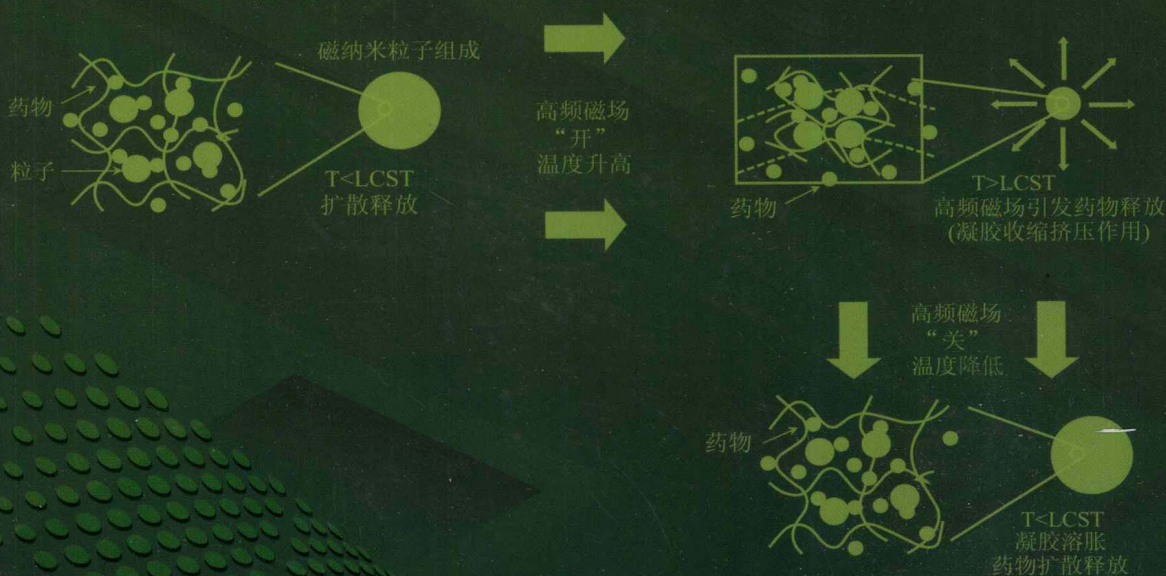




IANJIN
GONGNENG CAILIAO

先进功能材料

李弘 主编



化学工业出版社

先进功能材料

李弘 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

进入 21 世纪以来, 功能高分子材料在发展循环经济、生态环境保护、绿色化学化工、尖端国防材料、绿色医用材料等领域中的作用日益重要。本书介绍近年来出现的新型高性能功能聚合物载体、试剂、催化剂、离子交换树脂、离子交换膜、分子印迹聚合物、有机薄膜光伏材料、新能源材料、高性能功能陶瓷及智能型医用材料的合成方法、结构特点及应用原理。

本书可供从事功能高分子化学、精细化学化工、环境科学、医药、轻工及国防等领域科研工作的专业人员、高等学校教师、研究生、本科生阅读, 也可用作高分子化学化工学科的专业选修课教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

先进功能材料/李弘主编. —北京: 化学工业出版社, 2010.12
ISBN 978-7-122-09555-8

I. 先… II. 李… III. 功能材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 189567 号

责任编辑: 路金辉
责任校对: 陶燕华

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 22¼ 字数 563 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

编委会

主 编 李 弘 教授 南开大学高分子化学研究所

编 委 (以姓氏汉语拼音为序)

郭天璠 教授 南开大学高分子化学研究所

李 弘 教授 南开大学高分子化学研究所

李效东 教授 国防科技大学理学院化学与生物学系

王春红 副教授 南开大学高分子化学研究所

王 征 副教授 天津大学药物科学与技术学院

吴宇平 教授 复旦大学化学系新能源与材料实验室

徐铜文 教授 中国科学技术大学化学与材料学院

印寿根 教授 天津理工大学材料学院

前言

进入 21 世纪以来，功能材料在国民经济中的地位日显重要。由于人类社会对于环境与生态保护、自身健康空前的重视，因而发展循环经济、低碳工业、绿色农业（使用无毒化肥与农药）成为世界各国共同倡导的经济发展方针。采用绿色化学工艺和清洁化学反应研发绿色材料与消费品、高效低毒药物及农药等已成为当今社会化学科研与工业生产引导潮流的方向。功能材料在上述领域中发挥着不可替代的作用，例如：利用高效高质离子交换与吸附材料（树脂、膜、纤维等）净化饮用水、处理生活及工业污水、回收贵金属/有毒金属；利用聚合物负载的无毒有机催化剂在纯水（或无毒溶剂）中实现定量有机反应；利用聚合物负载试剂采用组合化学方法高通量构建化合物库以实现高效低毒药物与农药的快速合成；利用聚合物负载金属催化剂通过反应动力学拆分在合成目标手性化合物的同时一举两得地完成外消旋化合物的拆分；利用先进分子印迹聚合技术合成高选择性吸附分离材料应用于由天然植物提取高效药物及保健品；利用新型高分子材料研发光伏电池及太阳能电池；利用可再生天然资源研制与生产无毒的生物相容性及生物降解材料应用于药物的靶向递达及控释、人体软/硬组织的修复与再生；研发新型吸波陶瓷、透波陶瓷应用于新型隐身飞行器、运载火箭等国防高科技领域等。利用高性能功能材料在国民经济这些重要领域中取得的成就充分彰显了人类文明的飞速进步及高科技成果在国计民生中的重要作用。

反映 21 世纪以来功能高分子科学在上述领域所取得的骄人成就是本书的编写宗旨。全书选材立足于近十年来国际、国内重要刊物报道的优秀科研成果。参加本书编写的各位编委都是国内在上述相关科学研究领域中的优秀学者，本书是他们在百忙之中纵览上述领域中的大量文献后的心血结晶。内容新颖、选材有重要学术及应用价值、重点突出、论述扼要精辟是本书编写追求的目标。

本书可供化学、精细化工、环境科学、医药、轻工等领域中的有关科研人员及高等学校师生阅读，也可用作高等学校化学系及化工系本科生、研究生选修课教材。诚然本书编写力求学术严谨，但欠妥之处仍恐难免，还望读者指正。

在本书编写过程中，南开大学化学学院任红霞老师帮助收集了本书一、四、五、六章部分参考文献；南开大学高分子化学研究所庞子博帮助进行了本书一、四、五、六章图表的绘制、文字打印及全书图表与文字的修改打印工作，谨在此致以衷心的感谢。

衷心感谢本书各位编委接受本人的邀请，参与本书的编写。最后，我要衷心感谢国家自然科学基金委，二十余年来本人在功能高分子科学领域的学术研究（聚合物负载催化剂、聚合物负载试剂、载体催化聚合反应与新材料设计等）得到了国家自然科学基金一贯的大力资助，这在很大程度上激励着本人至今仍孜孜不倦地工作，力求为推进我国高分子科学的发展尽上自己的微薄之力。

李 弘

2010 年 8 月 28 日于南开大学

目录

> 第1章 功能聚合物载体	1
1.1 概述	1
1.2 不溶性功能聚合物载体	2
1.2.1 功能基化聚苯乙烯	2
1.2.2 羟甲基化聚苯乙烯载体	3
1.2.3 Ameba 树脂	4
1.2.4 聚合物键联异硫脲	5
1.2.5 聚合物键联 TEMPO	5
1.2.6 聚合物键联的氯甲酸酯	7
1.2.7 功能基化开环歧化聚合物	7
1.2.8 聚苯乙烯接枝聚甘油	9
1.2.9 聚合物负载卟啉	11
1.3 可溶性功能聚合物载体	12
1.3.1 概述	12
1.3.2 聚乙二醇	12
1.3.3 功能基化开环歧化聚合物	12
1.3.4 功能基化可溶性聚苯乙烯	14
1.3.5 微凝胶聚合物	15
1.3.6 梳形聚合物	19
1.3.7 星形聚合物	20
1.3.8 树枝状聚合物	23
1.3.9 聚乙烯键联卟啉	24
1.4 结论与展望	25
参考文献	25
> 第2章 离子交换树脂	27
2.1 概述	27
2.1.1 离子交换树脂的组成及作用原理	27
2.1.2 离子交换树脂的功能基及骨架结构	27
2.1.3 离子交换树脂的交换容量	31
2.2 离子交换热力学	32
2.2.1 离子交换等温线	32
2.2.2 热力学表征	32

2.2.3 离子交换过程的选择性特征及影响因素	33
2.3 离子交换动力学	34
2.3.1 动力学机理	34
2.3.2 速率决定步骤及动力学模型表征	35
2.3.3 影响交换速率的因素	35
2.4 新型离子交换树脂	37
2.4.1 螯合型离子交换树脂	37
2.4.2 配体离子交换树脂及其手性识别作用	38
2.4.3 两性离子交换树脂	41
2.4.4 具有催化功能的离子交换树脂	43
2.4.5 离子交换树脂在气体处理中的应用	46
2.5 结论与展望	47
参考文献	47

> 第3章 高效高质离子交换膜材料 **49**

3.1 概述	49
3.2 阴离子交换膜材料	50
3.3 阳离子交换膜材料	53
3.3.1 含氟阳离子交换膜材料	54
3.3.2 非氟阳离子交换膜材料	56
3.3.3 复合型阳离子交换膜材料	56
3.4 离子交换膜材料的最新应用	62
3.4.1 阳离子交换膜的应用	62
3.4.2 阴离子交换膜的应用	63
3.4.3 杂化离子膜的应用	64
3.4.4 双极膜的应用	65
3.4.5 电渗析的应用	66
3.5 结论与展望	71
参考文献	71

> 第4章 聚合物负载试剂 **76**

4.1 概述	76
4.2 聚合物负载无金属(有机)氧化剂	76
4.3 聚合物负载还原剂	77
4.3.1 聚合物微凝胶键联氢硼化物	77
4.3.2 聚苯乙烯季铵鎓负载氢硼化物	78
4.3.3 开环歧化聚合物负载三苯基膦	78
4.4 聚合物负载卤化试剂	79
4.4.1 聚合物季铵鎓键联叠氮化碘	79
4.4.2 聚合物季铵鎓负载的双(乙酰氧)碘化物	80
4.5 聚合物负载苯基化试剂	81

4.5.1 可溶性开环歧化聚合物键联苄基磺酸酯	81
4.5.2 开环歧化聚合物键联苄硫试剂	83
4.6 聚合物负载酰化试剂	84
4.6.1 交联聚苯乙烯负载酰化试剂	84
4.6.2 开环歧化聚合物凝胶负载的酰化剂	86
4.6.3 聚合物微凝胶负载酰化试剂	87
4.7 聚合物负载的其他试剂	89
4.7.1 聚乙二醇负载三氟甲磺酰胺	89
4.7.2 聚合物负载加成反应试剂	90
4.7.3 聚合物负载的霍纳-埃蒙斯反应试剂	91
4.7.4 聚合物负载托斯米克试剂	92
4.8 结论与展望	94
参考文献	94

> 第5章 聚合物负载有机催化剂 96

5.1 概述	96
5.2 聚合物负载酸性催化剂	97
5.2.1 聚合物负载苯磺酸	97
5.2.2 聚合物负载烷基苯磺酸	98
5.2.3 聚合物负载的超强有机酸	100
5.2.4 聚合物负载的氨基酸	101
5.3 聚合物负载的碱性催化剂	106
5.3.1 多毛微球负载的 <i>N,N</i> -二烷基吡啶	106
5.3.2 含氨基吡啶的树枝状聚合物	107
5.3.3 聚合物负载的咪唑	107
5.3.4 聚合物负载的双环胍	110
5.3.5 聚合物负载的二元胺	110
5.3.6 聚合物负载的酰胺	112
5.4 其他类型聚合物负载有机催化剂	113
5.4.1 聚乙二醇键联 TEMPO	113
5.4.2 聚合物负载的季铵盐	114
5.5 结论与展望	115
参考文献	116

> 第6章 聚合物负载金属催化剂 118

6.1 概述	118
6.2 聚合物负载金属催化剂的制备	119
6.2.1 浸渍法	119
6.2.2 聚合物微胶囊法	119
6.2.3 聚合物箝闭法	121
6.2.4 聚合物胶束箝闭法	122

6.2.5	在功能聚合物表面固载化 PMI-Mt 催化剂	123
6.2.6	离子键固定化法	124
6.2.7	共价键固定化法	125
6.2.8	特异及新颖结构聚合物负载金属催化剂	129
6.3	负载催化剂的高分子效应	138
6.3.1	基位隔离效应	138
6.3.2	增稳效应	140
6.3.3	选择效应	141
6.4	聚合物负载金属催化剂的应用	144
6.4.1	氢化反应	144
6.4.2	氧化反应	145
6.4.3	环氧烷化合物的催化水解动力学拆分	148
6.4.4	氢甲酰化	150
6.4.5	硅氢化及硅腈化反应	151
6.4.6	关环歧化反应	151
6.4.7	烯炔碳环化反应	152
6.4.8	碳-碳偶联反应	154
6.4.9	碳-氧与碳-氮偶联反应	155
6.4.10	其他反应	156
6.5	结论与展望	157
	参考文献	157

> 第7章 吸附分离功能树脂 160

7.1	概述	160
7.1.1	吸附树脂的骨架结构	160
7.1.2	吸附树脂的孔结构	160
7.2	吸附过程的吸附平衡及吸附动力学性质	162
7.2.1	吸附平衡	162
7.2.2	吸附过程的吸附动力学性质	163
7.2.3	影响吸附作用的因素	164
7.3	新型吸附树脂的合成及应用	165
7.3.1	均粒树脂	165
7.3.2	超大孔吸附树脂	169
7.3.3	清除树脂	172
7.3.4	超高交联吸附树脂	172
7.4	结论与展望	177
	参考文献	178

> 第8章 基于模板印迹的分子识别材料 181

8.1	概述	181
8.2	模板印迹识别材料的设计原理	182

8.2.1	识别位点的引入方式	182
8.2.2	模板印迹聚合物的制备方法	184
8.2.3	合成反应条件优化	186
8.2.4	分子识别性能的优化	188
8.3	小分子模板印迹材料的应用	190
8.3.1	选择性分离	190
8.3.2	分析检测	192
8.3.3	合成与催化	199
8.3.4	分子印迹聚合物在药物控释载体上的应用	201
8.4	生物大分子模板印迹材料及应用	203
8.4.1	蛋白质印迹聚合物的聚合方法	204
8.4.2	蛋白质印迹的应用	209
8.5	展望	210
	参考文献	210

> 第9章 有机薄膜光伏材料与器件 220

9.1	概述	220
9.2	有机共轭聚合物的结构与性能	220
9.2.1	有机共轭聚合物的分子结构	221
9.2.2	有机共轭聚合物光电性能	221
9.3	有机光伏电池的基本原理	222
9.3.1	给体-受体体系的光诱导超快电荷转移	222
9.3.2	有机光伏电池的光电转换原理	223
9.3.3	太阳能电池的 $I-V$ 曲线和重要参数	224
9.4	有机光伏材料	227
9.4.1	阳极缓冲层材料	227
9.4.2	给体材料	228
9.4.3	受体材料	232
9.4.4	阴极修饰层材料	240
9.4.5	电极材料	241
9.5	有机光伏电池的器件结构	242
9.5.1	单层器件	242
9.5.2	双层异质结器件	242
9.5.3	本体异质结器件	243
9.5.4	叠层器件	244
9.5.5	倒置结构器件	245
9.6	展望	245
	参考文献	246

> 第10章 新能源材料 250

10.1	引言	250
------	----	-----

10.1.1	新能源的种类	250
10.1.2	新能源中聚合物材料的作用	250
10.2	镍氢电池电解质材料	250
10.3	锂离子电池材料	252
10.3.1	黏合剂材料	253
10.3.2	隔膜材料	253
10.3.3	锂离子导电聚合物电解质	255
10.3.4	电极材料	259
10.4	超级电容器材料	261
10.4.1	电极材料的制备	261
10.4.2	导电聚合物材料的工作原理	261
10.4.3	聚合物电容器的分类及应用	261
10.4.4	聚合物与其他材料的复合	263
10.5	燃料电池材料	264
10.5.1	燃料电池极板材料	264
10.5.2	质子导电聚合物电解质	265
10.6	太阳能电池材料	270
10.6.1	电极的制备	271
10.6.2	聚合物电解质	271
10.7	其他新能源材料	272
10.7.1	风力发电材料	272
10.7.2	飞轮储能材料	275
10.7.3	生物质能材料	276
10.8	结论与展望	277
	参考文献	278

> 第11章 先进功能陶瓷 282

11.1	概述	282
11.2	新型介质陶瓷	282
11.2.1	吸波陶瓷	282
11.2.2	透波陶瓷	284
11.3	热防护(耐高温)陶瓷	287
11.3.1	高熔点过渡金属化合物复合陶瓷	287
11.3.2	连续纤维增强陶瓷基复合材料	287
11.3.3	陶瓷发汗材料与功能梯度材料	289
11.4	透明陶瓷	290
11.4.1	透明陶瓷的优点	290
11.4.2	透明陶瓷的透明机理	290
11.4.3	透明陶瓷种类与应用	291
11.5	防辐射(渗透)陶瓷	294
11.5.1	防渗透陶瓷的应用	294

11.5.2 防渗透陶瓷的制备方法	295
11.6 能源陶瓷 (包括电极陶瓷等)	297
11.6.1 核电站中的能源陶瓷	297
11.6.2 固体氧化物燃料电池中的陶瓷	298
11.6.3 锂电池陶瓷电解质	299
11.6.4 太阳能电池中的能源陶瓷	300
11.7 发光陶瓷 (包括光致发光、电致发光等)	301
11.7.1 闪烁陶瓷	301
11.7.2 透明玻璃陶瓷发光材料	301
11.8 多孔陶瓷	302
11.8.1 催化剂载体	302
11.8.2 熔融金属过滤	303
11.8.3 废气处理	303
11.8.4 废水处理	304
11.8.5 吸声材料	304
11.8.6 多孔陶瓷的制备方法	304
11.9 生物功能陶瓷	305
11.9.1 生物惰性陶瓷材料 (氧化铝、氧化锆及氧化钛陶瓷)	306
11.9.2 生物活性材料	306
11.9.3 可吸收的生物陶瓷材料	307
11.10 陶瓷纳米化及应用	308
11.11 结论与展望	309
参考文献	309

> 第12章 智能型医用高分子材料 313

12.1 概述	313
12.2 形状记忆高分子材料	313
12.2.1 常见形状记忆高分子材料	314
12.2.2 形状记忆高分子材料在生物医学上的应用	315
12.3 智能型高分子水凝胶	316
12.3.1 概述	316
12.3.2 pH 响应性水凝胶	317
12.3.3 化学物质响应性的水凝胶	318
12.3.4 温敏水凝胶	319
12.3.5 光敏性水凝胶	323
12.3.6 电场敏感性水凝胶	325
12.3.7 磁场响应性水凝胶	327
12.3.8 压敏性水凝胶	329
12.3.9 生理活性水凝胶	330
12.3.10 智能型水凝胶在生物医学中的应用	331
12.4 智能型药物释放体系	332

12.4.1	概述	332
12.4.2	化学刺激药物释放体系	332
12.4.3	物理刺激药物释放体系	334
12.4.4	生物刺激响应体系	337
12.4.5	双重响应性药物释放体系	340
12.5	其他生物医用智能高分子	341
	参考文献	342

第 1 章 功能聚合物载体

李弘

南开大学高分子化学研究所 暨功能高分子材料教育部重点实验室 天津 300071

hongli@nankai.edu.cn

1.1 概述

20 世纪 60 年代 Merrifield 利用氯甲基化交联聚苯乙烯为固相载体实现了肽的合成, 并将此方法命名为固相肽合成 (solid-phase peptide synthesis)。这种方法克服了液相法合成肽技术产物分离和纯化的繁琐与困难, 被称为肽合成技术的革命。此后这一方法被迅速拓展到利用功能化聚合物为媒介在溶液中进行各种有机化学反应, 包括: ① 聚合物载体键联各种功能基团后用于生物大分子 (如寡核苷酸、寡糖) 及各种有机化合物的合成。② 功能聚合物键联各种反应物后用作高分子试剂 (高分子氧化剂、高分子还原剂、高分子烷基化试剂、高分子酰化试剂等)。③ 功能聚合物键联 (负载) 各种具催化功能的金属和金属络合物后用作催化剂 (高分子酸、高分子碱、高分子加氢催化剂、高分子氢甲酰化催化剂、高分子相转移催化剂、聚合催化剂等)。由于利用功能聚合物为媒介进行的有机化学反应具有选择性高, 产物分离纯化容易进行, 适合于连续化生产过程, 使用过的功能聚合物可方便地回收, 再生和重新使用等优点, 因而受到从事有机合成、生物大分子合成、催化研究科学家的重视, 其研究课题已涉及化学的各个领域。迄今为止, 利用功能聚合物为媒介在上述领域中所取得的辉煌成就无疑地证明聚合物媒介化学反应具有无比广阔的发展前景。就聚合物载体而言, 不溶性交联有机聚合物是最常用的载体材料, 这是由于有机聚合物载体的“量体裁衣”(即裁制) 容易实现, 即可以通过对聚合方法的调控合成得到具有不同交联度、孔径、比表面积、粒度的功能性有机聚合物载体, 从而提高用以进行的吸附分离过程以及有机和催化反应的效率、反应产物选择性; 另一方面, 由于有机聚合物通常容易制成形状规则的 (如珠状、圆盘式、单片状等) 载体, 因而适用于柱式及连续化操作和生产。

近年来, 随着高效低毒药物及农药快速研发的需求及组合化学的迅猛发展, 关于新型功能高分子载体与试剂的研究再度受到世界各国功能高分子化学家的极大重视。已经设计、研发出许多结构新颖和性能优异的功能高分子材料, 这些研究成果不仅大大推动了高分子科学的发展, 同时对新型药物、农药、精细化学品的快速研发做出了重大贡献。

由于功能聚合物载体支载化有机合成近年来取得的成果颇丰, 本章只能选择最具代表性的实例来说明此类功能聚合物载体的合成原理、结构特点及其在聚合物支载化有机合成领域中的典型应用。

1.2 不溶性功能聚合物载体

1.2.1 功能基化聚苯乙烯

交联聚苯乙烯系功能聚合物，是得到最广泛应用的聚合物载体材料。无功能基的交联聚苯乙烯载体多采用自由基悬浮聚合法以苯乙烯(S)为单体、二乙烯基苯(DVB)等双烯基单体为交联剂在不同致孔剂(石油醚、甲苯、液蜡等)存在下，经自由基共聚合反应制成不溶性且具有不同粒度、交联度、孔径、比面积的珠状体。此类材料可直接用作吸附、分离功能材料，也可通过进一步功能基化反应后用于聚合物负载有机合成、高分子试剂及高分子金属络合物催化剂的载体。聚苯乙烯系聚合物主要有两种系列功能化方法：一种是将聚苯乙烯氯甲基化后作为进一步功能基化反应的始源体(图1-1a)；另一种方法是将聚苯乙烯锂代后作为进一步功能基化反应的始源体(图1-1b)。图1-1a和图1-1b列出了几种最常用的功能基化聚苯乙烯的合成路线^[1~3]。应当指出的，尽管自 Merrifield 树脂问世至今固相有机合成已经有了40余年的发展史，但是交联聚苯乙烯系功能聚合物载体——由交联聚苯乙烯经功能基化反应制备的功能聚合物——仍是当今功能高分子媒介有机化学反应科学研究领域中一类首选和广泛使用的载体材料。

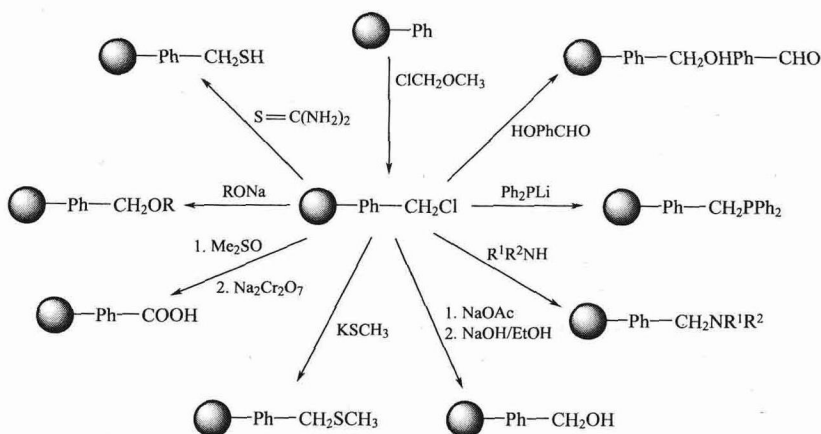


图 1-1a 通过氯甲基化聚苯乙烯制备功能聚合物载体

交联聚苯乙烯载体一般制成珠状 (bead form)，最近 Frechet 等人制备了一种新颖的圆盘形氯甲基化交联聚苯乙烯^[4]。制备方法：在一端封闭的内衬有可收缩性聚乙烯 (PE) 管的内径为 14mm 的玻璃管反应器中加入含有 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)、氯甲基化苯乙烯 (CMC)、二乙烯基苯 (DVB) 的甲苯溶液及十二烷醇。用氮气赶走反应器中空气后用橡胶翻口塞 (rubber septum) 封闭反应器开口端，再用金属线捆紧，并用黏合带密封。在 70℃ 下将反应器加热 20h 即完成聚合反应。仔细地将玻璃管打碎，即得被可收缩聚乙烯管紧紧地包裹的柱状聚合物，后者被切割成厚度为 5mm 的圆盘片。然后在 Soxhlet 提取器中用四氢呋喃抽提 24h，即得圆盘式氯甲基化聚苯乙烯 (功能度为 2.7mmol/g，图 1-2)。

利用圆盘式氯甲基化聚苯乙烯为起始载体经系列功能基化后制备的聚合物负载的酰化试剂可用于连续化操作且反应速率快 (参见 4.6.1)。

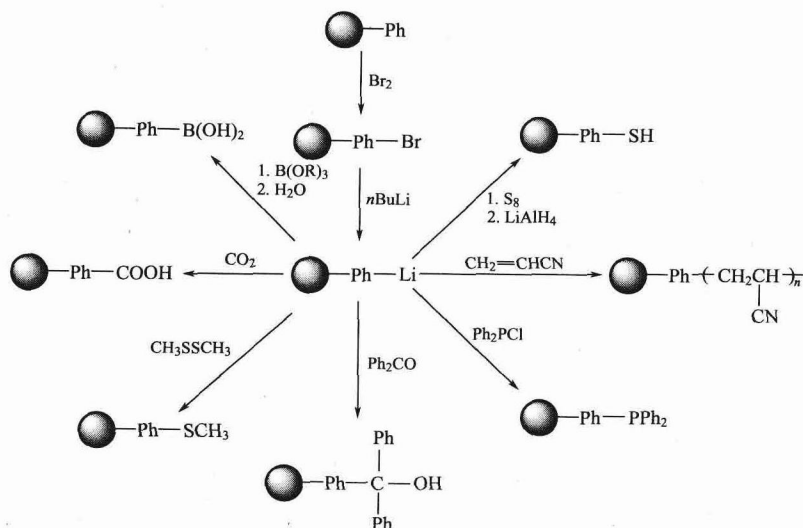


图 1-1b 通过锂代聚苯乙烯制备功能聚合物载体

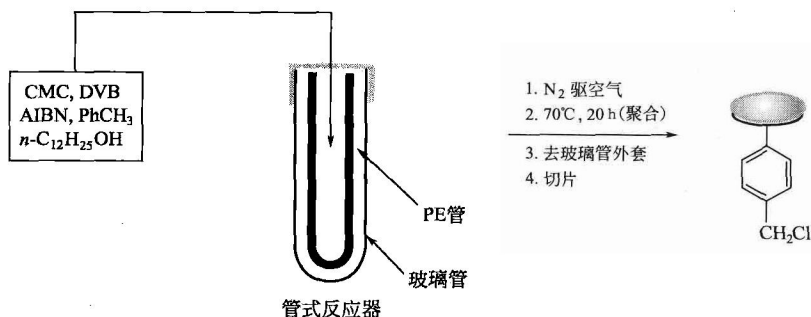


图 1-2 圆盘式氯甲基化交联聚苯乙烯载体的制备

1.2.2 羟甲基化聚苯乙烯载体

羟甲基化聚苯乙烯载体可由氯甲基化聚苯乙烯方便地制备（参见图 1-1a）。

具有共轭大 π 键结构体系的聚合物在微电子科学及工程方面有重要用途。关于此类聚合物和寡聚合物的研究近年来一直受到重视。在此类材料中，噻吩系聚合物由于具有优异的热稳定性和环境耐受性格外受到科学研究工作者的青睐^[5~7]。区域结构规整性首-尾偶联的聚-3-烷基噻吩与对应无规聚合物相比其导电性大大提高。 α -寡聚噻吩 (α -oligothiophenes) 的合成研究有重要学术意义，因为它可作为对应聚合物的模型化合物提供关于聚噻吩分子结构与导电性关系方面的信息。利用溶液法合成区域规整性首-尾偶联聚-3-烷基噻吩的合成存在产率低、产物纯化困难的缺点。最近，Briehn 等人以羟甲基化聚苯乙烯（1% DVB，100~200 目，Novabiochem. 公司产品）为功能聚合物载体，以烷基硅基醚为连接臂（ $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SiR}_2-$ ）在聚合物载体上合成了区域结构规整的首-尾偶联型寡聚-3-芳基噻吩 **5**，不仅产物产率高（总产率 48%，相当于每步反应产率为 91%），而且产物纯度高。这一方法充分展示了聚合物载体化固相有机合成的魅力^[8]（图 1-3）。

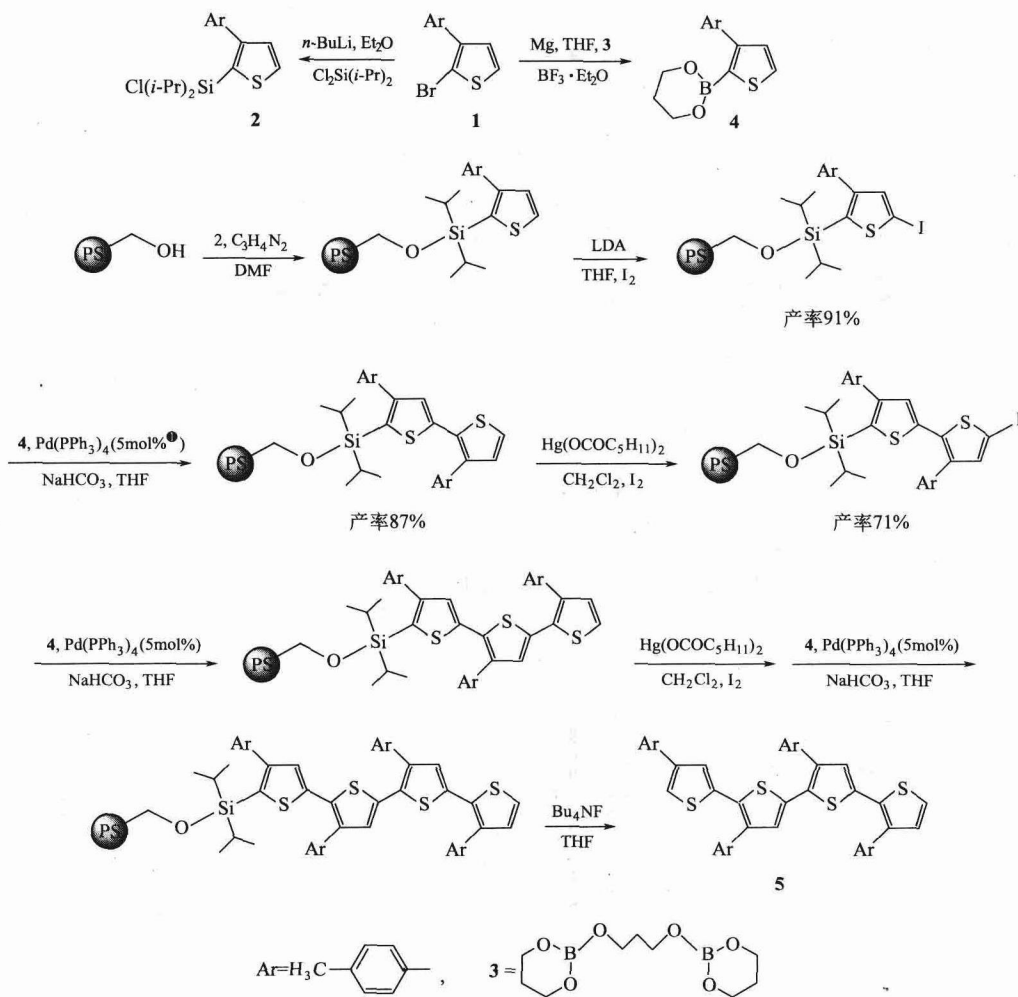


图 1-3 聚合物载体上合成区域规整首尾偶联的寡聚噻吩

1.2.3 Ameba 树脂

许多生物活性药物分子的化学结构含有三元杂环结构单元。例如：1,2,3-三唑结构单元存在于许多种常用药物中，如平喘药、抗病毒药（如三唑核苷）、抗真菌药（如氟康唑）、抗菌药、催眠药（如三唑仑，triazolam）等^[9~12]。1,2,4-三唑衍生物广谱的生物及药理活性近年来引起药物合成化学家的重视。近年来的研究证明，采用固相合成的方法可以快速、高效地合成三唑系化合物。

Samanta 等人近来利用 Ameba 树脂为固相载体高产率、高纯度地合成了 1,2,4-三唑的衍生物。Ameba 树脂是一种聚苯乙烯键联的芳醛树脂（1% DVB，100~200 目，功能基负载量为 1.0~1.5 mmol/g，Sigma-Aldrich 产品），Ameba 树脂可由氯甲基化交联聚苯乙烯与 4-羟基-2-甲氧基苯甲醛反应制备（合成原理参见图 1-1a）。1,2,4-三唑化合物的固相合成法见图 1-4。利用这一聚合物载体化固相合成方法合成的三唑化合物的产率可高达 96%，纯度高达 98%^[13]。

① mol% 为摩尔分数，下同。