

第七章 反应型高分子材料

■学习目标

- 列举、分析高分子试剂的种类、制备和应用；
- 描述、分析高分子催化剂的种类、制备和应用。

■素质目标

增强环保意识，绿色低碳发展理念

第七章 反应型高分子材料

■ 主要教学内容

7.1 反应型高分子材料概述

7.2 高分子试剂

7.3 高分子催化剂

■ 重点、难点

- 高分子试剂和高分子催化剂的种类和应用
- 高分子试剂和高分子催化剂的制备

7.1 反应型高分子材料概述

一、基本概念

- 反应型功能高分子材料是指具有化学反应活性，能够参与或促进化学反应进行的高分子材料。主要用于化学合成和化学反应等方面。
- 反应型功能高分子材料主要包括高分子试剂和高分子催化剂。主要用于有机合成、组合化学、生物化学、医药农业等领域。

一、基本概念

- 高分子试剂:

小分子试剂经高分子化，在某些聚合物骨架上引入反应活性基团，得到具有化学试剂功能的高分子化合物。

- 特点:

- 在反应体系中不溶解，易除去
- 立体选择性好
- 稳定性好

一、基本概念

- 高分子催化剂:

通过一定的方法, 将小分子催化剂与高分子骨架结合, 得到的具有催化活性的高分子化合物。

- 均相化学反应:

在化学反应中, 原料、试剂、催化剂相互溶解, 在反应体系中处于同一相态。

- 多相化学反应:

在化学反应中, 原料、试剂、催化剂至少有一种在反应体系中不溶解或不混溶, 在反应体系中不处于同一相态。

二、多相化学反应的特点

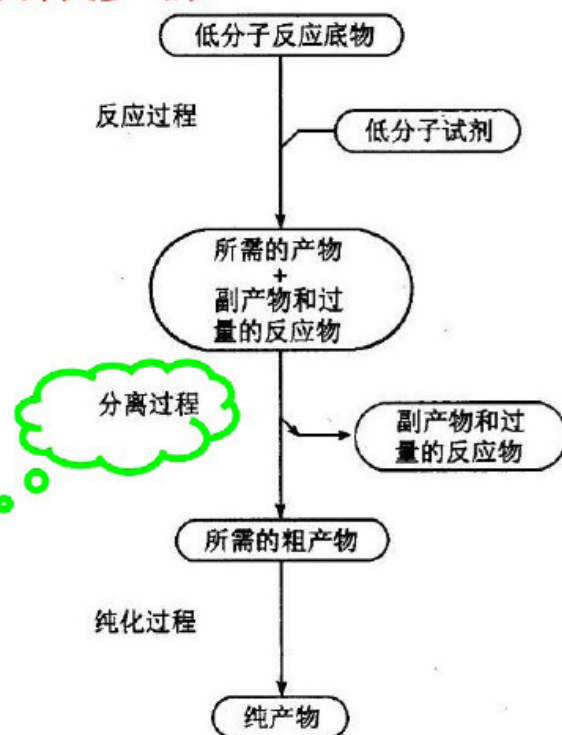
●均相催化反应：催化剂与反应物处于同一相态的化学反应。

●特点：

- 催化活性均一
- 反应速度快
- 选择性高
- 产物分离、纯化困难
- 催化剂回收过程复杂

一般有机合成步骤

过滤
萃取
离心
升华
蒸馏
重结晶
柱层析
膜分离
色谱分离

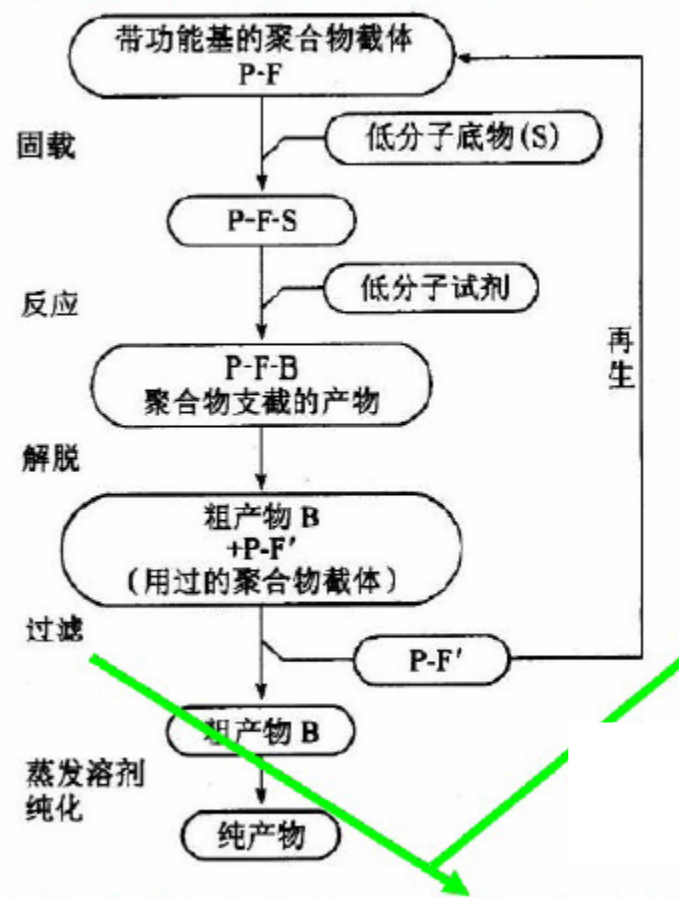


均相化学反应

二、多相化学反应的特点

- 多相催化反应：催化剂独立成相的多相化学反应。
- 特点：
 - 产物分离、纯化容易
 - 催化剂回收过程简单
 - 反应在两相界面进行(受扩散控制)，反应速度较慢，选择性受影响

使用高分子试剂的有机合成



多相化学反应

高分子试剂一般仅能溶胀，而不被溶解，
可由简单的过滤，就可以达到分离的目的，并且可回收再生

三、反应型功能高分子材料的应用特点

- 相似性：保持或基本保持小分子试剂的反应性能或催化性能。

- 特殊性：

有些高分子试剂和高分子催化剂表现出特殊的反应性能或催化性能。
如，无限稀释效应，立体选择效应，邻位协同效应等。

- 优点：简化分离纯化等后处理过程，提高试剂的稳定性和易处理性。

- 缺点：

- 由于骨架的空间位阻和多相反应的特点，反应活性往往降低；
- 由于制备复杂，试剂成本往往增加。

四、发展反应型功能高分子材料的目的

- 简化分离过程
- 有利于贵重试剂和催化剂的回收和再生
- 提高试剂的稳定性和安全性
- 固相合成工艺可以提高反应的机械化和自动化程度
- 提高化学反应的选择性（“模板效应”实现立体选择合成）
- 避免“自反应”的副反应，实现无限稀释效应（官能团相互难以接近）



Robert Bruce Merrifield

1984年Noble 化学奖得主

返回

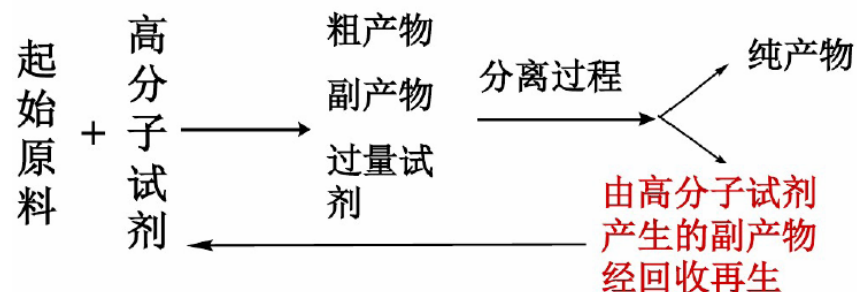
“for his development of methodology for
chemical synthesis on a solid matrix (以高分子为载体的固相合成)”

7.2 高分子试剂

■ 高分子试剂概述

- 高分子试剂参与的化学反应，大多数是多相化学反应。

常见的高分子试剂参与的化学反应路线如下图所示：



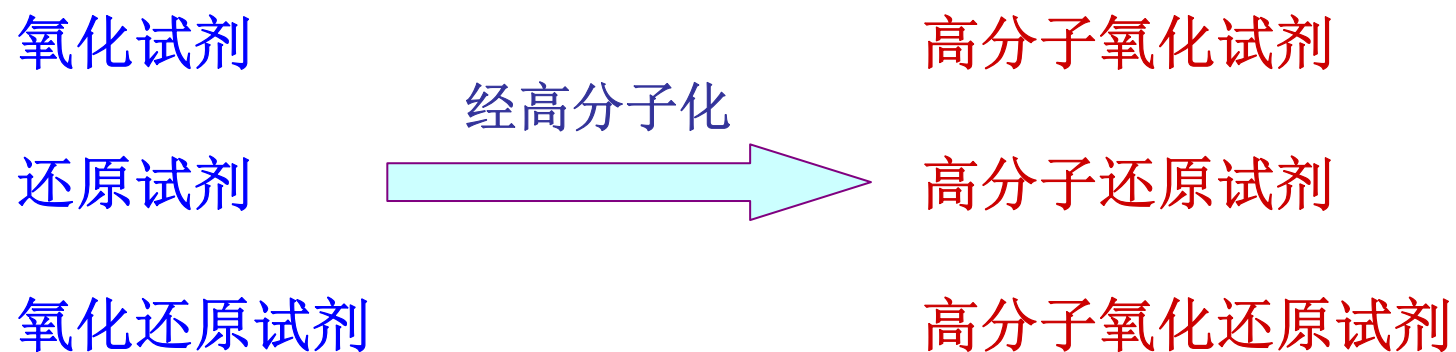
- 高分子试剂最重要的两个特点：
 - 简化分离纯化过程（一般经简单的过滤即可）；
 - 高分子试剂可回收，再生后重新使用。

■ 高分子试剂概述

根据化学活性的不同，高分子试剂可分为：

- 高分子氧化还原试剂
- 高分子磷试剂
- 高分子卤代试剂
- 高分子烷基化试剂
- 高分子酰基化试剂
- 固相合成试剂

一、高分子氧化还原试剂



1、基本概念

- 氧化反应：失去电子的反应。
- 还原反应：得到电子的反应。
- 氧化还原反应：有电子得失的反应。
- 还原剂：失去电子或电子对偏离的物质。
- 氧化剂：得到电子或电子对偏向的物质。

1、基本概念

- 高分子氧化还原试剂，也称电子转移试剂。

是既有氧化作用，又有还原功能，

自身具有可逆氧化还原特性的一类高分子试剂。

- 作用：

- 是比较温和的氧化还原试剂，常用于选择性氧化或还原反应；

- 在反应中，到底起氧化还是还原作用，取决于反应的初始氧化态。

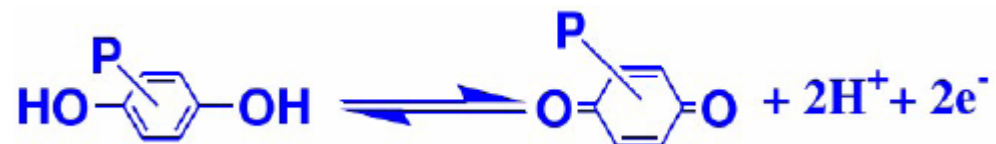
- 特点：

- 能在不同情况下，表现出不同的反应活性。

- 经过氧化或还原反应后，试剂易根据其氧化还原的可逆性将试剂再生使用。

2、分类

● 醌类试剂:



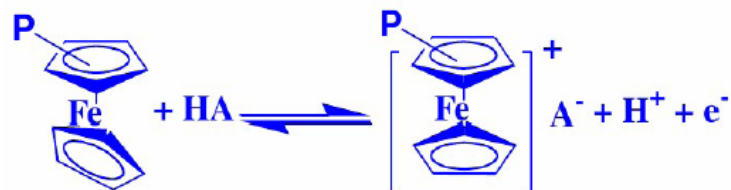
● 硫醇类试剂:



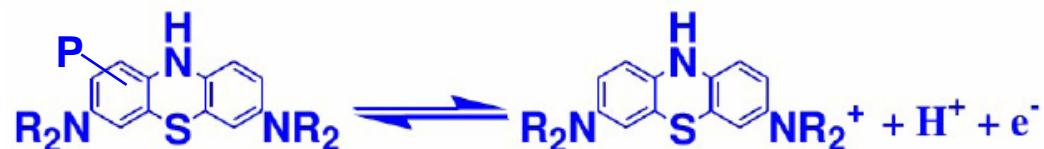
● 吡啶类试剂:



● 二茂铁类试剂:



● 多核杂芳烃类试剂:

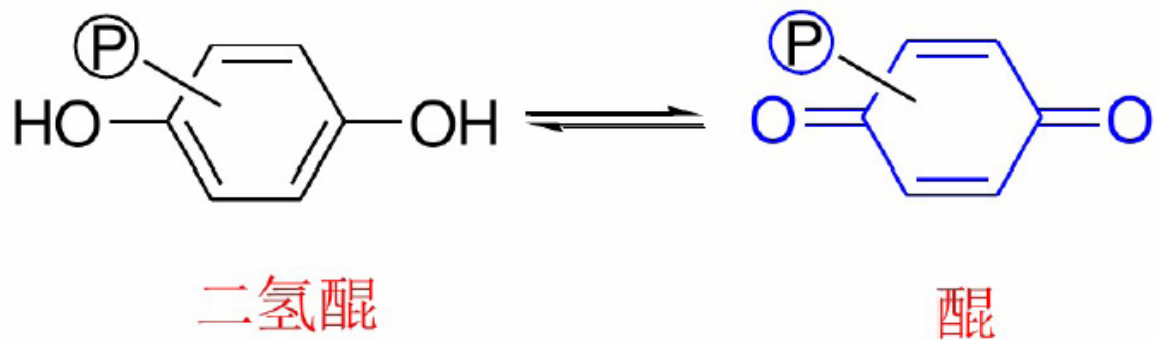


- 高分子骨架**P**: 在试剂中, 一般只起**担载**作用, 对反应活性影响不大;
- 氧化还原活性中心: 试剂的主要活性部分, 与起始物发生反应。

3、制备方法与应用

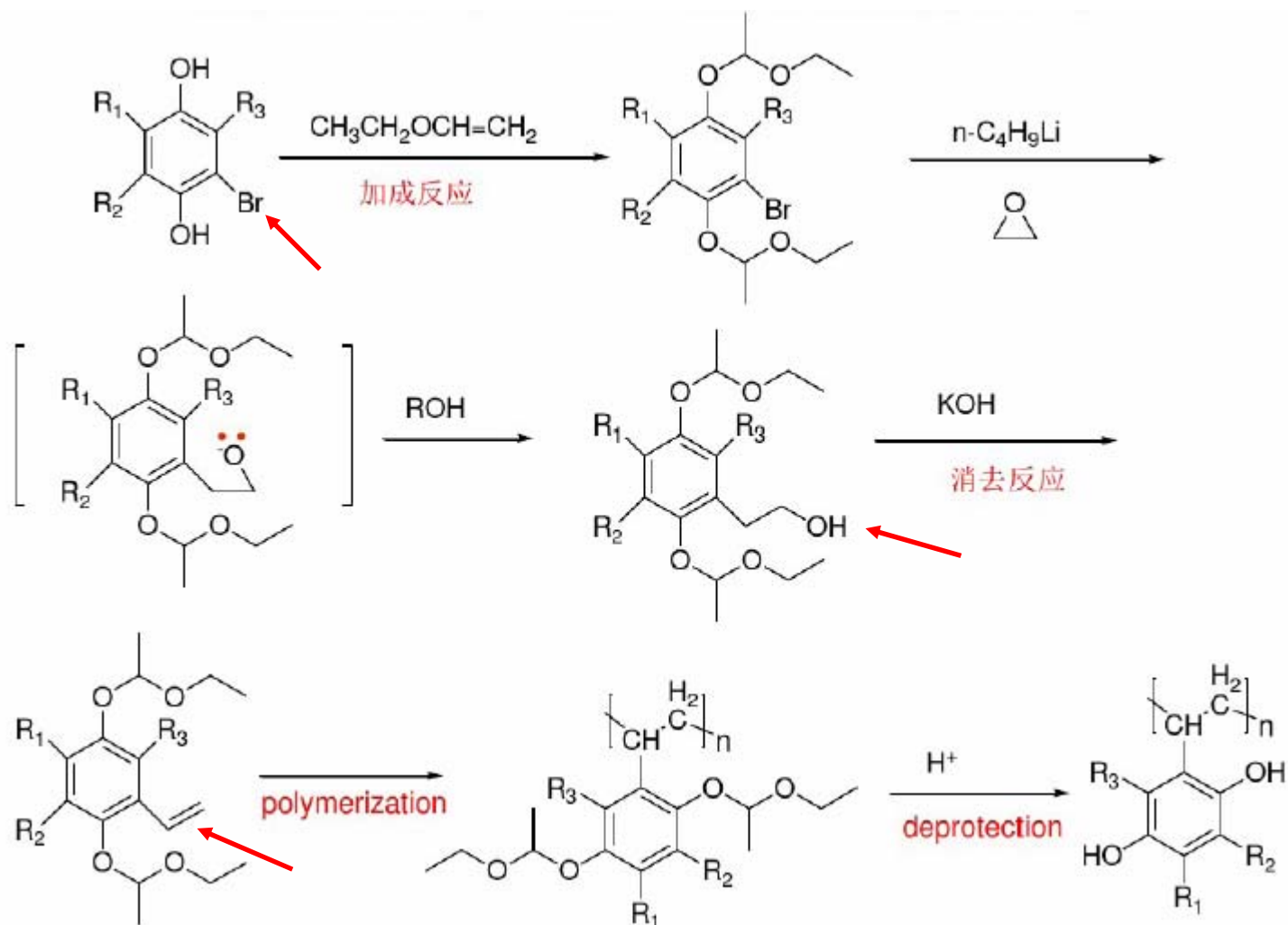
- 方法1：从合成具有氧化还原活性的单体出发：
先制备含氧化还原活性中心结构，同时有可聚合基团的活性单体，
再利用聚合反应，将单体制备成高分子试剂。
- 方法2：以某种商品聚合物为载体出发：
利用特定的化学反应，
将具有氧化还原反应活性中心结构的小分子试剂接到聚合物骨架上，
构成具有氧化还原反应活性的高分子试剂。
- 应用：主要应用在有机合成反应等领域。

■ A、醌型高分子氧化还原试剂的制备与应用



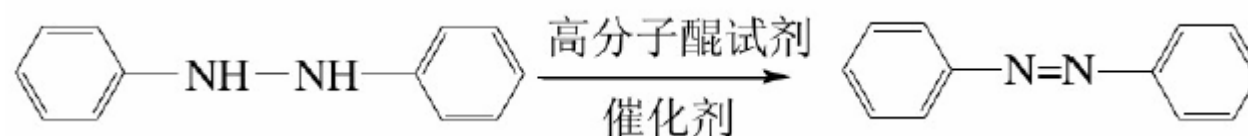
■ A、醌型高分子氧化还原试剂的制备与应用

● 制备



■ A、醌型高分子氧化还原试剂的制备与应用

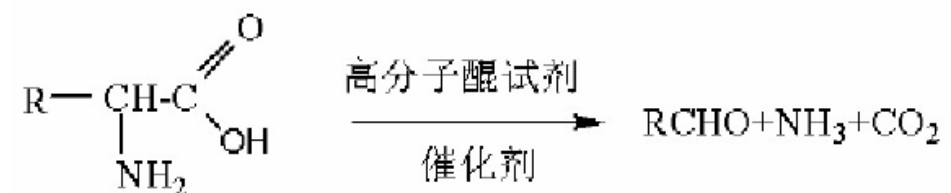
● 应用1：均二苯肼氧化脱氢制备偶氮苯



- 偶氮染料：偶氮基为发色团，偶氮苯为色原体的染料。
偶氮类染料占合成染料的一半左右。
简单结构的偶氮染料有黄色、橙色或褐色等。

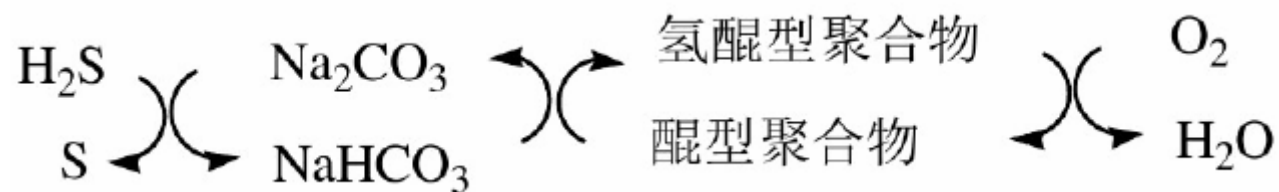
■ A、醌型高分子氧化还原试剂的制备与应用

- 应用2：氧化降解 α -氨基酸，生成醛，氨和二氧化碳。



■ A、醌型高分子氧化还原试剂的制备与应用

- 应用3：将硫化氢吸收氧化为单质硫，应用在环保方面。



■ A、醌型高分子氧化还原试剂的制备与应用

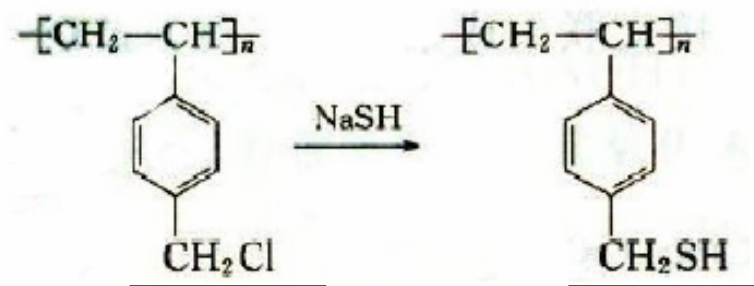
● 应用4：以廉价的乙烯制取重要的化工原料乙醛



■ B、硫醇型高分子氧化还原试剂的制备与应用



- 制备：通过侧链反应，在聚合物骨架上引入活性功能基团

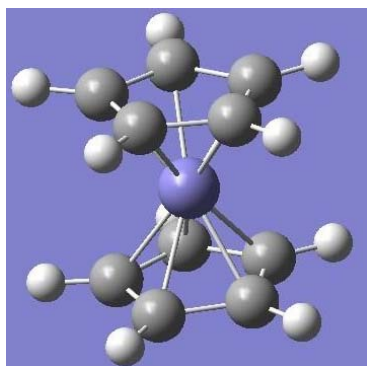
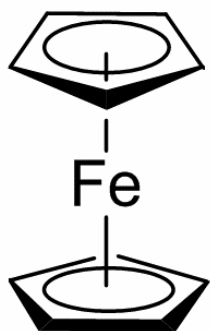


- 优点：较小分子的硫醇易氧化
- 应用：可将二硫化合物和蛋白质中间的二硫键断裂，还原成巯基。



■ C、二茂铁型高分子氧化还原试剂的制备与应用

- 20世纪50年代，合成出一种新物种 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ，称为二茂铁。
两个环戊烯基与一个Fe原子，形成夹心面包式(三明治)的结构。



Ernst Otto Fisher
1973 年诺贝尔化学奖

- 二茂铁（**Ferrocene**）是一种金属有机化合物。
常温下为橙黄色粉末，有樟脑气味。
熔点 $172-174^\circ\text{C}$ ，沸点 249°C 。
不溶于水，易溶于苯、乙醚、汽油、柴油等有机溶剂。
与酸、碱等不发生作用，**化学性质稳定**， 400°C 以内不分解。

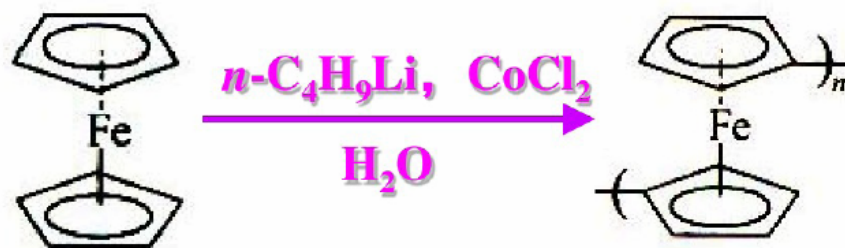


■ C、二茂铁型高分子氧化还原试剂的制备与应用

- 制备方法1: 引入乙烯基, 再进行聚合



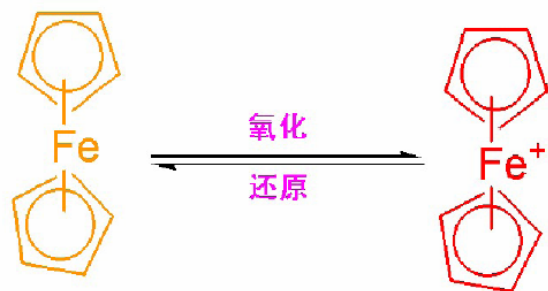
- 制备方法2: 在强碱作用下, 直接聚合



■ C、二茂铁型高分子氧化还原试剂的制备与应用

- 可应用到生物体内的抗坏血酸(即维生素C)的代谢情况等。

随着氧化还原反应的进行，试剂的颜色也随之变化。

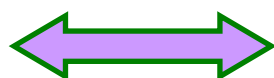


- 二茂铁类络合物是血红蛋白的主要活性中心，
此类试剂在生命科学领域具有重大作用。

二、高分子氧化试剂

●小分子氧化剂：

- 不稳定；
- 易爆易燃，易分解失效；
- 有的毒性较大，且气味难闻；
- 储存、运输、使用困难。

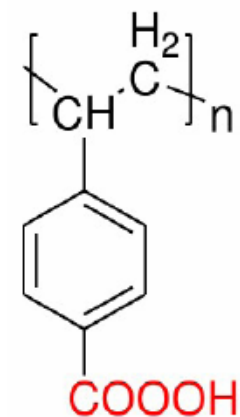


●高分子氧化剂：

- 稳定性好；
- 储存、运输、使用方便。

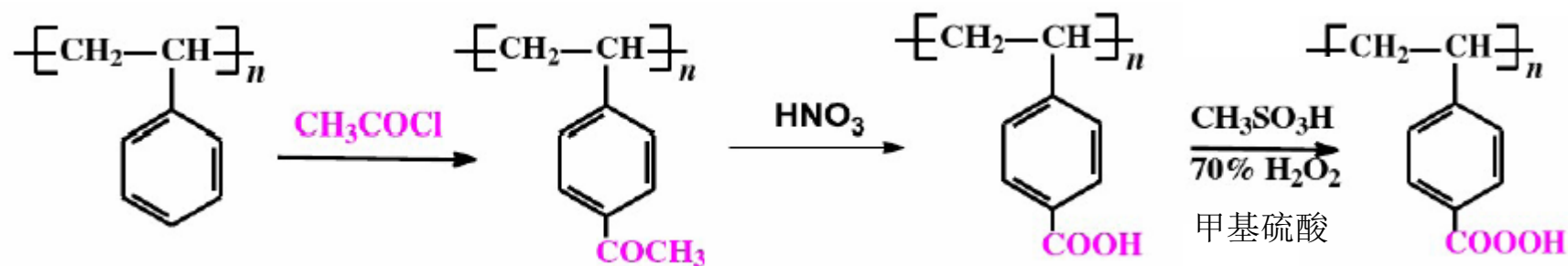
●制备高分子氧化剂的主要目的：

保持试剂氧化活性的前提下，
通过高分子化提高分子量，
减少挥发性和敏感度，增加其物理和化学稳定性。



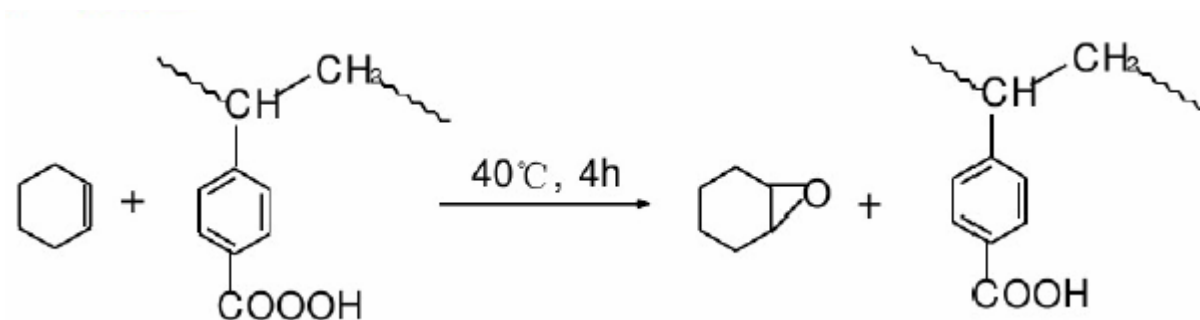
1、高分子过氧酸试剂

- 最常见的是以聚苯乙烯为骨架的聚苯乙烯过氧酸。
- 制备

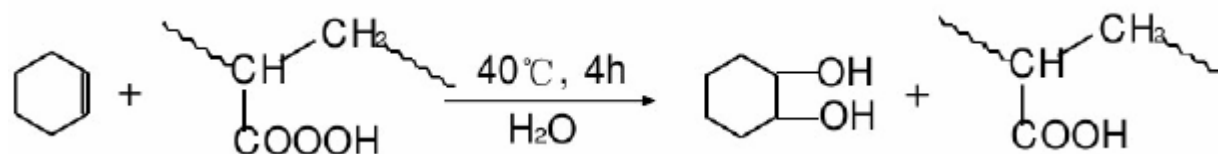


1、高分子过氧酸试剂

- 应用：氧化烯烃成环氧化合物或邻二羟基化合物。



芳香型骨架过氧酸



脂肪族骨架过氧酸

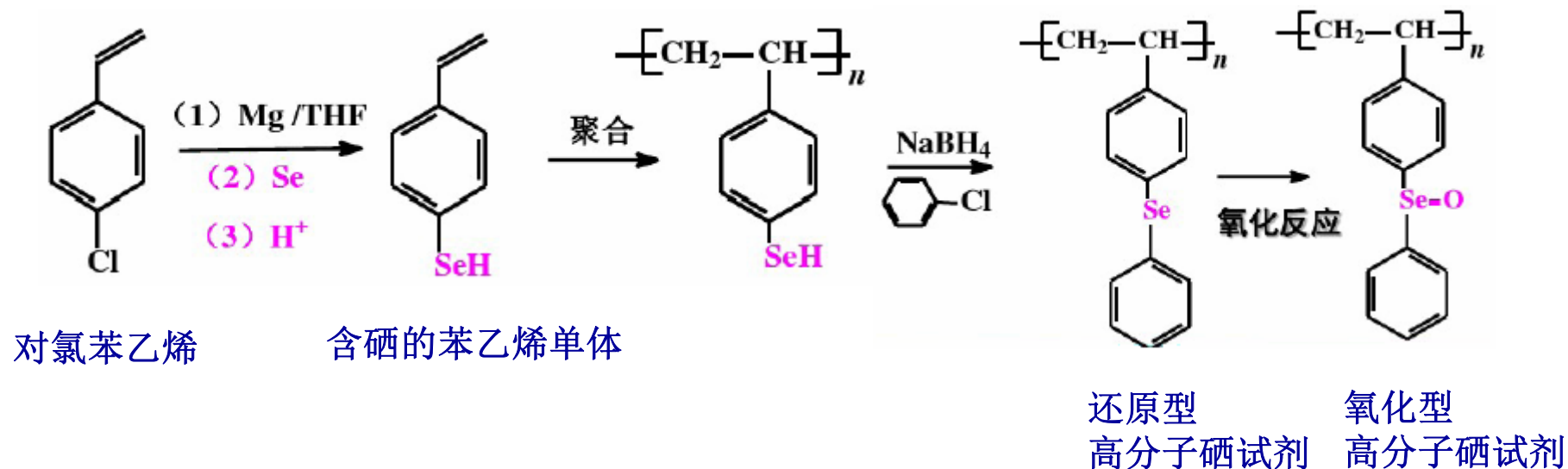
2、高分子硒试剂

低分子有机硒化合物，具有毒性和恶臭味。

高分子硒试剂是一类新型的高分子氧化剂，能克服这些缺点。

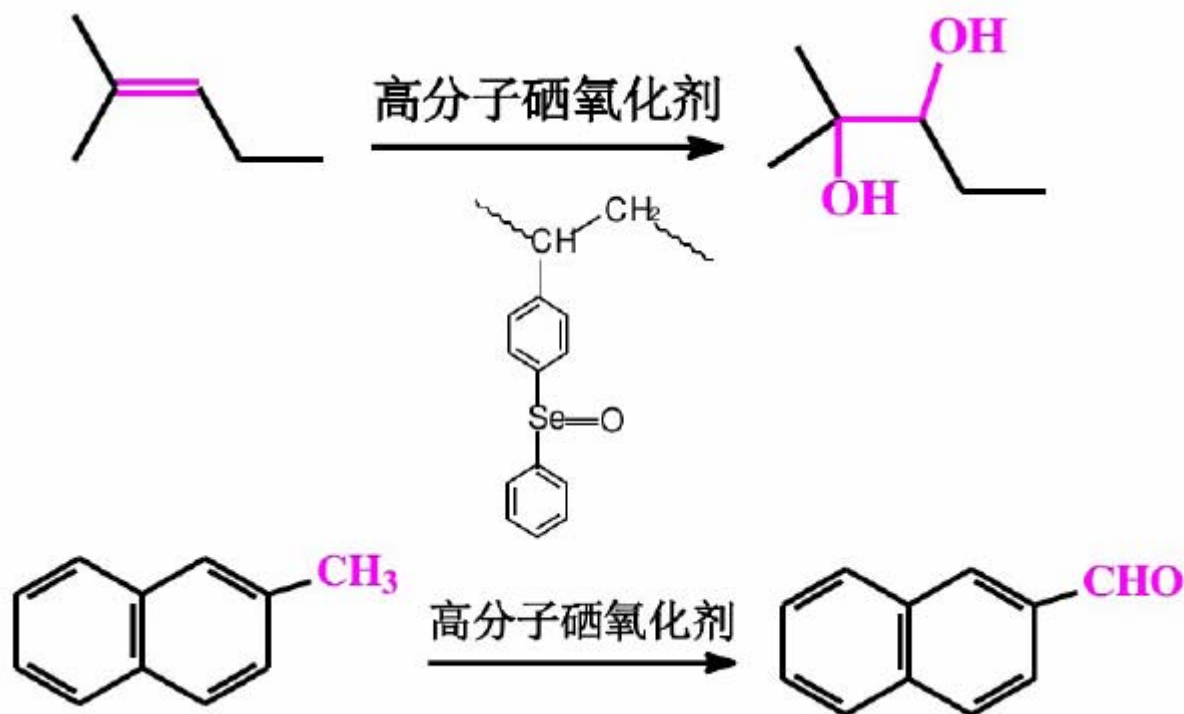
且具有良好的选择性氧化功能。

●制备



2、高分子硒试剂

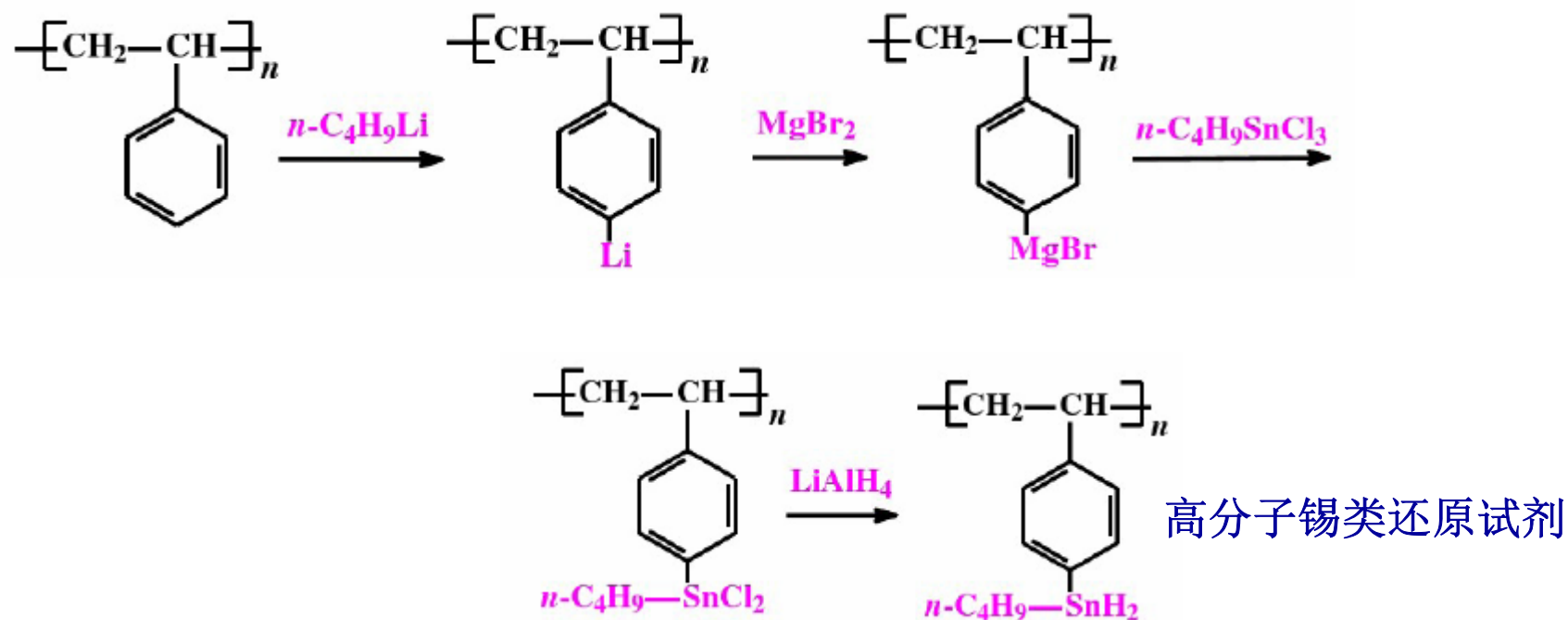
- 应用：选择性氧化：将烯烃氧化成邻二羟基化合物；
将环外甲基氧化成醛。



三、高分子还原试剂

1、高分子锡类还原试剂

●制备



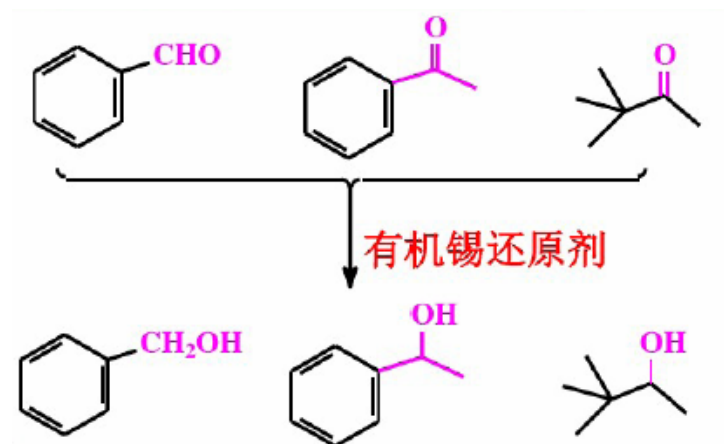
1、高分子锡类还原试剂

- 高分子锡试剂的特点与应用

- 稳定性好
- 无气味、低毒性
- 还原某些羰基化合物
- 选择性还原二醛化合物
- 定量的将卤代烃中的卤素转变为氢

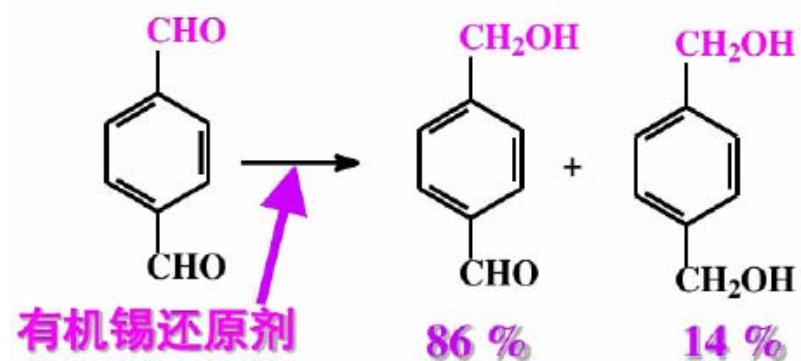
1、高分子锡类还原试剂

●应用1：将醛、酮还原成醇



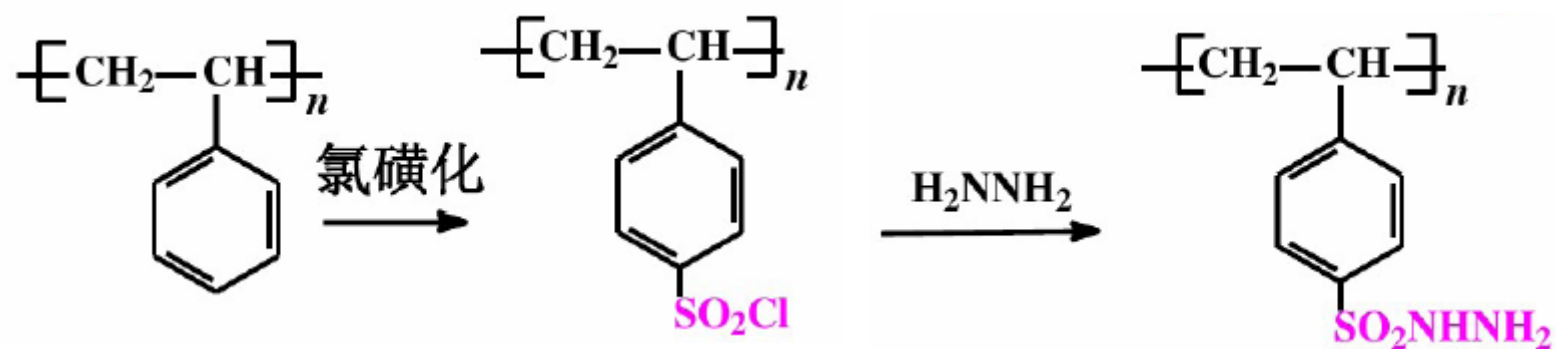
1、高分子锡类还原试剂

●应用2：选择性还原二醛化合物



2、高分子磺酰肼试剂

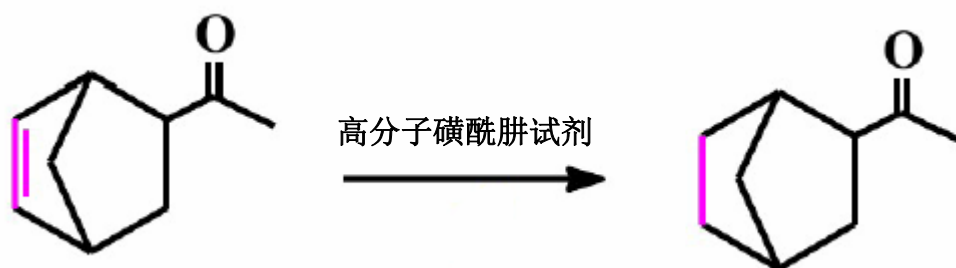
●制备



高分子磺酰肼试剂

2、高分子磺酰肼试剂

- 应用：对碳碳双键选择性加氢，不影响羰基。

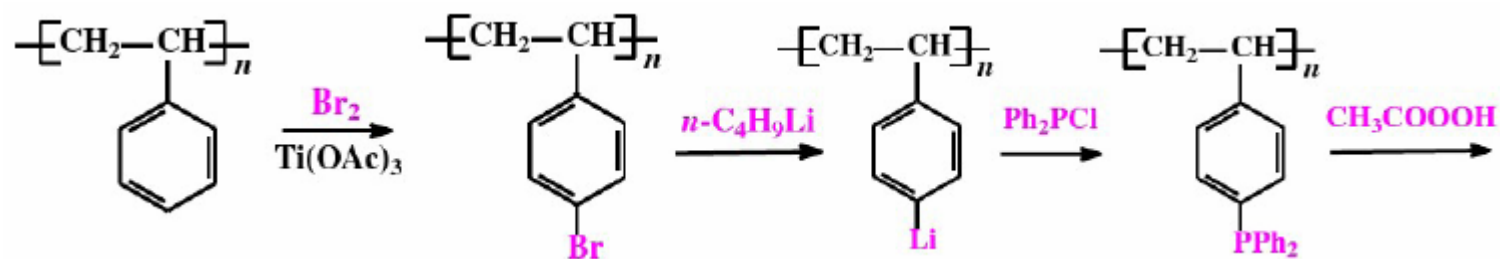


四、高分子卤化试剂

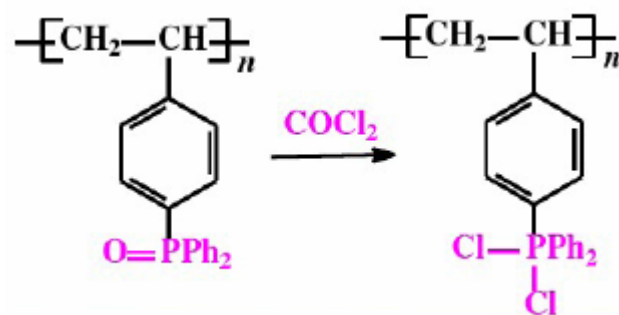
- 卤化反应是有机合成和石油化工中的常见反应，
包括卤素的取代和加成反应。
用于该类反应的化学试剂，称为卤代试剂，或卤化试剂。
- 常用卤代试剂的挥发性和腐蚀性较强，
高分子化后的卤代剂可克服上述缺点，
还可以简化反应过程和分离步骤。
- 常见的高分子卤代试剂主要有：
二卤化磷型、N-卤代酰亚胺型和三价碘型。

1、二卤化磷型卤代试剂

- 制备：含有三苯基二氯化磷结构的高分子



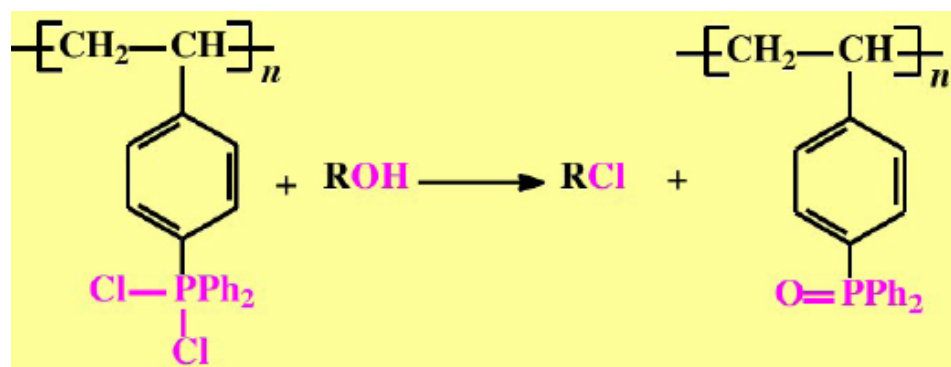
三苯基磷聚合物



三苯基二氯化磷聚合物
高分子氯代试剂

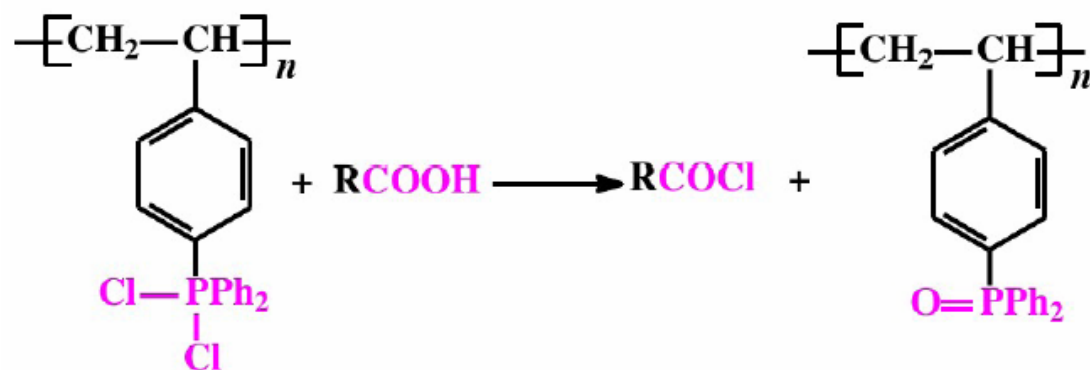
1、二卤化磷型卤代试剂

●应用1：由醇制备卤代烷



1、二卤化磷型卤代试剂

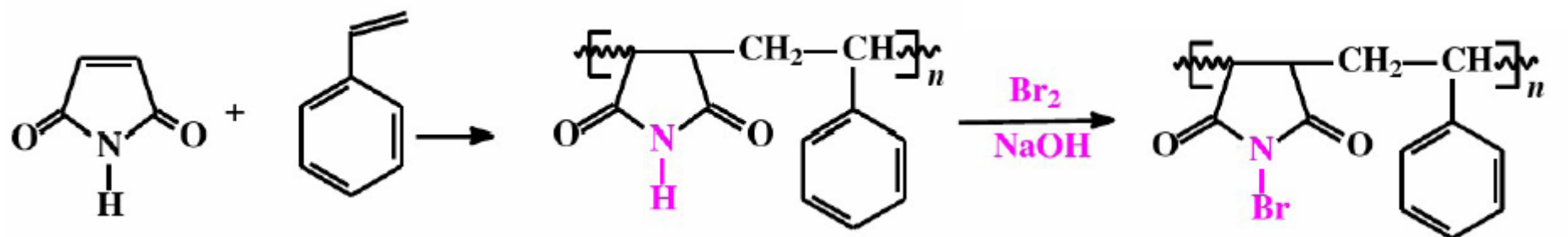
●应用2：由羧酸制备酰氯



●反应条件温和，产率高，试剂回收可再生。

2、N-卤代酰亚胺型卤代试剂

●制备方法1

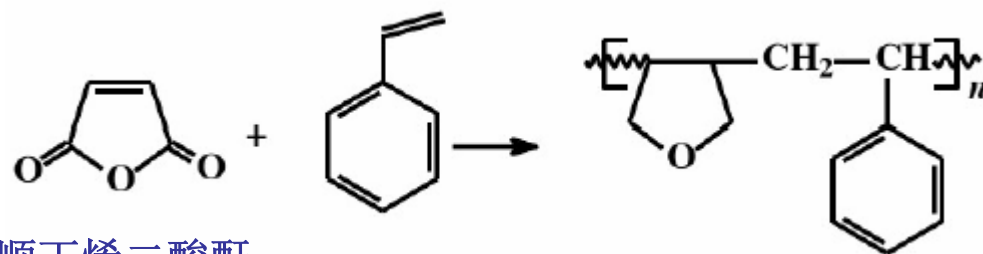


顺丁烯二酰亚胺

高分子NBS

NBS: N-溴代酰亚胺

●制备方法2

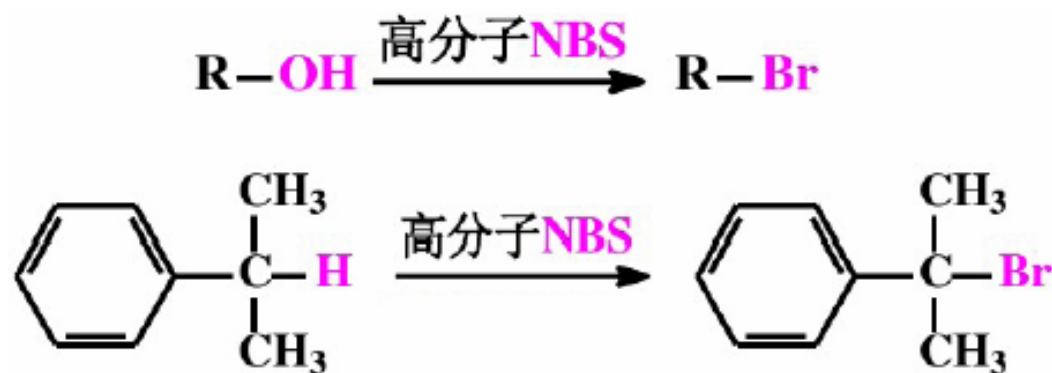


顺丁烯二酸酐

2、N-卤代酰亚胺型卤代试剂

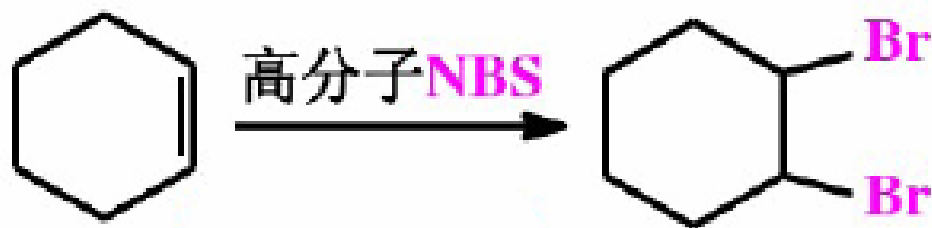
主要应用于溴代和碘代反应，选择性高。

- 应用1：取代羟基、活泼氢等，制备溴代产物。



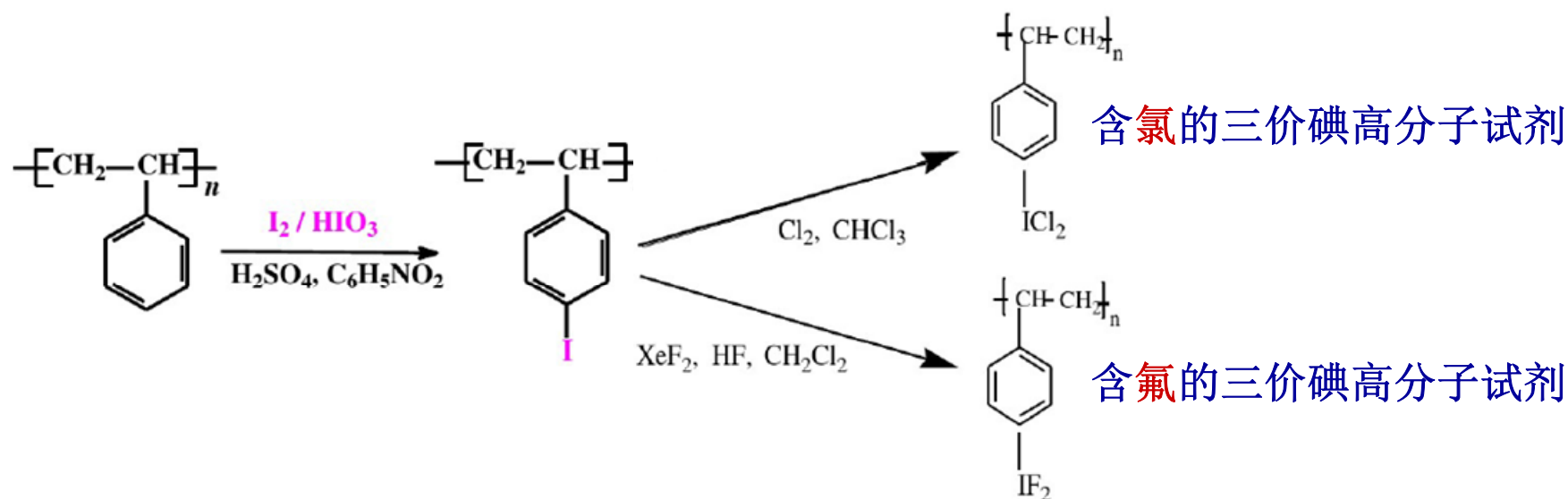
2、N-卤代酰亚胺型卤代试剂

●应用2：对不饱和烃的加成反应



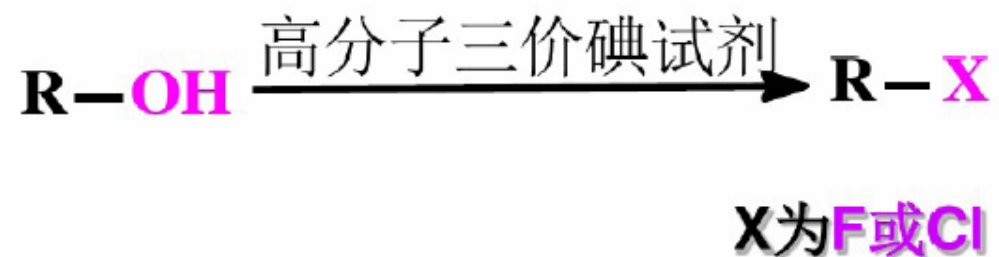
3、三价碘型卤代试剂

●制备



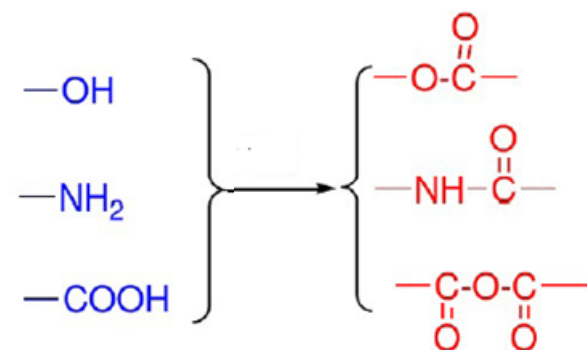
3、三价碘型卤代试剂

- 应用：主要用于氟代和氯代反应，也可以用于加成反应。



五、高分子酰基化试剂

- 酰基化反应，
主要是指对羟基、氨基和羧基的酰化反应，
分别生成酯、酰胺和酸酐。



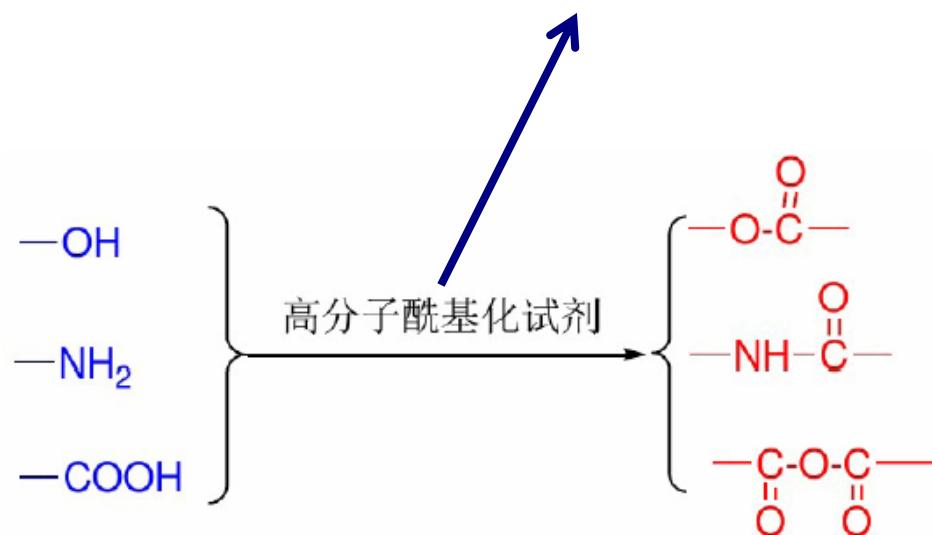
- 酰基化反应广泛用于：
 - 活性官能团的保护；
 - 在多肽、药物合成是极为重要的反应步骤；
 - 还可以改变化合物极性。

五、高分子酰基化试剂

- 酰基化反应是可逆反应，为使反应进行完全，试剂往往会过量，因此，反应物的分离较复杂、耗时。
- 经高分子化的酰基化试剂，使反应物的分离较容易，试剂可再生使用，节约成本，选择范围更大。

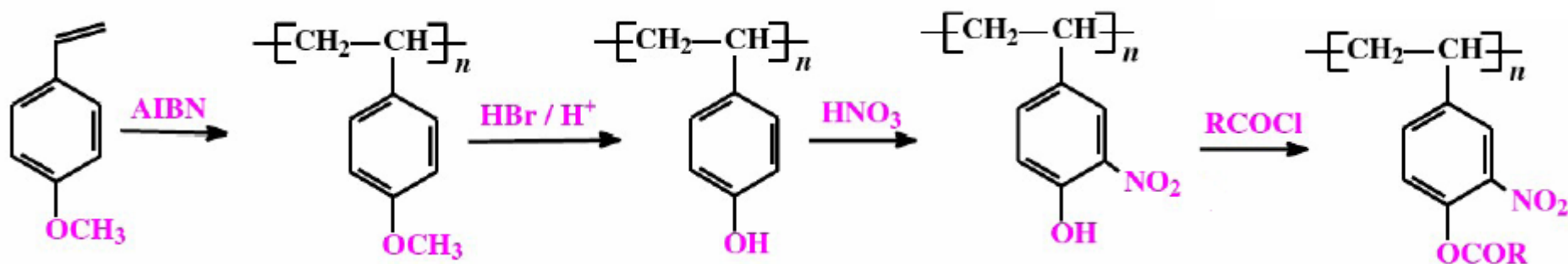
五、高分子酰基化试剂

- 高分子酰化剂主要包括：高分子活性酯和高分子酸酐。



1、高分子活性酯

●制备



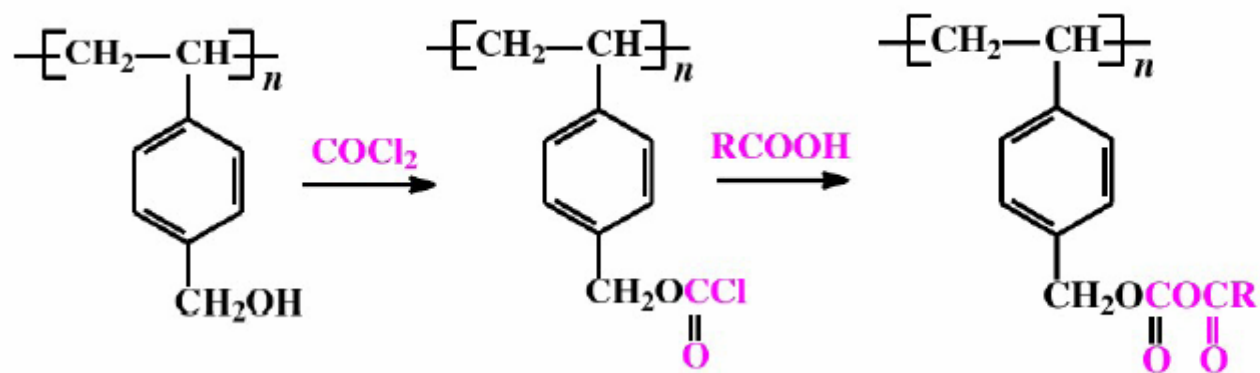
引入硝基，
是为了增加酚羟基的活性

●应用：主要用于肽的合成。

可将溶液合成变为固相合成，大大提高合成效率。

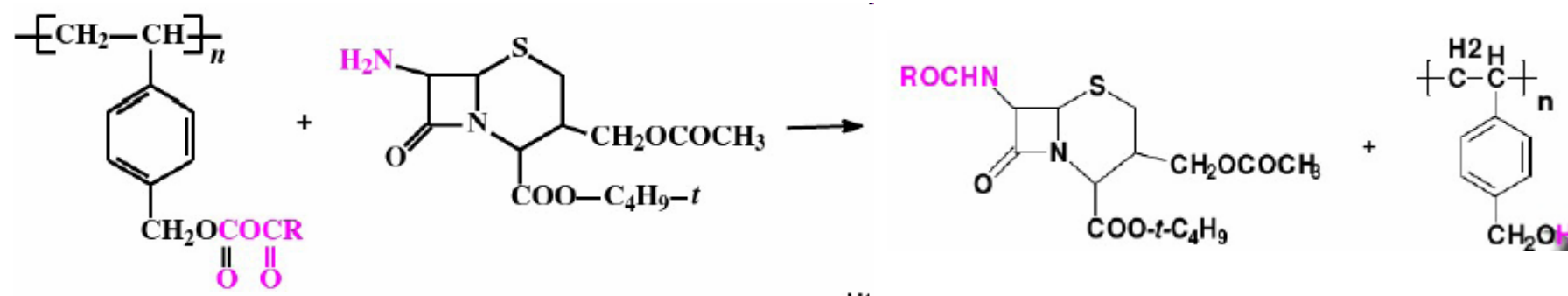
2、高分子酸酐

●制备



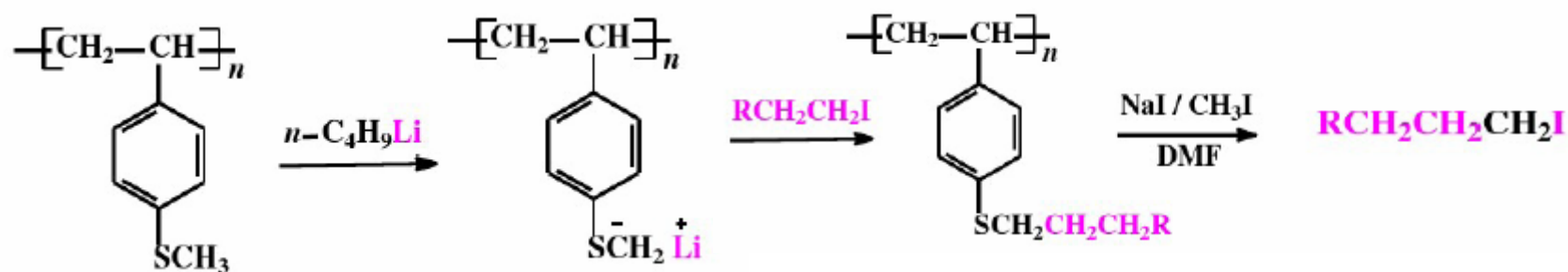
2、高分子酸酐

- 应用：主要进行酰基化反应，特别是对杂环化合物的氨基选择性酰化。



六、高分子烷基化试剂

- 常见的是含有硫甲基锂结构的聚苯乙烯，主要用于碳碳键的形成



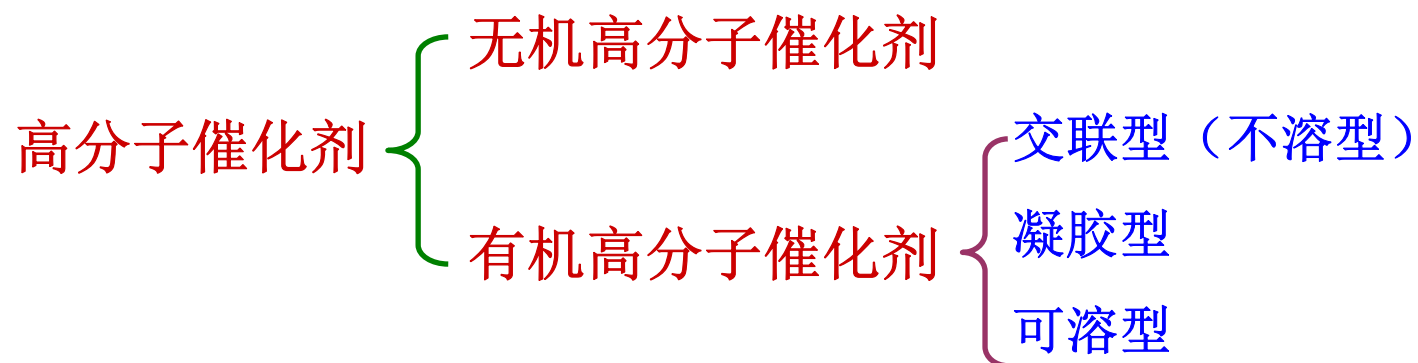
7.3 高分子催化剂

一、基本概念

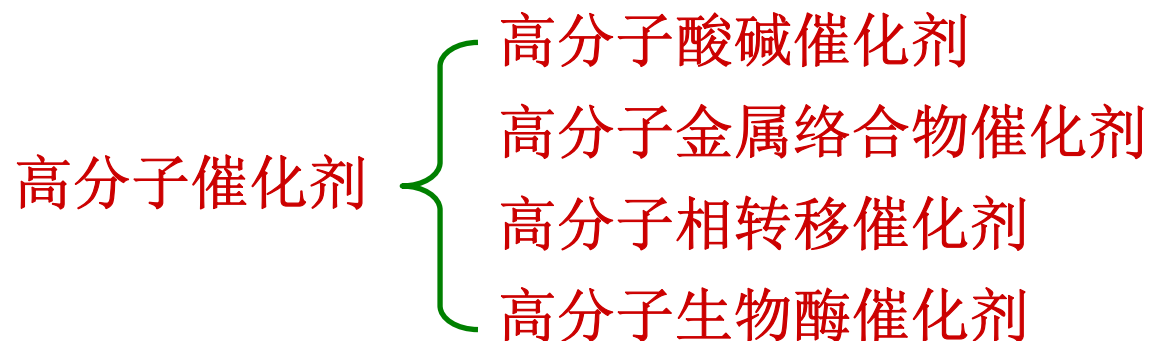
- **催化反应**：有催化剂参与的化学反应。
 - **均相催化反应**
 - **多相催化反应**
- 将催化活性物种（通常是金属离子、络合物），以物理方式（如吸附、包埋）或化学键合方式（如离子键、共价键）固定在线型或交联聚合物载体上，得到具有**催化功能**的高分子材料，叫做**高分子催化剂**。如，高分子酸碱催化剂等。
- 高分子催化剂的形状主要有：**颗粒、粉末、块状体、纤维和薄膜等**。

二、主要类型

- 根据载体不同，高分子催化剂可分为：



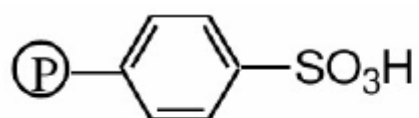
- 根据催化作用机理不同，高分子催化剂可分为：



1、高分子酸碱催化剂

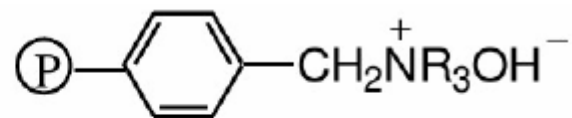
高分子酸碱催化剂常用的是：

- 强酸型（阳离子）离子交换树脂
- 强碱型（阴离子）离子交换树脂



酸催化用树脂

提供 H^+



碱催化用树脂

提供 OH^-

1、高分子酸碱催化剂

- 适用范围：

酯化反应、羟醛缩合反应、烷基化反应、脱水反应、环氧化反应、水解反应、环合反应、加成反应、分子重排反应、聚合反应等。

2、高分子金属络合物催化剂

- 许多金属、金属氧化物、金属络合物均可作为催化剂。
- 金属和金属氧化物在多数溶剂中不溶解，一般为多相反应催化剂。
- 金属络合物由于其易溶性，多数作为均相反应催化剂。
金属络合物催化剂经高分子化后，可改造成多相反应催化剂。

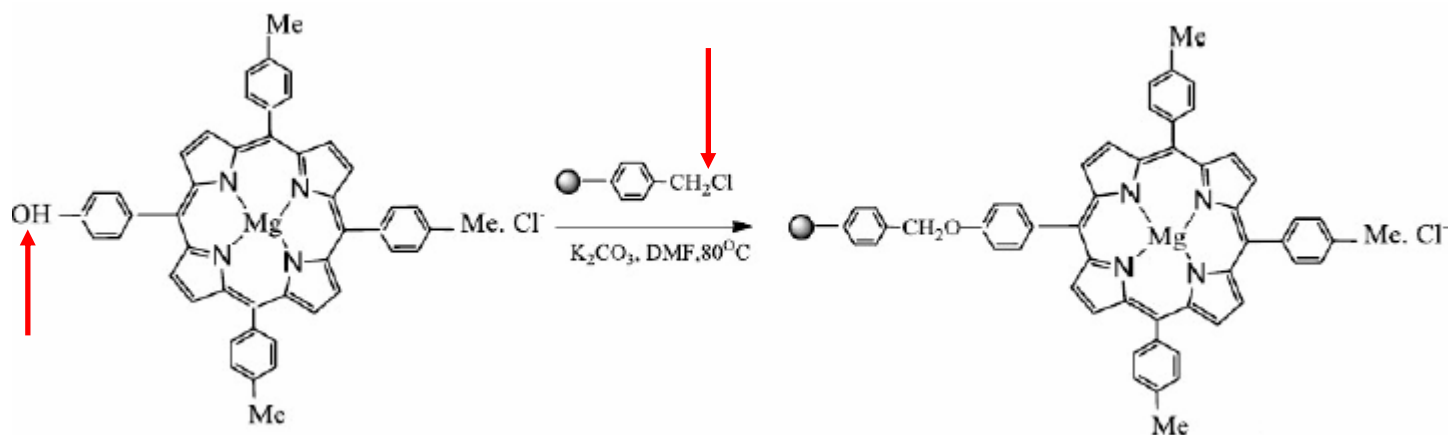
2、高分子金属络合物催化剂

- 制备高分子金属络合物催化剂的最关键两个步骤是：
 - 在分子骨架上引入配位基团；
 - 与金属离子之间进行络合反应。

2、高分子金属络合物催化剂

●制备方法1:

通过金属络合物与高分子载体上官能团的化学反应，
制备高分子金属络合物催化剂。



2、高分子金属络合物催化剂

- 制备方法2：最常见的方法。

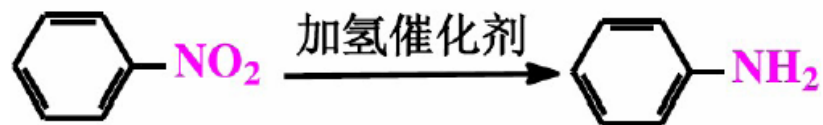
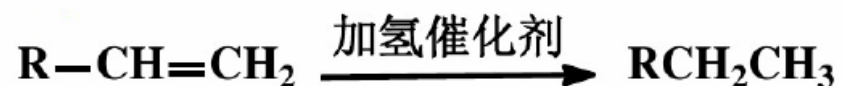
先合成含功能性配体的高分子，
利用高分子配体与金属化合物的络合反应，
直接合成高分子金属络合物催化剂。

2、高分子金属络合物催化剂

●适用范围：

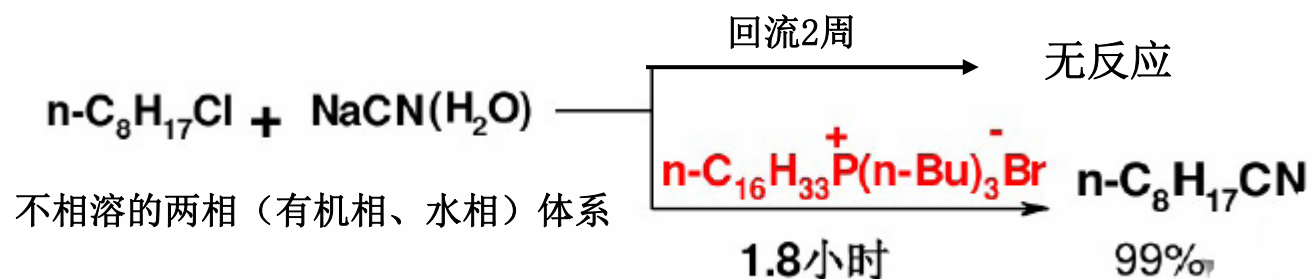
烯烃的加氢反应、氧化反应、环氧化反应、不对称加成反应、异构化反应、羰基化反应、烷基化反应、聚合反应等。

加氢反应



3、高分子相转移催化剂

- 溶解性差别较大的两种反应物，
往往需要分别溶解在两种互不相溶的溶剂中，进行界面反应。
- 为了增大反应速率，
一般采用增大搅拌速度和使用亲水性和亲油性都较好的溶剂。
但是，效果很有限。



3、高分子相转移催化剂

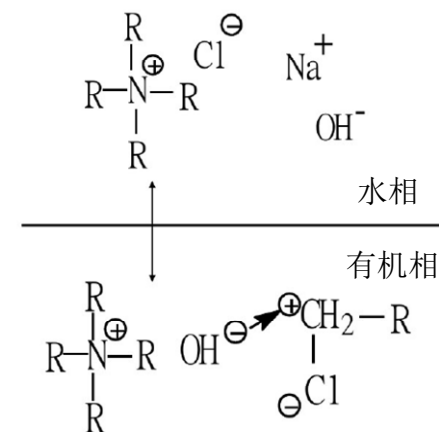
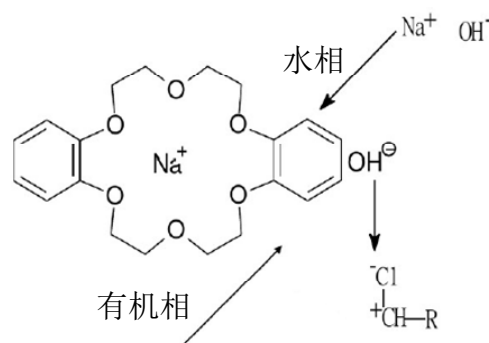
- 相转移催化剂（Phase Transfer Catalysis, PTC）

能与阴离子形成离子对，或与阳离子形成配合物，从而增加这些离子性化合物向有机相的迁移，并提高在有机相中的溶解度，从而增大这两种反应物的反应速率。



- 相转移催化剂，主要包括：

- 亲油性的有机离子化合物，如季铵盐和磷鎓盐；
- 非离子型的冠醚类化合物。



- 小分子相转移催化剂:

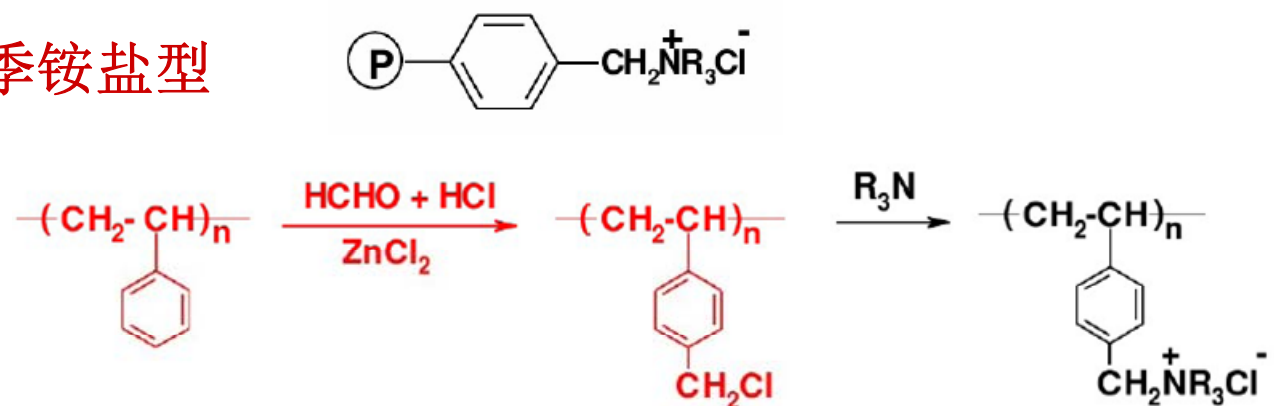
反应物仅在液（有机相） --- 液（水相）两相之间转移

- 高分子相转移催化剂: “三相催化剂”

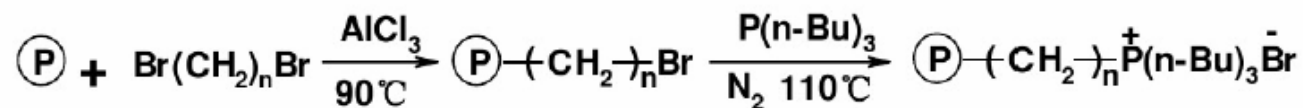
反应物在液（有机相） --- 固（树脂相） --- 液（水相）三相之间转移

● 高分子相转移催化剂的类型：

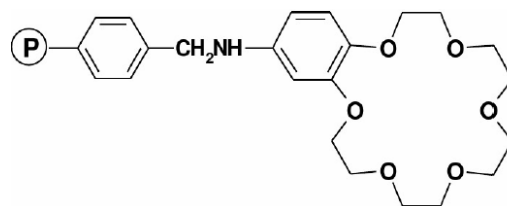
➤ 负载季铵盐型



➤ 负载季磷盐型



➤ 负载冠醚型



● 高分子相转移催化剂的特点：

- 高分子相转移催化剂不污染反应物和产物，产品质量易控制。
- 催化剂的回收比较容易，可采用较昂贵的催化剂。
- 降低小分子冠醚类化合物的毒性，减少对环境的污染。

● 高分子相转移催化剂的应用:

