

研究简报

铑催化剂的制备及其催化取代苯乙炔不对称聚合研究

贾宏葛, 来伟伟, 马立群*, 史永强, 青木俊树, 王雅珍, 藏雨, 张明宇

(齐齐哈尔大学, 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要:以 1,5-环辛二烯(cod)和 2,5-降冰片二烯(nbd)为配体,合成了 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 和 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 两种铑催化剂,利用红外吸收光谱、核磁共振对其进行测试表征,准确确定其结构,且 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 的收率高达 79.4%。再用四种手性氨作为助催化剂和 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 或 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 形成催化体系催化含十二烷基的取代苯乙炔单体(1)聚合,聚合物重均分子量最高达 49.39 万,按照螺旋选择聚合机理诱起了聚合物主链上的螺旋结构;此外,首次在无催化剂的作用下,用 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化含有 L-丙氨醚、L-缬氨醚、L-苯丙氨醚取代基的苯乙炔单体(2、3、4)进行不对称聚合,三种聚合物产率高且分子量大,通过自配位螺旋选择聚合诱起三大分子主链上的螺旋结构,所得聚合物 Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)的主链顺式构型所占百分比分别为 70%、77%、77%,因此取得了比较理想的催化效果。

关键词:铑催化剂;助催化剂;取代苯乙炔;催化聚合;螺旋结构

现代社会的许多低成本和节能的环境技术基本都与催化技术有关,足以说明催化剂和其催化作用的研究发展对能源以及环境的可持续发展起着至关重要的作用,而贵金属催化剂又是一种既能改变化学反应速率而本身又不参与到化学反应的金属材料,尤其是铑催化剂的催化应用更为受到业内人士的广泛关注^[1,2]。在过去的 20 年里,过渡金属催化有机反应的转化以及催化立体化学反应的现象尤为较多,特别是对于一些具有高选择性且需要在低温低压条件下进行的反应,贵金属的参与是很难被替代的。而铑催化剂就具有反应条件温和、反应选择性高等特点,因此可以利用铑催化剂来提高化学反应速率并且同时实现反应的高选择性,这已经成为现代工业生产最经济有效的一种手段^[3~6]。

过渡金属配合物催化取代炔生成螺旋聚合物的研究引起了人们很大的关注。特别是铑化合物,由于其对炔烃有着潜在的高反应活性,并且能够诱导生成立体活性聚合物,在催化取代乙炔手性聚合反应中,铑催化剂是其它金属催化剂不可替代的^[7]。Shimizu 等最近发现了一种高效的铑催化剂,可轻松地实现碳氢键的功能化^[8]。Chen 等在前人的实验基础上展开了自己的探索试验,最终发现利用含有双烯配体的铑化合物在催化聚合反应时,显示出了较高的催化效率^[9]。此外,Matsumoto 等使用多相的铑催化剂催化芳胺,使其自耦合,合成出具有多方面使用价值的新材料^[10]。

在本文中,我们制备了铑烯炔配合物 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 和 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (结构式见图 1)。利用它们与四种手性氨助催化剂形成的催化体系催化单体(1)的聚合;同时,在无催化剂存在下,利用 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化剂催化单体(2-4)的聚合(结构式见图 1)。

1 实验部分

实验用的试剂均是分析纯,实验用水均为去离子水。除了特殊说明情况外,所有仪器都经过干燥处

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.012.006

收稿:2016-05-06;修回:2016-10-19;

基金项目:国家自然科学基金(U1162123、51103076、21376127);黑龙江省科学自然基金(LC2011C12、ZD201101);黑龙江省留学归国科学自然基金,黑龙江省教育厅研究生创新研究基金(YJSCX2012-391HLJ);黑龙江省教育厅海外学人基金(1251H012);黑龙江省教育厅新世纪优秀人才支持计划(1253-NCET-24);齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(YJSCX2015-031X)的资助;

* 通讯联系人,E-mail: 15636120832@163.com.

并回流反应 4h。反应结束后,将反应混和物倒入甲醇溶剂中,用甲醇溶液反复洗涤多次,使生成的聚合物沉降析出,然后通过离心分离、抽真空干燥得到棕色固体。收率:56.0%。 $M_w = 19.46 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.38$ 。其它聚合反应也按类似方法进行,具体数据见表 1 和表 2。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 2 是 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 催化剂的核磁氢谱,由图 2 可以看到,化学位移在 4.22 ppm 处的单峰是 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化剂中双键上的氢;化学位移为 2.48ppm 和 1.74ppm 对应的是两个亚甲基上的氢,由于亚甲基上的两个氢,一个在 cod 船式构象的环内,另一个在环外侧,两者所处的化学环境不同,所以分裂成两个单峰(b, c)。

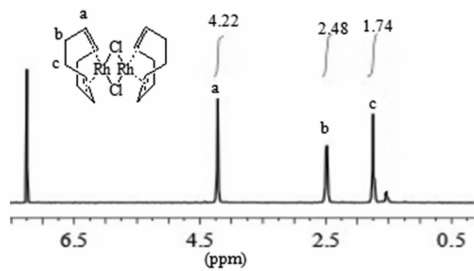


图 2 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 的 ^1H NMR 谱图

Figure 2 The ^1H NMR of $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

由图 3 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 的核磁氢谱图可以得出化学位移为 3.98ppm 时所对应的是双键上氢的化学吸收峰(a)。化学位移为 3.80ppm 和 1.20ppm 分别对应次甲基(b)和亚甲基上的氢的吸收峰(c)。

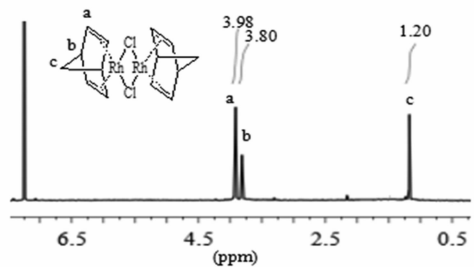


图 3 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 的 ^1H NMR 谱图

Figure 3 The ^1H NMR of $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$

2.2 铑催化剂和四种手性氨助催化剂催化非手性取代苯乙炔单体(1)的不对称聚合

由表 1 可知, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 两种催化剂分别与 (S)-PEA、L-prolinol、L-valinol、L-alaninol 等四种助催化剂组成八种催化体系,催化了单体 1 的不对称聚合。对比八种聚合物的收率和分子量, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 催化体系催化单体聚合后的聚合物收率在 8%~31% 之间,重均分子量在 2.93 万~28.5 万之间;而 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化体系催化单体聚合后的聚合物收率在 12%~96% 之间,重均分子量在 9.26 万~43.39 万之间,从收率和分子量的数据来看, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化体系的催化效果强于 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 催化体系,这是由于 cod 是八元单环二烯配位,其化学构象不够稳定,可能存在光学异构现象;而 nbd 是二元化合物,其结构稳定,所以 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 的催化效果好。

表 1 单体 1 在铑催化体系下的不对称聚合^a

Table 1 The asymmetric polymerization of monomer 1 by Rh catalyst system^a

序号	催化剂	助催化剂	收率/%	重均分子量($\times 10^4$) ^b	分子量分布系数 ^b	(摩尔椭圆率) ₄₃₀ ($\times 10^{-3}$) ^c
1	[Rh(cod)Cl] ₂	(S)-苯乙胺	23	9.82	2.35	-15.49
2		L-脯氨酸	10	9.83	3.88	2.19
3		L-缬氨酸	8	2.93	1.55	0.39
4		L-丙氨酸	31	28.50	5.36	-9.13
5	[Rh(nbd)Cl] ₂	(S)-苯乙胺	56	19.46	2.38	-2.51
6		L-脯氨酸	96	9.26	4.11	-9.80
7		L-缬氨酸	12	38.10	3.39	1.72
8		L-丙氨酸	64	43.39	2.78	-1.60

注：a. N₂ 保护下在甲苯中 30℃下反应 4h, [单体]/[Rh(nbd)Cl]₂、[Rh(cod)Cl]₂ = 100/1, [助催化剂]/[Rh(nbd)Cl]₂、[Rh(cod)Cl]₂ = 250; b. 用 GPC 测试, PS 标样, THF 流动相; c. 在 THF 中测试, deg·cm²/dmol。

在[Rh(cod)Cl]₂ 手性氨催化体系催化单体 1 聚合后所得聚合物的收率中最高是以 L-alaninol 为助催化剂的催化体系,而且所得聚合物重均分子量也是最大的,为 28.5 万,唯一不足的一点是分子量分布指数较大,为 5.36。[Rh(nbd)Cl]₂/手性氨的四种催化体系催化单体聚合后,以 L-prolinol 为助催化剂的催化体系催化后所得聚合物的收率最高,为 96%,用 L-alaninol 做助催化剂时产率也高达 64%,居于第二位,同时其催化单体 1 聚合后重均分子量是最大的,为 43.39 万,并且聚合物分子量分布指数也相对较小,为 2.78。综合以上数据可以得出,所形成八种催化体系中,均是以 L-alaninol 为助催化剂形成的两个催化体系在催化单体时的催化效果是较好的。这是由于助催化剂 L-alaninol 中的 N 连有一个小的甲基,配位空间位阻较小,N 原子与 Rh 比较容易成功配位,且易形成配位中心,即形成活性中心,容易诱导单体 1 进行不对称性螺旋选择性聚合。

在圆二色谱仪的测定下(聚合数据见表 1),如图 4、5 所示,我们可以看到在 430nm 和 310nm 左右处时有峰出现,分别对应共轭主链和手性侧基上特征吸收峰位置,所得聚合物均显示出了康顿效应,那么也就是说[Rh(cod)Cl]₂ 或[Rh(nbd)Cl]₂ 分别和(S)-PEA、L-valinol、L-prolinol、L-alaninol 等四种助催化剂形成的催化体系在催化单体 1 聚合后,所得聚合物主链有螺旋结构。这说明助催化剂的手性中心起到了手性诱导作用或手性模板效应,诱起苯乙炔按照一定的构型进入聚合物主链,产生了螺旋构象主链。

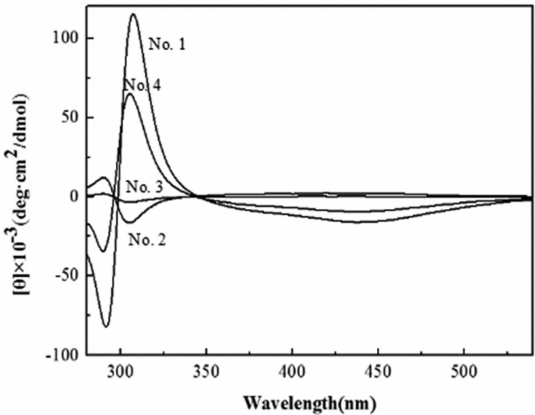


图 4 [Rh(cod)Cl]₂ 催化单体 1 聚合物 Poly(1) CD 谱图

Figure 4 The CD spectrogram of Poly(1) by [Rh(cod)Cl]₂

2.3 [Rh(nbd)Cl]₂ 催化含有手性氨基醚取代的苯乙炔单体(2、3、4)进行自配位螺旋选择聚合

由表 2 可知,在没有助催化剂的参与下,[Rh(nbd)Cl]₂ 分别催化了单体 1、2、3、4(单体结构式见图 1),

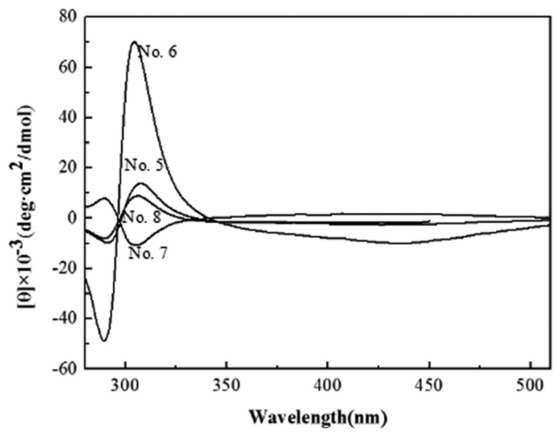


图 5 [Rh(nbd)Cl]₂ 催化单体 **1** 得聚合物 Poly(**1**) CD 谱图
Figure 5 The CD spectrogram of Poly(**1**) by [Rh(nbd)Cl]₂

[Rh(nbd)Cl]₂ 未能催化单体 **1** 进行聚合反应,然而在催化 **2**、**3**、**4** 三种单体时,其聚合收率在 34.5%~67.2%之间,重均分子量也在 1.43 万以上,并且所得聚合物在 CD 谱图中产生了很强的康顿效应,说明其主链有螺旋结构。这说明催化不含手性氮侧基的单体 **1** 聚合时,没有助催化剂内的 N 与 Rh 进行配位,不能形成活性中心,就不能诱导单体 **1** 的聚合。**2**、**3**、**4** 三种单体在聚合时,不需要助催化剂,而是单体侧基上的 *L*-氨基醚结构中的 N 与 Rh 进行了配位,形成活性中心,诱导了三种单体的自配位螺旋选择聚合。

表 2 [Rh(nbd)Cl]₂ 催化单体 (**2**、**3**、**4**) 的聚合数据^a
Table 2 The polymerization data of monomer (**2**、**3**、**4**) by [Rh(nbd)Cl]₂^a

序号	单体	收率/%	重均分子量×(10 ⁴) ^b	分子量分布系数 ^b	(摩尔椭圆率) ₄₃₀ ×(10 ⁻³) ^c
8	2	67.2	2.2	2.2	2.3
9	3	56.8	1.4	1.5	-1.7
10	4	34.5	1.9	2.3	-0.6
11	1	—	—	—	— ^d

注:a)30℃在四氢呋喃中反应,[单体]/[Rh(nbd)Cl]₂=100/1;b)用 GPC 测试,PS 标样,THF 流动相;c)THF 中测试,deg·cm²/dmol;d)未检测到聚合物。

图 6 为 Rh(nbd)Cl]₂ 催化单体(**2**、**3**、**4**)聚合的 CD 谱图。由图 6 和表 2 可知,在 430nm 和 310nm 左右处时有峰出现,分别对应共轭主链和手性侧基上特征吸收峰位置,所得聚合物均显示出了康顿效应。由图中聚合物在 430nm 处的峰位置作比较,不难发现三种聚合物当中,Poly(**2**)的 CD 值的绝对值最大,为 2.3×10⁻³ deg·cm²/dmol,因此,它的主链螺旋性也是最好的。当单体由 **2** 变成 **4** 时,取代基由—CH₃ 变成了—CH(CH₃)₂,而 Poly(**4**)的螺旋性是最差的,是因为它的取代基为—CH₂C₆H₅。说明官能团变复杂,空间位阻就变大,N 与 Rh 的配位机率就越小,螺旋性也就越不好;相反,官能团变的简单,空间位阻就变小,N 与 Rh 的配位机率就越大,聚合物螺旋性越好。

综合以上结果可以得出,在含 N 化合物或单体作为助催化剂与 Rh 进行配位时,才能催化单体(**1**–**4**)进行不对称聚合,说明 Rh 与 N 进行配位后才能产生活性中心,诱导单体不对称聚合产生螺旋结构(见图 7)。在[Rh(cod)Cl]₂ 或[Rh(nbd)Cl]₂/手性氮催化体系催化单体 **1** 进行聚合时,如图 7a 所示,助催化剂手性氮中的 N 与 Rh 配位,助催化剂的手性诱起单体进行螺旋选择聚合;当只用[Rh(nbd)Cl]₂ 或[Rh(cod)Cl]₂ 催化手性单体(**2**–**4**)进行聚合时,单体侧基上 *L*-氨基醚上的 N 与 Rh 配位,侧基上的 *L*-氨基醚手性诱起单体进行自配位螺旋选择聚合(见图 7b)。

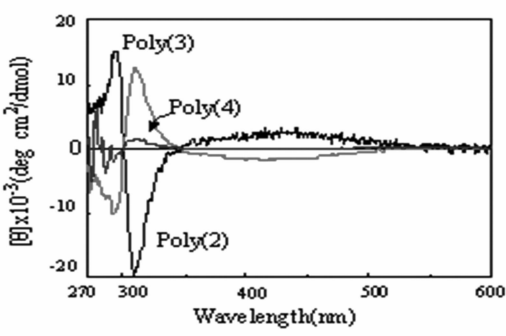


图 6 聚合物 Poly(2)、Poly(3)、Poly(4) CD 谱图
Figure 6 The CD spectrogram of Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)

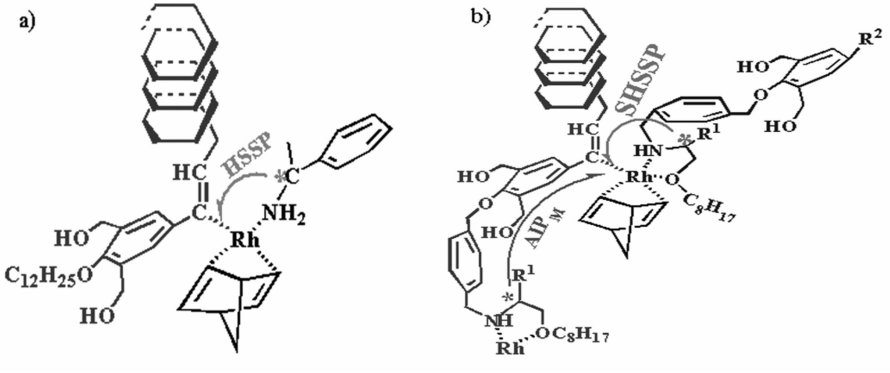


图 7 铑催化剂催化单体(1、2、3、4)的不对称聚合机理
Figure 7 The asymmetric polymerization mechanism of monomer (1、2、3、4) by Rhodium catalyst

2.4 Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)的顺式结构分析

图 8 为 Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)三种聚合物均是在 DMSO/THF=1/10(体积比)的溶解下进行的核磁氢谱测试。

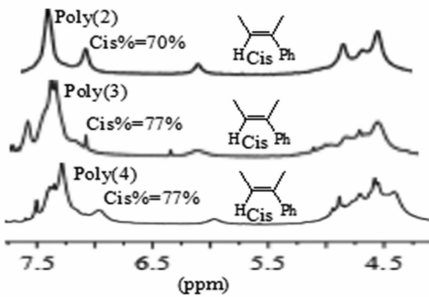


图 8 Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)三种聚合物¹H NMR 谱图
Figure 8 The ¹H NMR of Poly(2)、Poly(3) and Poly(4)

由图 8 可以看出,化学位移在 6.0ppm 左右时出现了一个宽峰,此时是主链上 C=C 上面的顺式氢的吸收峰位置。而 Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)三种聚合物都是在 DMSO/THF=1/10(体积比)溶解下显示出的顺式构型,单独在 THF 溶剂中未显示。由于 THF 的极性较低,聚合物主链螺旋构象双键上的顺式氢在螺旋内侧,则不能在核磁氢谱上显示出其吸收峰。在 THF 中加入少量的 DMSO 后,聚合物内分子间的氢键就被打破,破坏了其螺旋结构,使聚合物变成无规线团主链,双键上的顺式氢被暴露出来,所

以当在 THF 中加入 DMSO 溶剂(DMSO/THF=1/10 的体积比)测试时,聚合物的核磁氢谱图显示出双键上顺式氢的吸收峰。对比 6.0ppm 区域的宽峰,Poly(2)、Poly(3)、Poly(4)三种聚合物主链顺式构型所占百分比分别为 70%、77%、77%,具有较高的顺式构型百分比。

3 结 论

成功地制备出了 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 和 $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 两种新型的铑催化剂,并对它们进行了表征。再结合(S)-PEA、L-prolinol、L-Valinol、L-alaninol 等四种助催化劑形成八种催化体系,进一步来催化单体 1 聚合,得到的聚合物分子量较大且都具有螺旋结构,说明手性助催化劑的手性诱起了聚合物主链的螺旋结构。在无助催化劑的作用下,直接利用 $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ 催化三种单体(2、3、4)聚合后,聚合物分子量和产率明显提高,它们均具有螺旋结构,说明单体上的手性氮诱起了聚合物主链螺旋结构。

参 考 文 献:

- [1] 王桂茹. 催化劑与催化作用. 第 3 版. 大连:大连理工大学出版社,2007,7~8.
- [2] 王富. Rh/C 催化劑的制备、表征及加氢催化性能研究. 昆明理工大学硕士学位论文,2011, 31.
- [3] Tian P, Dong H Q, Lin G Q. Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylation. ACS Catal, 2012, 2:95~119.
- [4] Riener K, Högerl M P, Gigler P, Kühn F. ACS Catal, 2012, 2:613~621.
- [5] Fukuyama T, Maetani S, Miyagawa K, Ryu I. Org Lett, 2014, 16:3216~3219.
- [6] Matharu D S, Morris D J, Kawamoto A M, Clarkson G J, Wills M. Org Lett, 2005, 7(24):5489~5491.
- [7] 野依良治. 化学通报,2002,6:363~364.
- [8] Shimizu M, Tsurugi H, Satoh T, Miura M. Chem Asian J, 2008, 3:881~886.
- [9] Chen F X, Kina A, Hayashi T. Org Lett, 2004, 6(20): 3645~3647.
- [10] Matsumoto K, Dougomori K, Tachikawa S, Ishii T, Shindo M. Org Lett, 2014, 16:4754~4757.
- [11] Aoki T, Kaneko T, Maruyama N, Sumi A, Takahashi M, Sato T, Teraguch M H. J Am Chem Soc, 2003, 125:6346~6347.
- [12] Jia H G, Teraguchi M, Aoki T, Abe Y, Kaneko T, Hadano S, Namikoshi T, Ohishi T. Macromolecules, 2010, 43:8353~8362.

The Asymmetric Polymerization of Substituted Phenylacetylene by the Preparation of Rhodium Catalysts

JIA Hong-ge, LAI Wei-wei, MA Li-qun*, SHI Yong-qiang, TOSHKI Aoki,

WANG Ya-zhen, ZANG Yu, ZHANG Ming-yu

(Qiqihar University, College of Materials Science and Engineering, Qiqihar 161006, China)

Abstract:Two kinds of RH catalysts $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ and $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ were synthesized with 1,5-cyclooctadiene(cod) and 2,5-norbornadiene (nbd) as ligands, using infrared absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance to characterize them, accurately determined the structure, and $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ yielded up to 79.4%. With four kinds of chiral ammonia as cocatalyst and $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ or $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ formed catalytic system to polymerize the substituted phenylacetylene monomer(1) that containing dodecyl, according to the helical selective polymerization mechanism induced the chain helical structure of polymer and the weight-average molecular weight up to 493.9 thousand; In addition, $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ catalyzed substituted phenylacetylene monomer(2,3,4) that contains L-propane ammonia ether, L-valerian ammonia ether, and L-styrene acrylic ammonia ether for asymmetric polymerization under the action of no cocatalyst for the first time, the yield and molecular weight of three kinds of polymer are both high, in accordance with the helical selective polymerization of the ligand induced helical structure of three macromolecule main chain, and the main chain cis configuration of Poly(2), Poly(3) and Poly(4) is 70%, 77% and 77% respectively, thus achieved ideal catalytic effect.

Key words:Rhodium catalyst; Cocatalyst; Substituted phenylacetylene; Catalytic polymerization; Helical structure