

现代化学译丛

3

上海科学技术文献出版社

现代化学译丛

(第三辑)

《现代化学译丛》编辑部 编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

上海市印刷十二厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.5 字数: 168,000

1981年2月第1版 1981年2月第1次印刷

印数: 1—4,100

书号: 15192·133 定价: 0.85 元

《科技新书目》184-143

目 录

聚合物催化剂.....	(1)
化学情报的电子计算机检索.....	(17)
生理活性肽和蛋白质的化学合成.....	(26)
邻近效应和分子内催化	
——探讨酶反应的效应.....	(35)
微量样品的原子吸收分析.....	(43)
脂质体——它的结构和功能.....	(50)
环糊精的工业生产和用途.....	(60)

基础讲座

伍特华德-霍夫曼规则(续)	(67)
酶催化的立体专一性(续).....	(77)
化学反应与溶剂效应.....	(85)

化学试题

日本东北大学研究院化学专业、第二化学专业一九七九年试题.....	(92)
日本大阪大学研究院化学工程专业一九七七年秋季试题解答.....	(95)

聚合物催化剂

Georg Manecke & Winfried Storck

提 要

本文概述了聚合物催化剂领域的当前情况。专门讨论了下列各类的聚合物催化剂：合成的水解酶，固定化酶，相转移催化剂，亲核活性碱，具有共轭 π -体系的聚合物，光敏剂，作为催化活性的载体，和固定化的均相催化剂等。聚合物催化剂具有以下特点：不溶性聚合物催化剂极易从反应溶液中分离出来并可重新使用；疏水性基架能保护有机金属活性中心使之避免氧和水的灭活；C313566 固着于离子交换剂的办法可使多级反应得以在一个反应器中成功地实现。溶剂对催化性质有一定的影响，例如，在用聚合物离子载体上的固定化酶的情况下，会使活性最大时的 pH 值发生移动。

一、引 言

长时期来，人们一直在尝试按照天然聚合物催化剂（即酶）的原型，将聚合物用作为化学反应的催化剂。天然存在的酶往往具有高度特异性和高度催化活性的特征，这些性质，同样成为合成聚合物催化剂所追求的目标。这一方面的第一次进展出现在对水解反应有活性的聚合物上面；人们很早就观察到，聚合的酸和聚合的碱，如同在离子交换树脂中所发生的那样，能催化水解反应。

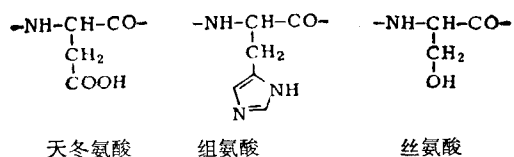
接着，人们就制备了一些可溶性和不溶性的聚合物催化剂。不溶性型的，具有某些实际的优点：它们极易与作用物和产品溶液相分离，可以用于连续的生产过程，可以方便地进行再生和重新使用。在它们的活性中心中所含有的贵金属也很容易回收。

这一迅速扩展的研究领域已由许多综述性文章作过介绍，这些综述往往偏重于某一特定的方面。这里只能引用其中的一小部分^[1a~13c]，并且不准备对其内容进行评价。

二、对水解反应有活性的催化剂

为了便于更好地了解合成聚合物催化剂这一领域，首先应简要地讨论一下胰凝乳蛋白酶(Chymotrypsin)的问题，这也许是人们研究得最多的一种酶。这种酶，在蛋白质和多肽中，特别地催化酰胺键 $R-CO-NH-R'$ 的水解反应，这类酰胺键中的羰基必须是芳香性 L-氨基酸的一部分。X线结构分析表明： α -胰凝乳蛋白酶分子是椭圆形的 ($51 \times 40 \times 40 \text{ \AA}^3$)，其活性中心形成一个疏水性的凹槽 $[(10 \cdots 12) \times (5.5 \cdots 6.3) \times (3.5 \cdots 4.5) \text{ \AA}^3]$ ^[14]。酶作用物复合体看来是主要地由于这一疏水性反应基因组合与疏水性作用物之间的相互作用而被稳定化了。

据Blow等指出^[15]， α -胰凝乳蛋白酶活性基团组合中的天冬氨酸、组氨酸、和丝氨酸侧链上的官能团，是由一系列的氢键连接起来的。



这种官能团的结合方式,叫做“电荷接替体系”(Charge relay system)。图1表示胰凝乳蛋白酶对酰胺水解作用的假设过程。于pH8下离子化的、位于酶的内部的天冬氨酸残基中的电子,通过“电荷接替体系”经氢键转移到处在表面上的丝氨酸残基,使后者的亲核性大为增强(图1a)。水解反应本身包括二个部分的过程:

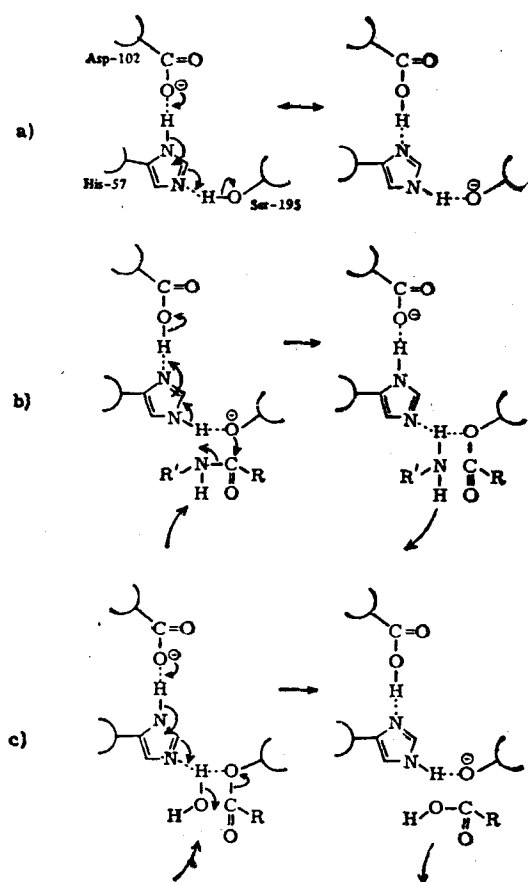


图1 胰凝乳蛋白酶作用方式示意图

- a) pH=8 时的“电荷接替体系”;
b) 酰胺水解反应的第一步(酶的酰化反应);
c) 水解反应的第二步(脱酰化反应)。

在酰化步骤中,离子化了的丝氨酸羟基向酰胺-羰基基团进行亲核进攻。于是,酶就在酰胺氮被质子化的同时被酰化了。生成的胺被释放出来,而“电荷接替体系”被破坏了(图1b)。

在脱酰化反应步骤中,因引入了一个水分子而使氢键系统重新建立起来。在离子化的天冬氨酸的影响下,酶被脱酰化,羰基基团被羟基化,而酸则被释放出来(图1c)。

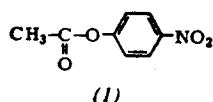
由于已知酰胺和酯类会于无机酸存在下进行水解,因之,早在50年代就已对蛋白质是否会被离子交换树脂所水解的问题进行了研究。实践证明:这种反应是成功的^[16],而且含有磺酸基团的强酸性离子交换树脂,活性要比盐酸大得多^[17~20];对二肽来说,用离子交换树脂的水解速度比用盐酸约大100倍。这可能是由于质子化的氨基基团与聚合物阴离子发生结合以及离子交换树脂粒子上的质子浓度很高的关系。

要进一步提高交联酸对酯水解反应的催化效率,可通过以十六烷基三甲基铵离子取代离子交换树脂中的一部分质子的办法。随着聚合物疏水性的增加,疏水作用物的分布情况更为有利^[21]。当部分承载 Ag^+ 离子时,醋酸烯丙酯的水解速度可超过醋酸丙酯。显然, Ag^+ 离子是与酯的烯丙基团形成了络合物,并从而使后者在离子交换剂中的浓度有所增加^[22]。

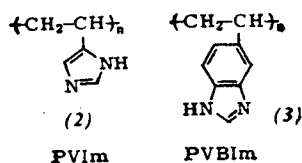
这一领域里的许多研究工作表明:聚多酸或聚阴离子能催化酯、酰胺和醚的水解反应^[23],而且其作用通常总是比无机酸为强。当离子交换剂中的质子浓度高于溶液中的质子浓度时,对催化活性较为有利(尽管影响不是很大)。然而,如果聚合物阴离子中的作用物浓度因静电性或疏水性的吸引力而有所增加时,其催化效率也是会因之而提高的。在用聚阳离子来进行的水解反应中,也发现类似的结果^[24~27]。

如上所述,组氨酸残基跟水解酶的催化

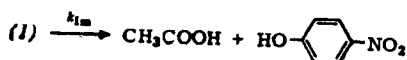
活性关系特别密切。因而，人们曾将咪唑及其衍生物当作酯类水解反应的催化剂来专门进行研究。由于弱碱性的咪唑基团不可能移去简单的酯中的碱性较大的醇盐离子，因而大多数的研究工作都集中于活化酯〔如乙酸对硝基苯酯(1)〕的催化水解反应方面。



Overberger^[28] 是含有咪唑基团的乙烯聚合物的催化活性这一领域的开拓者。他的研究小组合成了 4(5)-乙基咪唑和 5(6)-乙基苯并咪唑的聚合物。



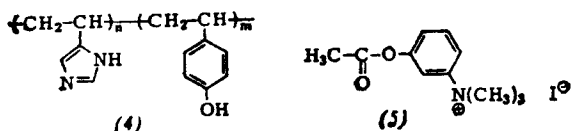
聚〔4(5)-乙基咪唑〕(PVIIm) (2) 对 (1) 的催化作用取决于 pH 值。随着介质的 pH 值的变化，咪唑基团可能以阳离子性、中性、或阴离子性的形式存在。在用咪唑催化的溶剂分解反应中，速度常数 k_{Im} 跟中性咪唑



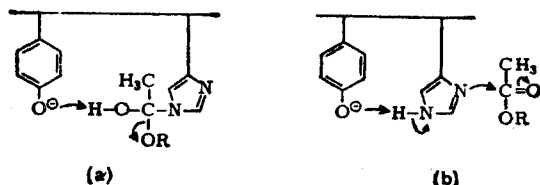
的比例成线性依附关系。不过，与聚合物结合的咪唑，其催化活性的提高却是跟中性咪唑比例的增加成指数关系。这一结果，据说是由于两个咪唑单位之间有协同作用的缘故^[29]。聚合物催化活性的提高也有可能是跟作用物为第二种吸引力所吸引有关。在用长链作用物的情况下，曾发现反应速度明显加快，这就是跟疏水性相互作用有关的^[30]。

共聚反应对咪唑聚合物的催化活性有一定的影响。这里，可以举 4(5)-咪唑和 4-乙基苯酚的共聚物(4)为例^[31]。在高 pH 值下，它对(1)有较高的催化活性，对碘化(3-乙酰

氧基苯基)胺(5)也是如此。当 pH=9.1 时，(5)在聚合物(4)存在下的溶剂解反应比仅有咪唑的情况下，要快 63 倍。



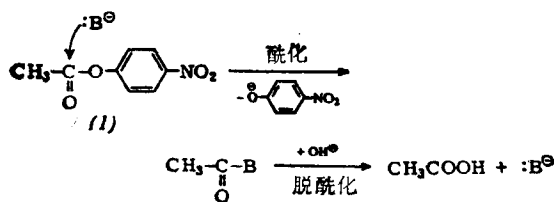
这里，在阳离子性作用物(5)和催化剂(4)之间，可能存在着一个静电吸引，但反应速度的提高也有可能是由于咪唑及酚离子双功能性进攻的结果。咪唑能对作用物作亲核性的进攻，而酚离子则对中间体(a)起碱的作用。另一个可能是中性咪唑通过酚盐离子的帮助而完成了如(b)的亲核性进攻。



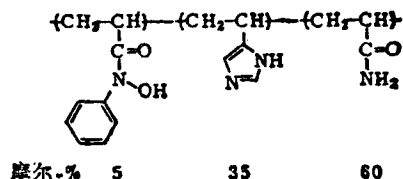
可以看出：与催化活性组合的静电和疏水相互作用会使活性有所增加。活性中心的性质和结构取决于聚合物催化剂的化学结构及构象。

具有非咪唑型亲核性基团的乙烯聚合物也能催化水解反应，聚合的氧肟酸就是一个例子^[32]。

人们对 Kunitake 和 Okahata 制备的一些催化剂特别感到兴趣^[33~35]，这种催化剂含有两个亲核性基团，例如，氧肟酸和咪唑。用碱的亲核性催化来水解对-硝基苯酯时，可生成一种酰化的中间产物，后者在第二步中被脱酰化。



如果酰化和脱酰化两步都发生得很快，催化作用就很有效。倘若催化剂仅含一个官能团，那就难以实现了，因为一个良好的亲核化合物一般是不会这样容易地释出其亲电性配偶的。有效的催化剂可通过将两个具有互补作用的官能团结合起来的办法而制得，这两个官能团，一个应是亲核性基团，一个应是能有利于中间产物脱酰化的官能团。氧肟酸离子有很高的亲核性；酰化氧肟酸酯的脱酰化反应是一个非常缓慢的过程。为了加速这一反应，Kunitake 等将咪唑基团引入含有氧肟酸的聚合物之中，并将丙烯酰胺作为一种亲水性组分聚合进去。经过研究的聚合物有(6)，(7)，和(8)等(表1)。



(6) 聚(PHA-VIm-AAm)

表1 双官能度(6)和单官能度聚合物
催化剂(7)(8)在对-硝基苯酯(1)
的水解反应中的速度常数^{[35][36][a]}

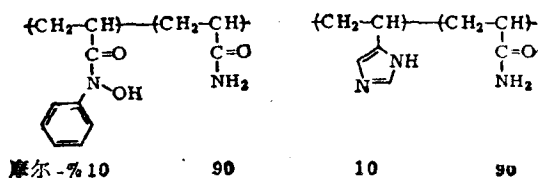
催 化 剂	官 能 度	pH	$k_a^{[b]}$ [1 摩尔 ⁻¹ 秒 ⁻¹]	$10^3 \cdot k_d^{[c]}$ [秒 ⁻¹]	$10^5 \cdot k_{\text{周转}}^{[d]}$
(6) 聚(PHA-VIm-AAm) 5:35:60	双	8.04	0.79	9.6	7.8
(7) 聚(PHA-AAm)10:90	单	8.05	1.02	0.0056	0.53
(8) 聚(VIm-AAm)10:90	单	8.09	0.08	≈ 1.0	≈ 0.8

[a] 在 EtOH/H₂O (28.9 容量百分数) 中， $\mu=0.1$ (KCl)，0.15M，二乙基丙二酰脲缓冲液。

[b] 酰化反应的速度常数。

[c] 脱酰化反应的速度常数。

[d] $[(1)]_0=10^{-4}$ 摩尔/升的速度常数。因为 $k_{\text{周转}}=k_a \cdot k_d / [(1)]_0 / (k_a[(1)]_0 + k_d)$ 。

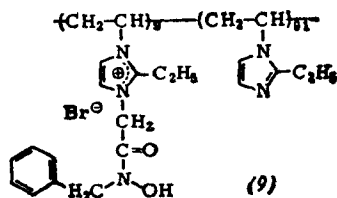


(7) 聚(PHA-AAm)

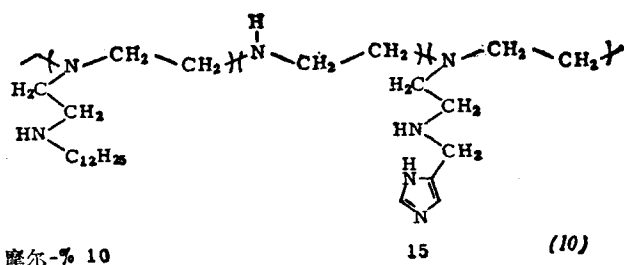
(8) 聚(VIm-AAm)

双官能度聚合物(6)的催化活性($k_{\text{周转}}$)，要比仅含氧肟酸或仅含咪唑基团的单官能度聚合物(7)(8)大得多。聚(PHA-VIm-AAm)(6)的高催化活性来自酰化反应及脱酰化反应的速度常数 k_a 及 k_d 的有利结合。单官能度催化剂聚(PHA-AAm)(7)的 k_a 值很大，然而由于 k_d 值极小，因之 $k_{\text{周转}}$ 的值就小了。另外引入咪唑基团，脱酰化反应的速度就增加 10^3 倍。咪唑基团能从两个方面促进脱酰化反应：在一般的碱催化作用中，它能帮助水分子对中间产物酰化氧肟酸的进攻；在亲核性催化作用中，它能使氧肟酸上的酰基向咪唑基团的转移得以实现，紧接着这一反应，就发生酰化咪唑基团的水解。看来，碱催化作用是主要的。

氧肟酸离子的亲核性可在疏水性环境中得到提高，如在关于阳离子性聚皂的研究中^[87]所表明的那样。跟阳离子性聚乙烯咪唑相结合的氧肟酸酯也具有优越的催化活性^[88]。例如聚合物(9)：

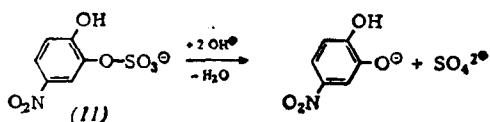


能催化水解反应的聚合物，值得一提的还有聚(乙撑亚胺)衍生物。它是通过乙撑亚胺(氮丙啶)的开环聚合而生成，并以含仲胺基团的高度分支结构的聚乙撑亚胺催化活性较为明显^[89]。



摩尔-% 10

Klotz 等^[40~42]成功地证明了对-硝基苯酯的溶剂化反应,可在十二烷基取代的聚(乙撑亚胺)存在下适当加速。据 Klotz 报道,象(10)类型的聚(乙撑亚胺),如其仲胺基团为(氯甲基)咪唑和十二烷基碘所取代的话,就具有非常高的催化活性^[43~44b]。这一聚合物对2-羟基-5-硝基苯基硫酸酯(或称为:4-硝基儿茶酚硫酸酯)(11)的催化活性为ⅡA型芳基硫酸化酶的100倍。



Kabanov 及其合作者的研究工作^[45a, 45b]表明:当催化剂和作用物含有碳链较长的烷基时,烷基取代的聚(乙撑亚胺)对对-硝基苯酯的催化活性达到最高点。

由于全合成的聚合物催化剂在大多数场合下无法具备可与天然催化剂(如酶)相比美的特异性和活性,人们在很早以前就试图将一个酶和一个聚合型载体相结合,以制备出半合成的催化剂——固定化酶。

三、固定化酶

用酶来处理有反应活性的、不溶性的聚合型载体,已证实有可能制备出共价键合的、不溶性的固定化酶,其生物活性仍然保持不

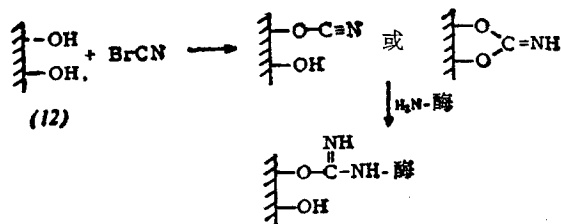
变^[3, 4, 46, 47]。这些固定化酶可用来进行代谢过程的研究。而且,它们还为制备性反应和一些工业生产过程提供了新的令人注目的前景。它们特有的优点是:极易与反应溶液相分离——否则产品的纯度不高——以及有可能纳入连续的过程。由于它们是可以重新使用的,因之,许多过去被认为是代价昂贵的

酶反应,现在都已变得比较经济实惠了。

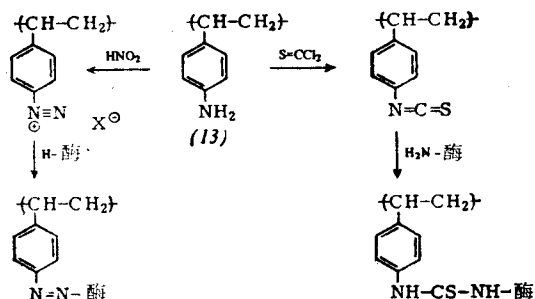
酶还可通过包留于交联凝胶以及微型包裹的办法来进行固定化,但从催化反应的角度来看,最重要的方法是用共价键合来进行固定化^[5]。

在这种情况下,可将不溶性的聚合物在温和的反应条件下用酶来处理。这种聚合物应是在水中能溶胀到一定程度的,它们的反应性基团应是能与酶的反应性基团发生作用的。如果键合不是发生在酶的生物活性中心上的话,则酶的催化活性就可以保持,尽管在程度上通常总是稍有降低。

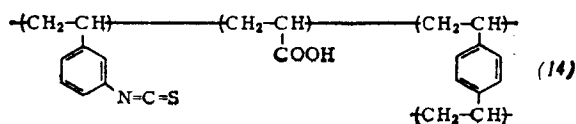
反应性的载体可用以下两种方法进行制备:一是将反应性基团引入已知的天然或合成的聚合物。例如,纤维素或 Sephadex (12)可用溴化氰法来活化,然后用酶处理。



聚(氨基苯乙烯)(13)可通过重氮化或用硫代光气处理使之转化成为反应性的聚合物。生成的两种全合成聚合物都可使它具有将酶固定化并保持其生物活性的能力。



另一个制备反应性载体的主要方法，是将乙烯化的化合物进行共聚。这种化合物必须事先就带有反应性基团，而且一般都是用一个亲水的共聚单体和一个交联剂来进行共聚的。下面举共聚物(14)作为一个例子：



此外，还发现了许多别的反应性载体聚合物。现已弄清：要想制得单一的、可以通用的聚合型反应性载体，是不可能的。载体和固定化的条件必须视酶的性质和每一种用法来作最佳化的选择。不仅是载体的组分和反应性基团的性质，而且还有其他的一些因素，都与固定化反应及固定化酶的性质，有密切关系。载体粒子的大小和它们的比表面影响着酶的结合量；从这一方面说，海绵状的聚合物是特别有用的。载体的溶胀能力对固定化反应和固定化酶的性质也是一个重要的影响因素。载体上的反应性基团数影响着固定化酶的量。然而，酶分子的键合是有限度的，当在载体的可接近的内外表面上形成一个单分子层的时候，键合就达到限度了。如果载体含有许多反应性基团，那末，酶的多重键合就会显著地降低其催化活性。在聚合型载体中，溶胀能力是随 pH 值而变化的；这使酶的键合也随 pH 值而变化。在聚离子型载体上的固定化酶，其活性最高点一般都随 pH 值的变化而移动；在产品中的富集也往往会致

这种随 pH 值而移动的情况。

当固定化酶中的作用物或产品处于扩散受阻的情况下时，可以看到表观的 Michaelis-Menten 常数 $K_{m(app)}$ ，其数值大于溶液中的天然酶的 K_m 值。可是，如果在固定化酶中的作用物浓度超过在外部溶液中的浓度时（例如，在用聚阴离子型载体和聚阳离子型作用物的情况下）， $K_{m(app)}$ 是可能降低的^[5]。

在某些场合下，固定化酶对热的稳定性比天然的酶为好^{[48][49]}。在脲酶的固定化过程中，不致发生自煮解作用 (autodigestion)。某些固定化酶即使在延长储存期和重复使用的情况下，活性也不会减小^[50, 51]。

固定化酶在工业应用和产品制备方面有人瞩目的前途。也许，用固定化酶将葡萄糖异构化成为果糖，要算是目前最为成功的工业方法了。据说，仅在美国，每年就有 2000 万吨的葡萄糖异构化规模^{[52][58]}。

固定化的乳糖酶已被用来将乳糖裂解成葡萄糖和半乳糖，而乳糖在水解以后则可用作乳制品的甜味剂^[54]。

食品工业对蛋白质水解特别感到兴趣，因为这往往可改进食品的口味、溶解度和蛋白质的消化度。而这样，酪朊或大豆可分别水解成为游离氨基酸或可溶性蛋白质^{[55][56]}。果汁和酒可用固定化的果胶酶来进行澄清^[57]。合成 D, L-氨基酸的产量很大；由于生物系统只能利用 L 型的，因之，必须将混旋物加以分离。日本科学家首先将固定化的 L-氨基酸酰化酶用于连续分离 D, L-氨基酸混合物^[58]。

作为半合成青霉素的起始点，工业上已在用固定化的青霉素酰胺酶生产 6-氨基青霉烷酸^[59]。

还可以进一步将含有适宜的酶的整体细胞或细菌加以固定化；这种细胞和细菌即使是用包留在聚合物凝胶中的固定化方法，也能保持它们的活性。这一方法比用离析出的酶要便宜一些^{[60][61]}。已经用固定化的大肠

杆菌细胞将反丁烯二酸转化成为 L-天冬氨酸。而且, 还可以将几种协同性的酶固定在同一个基架上^[62]。这种固定化多酶系统的总反应速度, 比在溶液中的相应的酶混合物, 要大得多^[47], 这是由于第一个酶反应的产物在贴近第二个固定化酶的地方受到影响, 从而富集起来的关系。

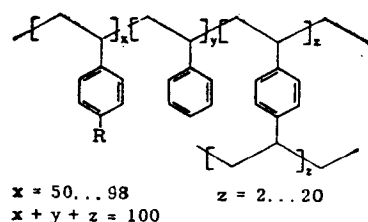
人们曾试图将固定化酶用于药品的生产。有人将包裹的脲酶用来降低血中的尿素浓度^[63], 将 L-天冬酰胺酶用来抑制依赖于 L-天冬酰胺的肿瘤的成长^[63]。固定化酶还可以用于化学分析^{[64][65]}。

固定化酶领域中的研究工作, 正处在迅速发展的阶段, 这里提到的, 只是成果中的一小部分, 然而, 固定化酶的工业技术却仍然不过是萌芽状态; 高分子化学家们在这一发展中起着重大的作用, 因为按每一个特定的用途来说, 都必须专门配制载体和选定固定化方法的最适条件。

四、聚合型的相转移催化剂和亲核性的聚合物

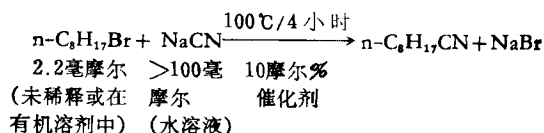
具有接在长脂肪链上的碳铈基团的体系, 对相转移反应有催化作用(胶束中的催化作用)^[66a, 66b]。这些催化剂发生作用的结果, 在水相中事先加入的高浓度阴离子, 被转移到有机相之中, 它们接着就与有机作用物发生亲核性交换反应。将这些表面活性催化剂定住在聚合物上面, 就可以避免因不易回收而造成的损失。Brown 和 Jenkins^[67]曾制备出(15)和(16)型的聚苯乙烯衍生物。对于用氰基取代正辛烷基溴化物中的溴基的亲核反应, 树脂(15)和(16)具有与常用的相转移催化剂——溴化四丁基铵同样的效率。据 Regen^{[68][69a]}报道, 烷基链的长度对反应速度并无多大影响, 而 R 基团的取代程度却对之有明显的作

用的话, 速度就降到 10% 取代时的 1/200。Regen 将这一情况归因于以下的事实: 取代较少的聚合物在有机溶剂中溶胀较强, 而高度取代的聚合物则对水有相应的亲和力, 从而使将阳离子转移到有机相中去的趋势有所减弱。用聚合型碳铈化合物进行相转移催化反应的技术, 还曾成功地应用于活性的和非活性的卤化物之间的卤素交换, 将二氯卡宾加成于双键以生成取代的环丙烷^[69b], 以及腈类的 C-烷基化^[69c]等反应。光学活性的聚合型铈化合物当在卡宾加成反应中用作催化剂时导致手征性产物的生成^[70a, 70b]。

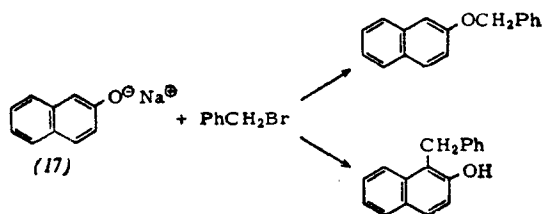


(15), $R = \text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

(16), $R = \text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$

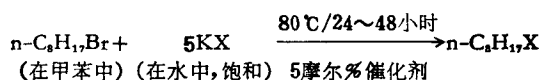
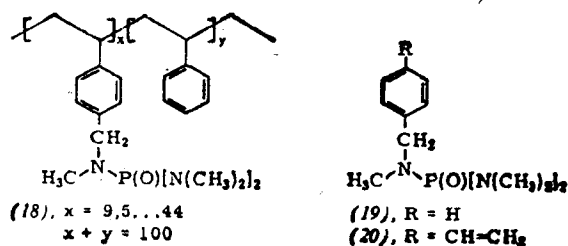


人们在 Brown 等所作的观察中^[67] 特别感到兴趣的是: 聚合物(15)和(16)选择性地催化 2-萘酚钠的 O-苯基化, 而不是 C-烷基化: 当结合于聚合物上的三甲基铈基团与酚盐的摩尔比大于 0.6:1 时, 选择度可达 90%。

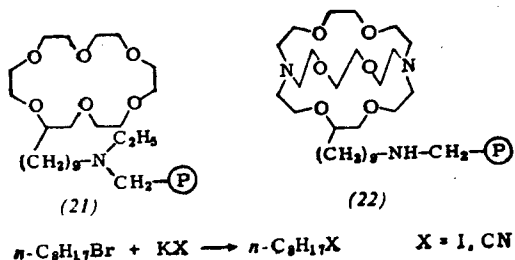


当以磷基团代替铈基团时, 就成为具有较高热稳定性和化学稳定性的催化剂^[71]。最

近,有几个日本化学家^[72]描述了用带有磷酸基团的(18)型聚合物作相转移催化剂,来催化碘化物或醋酸盐对溴化物的亲核性取代反应。非交联型聚合物的活性比标准的低分子量化合物(19)和(20)为高,这一情况被归因于聚合物中的相邻基团在形成阳离子时的协同作用。



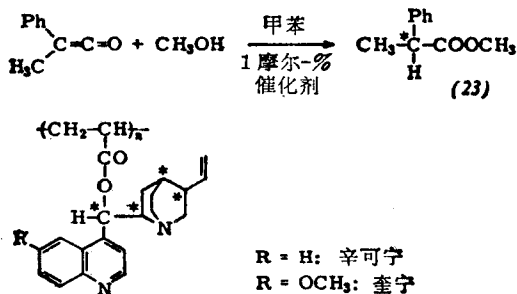
与聚合物结合的冠醚、穴状化合物(Cryptates)和槽形化合物(Channel Compounds)也可以算是聚合型的相转移催化剂。它们能在生成选择性络合物的基础上催化某些反应。Montanari 等^[71]研究了在氧杂环[18]-冠-6(21)或穴合化合物(Cryptand)[222](22)存在下,用溴化物或氰化物取代溴化正辛烷中的溴的亲核反应,在每一场合下,聚合物催化剂都是固定在用2%的二乙烯苯交联



的聚苯乙烯上面。当取代 ≥ 2.5 摩尔%,和使用1摩尔%催化剂时,收率可达95%;这比用聚合型碳磷化合物作催化剂,收率要好一些。

这种催化剂的催化活性来自阳离子的络合化以及由此引起的阴离子亲核性的增进。作用物在槽中的包留,促进了定向作用,从而使选择性进攻得能成功:在碱性条件下从表氯醇和 α -环糊精制备出来的O-烷基化聚合物能将苯甲醚纳入它的槽中;而在次氯酸水溶液中,苯甲醚可被转化成为对-氯苯甲醚,其特异性大于99%^[73]。聚(丙烯酸 β -环糊精)对对-硝基苯酯水解反应的催化作用,程度上要比游离 β -环糊精对水解反应更大一些^[74]。

在非质子溶剂中,H-酸性化合物HX加成于C=C双键的反应可被季铵所催化。因此,Inoue 等^[75~77]就用光学活性的聚(N-异烷基-乙撑亚胺)作催化剂将十二烷硫醇加成到前手征性的C=C双键上去,其中,生成的对映体有一个是过量的,这就是说,反应产物是光学活性的。这一类型的反应曾被 Yamashita 等所利用^[78a],他们在光学活性的聚合型季铵存在下,将甲醇加成到甲基苯基酮上;最好的结果是在 $-78^\circ C$ 和存在1摩尔%聚(丙烯酸奎宁)的情况下取得的;左旋甲基(R)-2-苯基丙酸酯(23)的光学收率可达17%,而在同样条件下使用聚(丙烯酸辛可宁)则生成的(S)-异构体的光学收率为35%^[78b]。



五、具有共轭 π -体系的 聚合物催化剂

在那些含有延伸程度不同的共轭 π -键的聚合物中,化学结构的型式非常特殊。这些聚合物能催化氢转移反应,氧化还原反应,以及对称禁阻性的反应,最后一种情况是跟它们的顺磁中心浓度通常较高有关。

氧化还原反应用的聚合物(即氧化还原树脂),也就是说,在聚合物链内或作为取代基而含有孤立的(未经共轭的)氧化还原体系(主要是醌类)的聚合物,在催化领域里目前仅起着一个从属的作用。硫化物^[79]和亚硫酸盐^[80]溶液可在这种含有醌基的氧化还原树脂存在下变得能与氧发生反应;这一反应在废水净化处理方面已引起人们的注意。

然而,尤其是六十年代中间,大量的研究工作是集中在含有一个广泛共轭 π -键体系的聚合物的性质上面的。表2所列是收集到的这种聚合物及其所催化的反应的某些例子。据 Manassen 报道^[9],在大多数场合下,是可以按从低分子模型中获得的反应图表来弄清催化作用的机制的。

将已有的详尽实验资料加以归纳,可以看出:脱氢反应可以为仅含醌类结构的聚合物所催化。Manassen^[9a]生动地举例说明了2个线型的及多共轭的缩合产物(28)和(29)的作用情况。只有类醌结构的产物(29)能催化环己烷脱氢成为苯的反应,而化合物(28)却是完全没有这种活性的。Uehara^[9b]对(29)型的 Schiff 碱作了进一步的研究。Iwasawa 等在聚(萘醌)上发现了类似的高度选择性^[9a];乙基苯脱氢只生成苯乙烯;环己醇生成98%的环己酮和2%的环己烷;而硫化氢则脱氢成为硫^[9b]。不过,焦聚合物(pyropolymers)也会行使一种脱氢作用,因为,酸性功能的形成是必须考虑在内的(尽管这一情况毫无例外地是由在氧存在下的剧烈的热处理所造成的)。这一点可以从它们使醇类脱水和催化异构化反应的能力中观察出来。这里只提一提焦聚(丙烯腈)(27)作为一个例子(参见表2)。

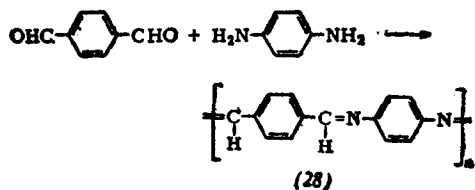
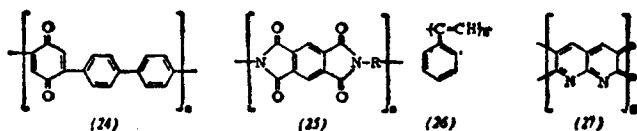
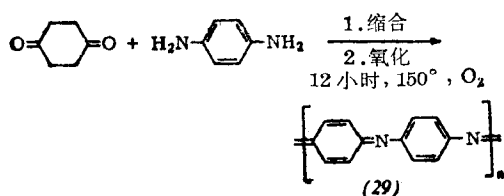


表2 含有 π -键延伸体系的聚合物及其所催化的反应



聚 合 物	脱氢反应 (在氧存在下)	脱水反应	异构化 反 应	H ₂ O ₂ 分解 反 应	HCOOH 分解反应	N ₂ O分解 反 应	对·H ₂ →邻· H ₂ 反应	H→D 交换反应
(24) 聚(芳撑苯醌)	[81, 82]							
(25) 聚(苯均 四甲酸 亚胺) ^[83, 84]	无[85]	无[85]	无[85]		[86a]	[83~86a]		
(26) 聚(苯基乙炔) ^[87] 焦[聚 (对二乙炔苯)] ^[90]		[88, 89]	[87]		[90]		[90]	[90]
(27) 焦[聚(丙烯腈)]	[85, 86a, 91]	[85, 86a, 92]	[85, 86a, 91, 96]	[93, 94]	[95]	[85, 86a, 97, 98]		



这里涉及的聚合物中的延伸 π -体系,影响着它们的物化性质。因而,在通常兼有杂原子和在许多场合下二维或三维地交联的共轭链边沿的离域'(delocalized)电子的高浓度,会导致以下的三种现象:①高含量的自由自旋;②体系的内能有所减少;③三线态激发能量有所降低。这些现象引起了聚合物的顺磁行为,良好的热稳定性,和半导体性质。

虽然人们通常总是假定在催化活性和电导性之间存在着直接的关系,但是,只有在同一类型和化学结构非常相似的聚合物系列中,才能直接地证实这一点^[100]。因为,尽管在已经作过研究的聚合物中,具有半导体性质的为数不少;然而电导性对催化活性来说,虽是非常需要,但却并非缺一不可的。现在人们已经发现:在自由自旋浓度和某些分解和重排反应之间(这些反应本身都是对称禁阻型的),存在着更精确的关系。特别是 Gallard 学派^[83,85,86a~c],已经成功地确定了有机聚合物的磁性与为它们所催化的氧化二氮的对称禁阻型分解反应之间的关系。这一点,可以举关于催化活性和自由自旋的相互关系的极为详尽的研究为例以作参考(图2)^[83]。在浓度为 $10^{18.5}$ 自旋/克以下,所研究的 13 种聚合物中没有一种具有明显的催化活性;而在自旋浓度较高时,具有极不相同的结构的活性聚合物,在图2中仅占相对说来比较狭窄的地位。于是,聚合物链中的未断裂共轭 π -键体系的有效长度与顺磁中心的催化活性之间的假设关系,已为对一系列结构不同的聚(苯均四甲酰亚胺)和聚(吡啶并咪唑)^[98]的测定所证实。

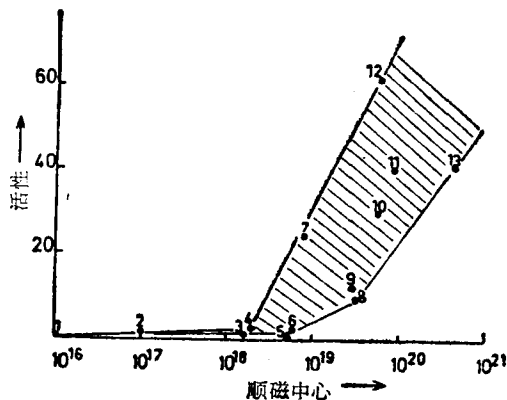
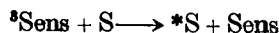


图2 在氧化二氮分解反应中催化活性与顺磁中心浓度对数之间的相互关系^[83]

1) 甜瓜油; 2) 对苯二甲醛-联苯胺缩聚物; 3) 四氯-对-苯醌-联苯胺缩聚物; 4) 聚喹啉; 5) 聚[二苯基二乙炔]; 6) 聚喹啉-2; 7) 聚丙烯腈, 于 250°C 热解; 8) 苯胺黑; 9) 对胺棕; 10) 聚苯并咪唑; 11) 聚异戊二烯, 经用四氯-对-苯醌处理; 12) 聚丙烯腈, 于 350°C 热解; 13) 聚异戊二烯, 经用对苯醌处理。活性的测量系按催化剂表面 1 m^2 作任意单位来确定的

六、与聚合物结合的光敏剂

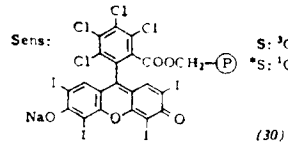
另一类型的催化反应是使分子受激成为激发态: 一个敏化剂(简作 Sens)(通常是一种染料)为光能 $h\nu$ 激发到单线态, 在不发出辐照的情况下转入长命的三线态, 随之而使作用物分子(S)活化, 其本身又回复到基态:



Neekers 等^[101]把敏化剂孟加拉玫红(rose Bengal)(酯型的)与交联的聚苯乙烯相结合而将其用来生产单线态的氧; 后者随即将合适的受体氧化。表3所示是以高收率进行的反应的例子; 可以将敏化剂简单地从溶液中除去并重新使用。

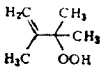
目前正在研究中的还有在太阳能储存中应用这类敏化剂的可能性, 如在各种聚合型敏化剂存在下用太阳光将降冰片二烯转化为四环烯^[101b]。

表3 与通过光化反应生成的单线态氧 $^1\text{O}_2$ [101a] 发生的氧化反应



(30)

敏化剂: 孟加拉玫红^[50],
与二乙烯苯交联
的聚苯乙烯^②

$^1\text{O}_2$ 受体	产物	得率 [%]
		95
		62
		82

七、含有金属的聚合型 有机催化剂

含有金属的有机催化剂可分成二类：第一类是催化中心含有游离金属的；第二类是金属以离子、络合物、或螯合物形式结合于聚合物上的。配位聚合物则不在本文讨论范围。

1. 含有游离金属的催化剂

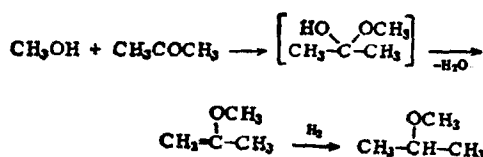
粗看起来，好象含有游离金属的这一类聚合物是跟无机载体上的非均相催化剂相对应的（这类催化剂已广泛应用于工业生产），其差别似乎仅仅在于载体是一个聚合物。可是实际上却并非如此，因为有机聚合物的化学或物理形式可以是多种多样，并可适应于特定的目的。例如，在聚合物凝胶中，可以制成平均直径为 15 毫微米的金属微粒；将一种金属盐溶液和中性的、稍微交联的聚(2-羟乙基甲基丙烯酸酯)拌匀，然后用钠硼氢(Sodium tetrahydridoborates)进行还原。由于凝胶的溶胀能力视溶剂而发生变化，故而其选择性可通过对这些非引火性的、容易分离、和可重新使用的催化剂的扩散而进行控制。在其他场合中，已经证实，于含钡凝胶存在下，肉

桂醛氢化的主要产物是氢化肉桂醛，其选择性较常用的 Pd/C 催化剂为高^[102]。反之， PtO_2 , Ni, 或 Rh 微粒也可以通过交联界面缩聚而包入微囊；如在批料中加入铁磁性物质的话，那末，在氢化反应以后，就可以容易地用磁场将包裹从批料中分离出来^[103]。第三种可能性是：催化剂微粒分散于固体的聚合物中，因而可加工成有利于工艺过程的某种形式(如薄膜)^[104]。

以无机非均相催化剂来说，早已知道，载体对分散在它上面的有催化活性的物质会发生影响。因之，人们猜想，聚合物载体也可能有类似的作用。Rase 等^[105]在他们的研究工作中已经肯定了这一点。这项工作专门研究在将苯氢化成为环己烷的反应中铂催化剂（将铂沉积在化学组成不同的聚酰胺上面而制成）的活性。直到过了一段时间，方才发现：其中的差异仅仅是由于制备过程中生成的铂络合物（含有两个酰胺基团的氮原子）有所不同^[106a, 106b]。Beamer 等^[107]将钯沉淀在光活性的聚氨基酸上，并将其产物用作前手征性 $\text{C}=\text{C}$ 键的氢化反应的催化剂。发现：在支架的叔型结构和观察到的光学活性之间存在着密切的关系。

有一项将金属细粉沉积在聚合物上面或聚合物里面的巧妙方法是采用离子交换剂或离子交换聚合物的。在这一方法中，可以利用这些熟知的聚合物的机构和几何性质（在微量或常量的范围内），或分散结合的离子交换基团会使金属离子或金属络合物的分布极为均匀的特点。在随后的还原过程中，例如用肼或用不包括其他试剂的办法，金属即以极度细小的微粒(直径 ≤ 2 毫微米)和高度催化活性的状态沉积出来。表 4 所列是其中的一些例子。专门的文献可参见 Germain 等所写的一系列研究报告^[114~118]，他们的研究结果可以归纳如下：在离子交换剂中，金属以高度

分散的状态沉淀出来, 形成许多活性的或选择性的区域, 其活性, 以金属的重量计, 要比常用的活性炭载体大得多, 用钯催化剂对三键进行部分氢化的选择性是很好的, 对经取代的空间占满 (Space-filling) 的作用物的氢化也已证实有某种选择性。特别值得注意的是有可能用离子交换剂/金属体系来催化若干种反应, 如下一例子所示:



这里所用的催化剂是载有二氯二 (1,5-环辛二烯) 铂的大孔、强酸性阳离子交换剂。

表 4 用作催化剂的载有金属的离子交换剂

离子交换剂	类型 ^[a]	所载物	活化	所催化的反应	文献
Amberlyst 15	C; m; s.a.	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	NH_2NH_2	氢化	[108]
Amberlite A21	A; m; w.b.	K_2PdCl_6	NH_2NH_2	氢化	[108]
Amberlite A21	A; m; w.b.	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	氢化 双键转移	[108~110]
Amberlyst A27	A; m; s.b.	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2	氢化	[111]
IRC-84	C; —; w.a.	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	氢化	[112a, 112b]
Chelex 100	C; —; w.a.	PdCl_2	—	共轭双键的 选择性氢化	[112c] [113a]
Amberlyst 15	C; m; s.a.	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	NH_2NH_2	水合+氢化	[113b]
阳离子交换剂	C; m; s.a.	AlCl_3	—	石蜡异构化和裂化	
Amberlyst 15	C; m; s.a.	$\text{Pt}(1,5\text{-cod})_2\text{Cl}_2$	—	缩醛化+脱水+氢化	[110]

[a]: C=阳离子交换剂; A=阴离子交换剂; m=大孔; cod=环辛二烯; s=强; w=弱;
a=酸性; b=碱性。

2. 含有化合物、离子、或络合物形式的金属的催化剂

聚合物通常都适宜于用作有催化活性的金属化合物的载体, 而具有能形成络合物或螯合物的向心配合体的离子交换剂及聚合物更其如此。表 5 中列举了一些例子。

这些催化剂的优点仍然在于它们可容易地分离和重新使用。此外, 处于刚性体系中的固定化络合物, 还有一个特点, 即便无饱和浓度以及二聚或聚合过程中的失活情况。Haag 和 Whitehurst 研究了烯丙基氯于铂络合物存在下进行的碳基化反应 (图 3)。

对一种高分子量催化剂——载有

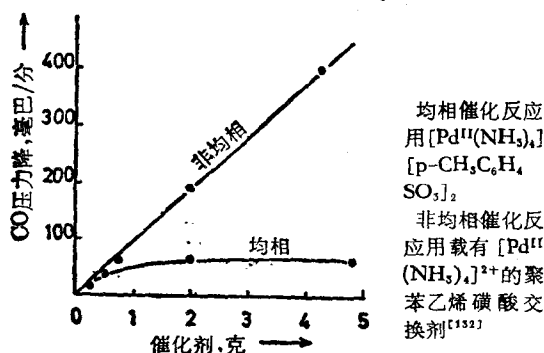
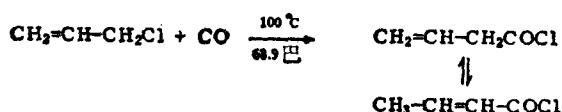


图 3 烯丙基氯的均相和非均相催化碳基反应

表5 载有金属络合物的聚合物催化剂

聚 合 物	金属络合物或离子	所 催 化 的 反 应	文 献
聚苯乙烯	AlCl_3	酸敏性醇的醚化反应	[119]
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	弗瑞德-克莱福特反应; 对对位取代有选择性	[120]
阳离子交换剂	Hg^{2+}	$\text{—C}\equiv\text{C—}$ 键水合反应	[121a~121c]
		乙烯转移反应	[122a, 122b]
	$\text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	环己烷氧化为环己酮	[123]
	$\text{VO}^{2+} + \text{Na}^+$	环己烯的环氧化反应	[124a]
阴离子交换剂	草酸钼	烯烃水合反应	[125]
	HWO_4^-	用 H_2O_2 使顺丁烯二酸环氧化的反应	[126a, 126b]
	$\text{Pt}^{4+}, \text{Pt}^{2+}$	烯烃双键的氢硅烷化反应	[127a, 127b]
	$[\text{Rh}_2\text{Cl}_4]^-$	烯烃双键的氢硅烷化反应	[127c]
	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	丙烯的环氧化反应	[124b]
	$[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	环己烯的环氧化反应	[124c]
聚丙烯腈	$\text{Cu}^{2+}, \text{La}^{3+}$	异丙苯氧化为过氧化氢异丙苯的反应	[128]
焦聚丙烯腈	Ag^+	乙烯氧化为氧化乙烯的反应	[129a]
聚[2,2'-二磺联苯撑苯醌]	Pd^{2+}	乙烯氧化为乙醛的反应	[129b]
聚乙烯吡啶	VO^{2+}	环己烯的环氧化反应	[124d]
	$\text{Ni}^{2+}, \text{CO}^{2+}$	烯烃的齐聚化反应	[130a]
	$\text{RhCl}(\text{CO})_2, \text{RuCl}_2(\text{CO})_2$	1-丁烯的异构化反应	[130b]
	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	二甲基苯酚的氧化聚合反应	[130a]
	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$2\text{ROH} + \text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{OC}(\text{OR})_2 + \text{H}_2\text{O}$	[130b]

$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的强酸性阳离子交换剂——来说,在原来完全可溶的、低分子量的(均相的)催化剂由于浓度逐渐增加直至达到饱和(这时活性就与剂量无关)的过程中,可以看到,活性和量之间,于很大范围内都呈线性关系。这样,饱和现象就得以避免,转化速率提高的情况也会出现。

这一例子清楚地说明了将催化剂固定化(或称非均相化)的好处,如果单是催化剂本身,是只有在均相情况下才会有高度活性的。倘若我们好好回顾一下,就可以知道:目前工业上采用均相催化剂的生产过程大体上约有20个左右^[133],诸如:烯烃氢化,烯烃氢甲酰化制醛,醇类羰基化制酸,烯烃氧化制醛、酮和乙烯酯类,以及许多聚合反应等等,工业生

产上的这样一个进展,重要性是十分明显的。为此,从六十年代末期起,人们对于均相催化剂的固定化的研究工作,投入了大量的精力。

均相催化剂是一些有鲜明特点的物质,它们可以高度重现地进行制备。由于均相催化剂中的催化中心的立体结构和电子环境可以在一定限度内加以变化,因之,选择性和反应速率是可加调节的。对非均相催化剂来说,情况就不同了,故而这类催化剂的进一步发展就显得较为困难。此外,在非均相催化剂中,只有一小部分的活性中心是可以接近、因而是有效的,而在均相之中,基本上是全部活性分子都能参与反应过程的。再者,均相催化的反应往往可在较为温和的条件下进行,其质量和温度特征也较佳。然而,尽管均相

催化剂有这些明显的优点,却必须指出:这类催化剂在工业应用上会发生一些问题。首先,这些贵重金属络合物中有几种是对反应器有腐蚀作用的,以致金属会沉积于反应器壁上,结果是催化剂有损耗,以及形成了具有不良性质的新活性中心。不过,除去连续反应较难实现以外,最主要的缺点,还在于催化剂回收颇不容易。根据催化剂和生成产物的性质,往往有必要重复进行费用昂贵的分离手续。甚至,在许多场合下,这样做还不能将活性的催化剂加以回收,所能得到的往往只是贵重金属的一部分。

人们曾经提出过一些分离和回收的方法。Manassen^[134]曾试图用在两种不溶混的液相(一个相中含有催化剂,另一个相中含有作用物和产物)中,其化学成分上只有些微改变的均相催化剂来解决这一问题。第一批实验,结果颇为令人鼓舞,但从原则上说,其应用是有严格局限性的。Bayer 和 Schuring^[135]也曾用均相体系作过研究,他们将均相催化剂通过配位体交换与可溶性的为磷烷基团所功能化的聚苯乙烯相结合;用膜过滤分离得到的聚合型催化剂可以成功地重新和反复使用。

现在,工业和研究部门的活动都集中于用化学方法将已知的活性均相催化剂固定在有机的交联的聚合物上面,最近,也有将它们固定在无机载体上面的办法^[136~136c]。

目前,大多数适用于均相催化剂的固定化的聚合物,都是用芳基磷烷基团的,而且几乎全都是用聚合物-类似物的反应来进行制备。图4中列出的步骤对于聚苯乙烯是完全适用的^[137]。

催化剂本身是在下一步中通过与均相催化剂的配位体相交换而制得的;以 Wilkinson 催化剂(31)为例:

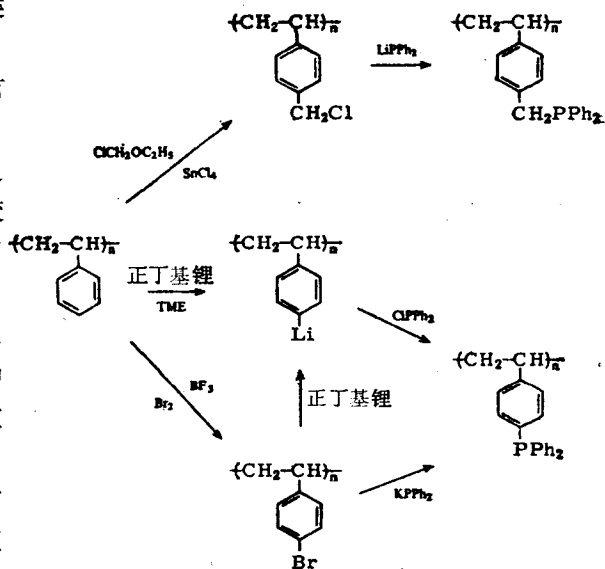
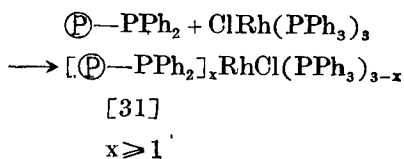


图4 用聚苯乙烯(均聚产物或用二乙烯苯交联的珠状聚合物的)
聚合物-类似物反应以引入磷烷基团
TME=四甲基乙撑二醇

为了赋予结合的金属络合物以催化活性,必须作特殊的处理。催化活性的先决条件是在金属上面应有一个自由的配价部位^[138]。

通常所用的测试反应是氢化,但氢硅烷化^[139a, 139b]、氢甲酰化^[140~142b]、甲醇羰基化^[143a~143b]、齐聚化和环齐聚化等也曾用这些新型催化剂作过研究。在这项工作中,有时曾发现产物分配情况与用纯均相催化剂的结果相比,有较大的差异。

固定化的均相催化剂虽然表面上看来比较简单,但实际上却是非常复杂的。在许多场合下,甚至连与之相结合的络合物的结构也弄不清楚。固定在均相中的可溶性聚合物上的活性金属络合物,其性质仅稍微为固定化过程所改变,这种改变,对结合于只能有限地溶胀的交联聚合物上的催化剂来说,程度却颇为显著。按反应速度和产物分布来与均相催化剂进行对比的习惯方法,除了表明确有区别存在以外,不能说明更多的问题;迄今为止,还没有可能从理论上定量地把反应动力学确定下来。