

丙烯/CO 交替共聚物还原制备新型手性聚多元醇

贾小静^{1,2}, 崔玉明^{1,2}, 王来来^{1*}

(1. 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, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京, 100039)

摘 要: 手性 Pd(II)/P-PHOS(S) 催化的丙烯/CO 交替聚酮通过还原合成了一类新型手性聚多元醇. 考察了 4 种还原剂 LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 和 Pd/C 加氢对该聚酮的还原作用, 其中 LiAlH_4 和 NaBH_4 可将聚酮分子链中羰基完全还原, 生成手性交替聚多元醇, $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 只能部分还原聚酮羰基, 而 Pd/C 加氢对聚酮没有还原作用.

关 键 词: 聚多元醇; 手性; 聚酮; 还原

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

烯烃与 CO 聚合生成一类性能优良的高分子材料——聚酮^[1], 该聚合物中的羰基具有很高的官能团度, 通过适当的化学修饰, 可以转化为多种官能团^[2-4], 如羟基, 氰基, 氨基等. 上世纪 50 年代, 通过自由基引发烯烃与 CO 共聚, 合成的聚酮分子链中羰基无规排列, 且烷基与 CO 的比率远大于 1^[2,3], 80 年代 Shell 和 Bp 公司使用 Pd 催化合成烯烃与 CO 的交替共聚物, 并将其工业化, 此后一系列该类聚酮的衍生物被合成出来, 如聚脲^[5], 聚缩酮^[6], 聚噻吩^[7]等. 聚酮化学改性系列反应中最简单是对羰基的还原, 还原反应后的衍生物与聚酮原料的物理性能有很大不同, 这些性能包括玻璃态转化温度, 极性, 热分解性, 表面张力和机械强度, 由此扩展了原聚酮的应用范围. 如将乙烯-丙烯-CO 三聚体部分还原后得到一种新的高分子材料, 这种材料具有“瞬间记忆”功能^[8], 可用作特殊医疗器材, 如作导管、骨钢针、代生物器官、自膨胀引发剂或展伸器. 近年来, 使用手性配体与中心金属 Pd 的配合物作催化剂, 合成了 α -烯烃与 CO 交替共聚的手性聚酮^[9]. 这是为数不多的从非手性底物合成手性聚合物的方法之一, 若将此类手性聚酮还原衍生物为手性聚醇, 预期在拆分对映异构体的色谱手性固定相, 手性功能膜材料等方面具有新的应用前景. 然而, 关于手性聚酮还原衍生物的研究相对较少, 如 Sen^[10]等人于 1995 年首次报道了 LiAlH_4 还

原聚酮生成手性聚多元醇, 他们手性聚酮合成过程中使用了 (R, R)-Me-DUPHOS 做手性配体 (图 1). 2000 年 Nozaki^[11] 系统考察了 $(\text{Bu}_4\text{N}) \cdot \text{BH}_4$ 等几种还原剂对“纯手性聚酮”的还原作用, 原料手性聚酮的立构规整, 所用手性配体为 (R, S)-BINAPHOS (图 1). 我们曾使用催化前体 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与手性配体 (R)-P-PHOS (图 1) 形成的配合物催化丙烯

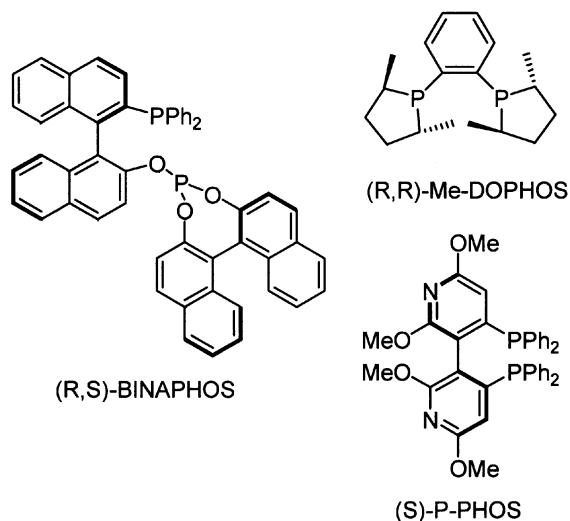


图 1 三种手性配体

Fig. 1 Three chiral ligands

与 CO 交替共聚反应^[12], 在离子液体介质中获得立构规整的丙烯/CO 交替聚酮. 已有文献^[13~15]报道用 LiAlH_4 , BH_3 及其衍生的还原试剂和 NaBH_4 将

收稿日期: 2008-02-25; 修回日期: 2008-05-27.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20473107, 20673130, 20773147).

作者简介: 贾小静, 女, 生于 1980 年, 硕士生.

* 通讯联系人, Tel: (0931) 4968161; E-mail: wll@lzb.ac.cn.

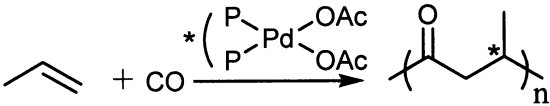
酮还原成醇的过程中，存在着立体选择性，还原剂从空间位阻较小的方向进攻羰基碳，生成的醇羟基和碳原子之间的化学键趋向酮的平面位阻较大的一方。本文采用 LiAlH_4 、 NaBH_4 和 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 三种还原剂还原手性交替聚酮，合成新型手性聚多元醇。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

IFS120HR 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司, KBr 压片); JASCOJ-20C 旋光仪(日本 ATAGO 公司, 钠光灯做光源); AM125 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司, 四甲基硅烷做内标); HP1100 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司, ODS2 Hypersil 色谱柱, VWD A 检测器, 波长 254 nm, 进样量 20 μL , 温度 40 $^\circ\text{C}$, 流速 0.8 mL/min, THF 做洗脱剂)。

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 上海稀有金属研究所; (*S*)-P-PHOS 手性配体(图式 1), 香港理工大学; $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, Aldrich; LiAlH_4 , NaBH_4 , 国药集团化学试剂



图式 1 手性聚酮合成

Scheme 1 Synthesis of the chiral polyketone

有限公司; 无水 CH_3OH , THF, CH_2Cl_2 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 均为国产分析纯试剂。

1.2 丙烯/CO 交替共聚合成手性聚酮

在 N_2 保护下, 将 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10.3 mg, 0.046 mmol), (*S*)-P-PHOS (29.6 mg, 0.046 mmol) 的混合物加入 Shlenk 瓶中, 再加入 CH_2Cl_2 25 mL, CH_3OH 2 mL 和 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 0.051 mmol, 室温搅拌 1 h, 转移入高压釜, 密封高压釜, 用丙烯置换釜中空气

3 次, 冰浴冷却, 充入 35 g 丙烯, 然后充入 CO 至 4 MPa。升温至 50 $^\circ\text{C}$, 反应 24 h。冷却至室温, 放空未反应的气体, 减压蒸除溶剂, 真空干燥得到手性聚酮 3.3629 g。

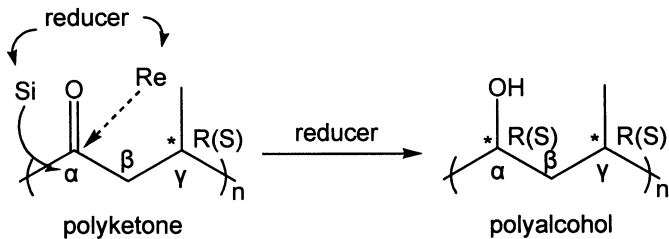
1.3 手性聚多元醇的合成

1.3.1 LiAlH_4 还原聚酮 将 321 mg 聚酮溶解于 30 mL THF, 加入 500 mg LiAlH_4 (LiAlH_4 /羰基 = 3N), 60 $^\circ\text{C}$ 下, 搅拌 12 h, 停止搅拌, 冷却至室温后静置 1 h 使体系中固体物质沉淀, 倾析上层清液, 加入 1 mL 蒸馏水淬灭反应, 无水 MgSO_4 干燥, 快速柱层析除去无机物, 减压蒸除 THF, 得到手性聚多元醇 296 mg, 产率 92.28%。

1.3.2 NaBH_4 还原聚酮 将 321 mg 聚酮溶解于 30 mL THF, 加入 500 mg NaBH_4 (NaBH_4 /羰基 = 3N), 60 $^\circ\text{C}$ 下, 超声破碎 1 h, 50 $^\circ\text{C}$ 搅拌 5 h, 停止反应, 静置 1 h 使体系中固体物质沉淀, 过滤, 滴加 1 mL 蒸馏水分解微溶的 NaBH_4 , 有机相用无水 MgSO_4 干燥, 快速柱层析除去残余无机物, 减压蒸除 THF, 得到手性聚多元醇 317 mg, 产率 98.72%。

1.3.3 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 还原聚酮 用 15 mL THF 将 321 mg 聚酮转移至 shlenk 烧瓶中, N_2 气氛下用注射器将 8 mL $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (BH_3 /羰基 > 10N) 注入 shlenk 瓶中, 在 0 $^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 1 h, 加入 2 mL 蒸馏水淬灭反应, 分离有机相, 无水 MgSO_4 干燥, 快速柱层析除去残余无机物, 减压蒸除 THF, 得到手性聚(酮-co-醇) 313 mg, 产率 97.32%。

1.3.4 Pd/C 加氢还原聚酮 用 15 mL THF 将 321 mg 聚酮转移至高压釜中, 加入 5% 的 Pd/C 催化剂 1 g, 用 N_2 置换釜中空气, 再充入 H_2 至 5 MPa, 升温至 50 $^\circ\text{C}$, 搅拌 24 h, 冷却至室温, 放空釜中的 H_2 , 快速柱层析除去 Pd/C 催化剂, 减压蒸除 THF, 得到剩余固体物质。



图式 2 手性聚酮的还原反应

Scheme 2 Reduction of the chiral polyketone

2 结果与讨论

分别使用 LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 和 Pd/C 4 种还原剂加氢对手性聚酮进行还原, 结果列于表 1 中. 分别采用 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR 和测定摩尔比旋光值对前3种还原产物的结构和性质进行表

表 1 不同还原剂对聚酮的还原作用

Table1 reducing effect of several reducers on polyketone ^a						
Entry	Reducer	Reducer/C = O	Time (h)	Temperature (℃)	Yield (%)	$[\Phi]_{\text{D}}^{20}$
1	LiAlH_4	3N	12	60	92.28	+2.33
2	NaBH_4	3N	6	50	98.72	-0.75
3	$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$	> 10N	1	0	97.32	+2.57
4 ^c	Pd/C	-	24	25	-	-

^aReaction conditions: polyketone 321 mg, M_n 3.0267×10^3 g/mol, M_w/M_n 1.01, $[\Phi]_{\text{D}}^{20}$, -0.35. M_n is the number average molecular weight, and the ratio M_w/M_n is referred to as polydispersity
 $[\Phi]_{\text{D}}^{20}$, molar optical rotation, 20 ℃, sodium light, using THF as a solvent
^cthe pressure of H_2 is 5 MPa

征. 当使用 LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 做还原剂时, 产物聚多元醇的产率均在 90% 以上. LiAlH_4 和 NaBH_4 作为两种常用还原剂, 可将聚酮羰基全部还原为羟基, 另外, Nozaki^[11] 在使用硼烷系列还原剂时应用超声破碎使还原剂均匀分散到体系中, 因此, 这里沿用这一方法; $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 曾被应用于手性单酮的还原, 生成对映体选择性很好的醇化合物^[14], 但将其应用于手性聚酮的还原时, 实验结果显示只能部分还原分子链上的酮羰基; Pd/C 加氢还原产物的 IR 谱图与手性聚酮的一致, 表明 Pd/C 加氢对该聚酮没有还原作用.

2.1 聚酮和聚多元醇的 IR 表征

丙烯/CO 手性聚酮 IR 特征峰: 2 967, 2 933, 2 876, 1 573, 1 457, 1 376, 1 202, 1 018, 801 cm^{-1} . 各峰归属: 2 967, 2 933, 2 876 cm^{-1} 是 -CH-, -CH₂-和 -CH₃ 伸缩振动峰, 1 737 cm^{-1} 聚酮羰基峰, 1202, 1018, 801 cm^{-1} 是聚酮结构中的螺旋缩酮特征峰.

如图 2 和图 3 所示, 使用 LiAlH_4 和 NaBH_4 做还原剂时, IR 谱图上在 3 357 和 3 377 cm^{-1} 处出现很强的羟基特征峰, 而原料聚酮的羰基吸收峰消失, 此结果表明 LiAlH_4 和 NaBH_4 均可将聚酮分子链上羰基完全还原为羟基, 得到分子链上羟基等距排列的聚多元醇(见图式 2 中聚多元醇结构式).

如图 4 所示, 使用 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 做还原剂时, 3 482 cm^{-1} 处出现羟基特征峰, 但 1 740 cm^{-1} 处仍有明显羰基峰, 说明 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 只能将聚酮链上羰

基部分还原.

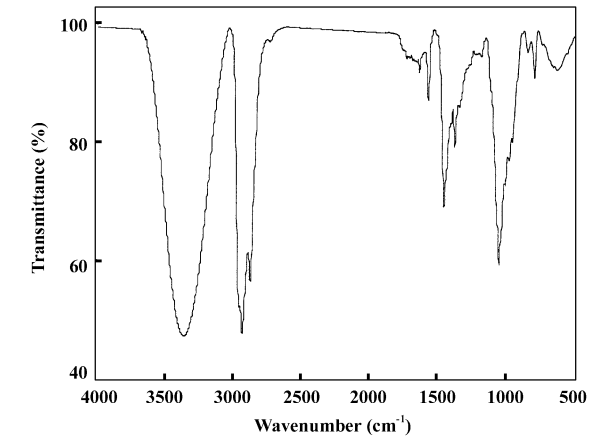


图 2 LiAlH_4 还原手性聚酮 IR 谱图

Fig. 2 IR spectrogram of chiral polyketone reduced by LiAlH_4

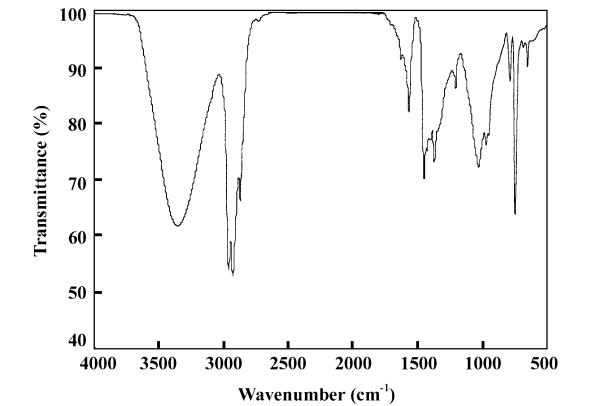


图 3 NaBH_4 还原手性聚酮 IR 谱图

Fig. 3 IR spectrogram of chiral polyketone reduced by NaBH_4

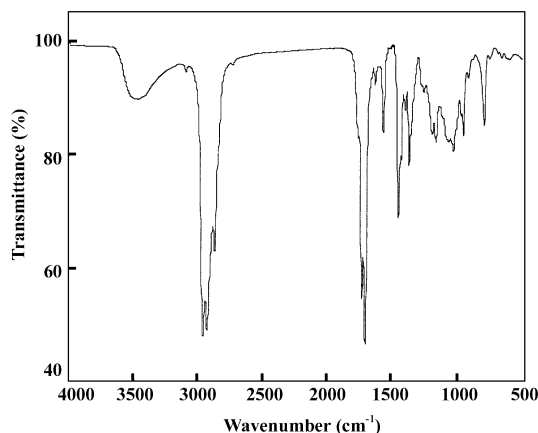
图4 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 还原手性聚酮 IR 谱图

Fig. 4 IR spectrogram of chiral polyketone reduced by $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

2.2 聚酮和聚多元醇的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 表征

丙烯/CO 手性聚酮: ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 2.67 ~ 3.22 (1H, br), 1.70 ~ 2.63 (2H, br), 0.75 ~ 1.63 (3H, m). ^{13}C NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 207.09, 211.36 (m), 76.67 ~ 77.30 (CDCl_3), 32.30 ~ 34.01 (m), 18.52, 17.82, 16.08, 13.44.

LiAlH_4 还原的聚多元醇: ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 3.25 ~ 3.90 (br), 1.56 ~ 1.74 (br), 1.19 ~ 1.35 (m, br), 0.83 (m). ^{13}C NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 76.67 ~ 77.30 (CDCl_3), 62.39 ppm (m), 32.33 ~ 35.22 (m), 18.67, 17.81, 15.44, 13.81.

NaBH_4 还原的聚多元醇: ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 3.22 ~ 3.60 (br), 1.43 ~ 1.70 (br), 1.06 ~ 1.10 (1H, m, br), 0.72 (3H, m). ^{13}C NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 77.00 ~ 77.32 (CDCl_3), 63.74 ppm (m), 29.81 ~ 31.80 (m), 18.44, 17.05, 15.32, 13.81.

$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 还原的聚多元醇: ^1H NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 3.61 (s), 1.52 ~ 1.83 (br), 1.06 ~ 1.10 (m, br), 0.83 (m). ^{13}C NMR (CD_3Cl , 400 MHz): 212.25, 77.19 ~ 76.55 (CDCl_3), 62.14 ppm (m), 44.71, 31.96 ~ 32.65 (m), 18.50, 16.77, 14.77, 13.71.

聚酮 ^{13}C NMR 在 207 和 211 ppm 出现头-尾和尾-尾的羰基吸收峰, 未出现头-头的羰基吸收峰, 该聚酮具有中等的区域规整度.

3 种还原产物的 ^1H NMR 均出现与羟基相连的-CH-的吸收峰, 分别在 3.90, 3.60 和 3.61 ppm 处.

使用 LiAlH_4 和 NaBH_4 还原生成的聚多元醇的 ^{13}C NMR 谱图上 207 和 211 ppm 处的酮羰基碳原子吸收峰消失, 分别在 62.39 和 63.74 ppm 处出现与羟基相连的-CH-碳原子吸收峰; 而 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 还原产物的聚多元醇的 ^{13}C NMR 谱图 62.14 ppm 处出现与羟基相连的-CH-碳原子吸收峰, 但仍可见 212.25 ppm 处羰基碳原子吸收峰. 上述聚多元醇的 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 数据与其 IR 谱数据表明: LiAlH_4 和 NaBH_4 使手性聚酮完全还原, 而 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 仅可将该聚酮部分还原.

2.3 聚多元醇的摩尔比旋光值

如图式 1 所示, 聚酮分子链中的手性碳原子构型由手性配体 P-PHOS 诱导产生, 文献[11]报道 Pd (II)/ (R)-P-PHOS 配合物催化合成的聚酮摩尔比旋光值为正值, 本文使用 (S)-P-PHOS 手性配体, 得到摩尔比旋光为负值的手性聚酮, 这一结果与 Sen^[9]报道的一致, 同时, 该文献中提到溶剂对比旋光数值的影响很大, 甚至同一种物质在不同溶剂中的比旋光符号相反. 我们使用 THF 做溶剂, 得到手性聚酮及聚醇的摩尔比旋光值如表 1 中所示. 3 种还原产物聚醇的摩尔比旋光值差别较大: 如 NaBH_4 还原产物的摩尔比旋光符号为负值, 与聚酮一致, 绝对值是 3 种产物中最小的; 而 LiAlH_4 和 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 还原产物的摩尔比旋光为正值, 与聚酮相反, 且 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 做还原剂时所得产物的摩尔比旋光绝对值最大. 可能的机理(如图式 2 所示): 还原过程中, 聚酮分子链上的手性 γ -碳构型不变, 还原剂从位阻较小的方向进攻羰基碳原子, 从而在聚多元醇的 α -碳位形成新的手性中心. 新形成的手性 α -碳, 其立体选择性由还原剂的进攻方向及邻近 γ -碳的立体中心协同作用产生, 此时, 聚合物每个重复单元中有 α -碳和 γ -碳两个手性碳原子, 而它们的摩尔比旋光值是分子链中多个手性碳原子的整体量度.

3 结 论

考察了 4 种还原剂 LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 和 Pd/C 加氢对手性聚酮的还原作用. 使用前 3 种还原剂均可制备聚多元醇, 且收率高达 90% 以上. LiAlH_4 和 NaBH_4 可将聚酮分子链上的羰基完全还原, 得到中等区域规整度的交替聚多元醇; $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 只能部分还原酮羰基, 其还原产物的 IR 谱图中有明显羰基峰; $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 等还原剂从位阻较小

的方向进攻酮羰基,在聚多元醇分子链中引入新的手性中心,生成的手性聚多元醇的摩尔比旋光绝对值比原料聚酮的略微增大.而 Pd/C 加氢对聚酮底物无还原作用.

参考文献:

- [1] a Claudio B, Andrea M. *Coord. Chem. Rev.* [J], 2002, **225**(1~2): 35~66
b Wang Hai-jun(王海君), Li Cheng(李成), Wang Lai-lai(王来来). *J. Mol. Catal. (China)* [J], 2006, **20**(3): 193~197
- [2] Brubaker M M, Coffman D D, Hoehn H H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1952, **74**(6): 1 509~1 515
- [3] Coffman D D, Hoehn H H, Maynard J T. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1952, **76**(24): 6 394~6 399
- [4] Lu S Y, Paton R M, Green M J, *et al.* *Eur. Polym. J.* [J], 1996, **32**: 1 285~1 288
- [5] Khansawai P, Paton R M, Reed D. *Chem. Commun.* [J], 1999, 1 297~1 298
- [6] Green M J, Lucy A R, Paton R M, *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* [J], 1994, 2 063~2 064
- [7] Jiang Z Z, Sangganeria S, Sen A. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* [J], 1994, **32**: 841~847
- [8] Foullerat D P, Hild S, Mcke A, Rieger B. *Macromol. Chem. Phys.* [J], 2004, **205**: 374~382
- [9] Drent E, Budzelaar P H M. *Chem. Rev.* [J], 1996, **96**(2): 663~681
- [10] Jiang Z Z, Sen A. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1995, **117**(16): 4 455~4 467
- [11] Nozaki K, Kosaka N, Hiyama T, *et al.* *Macromolecules.* [J], 2000, **33**(15): 5 340~5 346
- [12] Wang H J, Wang L L, Chan A S C, *et al.* *Tetrahedron: Asym.* [J], 2006, **17**(1): 7~11
- [13] Ashby E C, Boone R J. *J. Org. Chem.* [J], 1976, **41**(17): 2 890~2 902
- [14] Nettles S M, Matos K, Burkhardt E R, *et al.* *J. Org. Chem.* [J], 2002, **67**(9): 2 970~2 976
- [15] Schmitzer A R, Franceschi S, Lattes I R, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**(25): 5 956~5 961

Synthesis of Novel Chiral Polyalcohol by Reducing Propene-CO Alternating Copolymer

JIA Xiao-jing^{1,2}, CUI Yu-ming^{1,2}, WANG Lai-lai^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A kind of novel chiral polyalcohols were synthesized by reducing chiral polyketones, which were prepared by alternating copolymerization of propene with CO catalyzed by chiral Pd(II)/ P-PHOS (S) complex. In the reduction process, LiAlH₄, NaBH₄, BH₃ THF, and Pd/C catalytic hydrogenation were applied as reducing agents, respectively. When LiAlH₄ or NaBH₄ were used as reductants, keto-carbonyls in polyketone molecule were completely reduced to alcoholic hydroxyls, generating a novel chiral alternating polyalcohol smoothly. In the presence of BH₃ THF, both keto-carbonyls and alcoholic hydroxyls were detected in products due to the partially reduction of polyketones, However, Pd/C catalytic hydrogenation of polyketones gave no desired products.

Key words: Polyalcohol; Chiral; Polyketone; Reduction