

毛发微球型 CBS 催化剂的制备及其不对称催化性能

黄迪, 李国华, 宋晓玲, 张雪明, 朱萌萌, 甘思平

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 采用可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 技术和沉淀聚合法将科里-巴克希-柴田 (CBS) 催化剂前体与苯乙烯无规共聚的高分子刷接枝到交联高分子聚二乙烯基苯 (P(DVB)) 微球表面, 制备毛发微球型 CBS 催化剂, 用于前手性酮的非对称性还原。通过核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、红外光谱 (FT-IR) 及扫描电镜 (SEM) 对功能性毛发微球结构和形貌进行表征。结果表明, 该催化剂既具有非均相 CBS 催化剂易分离的优点, 又有均相 CBS 催化剂高选择性、高转化率的催化性能。在苯乙酮不对称还原反应中, 催化剂经 5 次循环利用后, 催化活性无明显降低, 产物苯乙醇的对映体过量 (ee) 值依然高达 93%, 苯乙酮转化率接近 100%。

关键词: CBS 催化剂; 毛发微球; RAFT 聚合; 不对称还原

中图分类号: O643.38; O632.13

文献标志码: A

Preparation of Hairy Particle-Supported CBS Catalyst and Its Asymmetric Catalytic Properties

HUANG Di, LI Guohua, SONG Xiaoling, ZHANG Xueming, ZHU Mengmeng, GAN Siping

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Trans-*N*-Boc-4-hydroxy-*L*-prolin-methylester was used to prepare Corey-Bakshi-Shibata (CBS) catalyst precursor and poly(divinylbenzene) (P(DVB)) microsphere with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) end groups was obtained via RAFT precipitation polymerization. Then the CBS catalyst precursor and styrene were grafted onto the surface of P(DVB) microsphere by random copolymerization. Moreover, methylboronic acid was used to condense with CBS catalyst precursor on P(DVB) microsphere and hairy particle-supported CBS catalyst was obtained. The structure and morphology of functional hairy particle were characterized by Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The preparation of polymer brushes using RAFT technology can effectively control the degree of graft polymerization and avoid polymer chain agglomeration, making the hairy particle-supported CBS catalyst stably dispersed in the reaction medium. The obtained hairy particle-supported CBS catalyst was used to catalyze the asymmetric reduction of acetophenone and the catalytic activity and stereoselectivity of the catalyst were investigated. The results showed that the catalyst not only had the advantages of easy separation of heterogeneous CBS catalysts, but also had the catalytic properties of homogeneous CBS catalysts with high selectivity and high conversion. In the asymmetric reduction of acetophenone, with the increase

收稿日期: 2018-03-23

作者简介: 黄迪 (1991-), 女, 河北唐山人, 硕士生, 主要研究方向为功能高分子材料、手性催化。E-mail: huangdi108@126.com

通信联系人: 李国华, E-mail: ligh@hebut.edu.cn

of mole fraction of catalyst precursor, the enantiomeric excess (ee) value of the product phenylethanol showed an increasing trend. When the molar fraction of catalyst precursor exceeded 40%, the supported catalyst had excellent catalytic effect. Moreover, the catalytic activity did not significantly decrease after five cycles. The ee value of the product phenylethanol was up to 93% and the conversion of acetophenone approached 100%.

Key words: CBS catalyst; hairy particle; RAFT polymerization; asymmetric reduction

CBS 催化剂可广泛用于手性醇的不对称合成^[1-3], 有较大的工业化潜力。但是均相 CBS 催化剂的分离回收要经过成盐、碱游离、催化剂再制备多个过程^[4], 回收过程繁琐, 催化剂损失严重。采用负载型非均相催化剂可以简化产物分离, 且回收率高, 但催化剂的选择性会显著下降^[5-6], 产物光学纯度低。上述问题成为 CBS 催化剂大规模工业应用的障碍。

毛发微球具有核-壳结构, 在微球(聚合物粒子核)的表面, 分布有高密度的聚合物刷组成的壳层^[7-10]。该聚合物刷有一定程度的流动性, 对适宜的分散介质有高度的亲和力, 能改善微球在反应介质中的分散性^[11]。利用毛发微球的这一特性, 将具有 CBS 催化特性的聚合物刷接枝于微球表面, 设计新型的毛发微球型 CBS 催化剂, 有望实现非均相 CBS 催化剂的高选择性。

本文以 *N*-BOC-反式-4-羟基-*L*-脯氨酸甲酯为原料合成苯乙烯型 CBS 催化剂前体, 采用 RAFT 沉淀聚合法制备表面具有二硫酯活性端基的 P(DVB) 微球, 通过无规共聚将制备的催化剂前体和苯乙烯接枝到 P(DVB) 微球表面, 经甲基硼酸缩合制得具有 CBS 手性催化活性的毛发微球。采用 RAFT 技术制备高分子刷, 能有效控制接枝聚合程度^[12-14], 避免聚合物链发生团聚现象, 使得毛发微球型 CBS 催化剂稳定分散于反应介质中。将获得的毛发微球型 CBS 催化剂用于催化苯乙酮的不对称还原, 进一步考察催化剂的催化活性和立体选择性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-BOC-反式-4-羟基-*L*-脯氨酸甲酯(化合物 I)、甲基硼酸、苯乙酮、乙酸乙酯(EA): 分析纯, 天津博迪化工股份有限公司; 偶氮二异丁腈(AIBN): 分析纯, 甲醇重结晶, 国药集团化学试剂公司; 苯乙烯(St): 分析纯, 减压蒸馏提纯, 天津市化学试剂一厂; 氢化钠(质量分数 60%)、硼烷四氢呋喃络合物($[\text{BH}_3 \cdot \text{THF}]$, 1 mol/L): 百灵威科技有限公司; 二乙烯苯(DVB55): 质量分数 55%, 碱性氧化铝去除阻聚剂, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 二硫代苯甲酸异丙苯酯(CDB): 参照文献方法制备^[15]; 乙腈、四氢呋喃(THF)、甲苯: 分析纯, 除水后使用, 天津市康科德科技有限公司; 其余试剂均为分析纯。

傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司, VECTOR22 型); 扫描电子显微镜(美国 FEI 公司, Nova NanoSEM 450 型); 核磁共振仪(瑞士 Bruker biospin AG 公司, AVANCE400 型); 全自动元素分析仪(美国热电有限公司, Flash EA 1112 型); 高效液相色谱仪(HPLC, 美国 Agilent 公司, A1260 型): ee 值在手性柱 Chiralpak OX-H 测定, 流动相为 $V(\text{正己烷}):V(\text{异丙醇})=98:2$, 流速为 0.5 mL/min; 转化率在色谱柱 ZORBAX Eclipse XDB-C18 测定, 流动相为 $V(\text{乙腈}):V(\text{水}):V(\text{醋酸})=60:39:1$, 流速为 1.0 mL/min。

1.2 实验步骤

1.2.1 苯乙烯型 CBS 催化剂前体的制备 N_2 保护下, 取 5.17 g (0.21 mol/L) 化合物 (I) 的 THF 溶液, 滴加到 38.37 g (2.12 mol/L) PhMgBr 的 THF 溶液中, 于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 3 h 后, 将体系升至室温, 再滴加 200 mL $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的饱和 NaHCO_3 溶液, 用 200 mL EA 萃取有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后旋除溶剂, 柱层析纯化得化合物 (II)。将 1.88 g 化合物 (II) 配制成 0.26 mol/L 的 DMF 溶液, 加入到三口烧瓶中, N_2 保护下, 加入 16.25 mmol NaH, 反应 0.5 h 后, 加入 6.65 mmol 4-氯甲基苯乙烯反应 0.5 h。反应完成后旋除溶剂, 产物用 50 mL EA 溶解, 再滴加 100 mL $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的饱和 NaHCO_3 溶液, 萃取有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后旋除溶剂, 柱层析纯化得化合物 (III)。将 1.4 g 化合物 (III) 溶于 50 mL 无水乙醇后, 加入 2 g KOH, 在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下回流, 通过 TLC 点板监测反应进程。反应完成后旋除溶剂, 产物用 50 mL EA 溶解后, 加 100 mL $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的饱和 NaHCO_3 溶液, 萃取有机相, 无水 Na_2SO_4 干燥后旋除溶剂, 得苯乙烯型 CBS 催化剂前体, 其制备过程如图 1 所示。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.68 ~ 7.53 (m, 2H), 7.53 ~ 7.42 (m, 2H), 7.38 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.34 ~ 7.24 (m, 6H), 7.17 (tdd, $J = 7.3, 5.3, 1.3\text{ Hz}$, 2H), 6.71 (dd, $J = 17.6, 10.9\text{ Hz}$, 1H), 5.74 (dd, $J = 17.5, 0.9\text{ Hz}$, 1H), 5.23 (dd, $J = 10.8, 0.9\text{ Hz}$, 1H), 4.57 (dd, $J = 9.7, 6.7\text{ Hz}$, 1H), 4.42 (d, $J = 1.3\text{ Hz}$, 2H), 4.04 (dq, $J = 7.6, 2.5\text{ Hz}$, 1H), 3.20 ~ 3.05 (m, 3H), 1.84 ~ 1.63 (m, 3H)。

图 1 苯乙烯型 CBS 催化剂前体的合成

Fig. 1 Synthesis of styrene-type CBS catalyst precursor

1.2.2 接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球的制备 参考文献[16]方法制备, 选用 CDB 为链转移剂。 N_2 保护下, 向三口烧瓶中依次加入 6 mL DVB55、294 mL 乙腈、0.11 g AIBN、0.166 g CDB, 搅拌至溶解, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h 后, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h。产物通过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜分离, 经二氯甲烷、甲苯反复清洗后真空干燥, 得到粉色 P(DVB) 微球。然后将 0.05 g P(DVB) 微球加入到 7 mL 甲苯中, 搅拌 30 min, N_2 保护下, 依次加入 0.385 g 苯乙烯型 CBS 催化剂前体、0.156 g St、4.3 mg AIBN, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 24 h。产品经离心分离回收, 用二氯甲烷、甲苯反复清洗后真空干燥, 即得接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球。通过元素分析得到 N 元素质量分数为 0.73%, 从而计算出催化剂前体的键合量为 0.52 mmol/g。

1.2.3 毛发微球型 CBS 催化剂的制备 向两口瓶中加入 3 mL 甲苯及 0.067 g 1.2.2 节所制备的毛发微球 (含活性基团 0.035 mmol), 搅拌 30 min 后加入 2.5 mg 甲基硼酸, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h 后升至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 用分水器去除反应产生的水。反应完成后, 旋除剩余甲苯, 得毛发微球型 CBS 催化剂, 其制备过程如图 2 (a) 所示。

1.2.4 毛发微球型 CBS 催化剂催化苯乙酮的不对称还原 向两口瓶中加入 1.2.3 节所制备的毛发微球型 CBS

催化剂及 3 mL THF 搅拌 2 h, 加入 0.5 mL 还原剂 $[\text{BH}_3\cdot\text{THF}]$, 搅拌 1 h, 待反应体系褪至白色, 滴加 0.042 g 浓度为 2 mol/L 苯乙酮的 THF 溶液, TLC 监测反应进程。反应结束, 催化剂经离心分离回收, 上清液旋蒸脱溶, 柱层析分离得(*R*)-1-苯乙醇, 反应过程如图 2 (b) 所示。

图 2 毛发微球型 CBS 催化剂的合成示意图 (a) 及其催化苯乙酮的不对称还原 (b)

Fig. 2 Synthesis of hairy particle-supported CBS catalyst (a) and its catalytic asymmetric reduction of acetophenone (b)

2 结果与讨论

2.1 毛发微球型 CBS 催化剂的表征

图 3 为接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。受二苯基膦氨醇结构的影响, 苯环与 O 之间亚甲基的 2 个 H 的化学位移分别为 4.37、4.17; 化学位移为 3.96 (1H)、3.47 (1H)、3.00 (2H)、1.94 (1H)、1.63 (1H) 为吡咯环上的 5 个 H; 化学位移 5.21 ~ 6.74 处未出现乙烯基的质子吸收峰。图 4 为 P(DVB) 微球 A、接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球 B、毛发微球型 CBS 催化剂 C 的 FT-IR 谱图。在谱图 A 中, $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环—CH 的伸缩振动吸收峰, 1600 、 1496 cm^{-1} 及 1445 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩震动吸收峰; 并在 1046 cm^{-1} 处有明显的 C=S 伸缩振动吸收峰, 648 cm^{-1} 为 C-S 伸缩振动吸收峰, 证明制备了表面具有二硫酯活性端基的 P(DVB) 微球。与谱图 A 相比, 谱图 B 在 3412 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 处分别出现了催化剂前体中—OH 和 C—O 的吸收特征峰, 再结合图 3 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据, 证明已将 CBS 催化剂前体接枝到微球表面。在谱图 C 中, 出现 2 个新峰: 1260 、 1026 cm^{-1} 分别为 B—O 弯曲振动吸收峰和 B—N 伸缩振动吸收峰, 并且 3412 cm^{-1} 处—OH 吸收特征峰消失, 说明接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球与甲基硼酸发生了缩合反应且反应完全。以上分析表明, 毛发微球型 CBS 催化剂被成功制备。

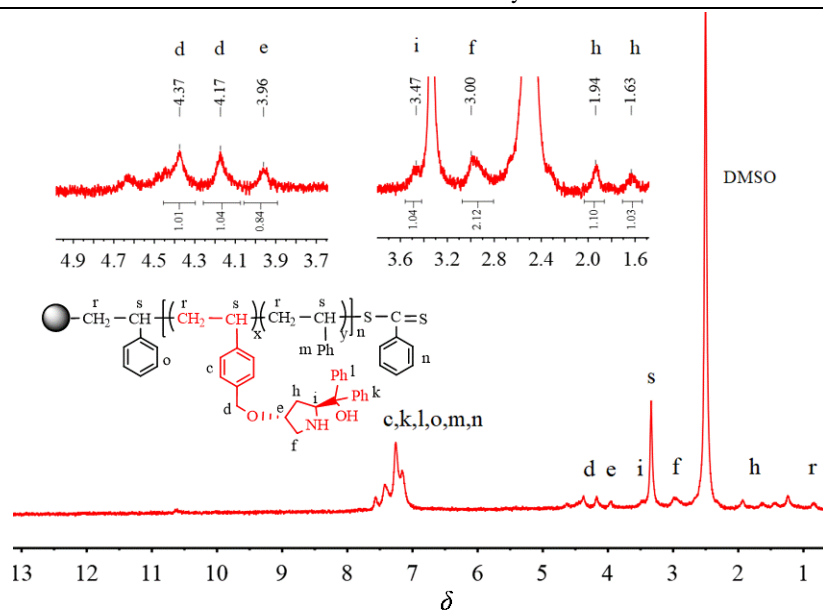


图 3 接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) 谱图

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of hairy particle-grafted CBS catalyst precursor in $\text{DMSO-}d_6$

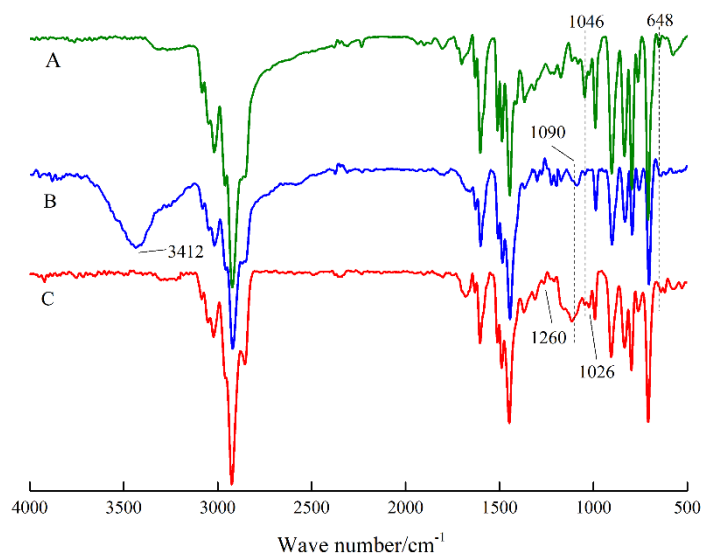


图 4 P(DVB)微球(A)、接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球(B)、毛发微球型 CBS 催化剂(C)的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of P(DVB) microspheres (A), hairy particle-grafted CBS catalyst precursor (B), hairy particle-supported CBS catalyst(C)

图 5 为 P(DVB)微球和接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球的 SEM 图。能够清晰地看出，微球 P(DVB)表面光滑，粒径范围 $1.6\sim 4.3\ \mu\text{m}$ ；接枝后的毛发微球仍然保持着球形结构，但是表面变得粗糙，这是由于微球表面接枝了高密度的 $\text{P}[\text{St-St}(\text{CBS precursor})]$ 聚合物刷。

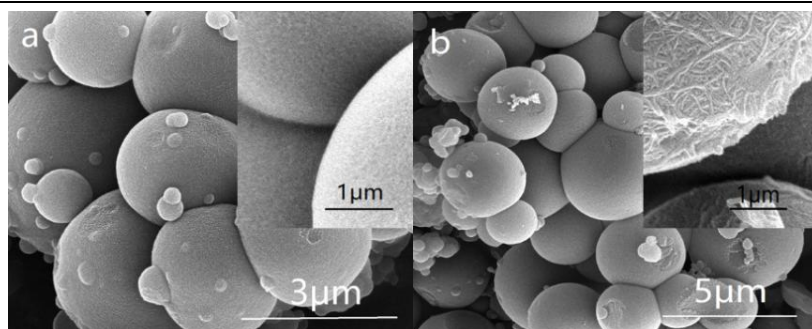


图 5 P(DVB)微球 (a)、接枝 CBS 催化剂前体的毛发微球 (b) 的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of P(DVB) microspheres (a), hairy particle-grafted CBS catalyst precursor (b)

2.2 毛发微球型CBS催化剂不对称催化性能的影响因素

2.2.1 CBS 催化剂前体摩尔分数的影响 毛发微球型 CBS 催化剂催化苯乙酮的同时, 自身携带的二硫酯活性端基被还原为巯基, 催化剂褪色, 但只消耗部分 $[\text{BH}_3 \cdot \text{THF}]$, 并不影响其选择性。由 $^1\text{H-NMR}$ (图 6) 证明还原产物为苯乙醇, 产物的手性纯度通过 HPLC 测定。如表 1 所示, 底物苯乙酮均表现出高转化率, 但产物 ee 值和反应速率受聚合物刷中 CBS 催化剂前体摩尔分数的影响。随着催化剂前体摩尔分数的增加, 产物苯乙醇 ee 值由 79.1% 增加到 94.0%, 并且反应时间由 1.8 h 缩短至 0.7 h。原因在于聚合物刷中催化活性位点增多, 增加了催化剂与底物的接触机会, 使催化剂参与选择性还原的比例增大, 在加快反应速率的同时, 产物 ee 值得到提升。聚合物刷中催化剂前体摩尔分数大于 40% 时, 苯乙醇 ee 值在 92% 以上, 高于载体为聚苯乙烯凝胶树脂和大孔聚苯乙烯树脂等非均相 CBS 催化剂催化苯乙酮还原时的 ee 值 (76%, 89.5%)^[6,17]。当催化剂前体摩尔分数为 80% 时, 产物苯乙醇 ee 值高达 94%, 接近使用均相 CBS 催化剂反应 (Entry 6) 的对映选择性。

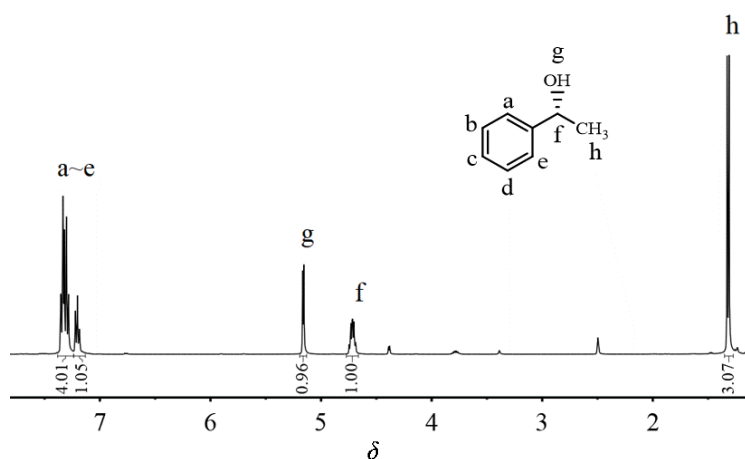


图 6 产物(R)-1-苯乙醇的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) 谱图

Fig. 6 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of product (R)-1-phenylethanol in $\text{DMSO}-d_6$

表 1 CBS 催化剂前体摩尔分数的影响

Table 1 Effect of mole fraction of CBS catalyst precursor

Entry	Mole fraction of CBS catalyst precursor /%	Reaction time /h	Conversion/%	ee/%
1	5	1.8	96.3	79.1
2	20	1.2	97.5	86.5
3	40	0.7	98.9	92.2
4	60	0.8	98.7	93.8
5	80	0.7	99.0	94.0
6	—	0.7	99.2	95.6

2.2.2 毛发微球型 CBS 催化剂分散性能分析 催化剂在溶剂中的分散性对催化剂的选择性有着重要的影响。为考察催化剂在反应溶剂中的分散性能，分别将 P(DVB)微球、毛发微球型 CBS 催化剂及循环利用后的催化剂分散于 THF 中，静置 2 h 后观察。如图 7 所示，未接枝的 P(DVB)微球沉淀在瓶子底部，而接枝聚合物刷的毛发微球仍稳定的分散在 THF 溶剂中，并且从图 7 (c) 可以看出，经历多次循环利用并没有影响催化剂的良好分散性能。原因在于高密度的聚合物刷 P[St-St(CBS)]在 THF 溶液中表现出高度的亲和力，增强了负载催化剂与溶剂的相容性。亲 THF 的聚合物刷插入溶剂相中，CBS 催化剂基团类似于“溶解”状态，能与底物高度结合，利于提高催化剂的选择性。

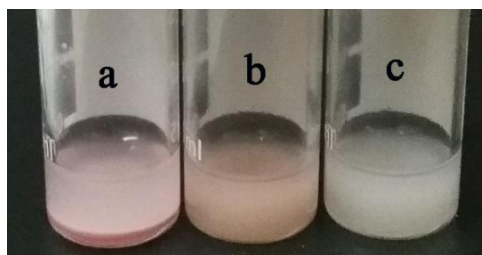


图 7 P(DVB)微球 (a)、毛发微球型 CBS 催化剂 (b) 及循环利用后的催化剂 (c) 在 THF 中静置 2 h 的数码照片

Fig. 7 Photographs of P(DVB) microspheres (a), hairy particle-supported CBS catalyst(b) and recycled catalyst (c) in THF for 2 h

2.3 催化剂的循环复用

CBS 活性组分通过共聚的方式嵌入聚合物分子刷，化学稳定性好，不易流失。核壳结构的催化剂粒子，在反应和分离过程中，具有对抗摩擦、重压等机械力，不易粉碎的能力。因此，毛发微球型 CBS 催化剂具有良好的稳定性。实验考察了催化剂（催化剂前体摩尔分数 60%）的循环复用性能。如图 8 所示，在经过 5 次循环后，苯乙酮转化率依然保持在 97% 以上，苯乙醇 ee 值基本稳定在 93%，说明催化剂经历多次循环复用依然能够保持较高催化活性和对映选择性。

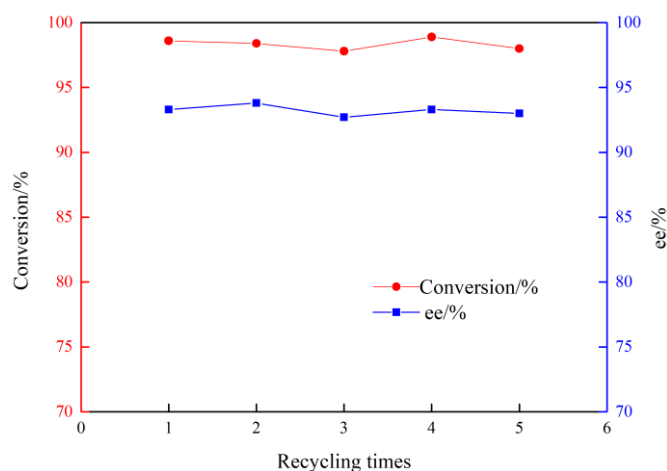


图8 催化剂循环复用的转化率和 ee 值

Fig. 8 Conversion and ee value for catalyst recycling

3 结论

本文运用RAFT聚合技术和沉淀聚合法,将自制的苯乙烯型CBS催化剂前体接枝到P(DVB)微球表面,设计制备了支载CBS手性催化剂的毛发微球。含CBS催化基团的高密度聚合物刷能够使微球在反应介质中稳定分散,并与反应介质有高度的相容性,显著提高了催化剂的选择性,可用于高光学纯度手性醇的制备。通过离心操作,毛发微球型CBS催化剂还能实现与产物的快速分离。复用的催化剂仍然具备良好的催化活性和分散稳定性。毛发微球型CBS催化剂的设计与制备,为CBS还原反应在工业生产中的实际应用提供了一种方案。

参考文献:

- [1] SHENDE V S, SINGH P, BHANAGE B M. Recent trends in organocatalyzed asymmetric reduction of prochiral ketones[J]. CatalSciTechnol, 2018, 8, 955-969.
- [2] DAI Shuangxiong, LI Guohua, ZHANG Wenbo, *et al.* Efficient synthesis of (*R*)-phenylephrine using a polymer-supported Corey-Bakshi-Shibata catalyst[J]. ChemLett, 2017, 46(5):740-743.
- [3] UTLEY L M, MALDONADO J, AWAD A M. A practical synthesis of xylo- and arabinofuranoside precursors by diastereoselective reduction using Corey-Bakshi-Shibata catalyst[J]. NucleosNucleotNucl, 2018, 37(1):20-24.
- [4] SINGH V K. Practical and useful methods for the enantioselective reduction of unsymmetrical ketones[J]. Synthesis, 1992, 7: 605-617.
- [5] ITSUNO S, ITO K, HIRAO A, *et al.* Asymmetric synthesis using chirally modified borohydrides: Part 2. Enantioselective reduction of ketones with polymeric (*S*)-prolinol-borane reagent[J]. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1984: 2887 - 2893.
- [6] 戴双雄, 李国华, 张翠燕,等. 大孔树脂支载 CBS 催化剂的制备及催化性能[J]. 精细化工, 2017(11):1265-1271.
- [7] ZHOU G C, PERSON V, KHAN I M. Hairy nanoparticles with hard polystyrene cores and soft polydimethylsiloxane shells: One-pot synthesis by living anionic polymerization and characterization[J]. MacromolChemPhys, 2016, 23(217): 2601-2610.
- [8] JING S Y, WANG X, TAN Y B. Preparation of lysine-decorated polymer-brush-grafted magnetic nanocomposite for the efficient and selective adsorption of organic dye[J]. Appl Surf Sci, 2018, 31(441): 654-662.

-
- [9] LI H, ZHANG Y Y, LIU Y B, *et al.* Preparation of mechanoresponsive hairy particles using polymeric surfactants in emulsion polymerization[J]. *PolymChem*, 2017, 8, 3971-3976.
- [10] CHEN L, PENG Z P, ZENG Z P, *et al.* Hairy polymeric nanocapsules with pH-responsive shell and thermoresponsive brushes: Tunable permeability for controlled release of water-soluble drugs[J]. *J PolymSci Pol Chem*, 2014, 52(15):2202-2216.
- [11] ZHAO B, JIANG X M, LI D J, *et al.* Hairy particle-supported 4-*N,N*-dialkylaminopyridine: An efficient and recyclable nucleophilic organo catalyst[J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2008, 46(10):3438-3446.
- [12] 李德玲, 王伟, 李平, 等. SiO₂ 表面 RAFT 接枝聚合苯乙烯[J]. 功能高分子学报, 2012, 25(2):99-102.
- [13] 张柳, 杨海存, 倪庆婷, 等. RAFT 链转移剂存在下凹凸棒土表面甲基丙烯酸甲酯接枝聚合[J]. 高分子学报, 2014(3):400-405.
- [14] 苏媚, 刘涛. 聚醋酸乙烯酯的可逆加成断裂链转移溶液聚合[J]. 功能高分子学报, 2015, 28(3):294-301.
- [15] PERRIER S, BARNER-KOWOLLIK C, QUINN J F, *et al.* Origin of inhibition effects in the reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl acrylate[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8300-8306.
- [16] BARNER L, LI C, HAO X J, *et al.* Synthesis of core-shell poly(divinylbenzene) microspheres via reversible addition fragmentation chain transfer graft polymerization of styrene[J]. *J PolymSci Pol Chem*, 2004, 42(20):5067-5076.
- [17] ITSUNO S, NAKANO M, ITO K, Asymmetric synthesis using chirally modified borohydrides:Part 4. Enantio-selective reduction of ketones and oxime ethers with the reagent prepared from borane and polymer-supported (*S*)-(-)-2-amino-3-(*p*-hydroxyphenyl)-1,1-diphenylpropan-1-ol[J]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1985: 2615 – 2619.