

·研究简报·

主链光学活性 1-庚烯-一氧化碳共聚物合成与表征*

袁建超 吕士杰**

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

王冬梅

(兰州军区总医院药物分析室 兰州 730000)

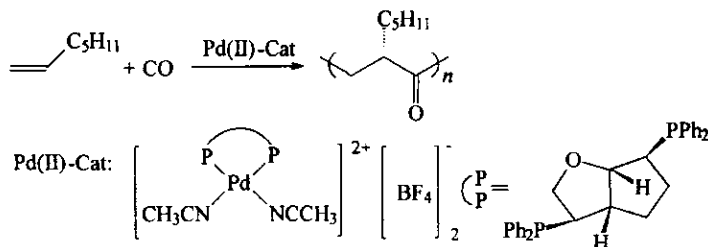
关键词 阳离子钯催化剂, 手性配体, 对映体选择性交替共聚, 全同共聚物, 光学活性

在阳离子钯-配体催化剂的存在下, 烯烃与一氧化碳(CO)交替共聚形成聚酮, 这是一类非常有用的新材料, 引起了广泛的关注^[1]. 合成聚酮有两种引发方式: 自由基引发共聚和过渡金属引发共聚. 在高的温度和压力下, 用两种方式都可以得到聚酮, 但其中的一氧化碳含量却随一氧化碳的分压变化^[2]. 随后发现了中性膦-钯催化剂^[3], 可在较温和的条件下实施一氧化碳与丙烯的交替共聚, 且其一氧化碳含量不随一氧化碳分压变化. 高效催化剂主要有三部分组成, 阳离子钯、弱或非配位的阴离子^[4]以及二齿膦或二齿配体^[5].

一氧化碳插入过渡金属-碳 σ -键^[6]及烯烃插入钯-羰基键^[7]是均相催化共聚的两个关键步骤. 多数催化机理研究都使用 C_2 对称轴的二齿配体, 不对称二齿配体则研究的比较少^[8]. 如果是 α -烯烃与一氧化碳共聚, 烯烃的插入就会产生区域和立体选择的问题. 在头-尾结构的共聚物中, 每一个单元都有一个手性中心, 若是每一 α -烯烃的插入具有相同对映面选择性, 那么所得共聚物就是全同结构, 并具有相同的绝对构型. 因此使用手性

催化剂进行不对称聚合具有重大意义. 多数成功的手性聚合使用 C_2 手性轴配体^[9]. 例如 Consiglio 等^[9]用含 C_2 手性轴的二膦配体 BICHEP 得到了丙烯-CO 手性共聚物; Sen 等^[9]用含 C_2 手性轴的二膦配体 DUPHOS 实现了丙烯等与一氧化碳的不对称共聚; Brookhart 等^[9]报道了用含 C_2 手性轴的二氮配体进行对-特丁基苯乙烯与一氧化碳的立体有规聚合. 含 C_1 手性轴的二齿配体也用于烯烃与一氧化碳的共聚^[10]. 例如 Consiglio 等^[10]用含 C_1 手性轴的膦-氮二齿配体进行了丙烯、苯乙烯与一氧化碳的不对称共聚; Keim 等^[10]和 Nozaki 等^[10]发现含 C_1 手性轴的磷酸酯-膦二齿配体有非常高的不对称诱导效应.

最近, 我们报道了使用 $PdCl_2$ - $CuCl_2$ -手性膦催化体系, 合成了主链光学活性的 CO-*alt*-styrene 共聚物^[11]. 本文首次使用了 $[(DDPPI)Pd(CH_3CN)_4]-(CF_3)_2$ (DDPPI: 1,4:3,6-dianhydro-2,5-dideoxy-2,5-bis(diphenylphosphino)-L-iditol) 催化剂, 合成了主链光学活性的 CO-*alt*-1-庚烯共聚物(反应式 1).



Scheme 1

1 原料

1-庚烯(天津试剂二厂生产,分析纯)与氯化钙共沸回流,在氮气氛下蒸出使用.一氧化碳为本所自制(>99%).2,6-二甲苯基醌和硼氟酸亚硝酰(NOBF_4)为 Aldrich 公司生产.溶剂用相应的标准方法处理.DDPPI 本实验室自制^[12].

2 实验

把 1-庚烯、催化剂、2,6-二甲苯基醌溶解在甲基乙基酮/甲醇(3:1)混合溶剂中,在氮气保护下把溶液加入 100 mL 不锈钢高压釜中,冲入一氧化碳,45℃下反应 48 h,得到 3.5 g 共聚物.

3 聚(1,4-酮)和聚螺旋缩酮

1-庚烯与一氧化碳共聚物的 ^{13}C -NMR(CDCl_3)谱在 $\delta = 210.2$ 出现羰基共振峰,同时在 $\delta = 113.0$ 也出现了归属于螺旋缩酮基团($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的共振峰,这说明在共聚物中存在螺旋缩酮结构(图 1)^[13].相反,同样的样品溶解在 1:1(V/V) $\text{CDCl}_3/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 的混合溶剂中,仅有归属于羰基基团的共振峰($\delta = 214.1$).

红外光谱与以上的 ^{13}C -NMR 相一致,没有经过处理的样品在羰基吸收带仅有中等的吸收峰(1710 cm^{-1}),同时在螺旋缩酮基团吸收带有 836 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的吸收峰.当同样的样品溶解到六氟异丙醇并用甲醇沉淀以后,红外光谱在羰基区出现很强的吸收带(1708 cm^{-1}),同时归属于螺旋缩酮基团的低波数的吸收带消失^[13].

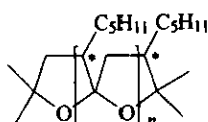


Fig. 1 The structure of poly(spiroketal)

*: Chiral carbon atom

4 共聚物的区域有规和立体有规

手性二膦配体在 α -烯烃与一氧化碳的立体有规共聚中起着决定性的作用.1-庚烯与一氧化碳立体有规共聚的结果(表 1)说明了 DDPPI 是一个非常有效的手性配体.DDPPI 的分子结构(反应式 1)说明这个二膦配体有这不易变形的骨架结构,并且有 4 个都是 S 构型的手性碳.在我们的试验条件下,1-庚烯与一氧化碳立体有规共聚得到很高的旋光活性和收率.

共聚物具有很高的旋光活性(表 1)说明得到的 1-庚烯-CO 共聚物是高全同结构.如果共聚物

是间同结构,那么主链上手性碳原子的绝对构型将是一 RSRSR—,因而几乎没有旋光活性^[9].若是无规共聚物,同样没有旋光活性.

把含有螺旋缩酮结构的共聚物溶解到酸性溶剂中,比如 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇,然后用甲醇把共聚物重新沉淀出来可以得到纯的聚(1,4-酮).纯聚(1,4-酮)的 ^{13}C -NMR 谱在羰基共振区有尖锐的共振峰($\delta = 214.1$),说明共聚物具有头-尾相连的高全同结构单元^[14].共聚物主链上 CH_2 基团($\delta = 45.0$)和 CH 基团($\delta = 42.4$)的尖锐峰支持了共聚物具有高立构规整度.从共聚物主链上羰基、 CH_2 和 CH 的共振峰(图 2),得出 1-庚烯-CO 共聚物的区域和立体结构规整度大于 90% (结构规整度可能会更高,但核磁共振的分辨率有限)^[13].

Table 1 Enantioselective copolymerization of 1-heptene with CO catalyzed by $[(\text{DDPPI})\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$

Copolymer	1-Heptene-CO
M_n^b	4.02×10^3
M_w^b	6.25×10^3
M_w/M_n^b	1.55
Productivity($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{Pd} \cdot \text{h}^{-1}$)	13.76
$[\alpha]_{589}^{20}$ (5 mg/mL) ^c	63°
T_g (°C) ^d	11
T_m (°C) ^d	194
Elemental analysis calcd(Found)	C:76.1(76.3);H:11.2(11.4)
IR($\text{C}=\text{O}$)(cm^{-1}) ^e	1708

* Reaction conditions: α -olefins: 10 mL; $[(\text{DDPPI})\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$: 0.05 mmol; 2,6-dimethylbenzoquinone: 0.08 mmol; solvent[3:1 (V/V) methylethylketone/ CH_3OH]: 6 mL; CO: 9 MPa; temperature: 45℃; time: 48 h;

^b Molecular weight and its distribution were measured by GPC relative to polystyrene standard;

^c CH_2Cl_2 was used as the solvent;

^d T_g and T_m were measured by DSC;

^e The samples were reprecipitated from $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ by addition of methanol.

共聚物的高立构规整度还可从 ^1H -NMR 谱中得到见证.1-庚烯-CO 共聚物的 ^1H -NMR($\text{CDCl}_3/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$)谱在 0.95(t, br, 3H, CH_3)的共振峰很清楚地归属于重复单元— $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})-\text{CH}_2\text{CO}$ —中的甲基基团中的氢.偶合常数表明 $\delta = 2.65$ (d, $J = 16.2\text{ Hz}$, 1H, 主链 CHH 和 CH)的共振峰没有与侧基基团偶合,因而不是主链 CH 基团中的氢,而是主链 CH_2 基团中的一个氢原

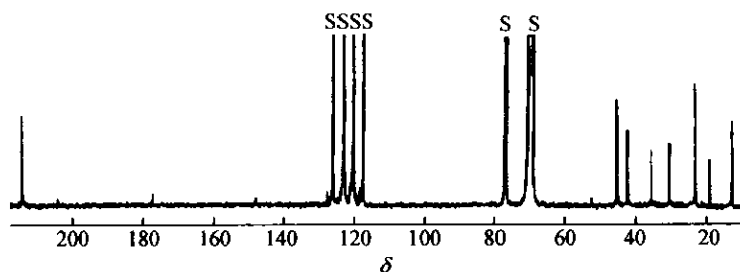


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum of alternating isotactic 1-heptene-CO copolymer
 $\text{CDCl}_3/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 1:1 (V/V); 400 MHz

子. $\delta = 2.80 \sim 3.10$ (m, 2H, 主链 CHH 和 CH) 的共振峰是主链 CH 基团的氢与主链 CH_2 基团的第二个氢的重叠峰(由于 CH_2 基团的两个氢是非对映异构,因而并不等同). 位于 1.65 (m, 1H, 侧链 CHHC_4H_9) 的共振峰被归属为与 CH 基团相邻的侧链上 CH_2 基团中的一个非对映结构的氢(与 CH 基团相邻的侧链上 CH_2 基团中的两个氢同样是非对映结构,因而也不相等). 在 1.35 (m, 7H, 侧链 $\text{CHH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$) 的共振峰被归属为侧链上其

他 CH_2 基团上的氢. 1-庚烯-CO 共聚物的 ^{13}C -NMR($\text{CDCl}_3/(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$) 共振谱(图 2)在 $\delta = 214.1$ 、45.0、42.4 分别被归属于重复单元 $-\text{CH}_2\text{CH}((\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)\text{CO}-$ 主链上的 $\text{C}=\text{O}$ 、 CH 和 CH_2 基团中的碳原子. 位于 $\delta = 35.5$ 、30.7、23.0 和 19.2 这四个共振峰分别被归属于侧链上的四个 CH_2 基团中的碳原子. 而位于 $\delta = 13.5$ 的共振峰很明显是 CH_3 基团的碳原子的共振峰. 这些数据与 Sen^[9] 所报道的相吻合.

REFERENCES

- 1 a) Sen A. *Acc Chem Res*, 1993, 26: 303 ~ 310
 b) Drent E, Budzelaar P H M. *Chem Re*, 1996, 96: 663 ~ 681
 c) Rix F C, Brookhart M, White P S. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 4746 ~ 4764; d) Reetz M T, Haderlein G, Angermund K. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 996 ~ 997
- 2 Sen A. *Advance in Polymer Science*. New York: Springer-Verlag Press, 1986. 73/74: 125 ~ 144
- 3 Nozaki K. (Shell) US Patent, 3694412. 1972-09-05
- 4 Sen A, Lai T W. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 3520 ~ 3522
- 5 Drent E, Van Broekhoven J A M, Doyle M J. *J Organomet Chem*, 1991, 417: 235 ~ 251
- 6 Goren J H, Elsevier C J, Vrize K, Smeets W J J, Spek A L. *Organometallics*, 1996, 15: 3445 ~ 3455
- 7 Green M J, Britovsek G J P, Cavell K J, Skelton B W, White A H. *Chem Commun*, 1996, 12: 1563 ~ 1564
- 8 van Leeuwen P W N M, Roobeek C F, Heijden H. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 12117 ~ 12118
- 9 a) Barsacchi M, Batistini A, Consiglio G, Suter U M. *Macromolecules*, 1992, 25: 3604 ~ 3606
 b) Jiang Z Z, Sen A. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 4455 ~ 4467
 c) Brookhart M, Wagner M I, Balavoine G G A, Haddou H A. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 3641 ~ 3642
- 10 a) Sperrle M, Aeby A, Consiglio G, Pfaltz A. *Helv Chim Acta*, 1996, 79: 1387 ~ 1392
 b) Aeby A, Consiglio G. *Helv Chim Acta*, 1998, 81: 35 ~ 39
 c) Aeby A, Bangerter F, Consiglio G. *Helv Chim Acta*, 1998, 81: 764 ~ 769; d) Keim W, Maas H. *J Organomet Cem*, 1996, 514: 271 ~ 276
 e) Nozaki K, Sato N, Takaya H. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 9911 ~ 9912
- 11 Yuan J C, Lu S J. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2000, 38: 2919 ~ 2924
- 12 Lu S J (吕士杰), Cheng K J (成克军), Zhou H Y (周宏英), Zheng Y (郑燕), Fu H X (傅宏祥), Huang L R (黄棣仁). *J Mol Catal (Chinese) (分子催化)*, 1995, 9(4): 309 ~ 312
- 13 Bronco S, Consiglio G, Hutter R, Batistini A, Suter U W. *Macromolecules*, 1994, 27: 4436 ~ 4440
- 14 Batistini A, Consiglio G, Suter U W. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1992, 31: 303 ~ 305

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAIN CHAIN OPTICALLY ACTIVE COPOLYMER OF 1-HEPTENE WITH CARBON MONOXIDE

YUAN Jianchao, LÜ Shijie

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

WANG Dongmei

(Department of Drug Analysis, General Hospital of Lanzhou Military Command, Lanzhou 730000)

Abstract Enantioselective alternating copolymerization of carbon monoxide with 1-heptene was carried out using palladium catalyst modified by 1,4-3,6-dianhydro-2,5-dideoxy-2,5-bis(diphenylphosphino)-*L*-iditol (DDPPI). The chiral diphosphine was proved to be effective at enantioselective copolymerization. The pure poly(1,4-ketone) was obtained by dissolving the copolymer containing spiroketal and 1,4-ketone units in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol and reprecipitating with methanol. Optical rotation, elemental analysis, spectra of $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and IR showed that our copolymer was optically active, isotactic, alternating poly(1,4-ketone) structure. The copolymerization was carried out at 45°C for 48 h. Molecular weight: $M_n = 4.02 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.55$ (GPC measurements with polystyrene standards). Optical rotation: $[\alpha]_{589}^{20} = +63^\circ$ (CH_2Cl_2 , 5.0 mg/mL). $T_m = 194^\circ\text{C}$, $T_g = 11^\circ\text{C}$.

Key words Cationic palladium catalyst, Chiral ligand, Enantioselective alternating copolymerization, Isotactic copolymer, Optical activity