

水玻璃/聚氨酯复合材料的研 究现状 及进展

赵晨曦¹ 林 珩^{1*} 王伟山^{2,3} 郑柏存¹

(1.华东理工大学体育运动材料研究所,上海 200237;

2.上海三瑞高分子材料股份有限公司,上海 200231;

3.上海建筑外加剂工程技术研究中心,上海 200231)

摘 要 水玻璃/聚氨酯复合材料具有性能可调、形态多样、廉价和环保等优点,是一种具有广泛应用前景的新型材料。主要对前人关于反应机理和分子结构的相关研究进行了归纳总结,重点介绍近几年水玻璃/聚氨酯复合材料取得的研究进展,并对水玻璃/聚氨酯复合材料的研究方向进行了展望。

关键词 水玻璃,聚氨酯,反应机理,分子结构,研究进展

Research status and advance of sodium silicate/polyurethane composite

Zhao Chenxi¹ Lin Heng¹ Wang Weishan^{2,3} Zheng Baicun¹

(1.Sport Material R&D Lab,East China University of Science and Technology,Shanghai 200237;

2.Shanghai Sunrise Polymer Material Co.,Ltd.,Shanghai 200231;

3.Shanghai Engineering Research Center of Construction Admixture,Shanghai 200231)

Abstract As a new material with wide application prospect, sodium silicate/polyurethane composites have quantities of advantages including adjustable properties, various appearances, low-price and environmental friendliness. Correlative researches of reaction mechanism and molecule structure were summarized, recent research progresses were introduced importantly, and the research direction of sodium silicate/polyurethane composites was prospected.

Key words sodium silicate, polyurethane, reaction mechanism, molecule structure, research advance

聚氨酯材料是继聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)五大通用塑料之后快速兴起的合成材料,具有良好的耐油性、耐磨性、韧性和粘合性等性能,其原料来源丰富、配方多变,可用于制造泡沫、弹性体、粘合剂和皮革等,用途十分广泛。

聚氨酯材料通常由聚醚/聚酯多元醇与异氰酸酯发生反应制得,其原材料价格较为昂贵,而加入填料可以适度降低成本,但会影响其表面改性和使用性能。另外,聚氨酯材料热稳定性一般,如作为保温材料,聚氨酯硬泡遇火易燃,且燃烧迅速,难以自熄,燃烧过程中产生大量有毒气体和烟雾^[1],这些缺点对聚氨酯材料的进一步发展和应用造成了阻碍。

水玻璃作为一种基础无机化工原料,具有价格低廉、易于制取的优点。通过与异氰酸酯发生复杂反应,不仅可以降低成本,同时赋予复合材料优良的

热稳定性。水玻璃/聚氨酯复合材料结合二者优点,具有较高的社会经济效益,同时有利于减少污染,降低环保压力,但尚未得到大规模应用。笔者主要介绍水玻璃/聚氨酯复合材料所取得的成果及研究进展。

1 国内外研究进展

Villa 等^[2]的专利中提到可以使用不同固含量及氧化镁含量的硅酸镁水溶液固化异氰酸酯(—NCO)基团封端的聚氨酯预聚体。发现预聚体组分占比越高,产物内部越趋向于形成泡孔结构,占比越少则情况相反。在采用双官能度—NCO 基团封端的预聚体条件下,通常得到具有弹性的产物;在采用预聚体官能度大于 2(3~6)条件下,产物往往强度较高;而把 3、4 官能度的预聚体混合使用时,可以得到具有微细孔结构、轻质高强的塑料产品,其阻

基金项目:上海市 2017 年度“科技创新行动计划”企业国际科技合作项目(17520730200);上海市工程技术研究中心能力提升项目(15DZ2282500)

作者简介:赵晨曦(1993-),男,硕士,研究方向为水玻璃/聚氨酯复合涂料防腐性能研究。

联系人:林珩(1979-),男,博士后,副教授,主要从事无机颗粒表面改性、聚合物基复合材料研究。

燃性能十分优异。Summers 等^[3]采用水玻璃与多异氰酸酯预聚体作为主要组分,在卤化烷烃发泡剂、催化剂及表面活性剂作用下进行复合发泡,制备阻燃型建筑保温材料。Blount^[4]介绍了多种用于制备多异氰酸酯/硅酸盐复合材料以及多异氰酸酯/硅酸盐多孔结构复合材料的方法。通常先将多异氰酸酯与氧化硅化合物反应制得多异氰酸酯/硅酸盐预聚体,再加入表面活性剂和固化剂反应得到最终产物。根据原料和掺比的不同,所得产物性能各异,可以作为绝热材料、船体材料、防震包装、坐垫、纤维、涂料、填料、浸渍剂、粘合剂、浇铸材料和建筑结构部件等。Grdes^[5]发明了1种采用异氰酸酯和改性水玻璃以1:1配合比混合注浆加固软土地基的方法。Cornely 等^[6]以多异氰酸酯和水玻璃反应发明了1种有机无机杂化材料,该材料可以用于填充钻孔,并可作为建筑物表面喷涂材料和水泥修复材料。Grishchuk 等^[7-10]以多异氰酸酯和水玻璃为主要组分,分别与乙烯基酯、蜜胺树脂和环氧树脂组成复合树脂材料,研究了复合树脂的微相形貌、机械强度、断裂力学性能以及耐热性能,并对不同树脂加入后所起到的乳化作用进行了探究,认为体系中所加入的树脂起到了反应型乳化剂的作用,复合材料内部形成了键合交联网络。

我国关于水玻璃/聚氨酯复合材料的研究起步较晚,但研究实用性较强。李幼荣等^[11]采用四氢呋喃(THF)从酸化的水玻璃中提取硅醇溶液,与多元醇混合后加入二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)中反应,制得含硅聚氨酯弹性体。夏赤丹等^[12-13]分别研究了甲苯二异氰酸酯(TDI)和MDI与水玻璃组合,改性聚乙烯醇类建筑胶水的反应机理与性能。秦升益等^[14]以水玻璃代替传统氟氯烃发泡剂,有效减少环境污染,同时与无卤阻燃剂协同降低材料导热系数,提高了聚氨酯的阻燃性。唐国涛等^[15]以多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)与MDI外加少量降粘剂混匀后与水玻璃混合注浆,浆料的黏度低,渗透性好,泵送性优良。武世凯等^[16]以石英砂为填料,采用聚醚多元醇、异氰酸酯与水玻璃搅拌混匀制备复合膨胀材料,通过改变水玻璃与石英砂的配合比,保证在较短的初凝时间条件下获得较高表观密度、抗压强度、弹性模量、膨胀倍数和较低成本的新型发泡聚氨酯复合膨胀材料。Cheng 等^[17]对水玻璃/聚氨酯复合材料的阻燃性能进行了研究,相比聚氨酯材料,其热释放速率、火焰蔓延速率显著降低,而燃烧残余量和氧指数则明显增加,并且燃烧时产生较少

的一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂),同时其失重速率更为缓慢,具有优异的阻燃性能。

2 水玻璃/聚氨酯复合材料的制备及反应机理

水玻璃/聚氨酯复合材料的制备过程较简单。由于异氰酸酯与水反应较为激烈,因此制备水玻璃/聚氨酯复合材料一般为双组分体系。通常是以水玻璃与聚醚/聚酯多元醇、促进剂和扩链剂等含活泼氢的物质混合作为反应A组分,以多异氰酸酯、有机助剂混合作为反应B组分,两组分均匀混合,常温下即可迅速自发反应得到复合材料。

具有高度不饱和性的—NCO基团化学性质非常活泼,除可与含有活泼氢的聚醚/聚酯多元醇反应生成氨基甲酸酯基(—NHCOO)外,还可与氨基反应生成取代脲。活泼性较强的芳香族异氰酸酯易与水反应生成氨基甲酸并快速分解为CO₂及胺。当体系中—NCO基团未反应完全时,其可与氨基甲酸酯基、脲基继续反应并分别生成脲基甲酸酯和缩二脲,因此水玻璃/聚氨酯复合材料制备过程中存在复杂的化学反应。当反应组分相互接触充分混合时,异氰酸酯与水反应最终生成脲/缩二脲和CO₂,CO₂促进硅酸盐水解,反应生成正硅酸及碳酸钠/碳酸氢钠(Na₂CO₃/NaHCO₃),同时Na₂CO₃/NaHCO₃在正硅酸缩合生成的硅胶微球表面结晶生长,而硅胶微球表面所携带的羟基也可能与异氰酸酯间发生反应,从而以化学键的形式在有机无机相间形成了连接,进而形成了无机有机网络交联结构。

综上所述,体系中发生的反应主要包括以下几种^[18]:异氰酸酯与溶液中水反应,异氰酸酯与多元醇反应生成氨基甲酸酯基,异氰酸酯与硅羟基反应,硅酸盐水解,硅酸脱水自聚形成硅胶粒。

3 复合材料分子结构及界面改性方法

3.1 分子结构

复合材料形成过程中,异氰酸酯与水、多元醇和硅羟基的反应、硅酸盐水解反应以及硅酸自聚反应几乎同时进行。异氰酸酯与水反应最终生成聚脲连续相基体,硅酸自聚所生成大小不等的聚硅酸微球非均匀地镶嵌于聚脲基体中,而硅酸自聚过程中由于脱水导致体积收缩,使得微球与基体间产生微小缝隙,这为Na₂CO₃/NaHCO₃晶体在其表面生长提供了空间,最终聚硅酸微球与基体间以化学键形式产生了键接,形成了一个既具有软硬段长链,又具有刚性微球的交联网络。

Mamunya 等^[19]通过广角 X 射线衍射(WAXS)与小角 X 射线衍射(SAXS)对未添加与添加 20% (wt, 质量分数, 下同)水玻璃的聚氨酯材料的结构形态进行了对比研究,发现聚氨酯基体软硬段间存在微相分离并有无机物结晶生成,这种纳米尺度上的不均一性证明了所制备的材料为纳米复合材料。Hong 等^[20]采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR)对水玻璃/聚氨酯复合材料的微观形貌结构进行了观察,研究了微球部分的元素组成及所发生的化学反应,证实了 Na_2CO_3 晶体的存在并论述了复杂结构的形成过程,并探讨了该结构对材料机械性能和反应放热的影响。Yang 等^[21]研究了水玻璃/聚氨酯复合材料形成中化学发应与分子结构间的联系并给出了交联网络示意图。

3.2 界面改性方法

由于异氰酸酯与水玻璃分属油水两相,其界面相容性较差,容易产生微相分离,具体表现为聚硅酸微球易于从聚脲基体上脱落并形成凹坑或空洞,对复合材料的力学性能造成不良影响,因此需要进行改性以提高两相界面相容性。

3.2.1 表面活性剂改性

通过加入表面活性剂可有效改善油水两相界面相容性,减小聚硅酸微球粒径,增加其在连续相分散的均匀程度,提高复合材料力学性能。方超等^[22]采用 PAPI 与水玻璃作为主要组分制备有机/无机杂化注浆材料,通过加入非离子表面活性剂聚乙二醇 400 二月桂酸酯(PEG400DL),有效提高油水界面亲和性,当 PEG400DL 添加量为 4% 条件下,拉伸强度提高 150%。王坤等^[23]在以 MDI、聚醚多元醇和水玻璃制备煤矿用灌浆材料的过程中,发现加入乳化剂 SD-502 可以起到缩短搅拌时间并控制发泡的作用,当乳化剂添加量为 2%~3% 条件下,既可以抑制反应体系发泡,同时还有助于延长固化时间防止提前固化。刘玄等^[24]以水玻璃、聚醚多元醇等含有活泼氢的物质作为 A 组分,以 PAPI 作为 B 组分,采取一步混合法制得绿色环保的水玻璃/聚氨酯复合浆材,发现凝胶的抗压强度随乳化剂的添加量在 0.3%~1.2% 间呈先上升后下降的趋势,最佳添加量为 1.0%,抗压强度达到 10.1MPa。

3.2.2 硅烷偶联剂改性

硅烷偶联剂作为一种具有特殊结构的有机硅化合物,可同时与硅酸盐等无机材料及合成树脂、橡胶等有机材料反应成键,通过在两相界面间形成化学

键连接,可有效提高复合材料的力学性能。贺正龙等^[25]以 PAPI、水玻璃和聚醚多元醇为主要原料,制备水玻璃/聚氨酯加固材料,着重研究硅烷偶联剂种类和添加量对加固材料抗压强度的影响。发现硅烷偶联剂氯丙基三甲氧基硅烷(CPTMO)添加量为 2.5% 条件下,抗压强度最大可达到 62MPa,同时发现采用 CPTMO 对水玻璃进行表面修饰,可以提高聚硅酸微球在聚氨酯基体中的分布均匀程度并增加灌浆料的交联密度。He 等^[26]进一步研究了 3-氯丙基三甲氧基硅烷(CTS)对水玻璃表面性质与复合材料断面形貌的影响,发现 CTS 可以同时起到表面活性剂与交联剂的作用,能够改变聚硅酸微球表面碳酸钠的结晶形式,使得有机/无机相间的连接更为紧密。在 CTS 添加量为 2.5% 条件下,可使复合材料抗压强度提高 11.65%~40.65%,断裂韧度提高 9.86%,断裂能提高 21.33%,弯曲强度和模量分别提高 6.60% 和 15.85%。

4 水玻璃/聚氨酯复合材料的应用

由于水玻璃/聚氨酯复合材料具有常温快速固化、耐热性能优良和耐酸耐碱等优点,因此在灌浆材料、阻燃泡沫保温材料和防腐涂料等领域应用广泛。

4.1 灌浆材料

水玻璃和聚氨酯作为灌浆材料已被广泛应用于矿井开采、隧道施工以及建筑地基加固等工程领域,但各有优缺点。水玻璃/聚氨酯复合材料作为一种新兴注浆材料具有力学强度高、热稳定性好、凝胶时间可控和成本相对低廉的综合优势,具有较高的实用价值。刘玉亭等^[27]发明了亲水型双组分灌浆堵漏材料,但其抗压强度较低。张虎仕等^[28]以 TDI/MDI/PAPI 作为异氰酸酯组分,与水玻璃和聚醚多元醇共混反应研制新型矿用化学注浆材料,具有反应放热低、阻燃等级和抗压强度(大于 40MPa)较高的优点,并在内蒙古乌兰矿的实际应用中取得了良好的效果。滕德强等^[29]发明了一种煤矿用双组份注浆材料,通过筛选不同的原料组分,其抗压强度最高可达到 86MPa,弯曲强度可达到 32MPa。杨绍斌等^[30]以一定配合比的不同异氰酸酯混合物作为反应 A 组分,聚醚多元醇及添加剂(包括催化剂、扩链剂、阻燃剂等)作为 B 组分,水玻璃作为 C 组分,按照一定配合比混合,得到一种用于煤矿井下的瓦斯封孔材料。Yang 等^[21]使用聚氨酯预聚体与水玻璃、N-羟甲基丙烯酰胺、丁二醇、乳化剂、引发剂和催化剂混合制得具有优秀弯曲性能和拉伸性能的

复合灌浆材料,材料由无定形聚氨酯基体和结晶形态的聚硅酸、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 构成。压缩试样高度至初始高度 50% 条件下,抗压强度达到 13.4MPa,在拉伸伸长率为 60% 条件下可稳定拉伸 200 次。

4.2 阻燃泡沫保温材料

以水玻璃和聚氨酯复合发泡制备泡沫保温材料,克服了聚氨酯硬泡热稳定性差、易燃难自熄和成本较高的缺点,同时尺寸稳定性佳、抗老化和耐腐蚀,可用于石油化工管道、冷藏设备和建筑外墙等保温隔热等领域。柏广峰^[31]在水玻璃和改性异氰酸酯混合体系中加入发泡剂、泡沫稳定剂进行发泡,制备了一种具有良好热稳定性、尺寸稳定性和吸水率极低的轻质泡沫塑料,其反应温度低于 76℃,闭孔率达到 95%,在持续 3min 的 1000℃ 高温条件下,仍具有良好的隔热效果。王洪波^[32]发明了可用于建造墙体的浇注保温材料,以水玻璃、多元醇和发泡剂等制备组合聚醚,然后与 PAPI 搅拌混合后使用浇注机浇注于内外墙体间,形成硬泡保温夹芯层。该保温材料氧指数可达到 30%。王颐^[33]发明了硬质聚氨酯隔热保温材料,引入水玻璃后,材料尺寸稳定性得到极大改善,收缩率降低,力学强度提高且吸水率低,隔热阻燃、工艺简单并可工业化生产。

4.3 防腐涂料

腐蚀现象对人类社会造成的经济损失巨大,采用防腐涂料施工简便,是应用最为广泛和经济的一种措施。聚氨酯应用于防腐涂料领域已十分普遍,但存在价格昂贵、施工繁琐和耐碱性差等缺点。综合水玻璃的优点,将水玻璃/聚氨酯复合材料用于防腐涂料是防腐涂料新兴的发展方向之一。德国 AKS 涂料公司使用改性异氰酸酯与改性水玻璃按一定配合比反应生成交联型重防腐材料,改性水玻璃组分可占到 40%,大大降低了材料成本,除了防腐性能和力学性能优异外,还具有无需底漆、常温固化、绿色环保和适用于多种基材的优势,可采用喷涂、辊涂和刷涂等多种方式作业,具有很强的适用性。

5 结语

随着社会发展对环境保护的要求越来越高,传统聚氨酯材料由于生产或使用过程中具有毒性,需要大量有机溶剂,泡沫塑料制品易引发火灾等缺点必将逐渐在应用受到限制,而水玻璃/聚氨酯复合材料在克服上述缺点的同时,具有性能可调、应用范围

广、廉价和环保的优点,作为一种新型材料拥有巨大的发展潜力。但对该复合材料的研究尚处于初级阶段,有关分子结构的形成,反应速度的控制,结构与性能之间的关系鲜有人探究,原材料的选择与目标产物间尚未建立起明确的对应关系,这些问题还有待于科研人员进一步探索。将水玻璃/聚氨酯复合材料开发出更多的用途并逐渐产业化,代替传统聚氨酯材料,发挥更多的社会价值是未来的主要发展方向。

参考文献

- [1] 刘益军.聚氨酯树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2012,3-5.
- [2] Villa J L. Curing liquid polyurethane prepolymers: US, US3975316A[P].1976-08-17.
- [3] Summers J E, Hadley J F. Sodium silicate extended polyurethane foam: US, US4057519A[P].1977-11-08.
- [4] Blount D H. Process for the production of polyisocyanate organic silicate solid/cellular solid product: US, US4153764 A [P].1979-05-08.
- [5] Grdes Knud D R. Soil consolidation-by injection of organo-mineral resin contg. isocyanate and modified water glass: DE, DE3921938[P].1991-01-17.
- [6] Cornely W, Samek P, Czysollek O, et al. Organo-mineral system obtained by reaction of polyisocyanates with water glass in the presence of aminosilanes: EP, WO2002094903A1 [P]. 2002-11-28.
- [7] Grishchuk S, Castellá N, Karger-Kocsis J. Hybrid resins from polyisocyanate/vinylester/water glass systems: structure and properties[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(4): 1245-1257.
- [8] Karger-Kocsis J, Castellá N, Grishchuk S. Hybrid resins from polyisocyanate, vinyl ester, melamine formaldehyde and water glass: structure and properties [J]. Plastics Rubber & Composites Macromolecular Engineering, 2008, 37(5): 204-209.
- [9] Castellá N, Grishchuk S, Karger-Kocsis J, et al. Hybrid thermosets from polyisocyanate/water glass/emulsifier systems: effects of melamine-formaldehyde resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 119(1): 7-14.
- [10] Castellá N, Grishchuk S, Karger-Kocsis J, et al. Hybrid resins from polyisocyanate, epoxy resin and water glass: chemistry, structure and properties [J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(7): 1734-1743.
- [11] 李幼荣, 张明, 中北里志, 等. 含硅聚氨酯弹性体的合成初探[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(4): 18-20.
- [12] 夏赤丹, 张春玲, 余汉年, 等. 甲苯二异氰酸酯和泡花碱交联聚乙烯醇类建筑胶水的研究[J]. 绿色建筑, 2003, 19(2): 36-39.
- [13] 夏赤丹, 湛洁, 余汉年, 等. 泡花碱和己二异氰酸酯同时对聚乙

- 烯醇胶水改性的研究[J].中国胶粘剂,2003,12(3):26-29.
- [14] 秦升益,贾屹海,张雪芳.一种聚氨酯泡沫体及其制备方法:CN,CN103408923A[P].2013-11-27.
- [15] 唐国涛,张丽,郝德开,等.硅酸盐改性聚氨酯高分子材料及其制备方法:CN,CN102964565A[P].2013-03-13.
- [16] 武世凯,郭学锋,曹新鑫,等.石英砂和水玻璃改性聚氨酯复合膨胀材料[J].江苏建材,2015(1):15-18.
- [17] Cheng J J, Zhou F B. Flame-retardant properties of sodium silicate/polyisocyanate organic-inorganic hybrid material[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125(2): 1-6.
- [18] 单长兵,刘元雪.水玻璃改性聚氨酯注浆料的性能研究[J].建筑科学,2011,27(9):48-51.
- [19] Mamunya Y P, Shtompel V I, Lebedev E V, et al. Structure and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(10): 2323-2331.
- [20] Hong X, Dong W, Yang S, et al. Study on structure and performance of reactive silicate reinforced polyurethane composite[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(10): 2322-2327.
- [21] Yang Z, Zhang W, Guan X, et al. Preparation, characterization, and properties of silicate/polyurethane/urea composites based on dipropylene glycol dibenzoate[J]. Polymer Composites, 2014, 584(1): 1818-1822.
- [22] 方超,夏茹,荣传新,等.原位法制备 PU/水玻璃有机-无机杂化注浆材料及其性能研究[J].塑料工业,2016,44(7):7-10.
- [23] 王坤,庞浩,杨元龙.煤矿用聚氨酯水玻璃复合灌浆材料的研究[J].广州化学,2014,39(1):30-34.
- [24] 刘玄,杨政鹏,管学茂,等.聚醚基聚氨酯/水玻璃凝胶的制备及性能[J].化工新型材料,2015,43(7):224-226.
- [25] 贺正龙,李其峰,王军威,等.硅烷偶联剂对聚氨酯/水玻璃加固材料压缩强度的影响[C].太原:中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会,2015.
- [26] He Z, Li Q, Wang J, et al. Effect of silane treatment on the mechanical properties of polyurethane/water glass grouting materials[J]. Construction & Building Materials, 2016, 116: 110-120.
- [27] 刘玉亭,孙德文,冉千平,等.一种亲水型双组份灌浆堵漏材料:CN,CN104559138A[P].2015-04-29.
- [28] 张虎仕,向剑飞.新型矿用化学注浆材料的研制与应用[J].煤炭科学技术,2012,40(2):36-39.
- [29] 滕德强,杨春满,王群,等.一种煤矿加固煤岩体用双组分注浆材料:CN,CN104177052A[P].2014-12-03.
- [30] 杨绍斌,王阳,董伟,等.一种用于煤矿井下的聚氨酯瓦斯封孔材料及其制备方法:CN,CN103724581A[P].2014-04-16.
- [31] 柏广峰.制备聚氨酯泡沫塑料的组合物:CN,CN103497303A[P].2014-01-08.
- [32] 王洪波.浇注聚氨酯自保温墙体及其制造成型方法:CN,CN106167538A[P].2016-11-30.
- [33] 王颀.硬质聚氨酯隔热保温材料及其制备方法和隔音隔热保温板:CN,CN105462235A[P].2016-04-06.

收稿日期:2017-09-04

修稿日期:2018-10-30

巧妙的分子设计让手性螺环骨架配体合成更简便

中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室丁奎岭课题组长期致力于手性配体的设计、高效合成以及在不称催化反应中的应用研究,该课题组曾以 SpinPHOX/Ir 为催化剂,通过 α, α' -二(2-羟基亚芳基)酮的催化不对称氢化-缩酮化串联反应,首次实现了手性芳香螺缩酮化合物的不对称催化合成,并在此基础上发展了相应的系列螺环骨架手性双膦配体 SKP,随后进一步改进了合成方法,可以数十克的规模在实验室方便制备。目前,SKP 系列配体已在 Pd、Rh、Au、Cu 等金属催化的多个不对称烯丙基化、烯炔环丙烷化、联烯多组分烷氧羰胺化、烯炔氢化、羰基的炔丙基化等反应中表现出优秀的催化活性和立体选择性。

受上述双膦配体 SKP 中螺缩酮骨架不对称催化合成策略的启发,丁奎岭课题组最近设计并实现了光学活性环己烷稠合螺二氢茚骨架的高效、催化不对称合成。在该方法中,两分子芳基甲醛与环己酮在 NaOH 作用下缩合首先得到 α, α' -二(亚芳基)酮,后者通过 PHOX/Ir 催化的不对称氢化和 Lewis 酸 TiCl_4 促进的双重

Friedel-Crafts 反应,以良好的总收率和最高 >99% 的 ee 值获得一系列手性环己烷稠合螺二氢茚骨架,成功的关键是 Lewis 酸 TiCl_4 的选择,确保了在酮的 Friedel-Crafts 反应过程中羰基 α -位的手性碳原子不会消旋。需要特别指出的是,配体合成的关键中间体可以通过一锅法高效制备,再施以简单转化即可以 25g 的规模高效获得近乎光学纯的环己烷稠合螺二氢茚二酚 chf-SPINOL,整个过程不需柱色谱纯化,极大地方便了相应手性配体的实用合成。

以容易大量合成的 chf-SPINOL 为前体,通过简单转化可方便地衍生得到手性单齿亚膦酰胺配体 6a-c 及 P-N-N 三齿配体 11。初步比较研究表明,这些配体分别在 Rh、Ir 和 Au 催化的不对称氢化、氢酰化、[2+2]环加成等反应中,均表现出优秀的催化活性和对映选择性,其性能水平与最好的同类配体或催化剂相当,特别是在 (1S,2S,2'S)-11/Ir 催化的苯乙酮的氢化反应中,TON 可以达到 100 万,TOF 为 41666/h,反应的对映选择性高达 98%,展现出良好的应用潜力。(新型)