

CO/苯乙烯光学活性交替共聚物的合成*

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)

摘要 使用非螯合型手性二膦配体 DDPPPI (DDPPPI: 1,4:3,6-dianhydro-2,5-dideoxy-2,5-bis(diphenylphosphino)-L-iditol), 在 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-DDPPPI}$ 催化体系中, 合成了高全同结构的光学活性 CO/苯乙烯交替共聚物. 聚合条件是: 甲基乙基酮为溶剂, CO 压力 6.0 MPa, 70°C 下反应 72 h.

关键词 光学活性共聚物 手性二膦配体 全同结构 间同结构 均相催化

立体有规聚合起源于 50 年代早期的 Ziegler-Natta 催化剂^[1,2], 80 年代初 Kmnisky^[3] 用均相手性钨化物实现了高等规度的有规聚合, 从而开创了 Ziegler-Natta 催化剂均相化的全新局面. 最近几年, 又出现了从无光学活性单体出发, 使用手性催化剂进行对映面选择均相聚合, 进而得到主链光学活性聚合物的研究^[4~6], 并迅速成为金属有机和高分子化学家关注的热点.

合成的手性聚合物主要用于色谱手性柱固定相^[7], 聚合物试剂和催化剂^[8]. 它们也用于压电体、铁电体和光学材料^[9]. 由于光学纯的手性单体的限制, 从手性单体合成手性聚合物并不是一个经济有效的方法. 但是如果非手性单体, 通过手性催化剂, 进行有对映面识别能力的聚合反应, 从而得到手性聚合物, 这将是一个非常经济而有效的方法.

一氧化碳和苯乙烯交替共聚, 可以得到主链上有真正手性中心的手性共聚物(图 1). 它的立体有规共聚物可分为间同共聚物和全同共聚物(图 2). 由于间同结构共聚物的绝对构型是...RSRSRS..., 从而使共聚物几乎没有光学活性. 而对于全同交替 CO/苯乙烯共聚物, 它的绝对构型是...RRRRRR...或...SSSSSS..., 从而使共聚物具有明显的光学活性. 一般来说, 对于交替 CO/苯乙烯共聚物, 只要 R 构型和 S 构型的比率 $R/S \neq 1$, 合成的共聚物便有旋光活性.

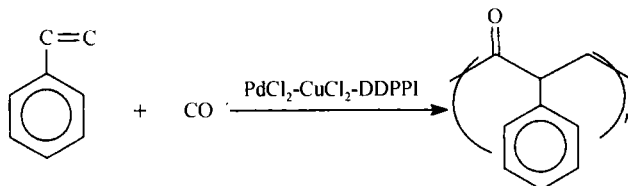


图 1 化学反应方程式

1999-09-16 收稿, 1999-11-29 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29673052)

** 联系人

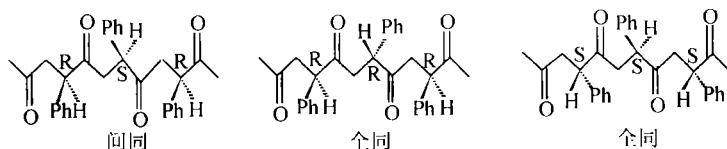


图 2 一氧化碳和苯乙烯有规交替共聚物的全同和间同结构式

我们基于以上设想,首次使用了 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-DDPPI}$ (DDPPI: 1, 4: 3, 6-dianhydro-2, 5-dideoxy-2, 5-bis(diphenylphosphino)-L-idoitol) 催化体系,合成了主链光学活性的 CO-alt-styrene 共聚物。结果见表 1。

表 1 用 $\text{Pd(II)-CuCl}_2\text{-DDPPI}$ 催化体系一氧化碳和苯乙烯交替共聚结果^{a)}

IR/cm ⁻¹	¹³ C NMR(CDCl ₃)	T_g^d /°C	T_m^d /°C	$[\Phi]_{389}^{20}$ (c, mg/mL)	\bar{M}_w^c	\bar{M}_n^c	\bar{M}_w/\bar{M}_n^c
1 714.80(C=O)	210.02(C=O)	320.22	420.33	+ 40.7°(13.0)	70 878	19 262	3.68
841.02(C—O—C)	113.70(C—O—C)						

a) 反应条件: 苯乙烯 10 mL(87 mmol); 甲基乙基酮 5 mL; PdCl_2 0.08 mmol; DDPPI 0.08 mmol; CuCl_2 0.24 mmol; 一氧化碳压力 6 MPa; 反应温度 70°C; b) 溶剂是 CH_2Cl_2 , $[\Phi]$ 是摩尔旋光度; c) 分子量和分子量分布以聚苯乙烯为标样用 GPC 测定的; d) 玻璃化温度(T_g)和熔点(T_m)是用差热仪(DSC)测定的

手性二磷配体的空间和电效应对立体有规聚合的催化活性和选择性有非常大的影响。DDPPI 有 4 个手性碳,其中 2 个与磷原子直接相连^[10]。X 射线晶体衍射分析表明,DDPPI 具有非常刚性的骨架结构和很强的立体效应(图 3)^[11], $\text{P}_1\text{-P}_2$ 之间的距离为 0.624 nm。DDPPI 的这些特征表明,DDPPI 是一个非螯合型的手性配体,并对一些共聚反应可能有很高的不对称诱导效应。在我们以前的工作中,苯乙烯的不对称氢酯基化反应(99.3% e. e.)^[12],降冰片烯的不对称氢酯基化反应(92.2% e. e.)^[13],1-(6'-methoxy-2'-naphthyl) ethanol 不对称羰基化反应(81% e. e.)^[14],DDPPI 都是非常有效的手性配体。应用 DDPPI 手性配体,进行 CO/苯乙烯的交替共聚,也得到了非常好的结果(表 1)。

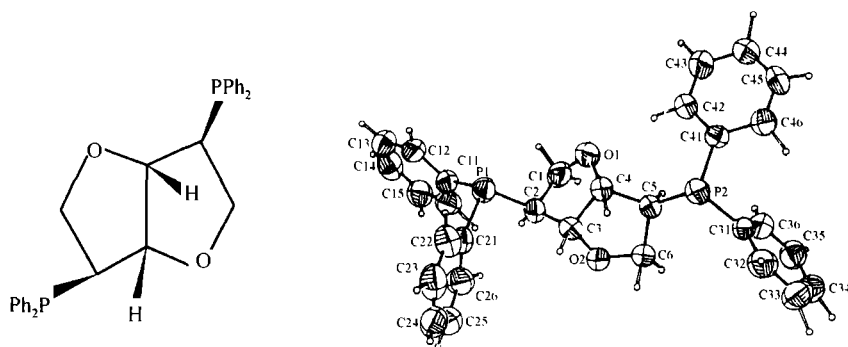


图 3 DDPPI 的分子结构

聚合是在 100 mL 高压不锈钢釜中进行的, PdCl_2 , CuCl_2 , DDPPI, 苯乙烯, 溶剂加入反应釜, 充入 6 MPa CO, 在 70°C 下聚合 72 h。用甲醇沉淀出共聚物, 得到 4.5 g 共聚物, 收率为 49.5%。共聚物的摩尔旋光度 $[\Phi]_{389}^{20} = 40.7^\circ$, 玻璃化温度 $T_g = 320.22^\circ\text{C}$, 熔点 $T_m = 420.33^\circ\text{C}$, 数均分子

量 $\bar{M}_n = 19\,262$. 这些结构表明共聚物具有高全同结构.

Sen^[15]报道,依据羰基模型化合物, α -烯烃与一氧化碳的共聚物的¹³C NMR 谱,在 215, 210 和 207 处分别代表共聚物的头-头结构,头-尾结构和尾-尾结构(图 4),区域有规度(化学选择性)可以根据羰基区各峰之间的相对强度来进行计算. 我们用非整合型的手性二膦配体 DDP-PI 和 Pd, Cu 等组成的催化体系得到的 CO/苯乙烯的交替共聚物,仅有在 210 处出现头-尾结构的单峰,而没有在 215 和 207 处出现头-头和尾-尾结构的共振峰(图 5(a)),由此可以计算出我们制备的共聚物的区域有规度接近 100%.

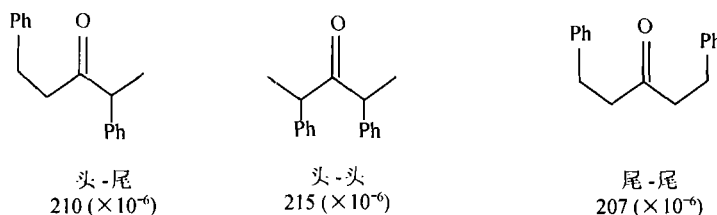


图 4 一氧化碳与两端的苯乙烯 3 种可能的结合方式

Sen^[15]还报道,用 2-pyridinecarboxaldehyde-N-isobutylimine 二氮配体进行 CO/苯乙烯的交替共聚,得到的主要是间同结构的 CO/苯乙烯的交替共聚物,它的¹³C NMR 谱的取代苯环碳的共振峰,在 136.6×10^{-6} 被归属于全同结构的 RRR/SSS 三单元体,在 135.7×10^{-6} , 135.2×10^{-6} 被归属于 RSS/SRR, RRS/SSR 三单元体,在 134.4×10^{-6} 的峰被归属于间同结构的 RSR/SRS 三单元体,并且全同结构 (136.6×10^{-6}),混合结构 (135.7×10^{-6} , 135.2×10^{-6}) 和间同结构 (134.4×10^{-6}) 的百分含量可以根据取代苯环碳区各峰之间的相对强度来进行计算. 而我们用整合型的手性二膦配体 DDP-PI 和 Pd, Cu 等组成的催化体系得到的 CO/苯

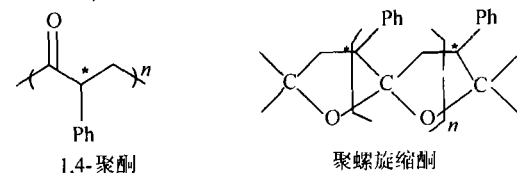


图 6 一氧化碳和苯乙烯交替共聚物中的 2 种重复单元

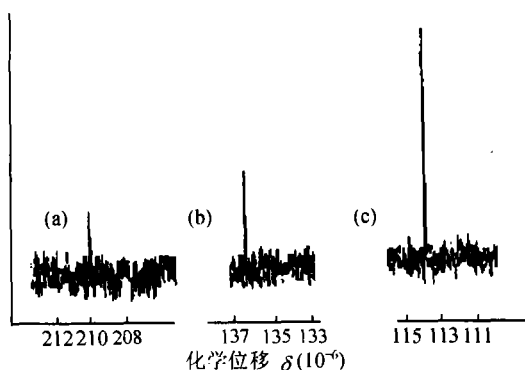


图 5 ¹³C NMR 核磁共振谱图(CDCl₃, 400 MHz)

(a), (b), (c) 分别表示用非整合的二膦配体 DDPPI 制备的高全同交替苯乙烯/CO 共聚物的羰基区, 苯环取代碳区域和螺旋结构(C—O—C)的¹³C NMR 核磁共振谱(CDCl₃, 400 MHz)

乙烯的交替共聚物,仅有在 136.6×10^{-6} 的全同结构三单元体的一个单峰,而没有出现在 135.7×10^{-6} , 135.2×10^{-6} 混合结构的峰,也没有出现在 134.4×10^{-6} 间同结构的峰(图 5(b)). 由此我们可以计算出 RRR 或 SSS 三单元体在共聚物中的含量接近 100%. 所以我们制备的共聚物具有高全同结构. 共聚物中是 RRR 还是 SSS 结构,进一步的工作还在进行. 但是只能是一种,不然共聚物无光学活性.

从 CO/苯乙烯的交替共聚物¹³C NMR 谱中,我们还在 113.702×10^{-6} 观察到了很强的全同

CO/苯乙烯的交替共聚物螺旋缩酮结构的共振峰(图 5(c)),图 6 是螺旋缩酮结构的可能的结构式,从图 5(c)和图 6 中也可说明我们得到的 CO/苯乙烯的交替共聚物具有高全同结构。

使用平面结构,非手性的二氮配体如菲咯林(phenanthroline)和二嘧啶(bipyrimidine),导致共聚的链端控制机理并得到高间同结构的共聚物^[16]。使用对映体纯的非螯合型的手性二膦配体如 DDPPI,导致对映体中心控制机理,并同时得到高全同结构的光学活性聚合物。

参 考 文 献

- 1 Ziegler K, Holzamp E, Breil H, et al. Das mulheimer normaldruck-polyathlen-verfahren. *Angew Chem*, 1955, 67: 541
- 2 Natta G. Stereospezifische katalysen und isotaktische polymere. *Angew Chem*, 1956, 68: 393
- 3 Kminsky W, Kulper K, Brintzinger H, et al. Polymerization of propene and butene with a chiral zirconocene and methylalumoxane as cocatalyst. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24: 507
- 4 Adnan S, Abu-Surrah. Late transition metal complexes: catalysts for a new generation of organic polymers. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, 35: 2 475
- 5 Aeby A, Bangerter F, Consiglio G. Enantioselective dicarbonylation of styrene to isotactic poly[1-oxo-2-phenylpropane-1, 3-diyl] with phosphinodihydrooxazole palladium(II) complexes. *Helv Chim Acta*, 1988, 81: 764
- 6 Nozaki K, Sato N, Tonomura Y, et al. Mechanistic aspect of the alternating copolymerization of propylene with carbon monoxide catalyzed by Pd(II) complexes. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 12 779
- 7 Arlt D, Bomer B, Grosser R, et al. New chiral polyamide stationary phases for chromatographic enantiomer separation. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1991, 30: 1 662
- 8 Stille J K. Polymer supported chiral catalysts in asymmetric synthesis. *J Macromol Sci Chem*, 1984, A21: 1 689
- 9 Wuff G. Main-main-chirality and optical activity in polymers consisting of C-C chains. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28: 21
- 10 Bakos J, Heil B, Marko L. 1,4:3,6-Dianhydro-2,5-bis(diphenylphosphino)-L-iditol. A new chiral ligand for asymmetric hydrogenation with Rhodium complexes as catalysts. *J Organomet Chem*, 1983, 253: 249
- 11 吕士杰,成克军,周宏英,等. 非螯合型手性双膦在苯乙烯的不对称催化氢甲酰化中的应用. *分子催化*, 1995, 9(4): 309
- 12 Zhou H Y, Hou J G, Lu S J, et al. Asymmetric hydroesterification of styrene by PdCl₂-CuCl₂-chiral phosphine catalyst systems. *J Organomet Chem*, 1997, 543, 227
- 13 Zhou H Y, Lu S J, Hou J G, et al. Asymmetric hydroesterification of norbornene by chiral non-chelate biphosphine palladium. *Chem Lett*, 1996, 5: 339
- 14 Xie B H, Xia C G, Lu S J, et al. The first asymmetric carbonylation of 1-(6'-methoxy-2'-naphthyl) ethanol to methyl ester of (S)-naproxen. *Tetrahedron Lett*, 1998, 39: 7 365
- 15 Jiang Z Z, Adams S E, Sen A. Stereo- and enantioselective alternating copolymerization of α -olefins with carbon Monoxide. Synthesis of chiral polymers. *Macromolecules*, 1994, 27: 2 694
- 16 Brookhart M, Wanger M I, Balavoine G G H. Polymer with main-chain chirality. Synthesis of highly optically active poly(4-tert-butylstyrene-alt-CO) using Pd(II) catalysts based on C₂-symmetric bisoxazoline ligands. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 3 641