

·研究简报·

聚甲基异丙烯基酮和聚异亚丙基丙酮的不对称硅氢化反应*

姚金水 张天秀

(山东轻工业学院化学工程系 济南市 250100)

李 弘 何炳林

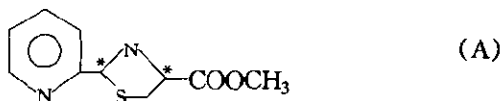
(吸附与分离功能高分子材料国家重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

关键词 不对称硅氢化, 聚甲基异丙烯基酮, 聚异亚丙基丙酮, 手性噻唑烷

光活性高分子的合成具有重要意义,它在生物活性高分子、用于不对称合成的高分子试剂或催化剂以及不对称选择性色谱柱填料等领域具有潜在的应用价值.研究表明,不对称选择性聚合反应难以获得高光学活性的高分子^[1],而手性过渡金属络合物催化的高分子不对称反应是获得高光学活性高分子的一种可能的简便方法^[2].近年来,不对称硅氢化反应已成为催化不对称合成的研究热点^[3~5],我们已系统研究了手性噻唑烷类配体-铈(I)络合物催化苯乙酮不对称硅氢化的反应性能^[6],并将高活性、高选择性的2-(2-吡啶基)-4-羧甲基-1,3-噻唑烷(A)-Rh(I)催化剂应用于聚甲基异丙烯基酮的不对称硅氢化反应^[7],本文报道我们在其它两种高分子酮,即聚甲基异丙烯基酮及聚异亚丙基丙酮不对称硅氢化反应方面的最新研究成果.

1 试剂及仪器

手性配体A由L-半胱氨酸甲酯盐酸盐与2-吡啶甲醛缩合制备^[6], $[\alpha]_D^{20}$ 为 -33.6° ,黄色粘稠状液体; $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 按文献[9]制备,甲基异丙烯基酮按文献[10]制备;异亚丙基丙酮由丙酮缩合脱水制备;四氢呋喃、苯乙烯为分析纯试剂并按常规方法精制.



仪器为NICOLET 170SXFT-IR型红外谱仪、EM-360A型核磁共振谱仪、WZZ-2型数字旋光谱仪.

2 高分子酮的合成

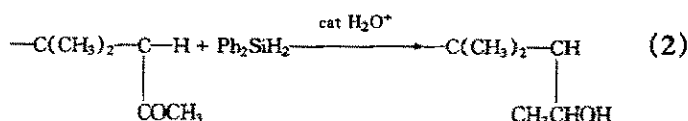
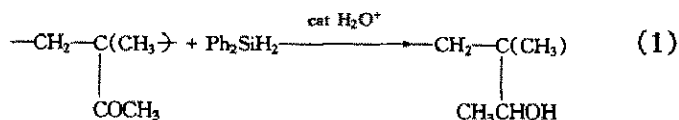
2.1 聚甲基异丙烯基酮(PMIK)及聚异亚丙基丙酮(PMSO)的合成 以四氢呋喃为溶剂,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,甲基异丙烯基酮或异亚丙基丙酮起始浓度为 $[M]_0 = 5.0 \text{ mol/L}$,引发剂浓度为 0.2 mol/L .于 60°C 反应48h,冷却至室温,倾入5倍体积的正己烷中进行沉淀,经过滤、干燥得到相应的絮状聚甲基异丙烯基酮及聚异亚丙基丙酮,产率可分别达91%.

* 1997-12-15 收稿;1998-04-14 修稿

2.2 甲基异丙烯基酮或异亚丙基丙酮与苯乙烯共聚物的制备 甲基异丙烯基酮与苯乙烯共聚物 P(MIK-St)、异亚丙基丙酮与苯乙烯共聚物 P(MSO-St)的制备方法同上,相应酮与苯乙烯摩尔比为 1:1.

3 不对称硅氢化反应操作

PMIK、PMSO 的不对称硅氢化反应形式如式 1、2.



相应的两种共聚物 P(MIK-St)和 P(MSO-St)可以发生类似反应,最终得到含手性侧基的共聚物.

反应操作如下:

将含 8.9mmol 羰基的均聚物或共聚物于干燥、除氧条件下溶于 10mL 四氢呋喃中,加入 2.0mg $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (0.089mmol 铑)及 120mg (0.534mmol) 手性配体 A, 搅拌 30min 后,加入 1.80g (9.8mmol) Ph_2SiH_2 , 室温搅拌反应一定时间后,冷却至 0℃,加入 2mL 10% 盐酸水解反应 2h,以 4mL 饱和 Na_2CO_3 水溶液中和,减压蒸除溶剂后,残渣以 5mL 四氢呋喃溶解,过滤除去不溶物,滤液以 4:1 体积的乙醚/正己烷沉降、干燥.

考察 PMIK 不对称硅氢化反应产物的红外光谱图,在 3420cm^{-1} 和 1060cm^{-1} 附近出现 O—H 及 C—O 键特征吸收峰,表明了硅氢化反应的进行,在 2150cm^{-1} 附近没有 Si—H 键吸收峰,其 $^1\text{H-NMR}$ 上,未发现 $\delta = 7 \sim 8$ 处由硅醚上苯环引起的质子峰,说明中间物硅醚的水解反应可定量进行.通过 $^1\text{H-NMR}$ $\delta = 1.8$ 附近与羰基相连的甲基质子单峰及 $\delta = 1.2$ 附近与羟基相连的甲基质子双峰各自积分值可方便地测得反应转化率为 91.8%,同样可分别测得 PMSO、P(MIK-St)、P(MSO-St)的相应反应转化率分别为 92.5%、87.1% 和 85.5%. 不对称硅氢化反应的实验结果列于表 1.

Table 1 Asymmetric hydrosilylation of polymer ketones^a

Substrate	Reaction time(h)	Conversion(%)	$[\alpha]_D^{25}/^{\circ}\text{b}$
PMIK	96	91.8	+18.5
PMSO	96	92.5	+21.2
P(MIK-St)	144	87.1	-5.4
P(MSO-St)	144	85.5	+3.2

a. Hydrosilylation at room temperature, $[\text{C}=\text{O}]/[\text{Rh}] = 100$, $[\text{ligand}]/[\text{Rh}] = 6$, $[\text{Ph}_2\text{SiH}_2]/[\text{C}=\text{O}] = 1.1$

b. Measured in THF, $C = 2.5$

由表 1 所列实验结果与前文报道的聚甲基乙烯基酮的不对称硅氢化反应结果比较来看,PMIK 和 PMSO 的反应活性较前者要低,前者的反应只需 48h,而后者则分别需要 96h,这很可能由于甲基的位阻效应所致.相应共聚物的反应活性也有同样趋势.而 PMIK 和 PMSO 二者比较,其活性差别并不大,反映在转化率上,其差别也很小,很可能是由于

后者虽有两个甲基,但它们位于羰基的 β 碳上,与 α 碳上有一个甲基的 PMIK 活性相近.共聚物的活性比相应的均聚物要低,一方面是由于苯乙烯单元的引入,使相应酮的浓度降低,另一方面苯环的位阻效应显然也要大于甲基.

由均聚物与共聚物不对称硅氢化反应产物的比旋光度值比较来看,共聚物的小得多,对于 P(MIK-St),其反应产物还呈负数,但还无法断言二者侧链手性醇的构型及其旋光纯度,目前还无法得到光学收率^[7],尚需深入系统的研究工作.

于不同溶剂中测定两种反应产物聚(3-甲基-3-丁烯-2-醇)(PMBO)和聚(4,4-二甲基-3-丁烯-2-醇)(PDBO)的比旋光度值,无论是在极性溶剂还是在非极性溶剂,以及可形成氢键的溶剂中测得的比旋光度值虽略有差别,但差别并不大.例如对于产物 PMBO,其 $[\alpha]_D^{20}$ 值在四氢呋喃中为 $+18.1^\circ$;在二氧六环中为 $+17.7^\circ$;在 1,2-二氯乙烷中为 $+17.1^\circ$;在氯苯中为 $+16.5^\circ$;在二甲亚砜中为 $+17.8^\circ$;在无水乙醇中为 $+17.5^\circ$.这说明 PMBO 和 PDBO 与聚甲基乙烯基酮不对称硅氢化反应的产物聚(3-丁烯-2-醇)一样,高分子主链的构象对比旋光度值的贡献并不大,其旋光性主要由侧链手性醇引起.

经共聚物的不对称硅氢化引入手性侧基在不对称色谱柱填料上具有重要的意义,此外,我们仅考察了两种摩尔比为 1:1 的共聚物的催化不对称硅氢化反应结果,改变酮与苯乙烯的摩尔比制备的不同组成共聚物的反应性能,甚至更具有现实意义的交联共聚物的不对称硅氢化反应等系统的研究工作尚需深入开展.

REFERENCES

- 1 Pinto P. Adv Polym Sci, 1965, 4:393~396
- 2 Kawai M, Masuda T. Polym J, 1981, 13:573~577
- 3 Hayashi T, Uozumi Y. Pure Appl Chem, 1992, 64:1911~1916
- 4 Halterman R L, Rasey T M, Chen Z L. J Org Chem, 1994, 59:2624~2644
- 5 Verdaguer X, Lange U E, Reding M T. J Am Chem Soc, 1996, 118:6784~6785
- 6 Li Hong(李 弘), Yao Jinshui(姚金水), He Bingling(何炳林). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 1997, 18:341~345
- 7 Li Hong(李 弘), Yao Jinshui(姚金水), He Binglin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (5):611~614
- 8 Brunner H, Kurzinger A. J Organomet Chem, 1988, 346:413~416
- 9 Chatt J, Venan L M. J Chem Soc, 1957:4735~4741
- 10 Landau E F, Irany F P. J Org Chem, 1947, 12:422~426

ASYMMETRIC HYDROSILYLATION OF POLY(ISOPROPENYL METHYL KETONE) AND POLY(MESITYL OXIDE)

YAO Jinshui, ZHANG Tianxiu

(*Department of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100*)

LI Hong, HE Binglin

(*The State Key Laboratory of Functional Polymeric Materials for Adsorption and Separation, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Through asymmetric hydrosilylation of poly(isopropenyl methyl ketone) and poly(mesityl oxide), poly(3-methyl-3-buten-2-ol) and poly(4,4-dimethyl-3-buten-2-ol) with chiral alcohol groups were synthesized catalyzed by in-situ catalysts prepared with chiral ligand, 2-(2-pyridyl)-4-carbomethoxy-1,3-thiazolidine, and $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. The asymmetric hydrosilylation of copolymers of isopropenyl methyl ketone or mesityl oxide with styrene (molar ratio 1:1) was also investigated. The reactivity of these two homopolymers was lower than that of poly(methyl vinyl ketone) as the result of steric effect of methyl group. The effect of solvent on the optical rotations of the products was studied. It was found that the optical rotation was mainly caused by the chiral side alcohol group.

Key words Asymmetric hydrosilylation, Poly(isopropenyl methyl ketone), Poly(mesityl oxide), Chiral thiazolidine