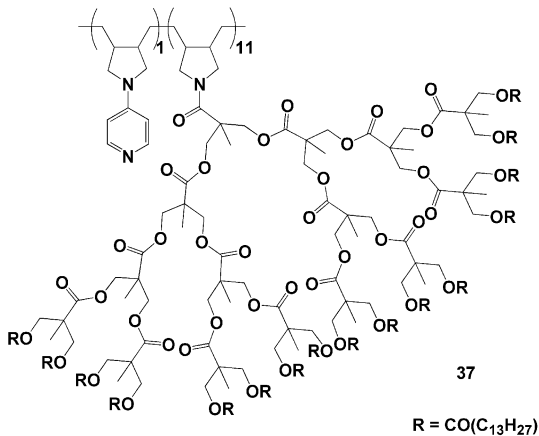


图 13 树枝化聚合物支载的碱催化剂

Figure 13 Dendronized polymer supported basic catalysts

致谢:清华大学李梅博士和中科院化学所魏柳荷博士等对本文的撰写提出了有益的建议,在此一并致以谢忱。

参考文献:

- [1] Bolm C, Gladysz J. Chem Rev, 2003, 103(8): 2761.
- [2] Coontz R, Fahrenkamp Uppenbrink J, Szuromi P. Science, 2003, 299: 1683.
- [3] Halpern J, Trost B M. Proc Natl Acad Sci USA, 2004, 101: 5347; 5716.
- [4] List B. Adv Synth Catal, 2004, 346 (9-10), 1021.
- [5] Dalko P I, Moisan L. Angew Chem Int Ed, 2001, 40: 3726; 2004, 43: 5138.
- [6] Bergbreiter D E. Chem Rev, 2002, 102: 3345.
- [7] Zhang A. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 1131.
- [8] Buchmeiser M R. Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis. Weinheim, Wiley, Sept. 2003.
- [9] Bräse S, Lauterwasser F, Ziegert R E. Adv Synth Catal, 2003, 345: 869.
- [10] Eames J, Watkinson M. Eur J Org Chem, 2001, 2001: 1213.
- [11] Bhattacharyya S. Combin Chem High Throug Screen, 2000, 3: 65.
- [12] Benaglia M, Puglisi A, Cozzi F. Chem Rev, 2003, 103: 3401.
- [13] Regen S L. J Am Chem Soc, 1975, 97: 5956.
- [14] Regen S L. J Am Chem Soc, 1976, 98: 6270.
- [15] Regen S L. Angew Chem Int Ed Engl, 1979, 18: 421.
- [16] Regen S L. J Org Chem, 1977, 42: 875.
- [17] Chiles M S, Jackson D D, Reeves P C. J Org Chem, 1980, 45: 2915.
- [18] Nishikubo T, Iizawa T, Shimojo M, et al. J Org Chem, 1990, 55: 2536.
- [19] Cinquini M, Colonna S, Molinari H, et al. Chem Commun, 1976: 394.
- [20] Tundo P. Synthesis, 1978: 315.
- [21] Regen S L, Nigam A. J Am Chem Soc, 1978, 100: 7773.
- [22] Molinari H, Montanari F, Quici S, et al. J Am Chem Soc, 1979, 101: 3920.
- [23] Regen S L, Besse J J. J Am Chem Soc, 1979, 101: 4059.
- [24] Regen S L, Heh J C K, McLick J. J Org Chem, 1979, 44: 1961.
- [25] Fukunishi K, Czech B, Regen S L. J Org Chem, 1981, 46: 1218.
- [26] Montanari F, Tundo P. J Org Chem, 1981, 46: 2125.
- [27] Chung K B, Tomoi M. J Polym Sci., Part A: Polym Chem, 1992, 30: 1089.
- [28] Anelli P L, Montanari F, Pollak V, et al. Gazz Chim Ital, 1986, 116: 127.
- [29] Svec F. Pure Appl Chem, 1988, 60: 377.
- [30] Tomoi M, Ford W T. J Am Chem Soc, 1981, 103: 3821.
- [31] Tomoi M, Ford W T. J Am Chem Soc, 1981, 103: 3828.
- [32] Montanari F, Quici S, Tundo P. J Org Chem, 1983, 48: 199.
- [33] Anelli P L, Montanari F, Quici S. J Chem Soc, Perkin Trans 2, 1983: 1827.

- [34] Anelli P L, Czech B, Montanari F, et al. *J Am Chem Soc*, 1984, 106; 861.
- [35] Ford W T, Tomoi M. *Adv Polym Sci*, 1984, 55; 49.
- [36] Guyot A. *Pure Appl Chem*, 1988, 60; 365.
- [37] Hodge P. *Chem Soc Rev*, 1997, 26; 417.
- [38] Hudson D. *J Comb Chem*, 1999, 1; 333 and 403.
- [39] Vaino A R, Janda K D. *J Comb Chem*, 2000, 2; 579.
- [40] Arrad O, Sasson Y. *J Org Chem*, 1989, 54; 4993.
- [41] Bernard M, Ford W T, Taylor T W. *Macromolecules*, 1984, 17; 1812.
- [42] Lee J J, Ford W T. *J Org Chem*, 1993, 58; 4070.
- [43] Lee J J, Ford W T. *J Am Chem Soc*, 1994, 116; 3753.
- [44] Kirschning A, Altwicke C, Dräger G, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40; 3995.
- [45] Kirschning A, Monenschein H, Wittenberg R. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40; 650.
- [46] Jas G, Kirschning A. *Chem Eur J*, 2003, 9; 5708.
- [47] Tomoi M, Ikeda M, Kakiuchi H. *Tetrahedron Lett*, 1978, 19; 3757.
- [48] Regen S L, Mehorotra A, Singh A. *J Org Chem*, 1981, 46; 2182.
- [49] Tamami B, Mahdavi H. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42; 8721.
- [50] Tamami B, Mahdavi H. *React Funct Polym*, 2002, 51; 7.
- [51] Bergbreiter D E. *Chem Rev*, 2002, 102; 3345.
- [52] Dickerson T J, Reed N N, Janda K D. *Chem Rev*, 2002, 102; 3325.
- [53] Bergbreiter D E, Blanton J R. *J Org Chem*, 1985, 50; 5828.
- [54] Grinberg S, Shaubi E. *Tetrahedron*, 1991, 47; 2895.
- [55] Annunziata R, Benaglia M, Cinquini M, et al. *Org Lett*, 2000, 2; 1737.
- [56] Albanese D, Benaglia M, Landini D, et al. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41; 4928.
- [57] Shibatomi K, Nakahashi T, Uozumi Y. *Synlett*, 2000; 1643.
- [58] Benaglia M, Cinquini M, Cozzi F, et al. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43; 3391.
- [59] Lee J J, Ford W T, Moore J A, et al. *Macromolecules*, 1994, 27; 4632.
- [60] Jacobson S E, Mares F, Zambri P M. *J Am Chem Soc*, 1979, 101; 6938.
- [61] Jacobson S E, Mares F, Zambri P M. *J Am Chem Soc*, 1979, 101; 6946.
- [62] Shiney A, Rajan P K, Sreekumar K. *Polym Int*, 1996, 41; 377.
- [63] Neimann K, Neumann R. *Chem Commun*, 2001; 487.
- [64] Deronzier A, Limosin D, Moutet J C. *Electrochim Acta*, 1987, 32; 1643.
- [65] Osa T, Akiba U, Segawa I, et al. *Chem Lett*, 1988; 1423.
- [66] MacCorquodale F, Crayston J A, Walton J C, et al. *Tetrahedron Lett*, 1990, 31; 771.
- [67] Kashiwagi Y, Ono H, Osa T. *Chem Lett*, 1993; 257.
- [68] Menger F M, Chu C H. *J Org Chem*, 1981, 46; 5044.
- [69] Yoshida J, Hashimoto J, Kawabata N. *Bull Chem Soc Jpn*, 1981, 54; 309.
- [70] Bergbreiter D E, Case B L, Liu Y S, et al. *Macromolecules*, 1998, 31; 6053.
- [71] Masaki Y, Tanaka N, Miura T. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39; 5799.
- [72] Tanaka N, Masaki Y. *Synlett*, 1999; 1960.
- [73] Tanaka N, Masaki Y. *Synlett*, 1999; 1277.
- [74] Tanaka N, Masaki Y. *Synlett*, 2000; 406.
- [75] Hon Y S, Lee C F, Chen R J, et al. *Tetrahedron*, 2001, 57; 5991.
- [76] Ishiara K, Hasegawa A, Yamamoto H. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40; 4077.
- [77] Waller F J, Vanscoyoc R M. *Chemtech*, 1987, 17; 438.
- [78] Wulff G. *Chem Rev*, 2002, 102; 1.
- [79] Carlotti S J L, Hogen-Esch, T E. *Polymer Preprints (ACS)*, 1999, 40; 76.
- [80] Murugan R, Scriven E F V. *Aldrichimica Acta*, 2003, 36; 21.
- [81] Hierl M A, Gamson E P, Klotz I M. *J Am Chem Soc*, 1979, 101; 6020.
- [82] Delaney E J, Wood L E, Klotz I M. *J Am Chem Soc*, 1982, 104; 799.
- [83] Shinkai S, Tsuji H, Hara Y, Manabe O. *Bull Chem Soc Jpn*, 1981, 54; 631.
- [84] Tomoi M, Akada Y, Kakiuchi H. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1982, 3; 537.

The Application of Molecular Design in The Preparation of Thermoplastic Elastomers

CUI Wei, ZHANG Bao-sen, YAN Wei-dong^{*}

(1 *Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology Tianjin 300130, China;*
2 *Dagang Petrochemical Corporation, Petro China Company Limited, Dagang Tianjin 300280, China*)

Abstract: A new generation of thermoplastic elastomers based on molecular design was introduced in this review, such as polyurethane, star block copolymer, Palm-like polymer, Dumbbell-like polymer, Latex interpenetrating polymer and grafted bends. In comparison to typical preparation, molecular design is more tightly connect to requirements in areas applied. The studies reveal these polymers exhibited improved mechanical and thermal properties.

Key words: Thermoplastic elastomer; Molecular design; Star block copolymer

(上接第 35 页)

An Advance in the Studies on Structure and Morphology of PET/PEN Blends System

LI Gui-juan^{1,2,3}, LI Yi³, REN Xiu-yan³, CHEN Yan-mo², ZHOU En-le^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China;* 2. *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China;* 3. *College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract: An advance of studies on PET/PEN blend system on abroad and civil was discussed in this work. The emphases are crystallization prosperities, compatibility, transesterification reaction, crystallization kinetics, rheology and blending condition of PET/PEN blends. The structure and properties of blend system were investigated, and its prospect was predicted.

Key words: PET; PEN; Crystallization properties

(上接第 83 页)

[85] Guendouz F, Jacquier R, Verducci J. *Tetrahedron*, 1988, 44: 7095.
[86] Bergbreiter D E, Osburn P L, Li C. *Org Lett*, 2002, 4: 737.
[87] Vaidya R A, Mathias L J. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 5514.
[88] Liang C O, Helms B, Hawker C J, et al. *Chem Commun*, 2003: 2524.

Polymer-supported Organocatalysts I . Achiral Organocatalysts

ZHANG A-fang

(*College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

Abstract: This review highlights synthesis, catalytic properties of polymer-supported organic catalysts in the last 25 years, with emphasizing on some recent developments in the direction. The polymer-supported catalysts were first divided into achiral and chiral catalysts, and then divided into different sections according to the chemical reactions catalyzed. Some examples were included in order to make clear comparison based on the catalytic activity and selectivity. Some comparisons were made for achievability of separation and reuse of the supported catalysts. Different kinds of polymer supports were included, e.g. crosslinked polymers, soluble linear polymers and dendrimers. In this first part achiral organic catalysts were detailed.

Key words: Organic catalyst; Polymer support; Dendritic polymer; Phase transfer catalyst