

·研究简报·

对甲酰基苯氧基甲基型聚苯乙烯树脂的简便快速制备*

黄 强** 李志江 马小玲 隆 泉 郑保忠

(云南大学材料科学与工程系 昆明 650091)

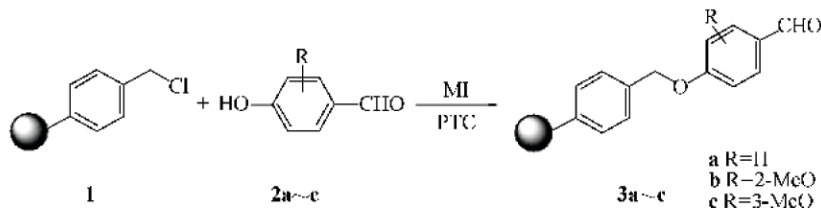
摘 要 以 Merrifield 树脂为原料,家用微波炉为反应装置,在微波照射的相转移催化(MI-PTC)条件下,简便快速地合成了 3 种甲酰基功能化的交联聚苯乙烯树脂——对甲酰基苯氧基甲基树脂、对甲酰基-2-甲氧基苯氧基甲基树脂和对甲酰基-3-甲氧基苯氧基甲基树脂,在 MI-PTC 条件下,树脂制备过程所需的时间不超过 1 h,而传统加热制备方法则需要 8 h 以上.实验中,微波输入功率为 158 W,反应过程用 FTIR 谱进行监测,碘化四丁基铵被考察为最好的相转移催化剂.该方法提供了一种反应条件温和、简便快速地制备功能化树脂的途径.

关键词 微波照射,相转移催化,固相有机反应,对甲酰基苯氧基甲基型树脂

以甲酰基作为反应活性官能团的对甲酰基苯氧基甲基型聚苯乙烯树脂具有广泛的用途,作为固相有机合成(SPOS)的载体,可以用于多肽^[1]、磺酰胺^[2]、咪唑^[3]、苯并咪唑^[4]、二苯氧氮杂萘酮^[5]和喹啉衍生物^[6]等的固相合成;作为平行液相组合合成的树脂清除剂^[7,8],用于清除肼、羟氨、硫氨等过量试剂^[9],对组合化合物库进行纯化.长期以来,实验室制备对甲酰基苯氧基甲基型树脂通常以市场上方便购买的氯甲基树脂(Merrifield 树脂)为原料,对其进行化学改性而获得.如 Yan 等^[10]报道的方法是在 NaH 的作用下,Merrifield 树脂与 4-羟基苯甲醛或 4-羟基-2-甲氧基苯甲醛发生亲核取代反应而获得;我们报道了相转移催化(PTC)合成的方法^[11].这些方法虽然很容易实现,但是由于反应是发生在不溶性高分子载体与液相小分子试剂之间的非均相反应,反应比较缓慢,这类树脂的制备非常耗费时间(通常需要回流 8 h 以

上).微波照射的相转移催化(MI-PTC)技术结合了微波辅助有机合成反应迅速、PTC 反应条件温和的优点,在小分子化合物的合成领域有着广泛的应用,获得了很大的成功^[12,13].在聚合反应^[14,15]以及聚合物的官能团化反应^[16~18]研究中,应用微波照射技术促进化学反应已有报道.我们尝试将这一技术用于功能化树脂的合成领域,以简便快速地制备各种功能高分子材料.

在 MI-PTC 条件下,氯甲基树脂 **1** 与 3 种 *p*-羟基苯甲醛 **2a~c** 发生 O-烷基化反应,只需反应几分钟即可分别获得 3 种对甲酰基苯氧基甲基型聚苯乙烯树脂(示意式 **1**).由于甲酰基的存在,可以通过 FTIR 光谱很方便地检测反应的进程,甲酰基含量(mmol/g)的测定通过与 2,4-二硝基苯肼(DNP)衍生化反应后再进行氮元素分析的方法确定^[11].



Scheme 1 Preparation of formyl functionalisation resins under MI-PTC

1 试剂与仪器

Merrifield 树脂,天津南开和成科技有限公司,

200~400 目,1% DVB 交联,1.24 mmolCl/g,使用前经乙醇抽提;三甲基十六烷基氯化铵(CTMAC),四

* 2006-10-13 收稿,2007-01-15 修稿;国家自然科学基金(基金号 20172044)、云南省自然科学基金(基金号 2005E0008Q)和云南省教育厅科学研究基金(基金号 5Y0555D)资助;** 通讯联系人,E-mail:huangqiang@ynu.edu.cn

丁基氯化铵 (TBAC), 四丁基碘化铵 (TBAI), 4-羟
基苯甲醛, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司,
AR 4-羟基-2-甲氧基苯甲醛, 4-羟基-3-甲氧基苯
甲醛, 德国 Sigma-Aldrich, 纯度 $\geq 99\%$; 18-冠-6 醚,
德国 Merck-Schuchardt, 纯度 $\geq 98\%$ 聚乙二醇 400
(PEG-400), 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司,
平均分子量 380 ~ 430 DNP, 天津市光复精细化工
研究所, 纯度 $\geq 99\%$; 其它试剂和溶剂均为市售
AR 产品.

微波炉, 日本 Panasonic NN-K5541JF, 最高功
率 950 W, 频率 2450 MHz ; 红外光谱仪, 美国
Thermo Nicolet TFIR AVATAR 360 ; 有机元素分析
仪, 德国 GmbH Vario EL-III .

2 无微波照射下树脂 3a ~ c 的制备

在装有回流冷凝管、温度计的 100 mL 三颈烧
瓶中, 加入 200 mg 的 Merrifield 树脂 1, 加入 15 mL
溶剂 DMF, 溶胀 30 min 后升温至 85℃, 在搅拌下
加入 2a ~ c (Merrifield 树脂 Cl 摩尔量的 3 倍)、
K₂CO₃ 固体 205 mg (2a ~ c 摩尔数的 2 倍) 及 26.5
mg (K₂CO₃ 摩尔数的 5%) 的 TBAI, 反应 8 h. 过滤,
并依次用二氯甲烷、DMF、5% NaOH 水溶液、蒸馏
水和甲醇洗涤固体, 真空干燥至恒重得树脂 3a ~
c.

3 MI-PTC 条件下树脂 3a ~ c 的制备

在 100 mL 烧杯中加入 200 mg 的 Merrifield 树
脂 1, 加入 15 mL 溶剂 DMF 溶胀 30 min, 加入 2a ~
c (Merrifield 树脂 Cl 摩尔量的 3 倍)、K₂CO₃ 固体
205 mg (2a ~ c 摩尔数的 2 倍) 及催化剂量 (K₂CO₃
摩尔数的 5%) 的相转移催化剂于室温下搅拌 30
min 后, 移至微波炉中用微波照射 5 min (最低档
火力, 功率约为 158 W). 过滤, 并依次用各种溶剂
(同上) 洗涤样品, 真空干燥至恒重得树脂 3a ~ c.

4 催化剂的影响

考察了在 MI-PTC 条件下 (微波功率约为 158
W, 照射时间为 5 min) 和常规加热条件下, 各种相
转移催化剂对氯甲基树脂 1 与 *p*-羟基苯甲醛 2a
反应生成对甲酰基苯氧基甲基树脂 3a 的转化率
的影响, 结果见表 1. 可以看出, 在 MI-PTC 条件
下, 以 TBAI 作为催化剂的反应具有最高的转化
率, 冠醚催化的反应也具有较高的转化率, 而以
PEG-400 作为催化剂的反应转化率最低 ; 而在常
规加热条件下, 情况稍有不同, 以冠醚作为催化
剂的反应转化率最高, TBAI 催化的反应转化率次

之. 出现这种差异的原因可以从冠醚和 Bu₄N⁺ 正
离子结构不同得到解释, 冠醚是平面结构而
Bu₄N⁺ 正离子是正四面体结构的, 正电荷位于正
四面体的中心. 在常规加热条件下, 由于 18-冠-6
醚具有平面结构, 容易接近固体碱 K₂CO₃, 与 K⁺
形成配离子而把固体碱带入到液相中, 增加了液
相的碱性, 促进了反应中间体的形成, 因此具有较
高的催化活性^[19]. 在微波反应条件下, 微波效应
的大小取决于反应物基态与过渡态极性差异的大
小^[20], TBAI 催化体系在 MI-PTC 条件下反而具有
更高的转化率说明其在反应过程中形成了比冠醚
催化体系中极性更高的过渡态中间体. Bu₄N⁺ 正
离子的正四面体结构虽然在固-液-固相转移催化
反应中不利于反应中间体的形成, 但在微波反应
得条件下, 其形成的高极性的过渡态有利于与微
波的耦合, 因此具有更加明显的微波效应. TBAC
虽然与 TBAI 具有相同的正离子, 但二者的催化效
率在两种反应体条件下都存在较大的差距 (表 1,
运行 4, 5), 这可能是由于 TBAI 的 I⁻ 与高分子苯
氯发生了卤交换效应, 使原料树脂的反应活性更
高的原因. 而这种情况在以 Cl⁻ 作为负离子的
TBAC 催化体系中是不存在的.

Table 1 The influence of various phase transfer catalysts (PTCs)				
Entry	<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyde	PTCs	Conversion ^a (%)	
			MI ^b	Δ ^c
1	2a	18-crown-6	87	85
2	2a	PEG-400	57	23
3	2a	CTMAC	79	58
4	2a	TBAC	84	62
5	2a	TBAI	91	83

^aThe average conversion rate of three reactions ; ^bConditions : pre-mixing
for 30 min, microwave irradiation for 5 min ; ^cConditions : 85℃ reaction
temperature, 8 h reaction time

5 两种情况的对比

传统加热 (Δ) 方法与微波照射加热方法制备
树脂 3a ~ c 的情况比较见表 2. 在实验中, 相转移
催化剂皆使用 TBAI. 在传统加热条件下, 反应缓
慢, 大约 8 h 左右反应才进行完全^[11, 21]. 而在微波
照射的条件下, 反应 5 min 的转化率即可达到
90% 左右, 比传统加热条件下完全反应的转化率
还要高一些. 微波加热不仅大大缩短了反应时间,
而且反应转化率也有所提高. 传统加热方式必须
有外部热源, 热量通过热传导的方式传给分子以
提高分子的势能, 从而达到增加分子反应活性的

效果. 而这一过程要达到平衡需要较长的时间. 微波直接对分子加热, 反应体系温度迅速提高(微波照射 5 min 以后反应体系的温度皆超过 100℃). 而且, 在 PTC 条件下, 反应活性中间体亲核性离子对 $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{ArO}^-$ 为高极性物质, 特别有利于与微波电磁能耦合, 具有特殊的微波化学效应^[22]. 我们把常规加热反应的反应温度提高到 105℃, 转化率反而有所降低(表 2, 运行 2), 这可能是因为在碱性环境中, 长时间受热导致了季铵盐的分解^[23]. 值得一提的是, 反应试剂加完以后, 预先搅拌的过程是非常必要的, 因为固相有机反应存在一个小分子试剂向高分子反应活性位点扩散的过程, 而这一过程常常是反应速率的决定步骤^[24]. 在我们的实验中, 没有预先搅拌就直接进行微波照射, 反应转化率仅为 29% (表 2, 运行 2).

Table 2 The comparison of conventional heating with microwave irradiation

Entry	Substituted-benzaldehyde ^a	Δ			MI		
		T (℃)	Time (h)	Conversin (%)	T^b (℃)	Time (min)	Conversion ^c (%)
1	2a	85	8	83	103	5	91
2	2a	105	8	76	102	5	29 ^d
3	2b	85	8	85	105	5	89
4	2c	85	8	87	107	5	93

^a 2a : *p*-Hydroxybenzaldehyde, 2b : *p*-Hydroxy-2-methoxy-benzaldehyde, 2c : *p*-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde ; ^b Liquidus temperature at the end of microwave irradiation ; ^c The average conversion rate of three reactions ; ^d No pre-mixing after reagent adding

另外, 我们还尝试将 MI-PTC 技术用于其它功能化聚苯乙烯树脂的制备, 同样达到快速、简便、反应条件温和的效果.

REFERENCES

1 Alsina J, Yokum T S, Albericio F, Barany G. J Org Chem, 1999, 64 3761 ~ 8769
2 Raju B, Kogan T P. Tetrahedron Lett, 1997, 38 4965 ~ 4968
3 Bilodeau M T, Cunningham A M. J Org Chem, 1998, 63 2800 ~ 2801
4 Tumelty D, Schwarz M K, Cao K, Needels M C. Tetrahedron Lett, 1999, 40 6185 ~ 6188
5 Ouyang X, Kiselyov A S. Tetrahedron Lett, 1999, 40 5827 ~ 5830
6 Joen M K, Kim D S, La H J, Gong Y D. Tetrahedron Lett, 2005, 46 4979 ~ 4983
7 Lin Chaomin(林超民), Zhang Zhengpu(张政朴), Zhu Xiaoxia(朱晓夏). Chemical Bulletin(化学通报), 2003, (8) 536 ~ 543
8 Thompson L A. Curr Opin Chem Biol, 2000, 4 324 ~ 337
9 Creswell M W, Bolton G L, Hodges J C, Meppen M. Tetrahedron, 1998, 54 3983 ~ 3998
10 Yan B, Ngunyn N, Liu L, Holland, G, Raju B. J Comb Chem, 2000, 2 66 ~ 74
11 Huang Qiang(黄强), Long Quan(隆泉), Zheng Baozhong(郑保忠). Chin J Funct Polym(功能高分子学报), 2005, 18(1) 32 ~ 35
12 Deshayes S, Liagre M, Loupy A, Luche J L, Petit M. Tetrahedron, 1999, 55 10851 ~ 10870
13 Yadav G D, Bisht P M. Catal Commun, 2004, 5 259 ~ 263
14 Chatti S, Bortolussi M, Loupy A, Blais J C, Bogdal D, Majdoub M. Eur Polym J, 2002, 38 1851 ~ 1861
15 Deng Ziwei(邓子巍), Xu Zushun(徐祖顺), Yi Changfeng(易昌凤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (1) 185 ~ 188
16 Yang H, Peng Y, Song G, Qian X. Tetrahedron Lett, 2001, 42 9043 ~ 9046
17 Yaylayan V A, Siu M, Bélanger J M R, Paré J R J. Tetrahedron Lett, 2002, 43 9023 ~ 9025
18 Tu W, Liu F. Chinese J Polym Sci, 2005, (5) 487 ~ 495
19 Baudoul F, Borcy A, Mommerency S, Vanderwegen P, Jannes G. J Mol Catal A Chem, 1996, 107 351 ~ 358
20 Perreux L, Loupy A. Tetrahedron, 2001, 57 9199 ~ 9223
21 Sarhan A A, Abdelaal M Y, Ali M M, Abdel-Latiff E H. Polymer, 1998, 40 233 ~ 241
22 Loupy A, Pigeon P, Ramdani M. Tetrahedron, 1996, 52 6705 ~ 6712
23 Cohen S, Zoran A. Tetrahedron Lett, 1998, 39 9815 ~ 9818
24 Walsh D, Wu D, Chang Y T. Curr Opin Chem Biol, 2003, 7 353 ~ 361

A FACILE AND RAPID PREPARATION OF *p*-FORMYLPHENOXYMETHYL POLYSTYRENE RESINS

HUANG Qiang, LI Zhijiang, MA Xiaolin, LONG Quan, ZHENG Baozhong

(Department of Materials Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091)

Abstract Three formyl group functional cross-linking polystyrene resins of *p*-formylphenoxymethyl, *p*-formyl-2-methoxyphenoxymethyl, and *p*-formyl-3-methoxyphenoxymethyl were facilely and rapidly synthesized from Merrifield resin under phase transfer catalytic condition coupling with microwave irradiation (MI-PTC) in a domestic microwave oven. Under MI-PTC condition, these resins can be prepared for about only one hour respectively, while more than eight hours was in need under conventional heating. In this study, a mild power input of 158 W was used, and tetrabutylammonium iodide was considered as the best phase transfer catalyst. The process of reaction was monitored by FTIR spectra, and the conversion rates were determined by elemental analysis. This method provides a facile and rapid transformation of functionalized resin in a mild reaction system.

Key words Microwave irradiation, Phase transfer catalysis, Solid-phase organic reaction, *p*-Formyl-phenoxymethyl resins