

知识介绍

可溶聚合物支载催化剂

雷宏, 吾国强

(浙江工业大学浙西分校, 浙江衢州 324006)

摘要:可溶聚合物支载催化剂是当今“绿色化学”研究的热点问题之一。本文介绍了近几年来可溶聚合物支载催化剂,包括可溶聚乙二醇、可溶聚丙烯酰胺和可溶非交联聚苯乙烯支载催化剂的研究情况及其在有机合成中的应用。

关键词:可溶聚合物; 催化剂; 绿色化学

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)12-0064-03

Soluble polymer-supported catalysts

LEI Hong, WU Guo-qiang

(Zhengjiang University of Technology, Western Campus, Quzhou 324006, China)

Abstract: Soluble polymer-supported catalyst has received significant attention in “green” chemistry at the present days. The research progress in soluble polymer-supported catalysts, including soluble polyglycol, polyacrylamide, and non-crosslinking polystyrene supported catalysts, and their application in organic synthesis were summarized.

Key words: soluble polymer; catalyst; green chemistry

高活性、高选择性以及催化剂可与反应产物完全分离的反应体系研究仍然是迄今为止一项充满挑战性的工作^[1]。均相催化反应活性高,但催化剂分离回收困难,在很大程度上限制了它的使用。解决该问题的传统方法之一是支载均相催化剂于不溶有机物或无机物载体上,以简化反应产物与催化剂的分离。如轻度交联聚合物支载型催化剂在一些反应中的使用,使产物的分离纯化更加快捷方便。但在相同的反应条件下固相催化剂与同类均相催化剂相比,反应体系存在非均相的不均匀性所带来的质量传递限制、活性降低、立体选择性变化、非线性的动力学行为、以及聚合物溶剂膨胀性对催化性能的强烈影响等难以解决的问题^[2]。

Bergbreiter等^[3]用可溶聚合物载体替代不溶性交联树脂后,均相反应条件得到恢复,催化反应在均相条件下进行,产物的分离纯化与固相催化反应同样简便。因此可溶聚合物支载催化剂弥合了均相催化和固相催化体系之间的缝隙,综合了均相催化和固相催化的优点,显示出与传统均相催化剂相同的动力学行为、活性和选择性,催化剂更加容易从反应介质中回收,在保持固相合成的优势的同时避免了

其缺陷^[4]。可溶聚合物支载催化剂和氟相催化^[5]、可溶树枝状聚合物支载催化剂^[6]等新兴研究领域,是当今“绿色合成”研究的热点问题,它潜在的应用价值正越来越受到人们的关注。常用的可溶聚合物有丙烯酰胺及其衍生物、聚乙二醇和非交联聚苯乙烯等。根据反应底物、试剂和产物性质的不同,以及混合溶剂极性差异,可以选择不同的可溶聚合物。

本文以可溶聚合物载体种类分类,介绍近几年来可溶聚合物支载催化剂的研究内容。

1 可溶聚乙二醇支载催化剂

1.1 聚乙二醇载体

作为催化剂的载体,聚乙二醇的相对分子质量在2 000~20 000,因为在此相对分子质量分布范围内,聚乙二醇是晶体,具有0.1~1.0 mmol/g的支载能力^[7]。如果相对分子质量低于该范围,聚乙二醇在室温下是液体或蜡状物;大于该相对分子质量范围,聚乙二醇的支载能力则太低。聚乙二醇的链端是2个羟基或者一端是羟基,另一端是甲氧基。聚乙二醇能够溶于许多溶剂,例如二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、甲苯、乙腈和水等,但不溶于己

收稿日期:2006-09-25

基金项目:浙江省教育厅科研项目(20050445)

作者简介:雷宏(1979-),男,硕士,讲师,主要从事有机合成和催化剂方面的研究;吾国强(1963-),男,硕士,副教授,主要从事功能材料、有机合成方面的研究,通讯联系人,0570-8026666, zjwgq@163.com。

烷、乙醚、异丙醇和冷的乙醇等,这些溶剂可以在提纯时被用来使可溶聚乙二醇从溶液中沉淀出来。

1.2 加氢催化剂

Bayer^[8]最早报道了几种附载于可溶聚合物载体上的加氢催化剂,其中之一就是将甲氧基聚乙烯醇与磷化氢结合,再连接上金属加氢催化剂。该甲氧基聚乙烯醇能够增加磷化氢配体的水溶性,具有较好的实用价值。

Bergbreiter^[9]曾制备了2种可溶聚合物支载的磷化氢,它们在水中的溶解性与温度相关。聚乙烯醇支载磷化氢在低温下溶于水,当温度在95~100℃,可以从水里分离出来;聚乙烯醇-聚环氧丙烷-聚乙烯醇支载催化剂在水中的分离温度是40~50℃。聚乙烯醇-聚环氧丙烷-聚乙烯醇支载(Ph_3P)₃RhCl催化剂用于烯丙醇的氢化反应,该反应在0℃时平稳进行,当温度加热到40~50℃时反应停止,冷却反应物,氢化反应继续进行。此类催化剂的催化活性可以通过温度来调节。

不对称加氢催化剂目前受到了广泛的关注(例如BINAP),甲氧基聚乙烯醇支载(R)-BINAP也已被制备出来,它可以连接1价铑金属催化剂,在不对称加氢反应中使用。使用这种催化剂可以获得较高的空间选择率(86%~96%),该类催化剂也容易回收,并且催化活性没有降低。Guerreiro^[10]报道了一种MeO-PEG附载BINAP的催化剂。该催化剂可以催化甲基乙酰乙酸的氢化反应,反应选择率达到99%,催化剂可通过乙醚沉淀出来。这种催化剂可至少回收4次,且催化活性不损失。

1.3 相转移催化剂

Grinberg和Shaubi^[11]首先报道了聚乙二醇支载季铵盐和季■盐的相转移催化剂。二溴代聚乙二醇分别与三丁基胺和三丁基膦反应生成聚乙二醇支载季铵盐和聚乙二醇支载季■盐;一溴代聚乙二醇分别与三丁基胺和三丁基膦反应生成聚乙二醇支载季铵盐和聚乙二醇支载季■盐。这些化合物的催化活性在2-溴乙基溴苯的脱溴反应中得到了验证,反应生成溴代苯乙烯,反应收率比单纯使用季铵盐和季■盐要高。

Benaglia等^[12]发现了一种甲氧基聚乙二醇支载季铵盐催化剂,并在许多相转移催化反应中对其催化活性进行实验。结果表明在使用该催化剂的情况下,反应时间更短,反应温度更低,并且容易回收。

1.4 碳-碳键形成催化剂

Glos^[13]报道了一种甲氧基聚乙二醇作为载体的

环加成催化剂,这种催化剂在二烯烃的环加成反应中具有优良的催化效果,反应转化率达到92%以上,而且容易回收,回收后催化活性仅有轻微下降。

最近,小分子的手性催化剂在有机合成中得到使用,例如脯氨酸。Benaglia^[14]报道了可溶聚乙二醇支载L-脯氨酸催化剂,该催化剂可作为丙酮或丙酮醇和各种醛发生醇醛缩合反应的催化剂,与单独使用L-脯氨酸作催化剂相比,反应的收率和选择率更高。该催化剂可循环使用,催化活性基本没有降低。

1.5 不对称二羟基化反应催化剂

Janda^[15]在1996年首次用聚乙二醇和金鸡纳生物碱合成出了不对称二羟基化反应催化剂。在1,2-二苯乙烯的不对称二羟基化反应中,使用该催化剂可以使反应的选择率达到88%,收率达到89%。通过沉淀的方法,催化剂可以回收利用,而回收使用5次之后催化活性没有明显降低。最近有文献^[16]报道了一种不对称二羟基化反应催化剂,该催化剂催化1,2-二苯乙烯的二羟基化反应,可以使反应收率>90%,选择率>96%,催化剂回收使用6次后催化活性都没有降低。

2 可溶聚丙烯酰胺支载催化剂

Bergbreiter^[17]等通过2种不同的方法制备了含有偶氮衍生物结构的可溶聚丙烯酰胺支载催化剂:一种是将偶氮衍生物引入可溶聚丙烯酰胺支载催化剂中,用来监测催化剂的分离和回收程度,可用作酰基化反应催化剂;另一种是将偶氮衍生物作为配体制备可溶聚丙烯酰胺支载Pd(II)催化剂,该催化剂可用于Heck反应。

聚丙烯酰胺支载催化剂具有催化活性好、分离简单以及可循环使用的优点。它可溶于水和许多极性有机溶剂,不溶于非极性有机溶剂,因此可以在反应结束时用非极性有机溶剂分离产物和催化剂。

2.1 酰基化反应催化剂

可溶聚丙烯酰胺支载催化剂可催化酰基化反应,例如1-甲基-环己醇与醋酸酐在催化剂存在下可生成1-甲基环己基醋酸酯,催化剂回收利用4次后催化活性没有任何降低,而且每次回收仅损失2%的催化剂。

2.2 Heck反应催化剂

可溶聚丙烯酰胺支载催化剂可应用于卤代烃的乙烯基化反应中,例如溴苯和丙烯酸甲酯在催化剂催化下生成3-苯基丙烯酸甲酯(Heck反应)。催化

剂回收率高达 99.9%，同时有少量的催化剂降解。因此该催化剂中的偶氮染料基团即可作为钯催化剂的配体，也可用来监测催化剂的回收情况。

3 可溶非交联聚苯乙烯支载催化剂

Narita 等^[18]第一次将非交联聚苯乙烯作为催化剂载体用于肽合成。Datta 等^[19]提出将可溶线形聚对甲基苯乙烯支载钯-膦催化剂用于碳-碳耦合反应，回收采用沉淀法，该催化体系在极性相无明显浸析，具有极高的再循环催化能力。

Bergbreiter 等^[20]证实可溶聚对叔丁基苯乙烯可以作为 Michael 反应的均相催化剂载体使用，例如 2-硝基丙烷和丙烯酸甲酯在聚对叔丁基苯乙烯支载三苯基膦催化下生成 2-甲基-2-硝基戊酸甲酯。催化剂与产物即可以通过反应体系降温分离，也可通过极性溶剂的诱导经液/液相分离。与可溶线形聚对甲基苯乙烯相比，该体系催化剂的回收比常规的溶剂沉淀方法更方便。

可溶非交联聚苯乙烯容易制备且价格低廉，官能团含量容易控制，溶解性好，在低温条件（-78℃）也能溶于四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、苯、醋酸乙酯等常用溶剂。均相反应结束后，利用有机溶剂对线形聚苯乙烯进行稀释，使其易于从水相萃取，也可加水或甲醇进行沉淀，使其与液相产物分离。因此，可溶非交联聚苯乙烯作为有发展前景的催化剂载体受到广泛关注。

4 结语

虽然可溶聚合物支载催化剂的研究工作在国外开展较为广泛，但可溶聚合物支载催化剂在潜两相中的催化性能研究工作还处于起步阶段，主要研究内容为新的潜两相体系和新的可溶聚合物。国内该领域的研究工作尚处于探索阶段，因此开展对该领域的研究对该学科在我国的发展具有重要意义。

参考文献

- [1] Thomas B R, William T. Homogenous catalysis: Toward greener chemistry[J]. *Science*, 1999, 284(5419): 1477 - 1479.
- [2] Inoue K. Functional, hyperbranched and star polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25(4): 453 - 571.
- [3] Bergbreiter D E, Liu Yun-Shan, Osburn P L. Thermomorph rhodium (I) and palladium(0) catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(17): 4250 - 4251.
- [4] Van Heerbeek R, Kamer P C J. Dendrimers as support for recoverable

- catalysts and reagent [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(10): 3717 - 3756.
- [5] Bergbreiter D E, Franchina J G, Case B L. Fluorous-phase soluble polymeric supports [J]. *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, 2000, 3(2): 153 - 164.
- [6] Osburn P L, Bergbreiter D E. Molecular engineering of organic reagents and catalysts using soluble polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(10): 2015 - 2081.
- [7] CAI Le-zhen, YAO Ke-min. Progress in coordination chemistry of linear polyethylene glycols[J]. *Huaxue Tongbao*, 1993(3): 20 - 24.
- [8] Bayer E, Schurig V. Soluble metal complexes of polymers for catalysis [J]. *Angewandte Chemie*, 1975, 87(13): 484 - 485.
- [9] Bergbreiter D E, ZHANG Li, Mariagnanam V M. Smart ligands that regulate homogeneously catalyzed reactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(20): 9295 - 9296.
- [10] Guerreiro P, Ratovelomanana-Vidal V, Genet J-P. Recyclable diguanidinium-BINAP and PEG-BINAP supported catalysts: syntheses and use in Rh(I) and Ru(II) asymmetric hydrogenation reactions[J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(20): 3423 - 3426.
- [11] Grinberg S, Shaubi E. Catalytic activity of PEG-quat phase-transfer catalysts in dehydrohalogenation reactions[J]. *Tetrahedron*, 1991, 47(16): 2895 - 2902.
- [12] Annunziata R, Benaglia M, Cinquini M. A poly(ethylene glycol)-supported quaternary ammonium salt: An efficient, recoverable, and recyclable phase-transfer catalyst[J]. *Organic Letters*, 2000, 2(12): 1737 - 1739.
- [13] Glos M, Reiser O. Aza-bis(oxazolines): New chiral ligands for asymmetric catalysis[J]. *Organic Letters*, 2000, 2(14): 2045 - 2048.
- [14] Benaglia M, Celentano G, Cozzi F. Enantioselective aldol condensations catalyzed by poly(ethylene glycol)-supported proline [J]. *Advanced Synthesis Catalysis*, 2001, 343(2): 171 - 173.
- [15] Han H S, Kim J D. Soluble Polymer-bound ligand-accelerated catalysis: Asymmetric dihydroxylation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(32): 7632 - 7633.
- [16] Kuang Y Q, Zhang S Y, Wei L L. A simple and effective soluble polymer-bound ligand for the asymmetric dihydroxylation of olefins: DHQD-PHAL-OPEG-Ome [J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(34): 5925 - 5927.
- [17] Bergbreiter D E, Osburn P L, LI Chun-mei. Soluble polymer-supported catalysts containing azo dyes [J]. *Organic Letters*, 2002, 4(5): 737 - 740.
- [18] Mitsuaki N. Liquid phase peptide synthesis by the fragment condensation on soluble polymer support [J]. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 1978, 51(5): 1477 - 1480.
- [19] Datta A, Plenio H. Nonpolar biphasic catalysis: sonogashira and Suzuki coupling of aryl bromides and chlorides[J]. *Chemical Communications*, 2003(13): 1504 - 1505.
- [20] Bergbreiter D E, LI Chun-mei. Poly(4-tert-butylstyrene) as a soluble polymer support in homogeneous catalysis. [J]. *Organic Letters*, 2003, 5(14): 2445 - 2447. ■