

重氮化合物在分子合成化学中的应用进展*

于乐飞^a 姚兴奇^a 王剑波^{*,a,b}^(a) 北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心

生物有机与分子工程教育部重点实验室 北京 100871)

^(b) 中国科学院上海有机化学研究所 金属有机化学国家重点实验室 上海 200032)

摘要 重氮化合物的转化反应在有机合成中已经得到深入的发展,人们基于此希望将其应用范围进一步延伸至高分子合成化学.将重氮化合物的高效有机反应发展成高分子聚合方法,对于实现结构新颖且具有应用价值的聚合物的合成具有重要的意义.目前,这一领域仍存在较大的发展空间,本综述将对近年来重氮化合物在分子合成化学中应用进行总结,包括链式聚合、逐步聚合、聚合物末端官能化和聚合物后修饰等四个方面,最后对重氮化合物在分子合成领域所存在的挑战进行展望.

关键词 重氮化合物;卡宾聚合;交叉偶联;末端官能化;聚合物后修饰

Recent Advance of Diazo Compounds in Polymer Synthesis*

Yu, Lefei^a Yao, Xing-Qi^a Wang, Jianbo^{*,a,b}^(a) Beijing National Laboratory of Molecular Sciences (BNLMS), Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)^(b) State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Based on the well development of diazo compound transformations in organic synthesis, it is expected to extend its applications to the field of polymer synthesis. It is of vital importance to transform efficient organic reactions of diazo compounds into new polymerization methodology in order to afford polymers with new structures and functions. Currently, there is still great development potential in the application of diazo compounds in polymer synthesis. This review highlights the recent advancements of polymer synthesis chemistry with diazo compounds, including chain-growth polymerization, step-growth polymerization, end-group functionalization and post-polymerization modification. Transition-metal-catalyzed chain-growth polymerization of diazoacetates constructs C—C main chain from one carbon unit. Through the development of catalytic diazoacetate polymerization, the synthesis of high molecular weight polymers, stereocontrol polymerization and living/controlled polymerization can be realized successively. The stepwise polymerization of diazo compounds originated from their efficient organic conversions. The insertion reaction of diazo compounds into O—H and N—H bonds can be extended to stepwise polymerization to afford polyethers, polyesters and polyamines that are not easily accessible through other synthetic methods, while cross-coupling polymerization of diazo compounds via metal carbene insertion-migration mechanism can realize the synthesis of polymers with novel structures. Diazoacetates and diazomalonates can be employed to regulate the terminal structures of polymers synthesized through metal-catalyzed vinyl addition polymerization or ring-opening metathesis polymerization of olefins, and successively end-capped by metal carbene. The post-polymerization modifications based on diazo compounds can be applied to the introduction of polar functional groups into polyolefin. Compared to the copolymerization of polar olefins, the post-polymerization functionalization strategy avoids the depressed reactivity of varied monomers, and can be applicable to a broad scope of functional groups. The thermal and mechanical properties of polymers can be improved by this method. Finally, the future challenges in expanding the approaches on polymer chemistry of diazo compounds are prospected in this review.

Keywords diazo compound; carbene polymerization; cross coupling; end group functionalization; post modification

1 引言

重氮化合物作为一类重要的有机化合物可以发生丰富的转化反应,在现代有机合成化学中有着重要的应

用^[1-5].随着金属卡宾化学的深入发展,通过迁移插入过程实现的交叉偶联反应已成为一种高效的有机合成方法^[2].近年来,人们以此为基础将重氮化合物的应用范

* Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: wangjb@pku.edu.cn

Received May 21, 2023; published June 25, 2023.

Project supported by the Beijing National Laboratory of Molecular Sciences (No. 8202200300).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受北京分子科学国家研究中心(No. 8202200300)资助.

围从有机化学向高分子科学进一步延伸,也发展了基于重氮化合物的新型高分子合成方法^[6-9].将高效的有机反应发展为高分子合成化学方法,可以得到结构新颖、且具有潜在应用价值的聚合物,对获得具有新功能的高分子存在重要意义.

聚合反应按照机理可以分为链式聚合和逐步聚合两大类.重氮化合物的链式聚合,在通常情况下需要过渡金属催化剂的参与,重氮化合物单体在金属物种形成的活性中心上发生反应,形成高分子链.而重氮化合物的逐步聚合则需要应用其与另一反应组分之间的高效转化,通过基于卡宾的偶联过程实现分子量的逐步增长.除此之外,重氮化合物可以应用于聚合物末端端基的官能化,从而实现聚合物的末端活性的调控;也可以应用于已有聚合物的后修饰过程,从而获得特定的性能.

本综述将从链式聚合、逐步聚合、聚合物末端官能化和聚合物后修饰四个方面总结重氮化合物在分子合成化学中的应用,重点介绍近五年来的主要研究进展,并以此为基础,对重氮化合物在聚合反应和聚合后修饰反应的未来发展提出展望.

2 重氮化合物参与的链式聚合反应

重氮化合物发生经由卡宾中间体的聚合反应可得到聚合物主链上每个碳原子都有取代基的聚合物.由于此类聚合物主链上的结构单元仅由一个碳原子组成,这类聚合反应因此被称为C1聚合.C1聚合与常见的烯类单体聚合反应(C2聚合)存在着极大的区别(图1),由于空间位阻,使用1,2-二取代乙烯作为聚合单体,不能有效地得到高分子量的聚合物.与结构相似的C2聚合物相比,C1聚合物具有更高的侧基官能化程度,从而可以增强其作为高分子材料的性能,包括热响应性、光响应性和聚集形态等.C1聚合的发展是对传统的烯类单体的C2聚合反应的一种有效补充,具有重要的研究意义.

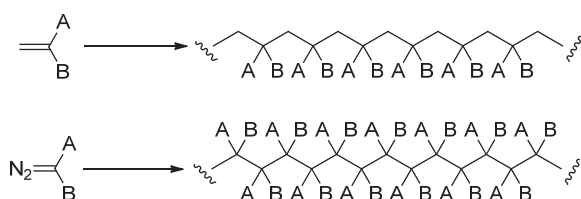


图1 C2聚合与C1聚合反应对比

Figure 1 Comparison between C2 and C1 polymerization

早期C1聚合的代表性工作为重氮甲烷的聚合反应,可以得到分子量较高,且与线型聚乙烯结构相同的聚合物.但由于此类重氮化合物的稳定性较低,聚合得到的高分子结构并没有特别的优势,因此没有受到广泛的关注.

与重氮甲烷相比,重氮乙酸酯具有更高的稳定性.在过渡金属的催化下,重氮乙酸酯的聚合过程可以避免

副反应的发生,得到一种每个碳原子都被酯基取代的独特的聚合物.2002年,刘立建课题组^[10]报道了首例过渡金属催化的重氮乙酸酯的聚合反应.作者原本计划实现 α -重氮乙酸烯丙酯在铜粉催化下的环丙烷化聚合,但是得到了C1聚合的产物(图2).此后,重氮乙酸酯的聚合反应得到了深入的研究,并在合成高分子量聚合物、立体选择性控制、活性/可控聚合、合成功能性聚合物等方面获得了较多进展.本节内容将从催化体系分类,介绍近期该领域的主要工作,重点介绍Pd和Rh配合物催化的重氮乙酸酯的链式聚合反应.

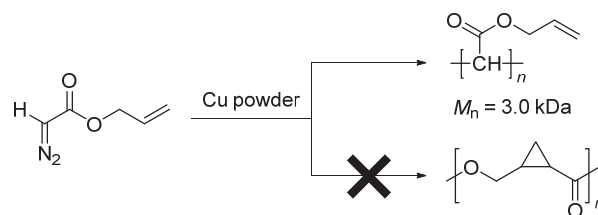


图2 首例过渡金属催化的重氮乙酸酯的链式聚合

Figure 2 First transition-metal-catalyzed chain-growth polymerization of diazoacetates

2.1 Pd催化的链式聚合反应

2003年,Ihara课题组^[11]报道了首例Pd催化的重氮乙酸酯的聚合反应,使用PdCl₂为催化剂,三乙胺或吡啶为添加剂的引发体系,可以得到数均分子量约为1.0 kDa的低聚物.通过基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)和元素分析实验表明,聚合物的端基为三乙胺或吡啶.此类C1聚合反应的机理包括形成烷基钯物种的链引发过程,重氮化合物插入烷基钯物种的链增长过程,以及还原消除或 β -H消除的链终止过程(图3).随后该课题组使用PdCl₂(MeCN)₂为催化剂^[12],

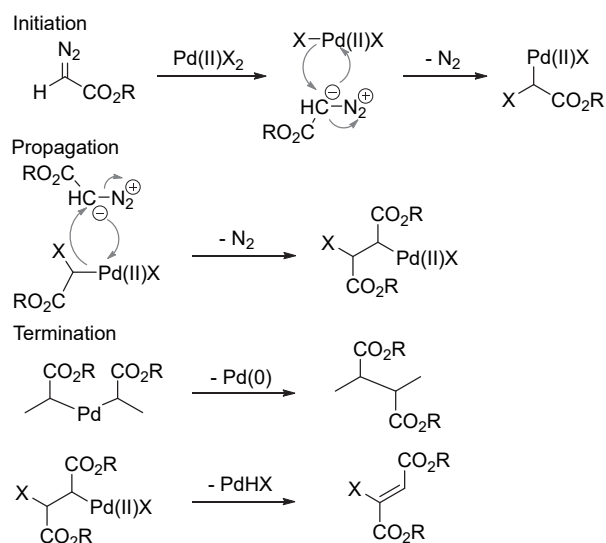


图3 Pd催化卡宾聚合反应的机理

Figure 3 Proposed mechanism for Pd-catalyzed polymerization of carbene

该催化剂具有更好的溶解性,进一步拓宽了单体的范围,包括链状和环状的 α -重氮酮类^[13]、重氮乙酰胺类^[14]以及含有两个重氮基团的单体^[15],并实现了不同的重氮单体之间,以及重氮单体与炔类或异腈的共聚^[16]。但是这些反应都只能得到低聚物,且聚合物主链中会有偶氮结构的掺杂。这是因为部分单体在反应过程中没有形成卡宾,氮气没有离去,迁移基团直接迁移到N原子上。因此,为了实现高分子量聚合物的合成,以及抑制偶氮结构的生成,仍然有必要发展新的引发体系。

2009年, Pd催化的重氮乙酸酯的C1聚合取得了重要的进展。Ihara课题组^[17]使用羧酮和NHC配位的Pd(0)配合物以及NaBAR₄作为催化剂进行聚合反应,得到数均分子量大于20 kDa,且没有偶氮结构掺杂的聚合物。芳基硼酸盐的引入可以促进Pd(0)被氧化至Pd(II),也即加速聚合反应的引发。MALDI-TOF MS表明C1聚合物的链末端为H和烯基,作者据此提出了一种反应机理: Pd(0)在芳基硼酸盐的作用下形成阳离子引发物种[(NHC)Pd(II)H]⁺,之后重氮乙酸酯插入Pd—H键(引发)和Pd—C键(增长),形成聚合物链,最后发生 β -H消除,得到链末端的C=C键。随后,该课题组将这一引发体系应用于含有不同类型酯基的重氮乙酸酯单体的C1聚合,以及重氮乙酸酯之间的共聚反应^[18](图4)。

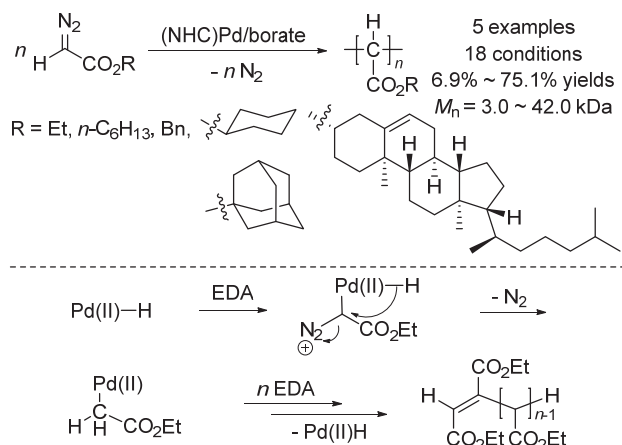


图4 (NHC)Pd配合物催化重氮乙酸酯的链式聚合

Figure 4 Polymerization of diazoacetates catalyzed by (NHC)Pd complexes

2012年, Ihara课题组^[19]进一步发展了 π -烯丙基氯化钯的引发体系,比(NHC)Pd/NaBAR₄具有更高的引发效率,且聚合反应可以在低温(−20~0 °C)下进行,得到分子量大于10 kDa的聚合物。向该反应体系中加入醇类或者水则可以实现链转移过程。MALDI-TOF MS显示聚合物的链引发端为HO-或RO-基团,表明催化剂与醇或水发生反应生成了(π -allyl)Pd-OH或者(π -allyl)Pd-OR的引发物种,在链增长之后活性中心也可以与之发生反应,重新生成引发物种,从而实现链转移过程。通过该方法可以得到末端可控,以及分子量相对较低的C1聚合物(图5)。随后该课题组将这一引发体系应用于

含有不同取代基的重氮乙酸酯单体的聚合反应,包括苄^[20-21]、羟基^[22]、聚乙二醇^[23]、氟^[24]、树枝状分子^[25]等基团,并对相应聚合物的性质进行研究。2020年,该课题组^[26]系统研究了溶剂、添加剂和配体对该催化体系的影响,经过条件优化得到四氢呋喃(THF)为最佳反应溶剂,向体系中加入吡啶或其衍生物可以得到较窄分布的聚合物,调节烯丙基配体上的取代基可以控制聚合物的立构规整性。

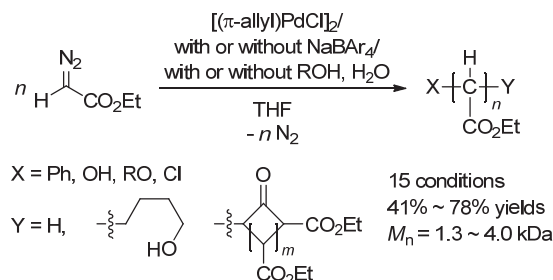


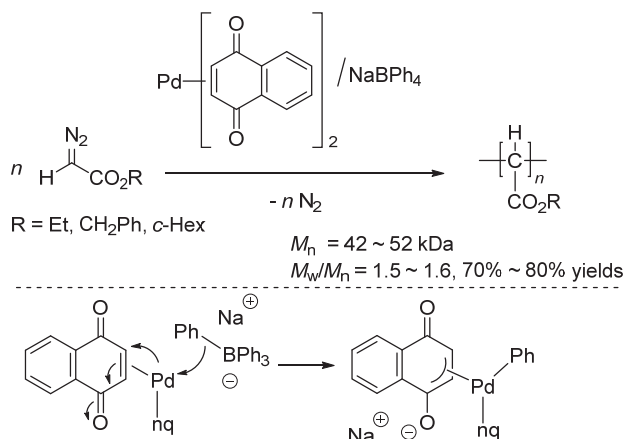
图5 [(π -allyl)PdCl]₂催化重氮乙酸酯的链式聚合

Figure 5 Polymerization of diazoacetates catalyzed by [(π -allyl)PdCl]₂

2017年, Ihara课题组^[27]通过将Pd催化剂中的阴离子配体由烯丙基替换为脒基,可通过该体系得到分子量大于90 kDa的聚合物。MALDI-TOF MS显示脒基没有出现在聚合物的链末端,说明其仅起到了配体的作用。与基于(NHC)Pd和[(π -allyl)PdCl]₂的催化体系相比,通过该催化剂合成出的聚合物具有更高的间规立构规整性。

2019年, Ihara课题组^[28]使用双脒配位的Pd(0)配体与NaBPh₄共同催化重氮乙酸酯的C1聚合反应,可以同时提高聚合物的收率和分子量,其中重氮乙酸酯聚合产物的分子量可高达36 kDa。脒基(nq)在反应体系中既起到了阴离子配体的作用,也与NaBPh₄共同起到了氧化转金属化Pd(0)生成烯丙基配位的Pd(II)活性物种的作用(图6)。在该工作中,作者也发展了[Pd(cod)(nq-Cl)Cl]催化剂,其与NaBPh₄共同催化生成的C1聚合物具有较高的间规立构规整性,但是反应的收率较低。2023年,该课题组^[29]进一步发展了双齿膦配体或双齿胺配体配位的Pd(nq)催化剂。使用双齿膦配体配位的Pd(II)催化剂进行聚合反应可以得到较高间规立构规整性的聚合物,但是收率较低;使用双齿胺配体配位的Pd(0)催化剂,则可以得到间规立构程度中等的聚合物,收率中等。

2021年,王剑波课题组^[30]将环戊二烯烯丙基钯[Cp(π -allyl)Pd]应用于催化重氮乙酸酯的聚合反应。该反应体系适用于多种有机溶剂,且可在广泛的温度范围内进行,以中等至较高的收率得到分子量大于10 kDa的聚合物。该反应将含有溴、端炔和硼酯等官能团的重氮乙酸酯单体引入聚合体系中,并高效地实现了聚合物后修饰。动力学研究表明该反应体系具有慢引发、快增长的特点,聚合反应速率与单体浓度呈一级动力学关系,且聚合物与二聚体同时生成。小分子醇类可作为

图6 Pd(nq)₂/NaBPh₄催化重氮乙酸酯的链式聚合Figure 6 Polymerization of diazoacetates catalyzed by Pd(nq)₂/NaBPh₄

该反应体系的链转移剂, 通过调控加入醇的浓度可以得到不同分子量的聚合物(图7).

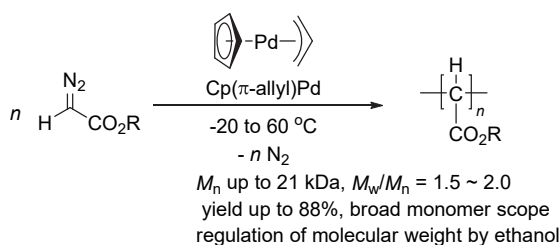
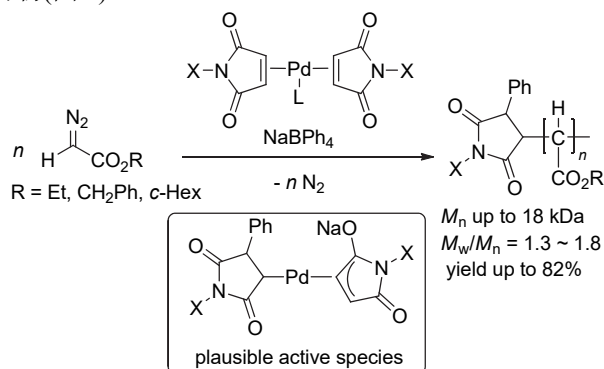


图7 环戊二烯丙基钯催化重氮乙酸酯的链式聚合

Figure 7 Polymerization of diazoacetates catalyzed by Cp(π-allyl)Pd

2022年, Ihara 课题组^[31]报道了双(*N*-芳基马来酰亚胺)钯/NaBPh₄的引发体系可用于重氮乙酸酯的C1聚合, 以中等的收率得到分子量大于 10 kDa 的聚合物. MALDI-TOF MS 显示聚合物的引发链末端为马来酰亚胺插入 Pd—Ph 键的结构, 因此可以通过改变马来酰亚胺上的取代基的结构来制备引发链末端官能化的 C1 聚合物(图8).

图8 双(*N*-芳基马来酰亚胺)钯/NaBPh₄催化重氮乙酸酯的链式聚合Figure 8 Polymerization of diazoacetates catalyzed by Pd(*N*-aryl-maleimide)/NaBPh₄

活性/可控聚合是链式聚合的最理想形式, 其特点为快引发、慢增长和无不可逆的链转移或链终止. 在此类聚合体系中, 单体可以在活性中心上同步实现链增

长, 得到分子量可控, 分子量分布窄的聚合物, 且可实现嵌段聚合物, 具有不同拓扑结构的聚合物的合成. 目前, Pd 催化重氮乙酸酯的活性/可控聚合体系仅有少数报道.

2015年, Ihara 课题组^[32]通过在重氮乙酸酯单体中引入大位阻的环状磷腈基团, 实现了[(π-allyl)PdCl]₂/NaBPh₄催化体系下的活性聚合, 得到了端基结构明确且分子量分布窄($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.3$)的聚合物, 并实现了嵌段聚合物的合成. 这也是 Pd 催化重氮乙酸酯的活性/可控聚合. 反应过程中, 降低反应温度至 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以及 NaBPh₄ 的加入避免了二聚体副产物的生成. 大位阻的环状磷腈基团在活性聚合中起到了关键的作用, 抑制了不可控的链转移和链终止副反应, 使活性中心更利于发生与单体的链增长过程(图9).

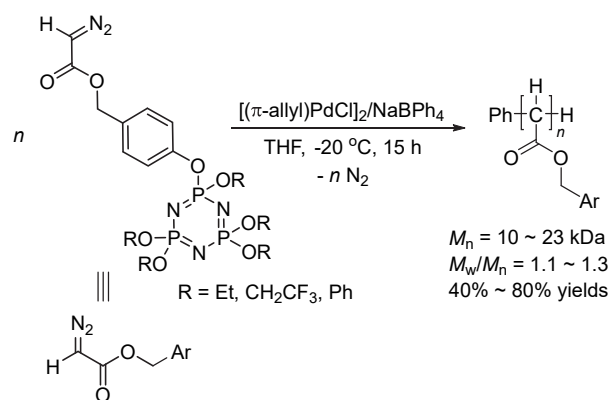


图9 含有环状磷腈基团的重氮乙酸酯的活性聚合

Figure 9 Living polymerization of diazoacetates containing cyclophosphazene group

2018年, 吴宗铨课题组^[33]报道了突破性的进展, 使用 π-烯丙基氯化钯和双齿刚性膦配体 Wei-Phos 的催化体系可以在空气条件下实现重氮乙酸酯的活性/可控 C1 聚合, 得到分子量可控的窄分布聚合物, 并可通过顺序加料实现嵌段聚合. 使用刚性配体可以控制活性中心始终处于聚合物链上, 避免了链转移和链终止, 如果使用手性 Wei-Phos 配体, 还可以得到螺旋聚合物. 2019年, 该课题组^[34]使用相同的手性催化体系, 实现了 α-重氮乙酸甲基苄酯的对映选择性 C1 聚合. 使用不同手性构型的 Wei-Phos 配体, 可以控制不同立体构型单体的聚合速率, 从而实现一种立体构型单体发生聚合得到螺旋聚合物, 而其对映异构体几乎不反应(图10). 2021年, 该课题组^[35]将 Sonogashira 偶联应用于 C1 聚合物的封端反应, 使用含有端炔结构的小分子或炔基修饰末端的聚合物进行偶联反应, 可得到末端官能化的 C1 聚合物或嵌段共聚物. 其中, 通过该方法合成的重氮乙酸-2-萘甲酯与己内酯的嵌段共聚物可发生自组装行为. 随后, 该课题组实现了 α-重氮乙酸(二甲基苄酯)的螺旋选择性聚合^[36], 生成的具有光学活性的聚合物可用于苏氨酸消旋体的手性拆分. 该课题组^[37]最近也实现了水杨酸甲

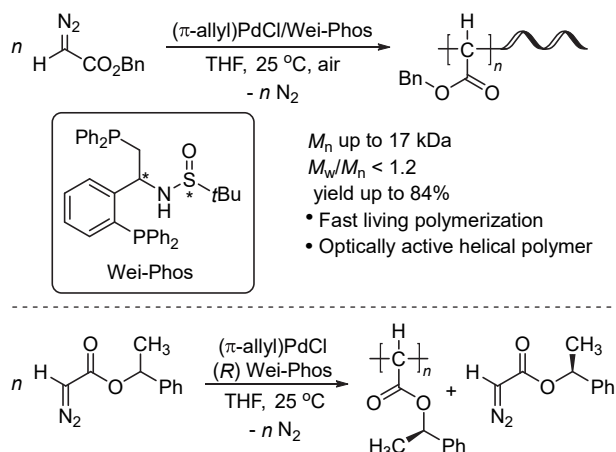


图 10 $(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}/\text{Wei-Phos}$ 催化重氮乙酸酯的活性/可控聚合

Figure 10 Living/controlled polymerization of diazoacetates catalyzed by $(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}/\text{Wei-Phos}$

酯衍生的重氮乙酸酯的螺旋选择性聚合, 得到的聚合物可通过与一级胺的亲核取代反应实现后修饰过程。

2022 年, 吴宗铨课题组^[38]将活性/可控 C1 聚合与可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)相结合, 通过 grafting-through 的策略合成瓶刷聚合物。首先合成酯基含有 RAFT 链转移剂基团的重氮乙酸酯, 然后在偶氮二异丁腈(AIBN)的引发下进行苯乙烯的聚合, 最后在 $(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}/\text{Wei-Phos}$ 的催化下进行 C1 活性聚合, 得到瓶刷聚合物。通过顺序加料可以合成侧链分别为聚苯乙烯和聚乙二醇的两亲性聚合物刷, 该聚合物可在水溶液中发生自组装, 得到规整的壳-核结构的胶束(core-shell micelle), 可用于药物递送。

2023 年, 吴宗铨课题组^[39]实现了三氟重氮乙烷的活性/可控 C1 聚合。使用[双(三乙基膦)(对二甲氨基苯乙炔基)]氯化钯为催化剂进行聚合反应, 能以高收率得到分子量分布窄的聚合物。如果将两个三乙基膦配体替换为手性的 Wei-Phos, 则可实现螺旋选择性聚合。得到的聚合物在主链的每个碳原子上都含有三氟甲基取代, 具有较高的疏水性, 较好的耐溶剂性, 以及高介电常数和低介电损耗。值得一提的是, 该聚合物可在大于 280 °C 的高温下完全降解为(E)-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(图 11)。

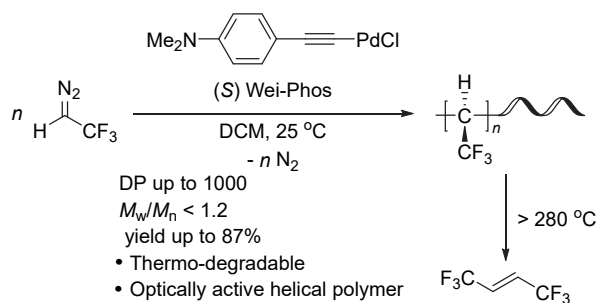


图 11 三氟重氮乙烷的活性/可控 C1 聚合

Figure 11 Living polymerization of 2-diazo-1,1,1-trifluoroethane

2019 年, Toste 课题组^[40]将 $(\pi\text{-allyl})\text{PdCl}_2$ 中的 Cl 离子替换为亲核性更强的羧酸根离子, 实现了重氮乙酸乙酯和重氮乙酸-2,2,2-三氟乙酯的准活性聚合。MALDI-TOF MS 表明聚合物的链末端分别是羧基和氢, 与氯相比, 羧基提高了链引发时基团迁移的速率, 从而达到了快引发的效果, 但由于活性中心的保存时间有限, 故称作准活性聚合。通过实验和理论计算表明该反应经由双核 Pd 机理, 两个 Pd 原子通过羧基桥连, 其中一个 Pd 原子分解重氮化合物形成 Pd 卡宾, 另一个 Pd 上的羧基迁移到卡宾碳原子上实现引发(图 12)。

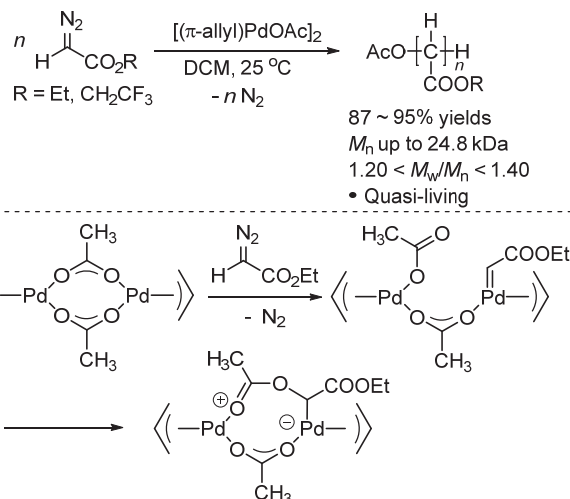


图 12 $[(\pi\text{-allyl})\text{PdOAc}]_2$ 催化重氮乙酸酯的准活性聚合

Figure 12 Quasi-living polymerization of diazoacetates catalyzed by $[(\pi\text{-allyl})\text{PdOAc}]_2$

2.2 Rh 催化的链式聚合反应

Rh 催化重氮乙酸酯的 C1 聚合反应主要由 de Bruin 课题组报道。2006 年, 该课题组^[41]报道了 Rh 催化的重氮乙酸酯的 C1 聚合反应。脯氨酸与环辛二烯配位的 Rh(I)配合物可以催化重氮乙酸乙酯的 C1 聚合, 得到重均分子量高达 190 kDa 的白色晶体, 且具有高度有序的间规立构选择性, 这与 Pd 催化 C1 聚合产生的油状聚合物相比具有较大的差别。然而该反应的收率最高只有 50%, 聚合过程中伴随低聚物的生成(图 13)。

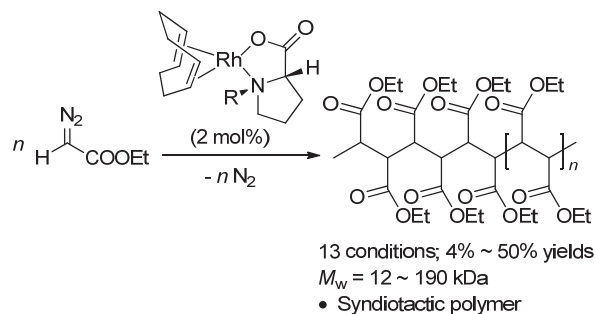


图 13 铑催化重氮乙酸酯的链式聚合

Figure 13 Rh-mediated chain-growth polymerization of diazoacetates

2007 年, 该课题组^[42]进一步研究了该聚合反应的机理. 改变 *N,O*-双齿配体只会影响聚合反应的收率, 但不会改变聚合物的性状, 然而改变环辛二烯配体则会对聚合物的性状产生显著的影响, 因此说明二烯配体在聚合物链增长时始终连接在催化活性物种上. 动力学实验表明仅有 1%~5% 的 Rh 催化剂参与了聚合过程; 聚合物的分子量和转化率成线性关系说明链终止反应较慢, 且无链转移过程. 作者基于密度泛函理论(DFT)计算提出了一种包含 Rh(I)卡宾迁移插入的链式增长反应机理(图 14). 2012 年, 该课题组^[43]通过高分辨电喷雾质谱(ESI-MS)表征聚合物链中的活性 Rh 物种, 发现真正的活性引发物种是阳离子三价 Rh 物种 $[(\text{allyl})\text{Rh}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$, 该物种经由 Rh(I)催化剂发生氧化而形成(图 15). 进一步研究表明, 聚合反应中链引发是通过卡宾插入 Rh-配体或 Rh-H 键, 或者水/醇对 Rh 卡宾的亲核进攻得以实现; 链终止主要经由水/醇与聚合活性中心的质子解反应, 而 β -H 消除仅为次要过程, 且只在低聚物的生成中被观察到. 向反应体系中加入醇类可以实现链转移反应(图 16)^[44].

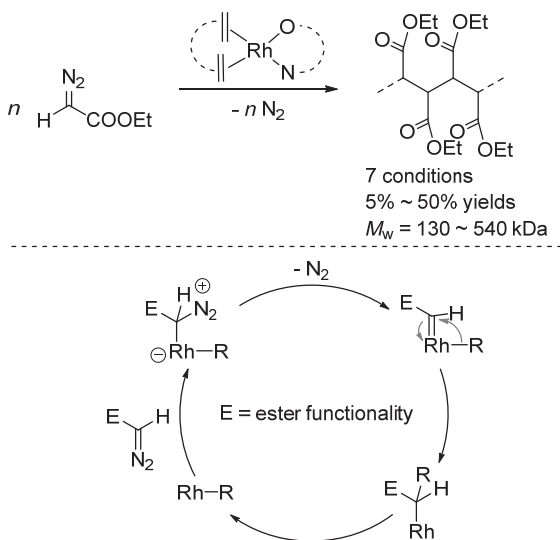


图 14 铑催化重氮乙酸酯的链式聚合的反应机理

Figure 14 Mechanism of Rh-mediated polymerization of diazoacetates

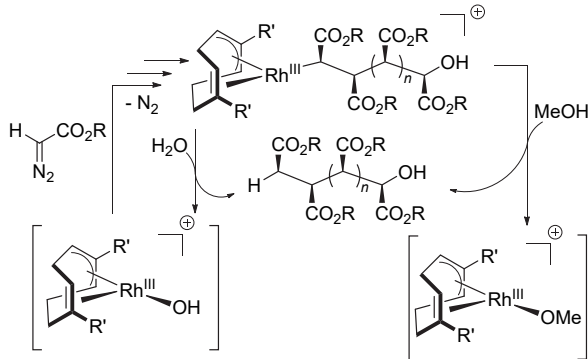


图 15 $[(\text{allyl})\text{Rh}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$ 引发重氮乙酸酯的链式聚合的反应机理

Figure 15 Mechanism of diazoacetate polymerization initiated by $[(\text{allyl})\text{Rh}^{\text{III}}-\text{OH}]^+$

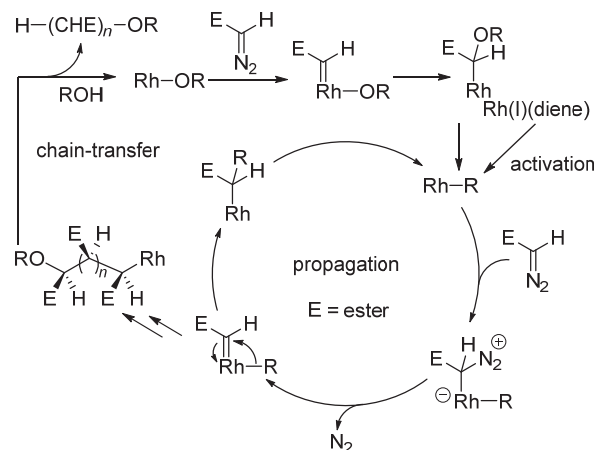


图 16 醇类控制链转移的反应机理

Figure 16 Mechanism of alcohol-mediated chain-transfer

2014 年, de Bruin 课题组^[45]通过 DFT 计算对阳离子 $[(\text{cycloocta-2,6-dien-1-yl})\text{Rh}(\text{III})(\text{alkyl})]^+$ 催化的 C1 聚合反应的链增长、链转移和链终止过程进行深入研究. 与电中性的 $[(\text{diene})\text{Rh}(\text{I})(\text{alkyl})]$ 催化剂相比, 该反应中链增长比 β -H 消除过程更加有利于发生. 该聚合体系的立构规整性是由链末端控制的, 酯基之间的相互排斥不利于全同立构聚合物的生成, 因此主要得到间同立构的聚合物(图 17). DFT 计算表明醇类介导的链转移过程同样比 β -H 消除更加有利于进行.

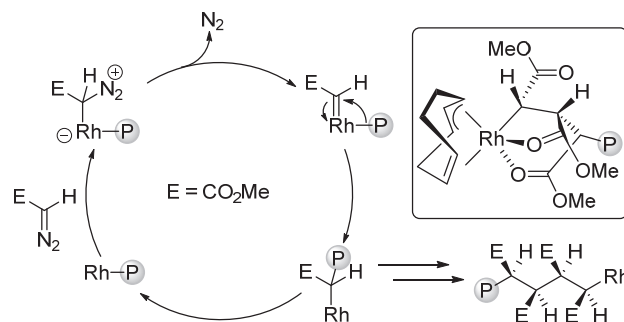


图 17 阳离子 $[(\text{cycloocta-2,6-dien-1-yl})\text{Rh}(\text{III})(\text{alkyl})]^+$ 催化的卡宾聚合

Figure 17 Carbene polymerization catalyzed by $[(\text{cycloocta-2,6-dien-1-yl})\text{Rh}(\text{III})(\text{alkyl})]^+$

2012 年, de Bruin 课题组^[46]报道了 Rh 催化的重氮乙酸酯与硫叶立德的 C1 共聚合反应, 得到间规立构的高分子量双嵌段聚合物(图 18). 该聚合物可看做形式上乙烯与重氮乙酸酯的共聚物. 该课题组^[47]随后即实现了重氮化合物与乙烯的共聚合反应, 得到了重氮均聚物和其与乙烯的共聚物的混合物. 对同一共聚物中的不同部分进行分析, 发现共聚物的分布是不均匀的. 增加乙烯的浓度会减慢共聚合反应的速率, 随之会有利于均聚物的生成.

2018 年, de Bruin 课题组^[48]报道了 Rh 催化侧链末端含有硅醚基团的重氮乙酸酯的 C1 聚合反应, 生成的聚合物脱除含硅保护基, 即可得到侧链末端含有羟基的 C1 聚合物. 该聚合物在水溶液中存在亲/疏水平衡, 其

发生相分离的程度依赖于温度的变化. 该聚合物的立构规整度显著影响其最低临界溶液温度(LCST), 间规立构聚合物的 LCST 比相同分子量的无规聚合物低得多. 通过改变聚合物的分子量和浓度可以调节其在水溶液中的 LCST.

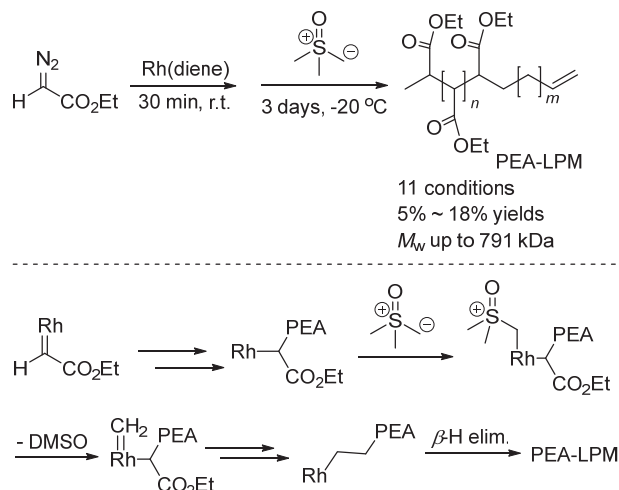


图 18 重氮乙酸酯与硫叶立德的共聚反应

Figure 18 Copolymerization of diazoacetates and sulfoxonium ylides

Pd 和 Rh 是用于催化重氮化合物 C1 聚合的最常见的金属. 从聚合反应机理分析两种金属的催化机制, 都是通过金属分解重氮化合物产生金属卡宾, 再发生迁移插入的过程实现聚合物链的增长. 在配体的选择上, 含有烯丙基或者可在反应中转化为烯丙基结构的配体有利于 C1 聚合的进行. 通过 Pd 和 Rh 的催化都可以实现高分子量聚合物的合成, 其中 Rh 催化产生的 C1 聚合物的分子量可以超过 100 kDa. 在这两种催化体系下, 醇类化合物均可作为聚合反应的链转移剂, 实现分子量的调控. 立构控制方面, Rh 催化的 C1 聚合可通过链末端控制实现间规立构聚合物的合成, Pd 催化的 C1 聚合主要是得到无规立构的聚合物, 而可以控制立构规整性的 Pd 催化 C1 聚合反应目前已得到了初步的发展. Pd 催化的重氮化合物聚合反应可通过改变单体、配体和催化剂的结构以抑制不可逆的链转移和链终止, 或者加快链引发的速率, 从而实现活性/可控聚合. 聚合物的分子量、分子量分布和立构规整性会显著影响其性质. Rh 催化产生的高分子量间规立构的 C1 聚合物是一种白色晶体, 而通过 Pd 催化活性/可控聚合得到的聚合物则具有独特的螺旋构象, 存在进一步的应用价值.

2.3 其它金属或 Lewis 酸催化的链式聚合反应

2022 年, 吴宗铨课题组^[49]报道了首例 Ni 催化的 C1 聚合反应. 使用 BT-Ni(dppp)Cl 作为催化剂可在室温下实现重氮乙酸酯的活性/可控 C1 聚合, 得到分子量可控的窄分布聚合物. 作者通过该催化剂进一步实现了聚-3-己基噻吩(P3HT)与 C1 聚合物的嵌段共聚, 先进行 3-己基-2-溴-5-碘噻吩在 Ni 催化剂的聚合反应, 随后加入重氮乙酸酯, 即可实现嵌段共聚物的合成. 若在重氮乙

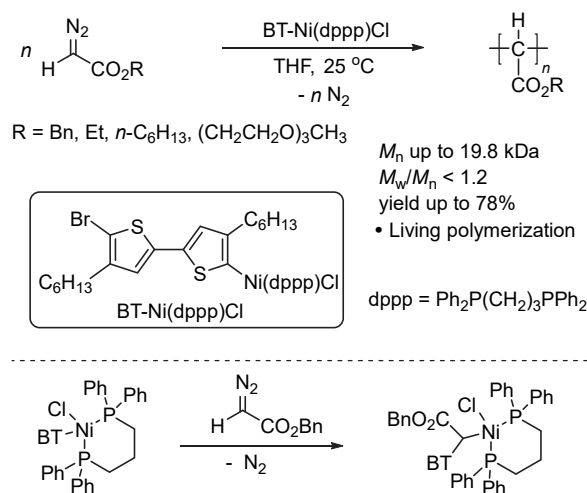


图 19 Ni 催化重氮乙酸酯的活性/可控聚合

Figure 19 Nickel-catalyzed living/controlled polymerization of diazoacetates

酸酯的侧基引入亲水的聚氧化乙烯(PEO)基团则可实现两性聚合物的合成, 该聚合物可在不同的溶剂条件下实现自组装, 得到不同的纳米结构, 并具有独特的光学性质. 作者通过 DFT 计算对该聚合反应的历程进行详细研究, 与 Ph-Ni(dppp)Br 相比, 使用 BT-Ni(dppp)Cl 进行催化而产生的链增长活性中心的能量更高, 更加活泼, 也更易于实现随后的链增长过程(图 19).

除了过渡金属之外, Lewis 酸也可以催化重氮化合物的 C1 聚合反应. 然而在早期的报道中, 此类反应的效率不高, 且不能得到高分子量的聚合物^[50-51]. 直到 2022 年, Bielawski 课题组^[52]报道了 BF₃ 催化的含氟苯基取代的重氮甲烷的活性/可控 C1 聚合. 在该聚合反应体系中, 溶剂的选择起到了关键的作用. 氟取代的单体在含氟溶剂中具有较高的溶解度, 因此当使用间二氟甲苯为溶剂时可达最佳反应效果. 五氟苯基重氮甲烷在该反应体系可实现活性/可控 C1 聚合, 以较高收率得到分子量可控的聚合物, 并可实现与对三氟甲苯基重氮甲烷的嵌段共聚(图 20). 该类含氟的 C1 聚合物具有较强的疏水性, 强于类似结构的 C2 聚合物聚五氟苯乙烯.

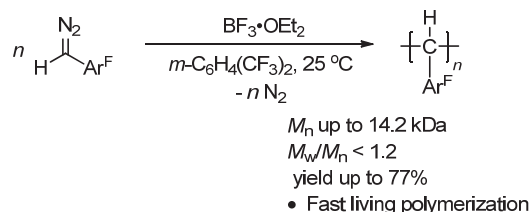


图 20 BF₃ 催化重氮化合物的活性/可控聚合

Figure 20 Living/controlled polymerization of diazo compounds catalyzed by BF₃

3 重氮化合物参与的逐步聚合反应

逐步聚合是一种重要的高分子合成方法, 此类反应的发展主要是基于高效的有机合成方法学. 根据

Carothers 方程(图 21), 理想的逐步聚合反应需要两种参与反应的官能团的投料比为 1:1, 且反应的转化率足够高. 将高效的有机反应发展成高分子合成方法, 对于合成结构新颖的聚合物, 实现高分子的新功能具有重要的意义.

$$DP = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

DP = degree of polymerization
r = ratio of monomers
p = reaction extent

图 21 Carothers 方程

Figure 21 Carothers equation

重氮化合物在有机合成中可发生丰富的转化反应, 其中就一些高效的反应可以被设计为逐步聚合, 用于高分子的合成, 主要包括 O—H/N—H 键插入的聚合反应, 重氮二聚反应以及近年来发展的基于金属卡宾交叉偶联的聚合反应.

2010 年, Ihara 课题组^[53]实现双- α -羰基重氮化合物参与的逐步聚合反应. 使用 $Rh_2(OAc)_4$ 催化双重氮化合物与二酚的逐步聚合反应, 得到的聚合物除了含有 O—H 键插入卡宾产生含有醚基的结构之外, 还含有环醚溶剂(THF, 四氢吡喃或二氧六环)插入的产物. 后续研究^[54]表明该反应是一个三组分反应, 首先形成 Rh 卡宾, 随后环醚溶剂中的 O 原子对卡宾进行亲核进攻, 最后酚羟基进攻环醚的 α -C 使其开环, 得到最终的聚醚酮产物. 随后该课题组也实现了双- α -羰基重氮化合物与双羧酸和 THF 的三组分逐步聚合反应(图 22). 2019 年, 该课题组^[55]进一步将逐步聚合单体拓宽至双-1,3-二羰基化合物. 该单体通过互变异构产生烯醇式结构, 与双- α -羰基重氮化合物和 THF 以类似的反应机理发生逐步聚合反应, 产生的含有乙烯基醚结构的聚合物可以在酸催化的条件下降解. 2020 年, 王震课题组^[56]报道了使用二氯甲烷为溶剂的 Rh 催化双- α -羰基重氮化合物与双羧酸的二组分逐步聚合反应. 该反应的单体普适性较为广泛, 且可通过改变单体上的取代基调节聚合物的热学性质.

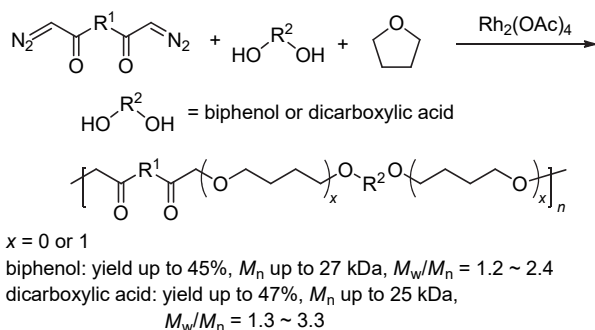


图 22 重氮化合物与二酚或二酸的逐步聚合反应

Figure 22 Stepwise polymerization between diazo compounds and biphenol or dicarboxylic acid

2017 年, Ihara 课题组^[57]报道了 Ru(II)催化的双- α -重氮酯与苯胺 N—H 键的逐步聚合反应, 得到的具有独特结构的聚胺无法通过其它方法合成(图 23). 此类聚合物的玻璃化转变温度较高, 且可通过改变二胺单体含有的官能团进行调节. 2022 年, Liou 课题组^[58]将二胺单体拓展为 4,4'-二氨基三苯胺的结构, 与双- α -重氮酯进行逐步聚合, 生成的聚合物具有独特的电致变色性质.

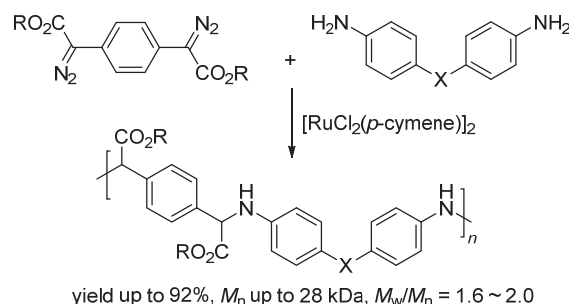


图 23 双- α -重氮酯与二胺的逐步聚合反应

Figure 23 Stepwise polymerization of bis- α -diazoesters and diamines

2022 年, 周永贵课题组^[59]报道了 $Cu(OTf)_2$ 与手性 BOX 配体催化的双- α -重氮酯与硅烷的立体选择性逐步聚合反应, 合成主链含硅的聚合物. 该反应适用于含有不同取代基的双重氮化合物, 且反应收率较高. 使用二异丁基氢化铝(DIBAL)切断聚合物主链上的酯基, 得到的含有硅基片段的二醇小分子具有较高的 ee 值, 证实了不对称聚合过程的发生(图 24).

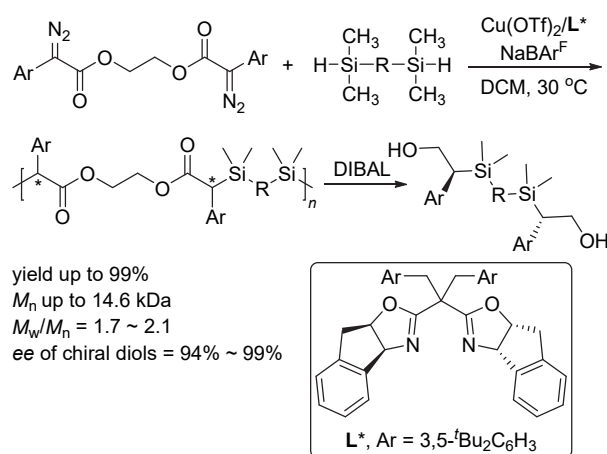


图 24 双- α -重氮酯与硅烷的对映选择性逐步聚合反应

Figure 24 Enantioselective stepwise polymerization between bis- α -diazoesters and silanes

2013 年, Ihara 课题组^[60]和刘立建课题组^[61]几乎同时报道了双- α -重氮酯的二聚聚合反应(图 25). Ihara 课题组研究了 Ru, Rh 和 Cu 催化剂的反应效果, 发现使用 Grubbs 二代催化剂能以较高的立体选择性合成顺式构型为主的不饱和聚酯, 该聚合物在催化量的二乙胺的作用下可完全转化为反式构型的不饱和聚酯. 刘立建课题组使用更加经济的 $Cu(acac)_2$ 催化剂, 得到的不饱和聚

酯的分子量更高,但是该催化剂控制聚合物中 C=C 双键顺反构型的效果不如 Grubbs 二代催化剂. 2020 年, Ihara 课题组^[62]进一步拓展了该反应,使用双芳基酯基重氮为单体进行聚合反应,在 $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}]$ 的催化下可得到主链以反式构型为主的全共轭的聚亚芳基乙烯撑,但在该反应体系下聚合物主链会有连二亚胺结构的掺杂. 此类聚合物在光电材料领域具有潜在的应用价值.

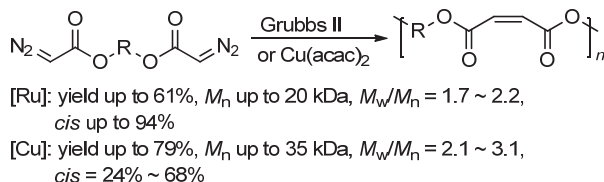


图 25 双重氮化合物的二聚聚合反应

Figure 25 Dimerize polymerization of bis-diazo compounds

金属卡宾参与的交叉偶联反应也可应用于逐步聚合体系,这一领域在近五年来得到了一定的发展. 2018 年,陈茂课题组^[63]与王剑波课题组^[64]先后分别报道了 Pd 催化芳基溴化物与对甲苯磺酰肼的交叉偶联逐步聚合反应,合成主链具有交叉共轭结构的聚合物(图 26). 对甲苯磺酰肼在碱的作用下原位产生重氮化合物,随后与金属催化剂作用形成 Pd 卡宾,再经由迁移插入和 β -H 消除,得到交叉共轭的结构. 该反应具有良好的底物普适性,能以较高收率合成高分子量的聚合物,并且聚合物中的端烯结构可被后修饰. 此类交叉共轭聚合物中的 C=C 双键结构影响了聚合物主链中 π 电子的离域,使聚合物展现出独特的电学和光学性质. 随后,张浩课题组^[65]将该方法应用于含有二茂铁结构的交叉共轭聚合物的合成.

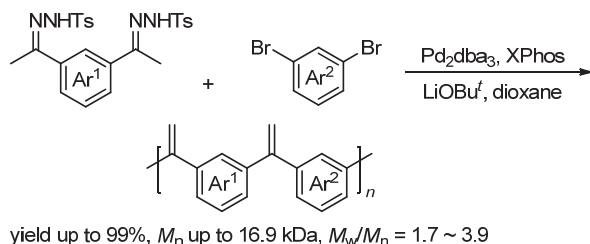


图 26 基于金属卡宾交叉偶联反应的逐步聚合

Figure 26 Stepwise polymerization based on cross-coupling reaction of metal carbene

2022 年,王剑波课题组^[66]报道了 Pd 催化苄溴与对甲苯磺酰肼或双- α -三氟甲基重氮化合物的交叉偶联聚合反应,合成 *E* 式构型的聚亚芳基乙烯撑(图 27). 该反应的机理与上述合成交叉共轭聚合物的机理类似,值得注意的是, β -H 消除过程决定了聚合物中双键的构型. 苄溴与芳香醛形成的腙的反应中,两个苯环由于位阻排斥更有利于处于双键的两侧,因此得到 *E* 式产物;苄溴与苯基三氟甲基重氮的反应中,三氟甲基与苯基的排斥作用比苯基之间的排斥更大,因此两个苯环处于双键的同

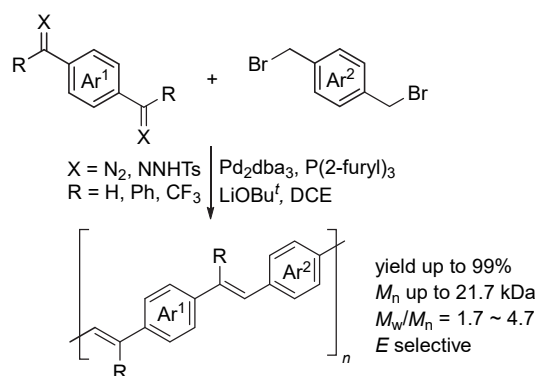


图 27 交叉偶联聚合反应合成聚亚芳基乙烯撑

Figure 27 Synthesis of PAVs through cross-coupling polymerization

侧,也是得到 *E* 式产物. 此类聚合物具有较好的热稳定性以及有趣的光学性质.

2022 年,王剑波课题组^[67]报道了 Cu(I)催化双- α -重氮酯与双端炔的交叉偶联聚合反应,合成主链含有轴手性联烯结构的聚合物. 该反应的单体普适性较好,且可得到较高分子量的聚合物. 反应体系中手性胍配体的参与起到了关键的作用,既能提高官能团的反应转化率,也起到了控制对映选择性的作用. 使用二异丁基氢化铝(DIBAL)切断聚合物主链上的酯基,得到的小分子联烯片段具有较高的 *ee* 值,证明聚合过程中产生了轴手性联烯. 联烯聚合物可在 CuBr_2 的作用下发生环化降解,也可通过光照下的[2+2]环加成反应实现后修饰. 该反应为这类具有独特结构的聚合物的合成提供了一个有效的方法(图 28).

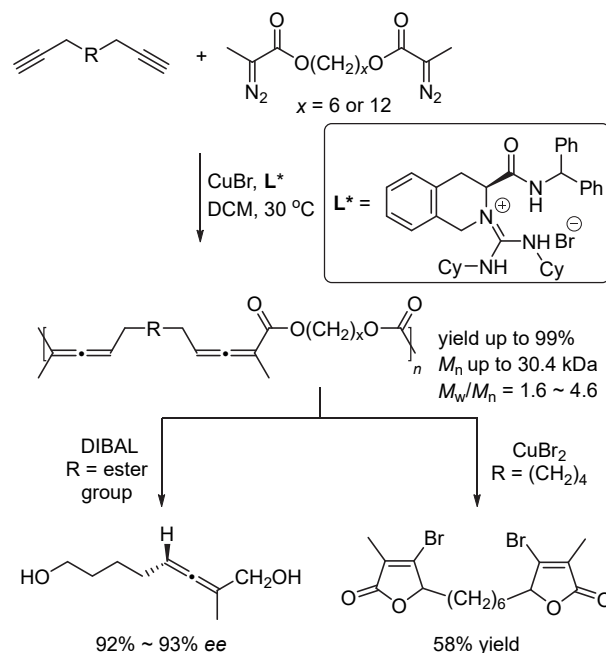


图 28 交叉偶联聚合反应合成轴手性联烯聚合物

Figure 28 Synthesis of polyallenoates with axial chirality through cross-coupling polymerization

基于卡宾的其它类型的高效有机反应也可被应用于逐步聚合体系。2022年,王剑波课题组^[68]报道了Cu(I)催化的双- α -重氮酯与双烯丙基硫醚的 Doyle-Kirmse 逐步聚合反应,经由硫叶立德的生成以及随后的[2,3]- σ 迁移重排过程,生成主链含有硫醚结构的高分子量聚合物。MALDI-TOF MS 显示聚合物链的两端均为烯丙基硫醚结构,聚合物链中间存在重氮二聚生成 C=C 双键的结构(图 29)。该聚合物可在紫外光的作用下降解成低聚物,具有潜在的应用价值。

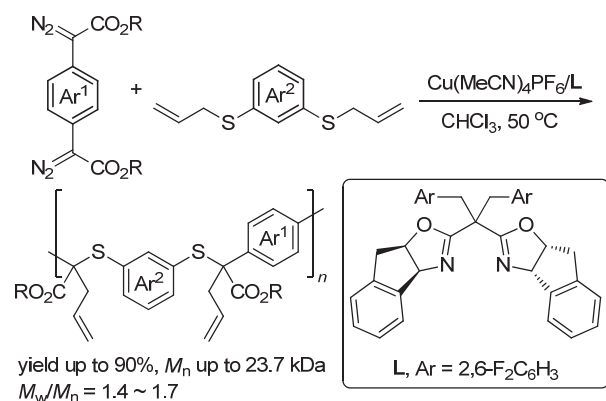


图 29 双- α -重氮酯与双烯丙基硫醚的逐步聚合反应

Figure 29 Stepwise polymerization of bis- α -diazoesters and bis(allyl sulfides)

2022 年,王剑波课题组^[69]报道了双- α -重氮羰基化合物,三乙基硼和双醛的三组分 Hooz 逐步聚合生成聚- β -羟基酮的反应。该反应可以在温和条件下进行,得到主链结构多样并且端基结构明确的聚合物(图 30)。该聚合物既可以在碱性条件下发生逆 aldol 反应进行降解,重新回收参与聚合的双醛单体,也可以发生多种基于羟基的后转化反应,包括与双炔发生 hydroxyl-yne 交联反应生成凝胶,以及羟基被氧化成羰基,得到更加刚性,玻璃化转变温度更高的聚-1,3-二酮等过程。

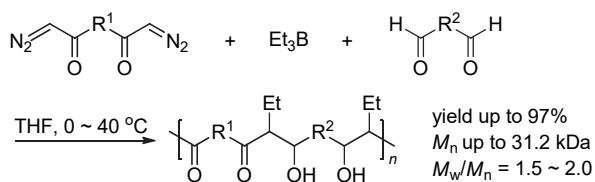


图 30 三组分 Hooz 逐步聚合反应合成聚- β -羟基酮

Figure 30 Synthesis of poly(β -hydroxyketone)s through three-component Hooz stepwise polymerization

4 重氮化合物应用于聚合物封端

末端官能化聚合物对于构建复杂的大分子骨架起到了重要的作用。这类聚合物的一种主要合成方法是烯类单体首先在过渡金属的催化下发生配位聚合,随后再发生末端官能化反应。重氮化合物可以与过渡金属配合物发生作用形成金属卡宾,也可以与预先形成金属卡宾

发生反应生成 C=C 双键。以上两类金属物种分别对应烯烃配位聚合和烯烃开环易位聚合的活性中心,近五年来,将重氮化合物应用于这两类配位聚合反应的封端的高分子合成方法学均得到了一定的发展。

2018 年, Nozaki 课题组^[70]报道了重氮丙二酸二甲酯对 Pd 催化乙烯的配位聚合的封端反应。重氮化合物与聚合链末端的 Pd 活性中心发生作用形成金属卡宾,随后发生迁移插入与 β -H 消除,生成末端含有不饱和共轭双键取代的丙二酸酯结构的聚乙烯(图 31)。发生 β -H 消除之后的 Pd 物种仍能催化烯烃的聚合反应,因此重氮丙二酸二甲酯可以被认为是链转移剂。通过 Pd 催化剂的筛选可以控制聚合物链末端的不饱和结构全部通过重氮化合物的封端而形成。该方法也被应用于多种官能化烯类单体与乙烯的共聚反应的封端。

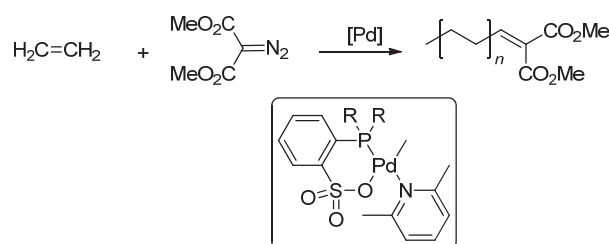


图 31 重氮丙二酸酯对乙烯配位聚合的封端反应

Figure 31 End-capping reaction of diazo malonate for coordination polymerization of ethylene

2022 年,陈敏课题组^[71]报道了重氮化合物对环辛烯开环易位聚合的封端反应,以及双重氮乙酸酯与环辛烯的共聚反应(图 32)。通过封端反应可以得到聚合物两端含有酯基或者三甲基硅基的遥爪聚合物,若使用双重氮乙酸酯作为开环易位共聚单体则可以得到无规共聚的产物。通过改变环辛烯与重氮化合物的比例可以调控聚合物的分子量。将无规共聚单体进行催化加氢可得到聚合物主链存在酯基掺杂的聚乙烯,具有一定的机械强度、疏水性和抗渗透性,具备潜在的应用价值。

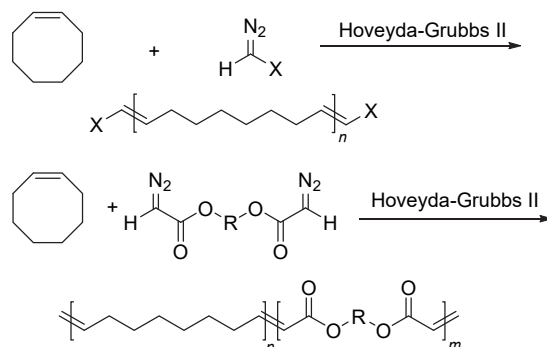


图 32 重氮化合物与环辛烯的聚合反应

Figure 32 Polymerization of diazo compounds and cyclooctene

2022 年,王剑波课题组^[72]报道了重氮乙酸酯对降冰片烯开环易位聚合的封端反应,生成端基为不饱和酯基的聚合物。该反应可在温和条件下进行,具有较为广

泛的底物普适性,且能在 5 min 之内迅速实现封端(图 33). 通过核磁和 MALDI-TOF MS 可以证明全部聚合物链均发生封端过程. 通过该反应在聚合物链末端引入的官能团可以发生进一步的转化,例如可以作为原子转移自由基聚合反应(ATRP)的引发剂,也可以发生 Michael 加成以及 Click 反应. 该反应中,重氮化合物与活性中心的 Ru(II)卡宾发生作用,脱除氮气,生成不饱和酯基末端和无卡宾配位的 Ru(II)配合物,该类配合物可催化重氮乙酸酯的二聚副反应.

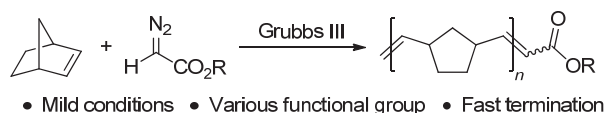


图 33 重氮乙酸酯对降冰片烯开环易位聚合的封端反应

Figure 33 End-capping reaction of diazoacetates for ring-opening metathesis polymerization of norbornene

5 基于卡宾反应的聚合物后修饰

近年来,在聚合物骨架上通过后修饰引入极性官能团的方法在分子科学领域受到了极大的关注^[73-76]. 聚合物通过 C—H 键活化的方式与不同的小分子化合物进行偶联反应,在聚合物链上修饰极性官能团,从而改变已有聚合物的性能. 与极性烯烃参与的小分子共聚反应相比,聚合物后修饰的策略可以避免不同单体共聚时反应性降低的问题,且对于反应物的普适性更为广泛,通过使用不同的聚合物或不同的极性小分子参与反应,以及通过改变投料比,可以得到不同性能的后修饰产物. 重氮化合物除了可以作为单体发生聚合反应,也可以通过卡宾的反应对已有的聚合物进行后修饰. 这类后修饰反应通常有两种策略,第一种是在聚合物上连有金属卡宾前体,与另一组分反应进行后修饰;第二种策略是金属卡宾前体小分子与聚合物上的特定基团反应进行后修饰.

对于第一种策略,通常首先需要在单体上预先引入重氮基团,并使用不会分解重氮的聚合条件,得到主链或者侧链上含有重氮取代基的化合物. 除此之外也可以通过先合成聚合物,再引入重氮基团的方法制备此类物种. 2017 年, R  he 课题组^[77]报道了侧链含有酯基重氮的聚甲基丙烯酸酯对聚合物材料表面进行 C—H 键活化修饰的方法. 该课题组首先使用先聚合,后引入重氮基团的方式合成卡宾前体物种,接着在加热或光照下产生卡宾,插入 C—H 键形成 3D 聚合物网络. 随后,该课题组^[78]使用预安装的方法通过自由基聚合制备了侧链含有重氮丙二酸酯基团的聚乙烯衍生物(图 34). 通过相同的方式对不同的聚合物表面进行后修饰,可以改变聚合物表面对不同溶剂的接触角,也即改变聚合物表面的亲疏水性. 2021 年,该方法被用于提升纸类或者其它纤维素材料的湿态强度^[79]. 通过改变重氮化合物所连接的基团可以调控湿态强度的大小. 同年,侧链含有苯基酯

基重氮结构的聚合物在固相对聚合物表面的 C—H 键插入反应得以实现^[80],该反应可以在温和条件下进行,反应迅速(图 34). 该反应的聚合单体可以通过简单的方法大量制备,且可与多种不同亲疏水性的烯类单体进行共聚,因此可以在聚合物表面涂覆多种具有不同性能的材料,该方法展示了强大的普适性.

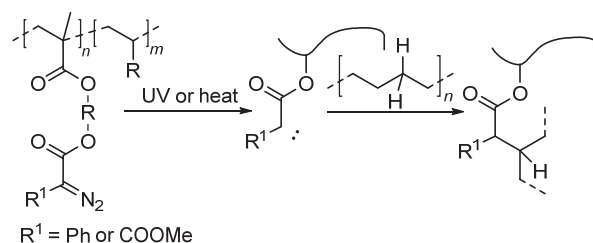


图 34 侧链含有重氮基团的聚合物的 C—H 键插入后修饰反应

Figure 34 Post-polymerization modification of polymers with diazo group on side chain through C—H insertion

第二种策略更加为人所熟知. 实际上这种策略被广泛应用于聚烯烃中引入极性官能团. 这类后修饰反应的收率并非主要关注的问题,因为即使发生少量的转化也可以使聚合物的性质发生显著的变化^[74]. 人们主要考虑的是具有良好的化学选择性的反应,也即副反应少的化学反应. 重氮化合物与金属作用或者在光照下产生卡宾是一种相对温和的反应策略,这些反应条件可以避免聚合物发生裂解,因此这一方法受到了一定的关注. 2005 年, Pérez 课题组^[81]报道了铜催化下重氮乙酸乙酯在室温产生卡宾并对聚乙烯和聚丙烯的后修饰反应. 随后,该方法被应用于聚丁二烯的后修饰,在室温下得到含有环丙烷结构的后修饰产物,并能精细控制引入酯基的比例(图 35)^[82]. 2012 年,该方法被拓展用于修饰丁苯橡胶,将这种后修饰的材料作为尼龙-6 的添加剂,可以增加材料的热稳定性、结晶性能和冲击性能^[83].

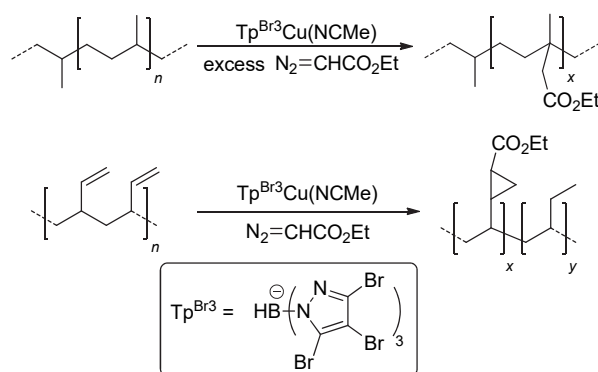


图 35 铜催化下重氮乙酸乙酯修饰聚烯烃

Figure 35 Copper-mediated post modification of polyolefins by ethyl diazoacetate

2019 年, Wulff 课题组^[84]报道了具有较低挥发性和较低易燃性,且溶解性更好的含有两个双吡啶基团的交联试剂 1 在光照下对聚烯烃的后修饰反应(图 36). 该化合物在加热至 100 °C 以上或者在 350 nm 紫外光的激

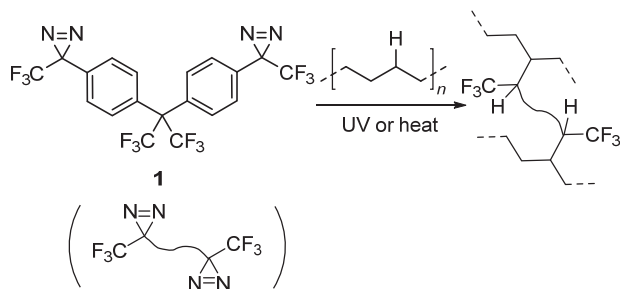


图 36 双𠝹丙啶对聚合物主链的修饰反应

Figure 36 Post modification of polymers by bis-diazirine

发下可以发生分解形成卡宾, 对脂肪族聚合物的 C—H 键进行插入反应, 可以增加聚合物的分子量和玻璃化转变温度, 以及增加聚合物材料的黏附性能、机械强度、耐溶剂性和抗渗透性能. 2021 年, 该课题组将连接两个苯基双𠝹丙啶的基团替换为全氟烷基 **2a** 和 **2b**, 此类交联试剂同样具有与 **1** 类似的粘附性能, 且对极性聚合物, 例如聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯的黏附效果更好^[85]. 同年, 该课题组进一步研究了苯环上取代基的电子效应对双𠝹丙啶在加热或光照下产生的自由卡宾插入 C—H 或 O—H 键的反应性的影响^[86], 当对位的取代基为烷氧基时可以显著提升插入反应的效率. 2022 年, 该课题组^[87]基于此发展了苯环连接基团为烷氧基的含有两个双𠝹丙啶基团的交联试剂 **3**, 该化合物发生分解产生单线态卡宾的稳定性更高, 因此使用化合物 **3** 对 PEG 和高密度聚乙烯的后修饰反应性比化合物 **1** 更好. 化合物 **3** 对高性能超高分子量聚乙烯的后修饰可提升其撕裂强度和拉伸强度, 且提升的程度显著强于化合物 **1** (图 37).

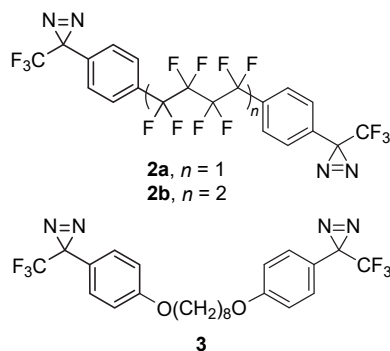


图 37 双𠝹丙啶交联试剂的发展

Figure 37 Development of bis-diazirine crosslinkers

2023 年, Chen, Rovis 和 Kumar 课题组^[88]合作报道了使用含有动态共价键结构的双𠝹丙啶交联试剂对不相容的聚合物的后修饰反应. 作者设计了苯环连接基团分别含有动态可交换的硫酯、二硫键以及酸酐结构的交联试剂, 可对不相容的聚合物混合物通过 C—H 键插入的后修饰过程实现增容, 并提升其力学性能和再加工性, 从而实现升级回收 (图 38). 该交联试剂起到了以共价键连接不同种类的不相容聚合物的作用, 并通过动态共价键的交换反应促进生成的交联聚合物的混合. 交联聚合

物的快速动态交换反应使不同聚合物之间的界面张力降低, 从而实现相容性. 该反应可为塑料的循环回收再利用提供了一种有效的方法.

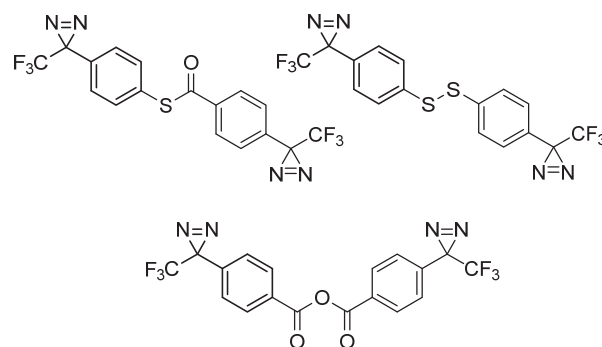


图 38 双𠝹丙啶动态交联试剂

Figure 38 Dynamic bis-diazirine crosslinkers

除了双𠝹丙啶之外, 重氮化合物也可以在无过渡金属催化的反应条件下实现对聚合物的后修饰过程. 2022 年, 潘翔城课题组^[89]报道了含有苯基酯基重氮基团的化合物对聚合物主链上的 C—H 键的插入反应. 含有 2~3 个重氮官能团的化合物 **1G**, **2G** 和 **3G** 可以通过较为简便的反应路线实现合成, 并在加热条件下分解产生卡宾, 实现对聚合物上的 C—H 键的插入过程. 研究表明化合物 **1G** 在反应过程中会出现卡宾对自身分子上的 C—H 键的偶联反应, 因此对聚合物的后修饰效果较差. 随后, 通过优化结构, 包括增加同一分子中两个重氮基团的距离, 以及将脂肪族 C—H 键移至分子内部, 可以得到重氮化合物 **2G**. 使用 **2G** 进行交联反应, 可以显著提升交联反应的效率. 增加重氮基团的数量可得到化合物 **3G**, 使用 **3G** 发生反应可以进一步降低交联试剂的载量. 该类后修饰方法可被应用于粘附超高分子量聚乙烯, 不同聚合物之间的共交联反应, 以及聚合物的表面疏水修饰 (图 39).

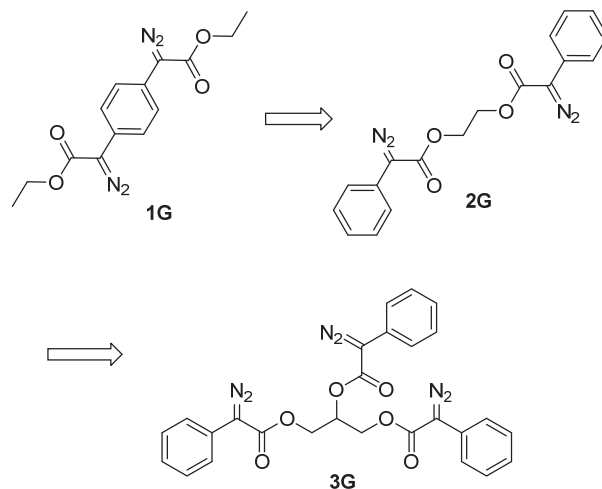


图 39 重氮交联试剂的结构设计和优化

Figure 39 Design and optimization of diazo crosslinkers

6 总结与展望

重氮化合物在分子合成化学中的应用在近年来得到了长足的发展. 在过渡金属的催化下, 重氮化合物的链式聚合反应可以合成化学结构与传统的烯烃聚合物存在极大区别的高分子. 通过对 C1 聚合催化体系的发展可以逐渐实现高分子量聚合物的合成, 聚合物的立构规整性控制, 活性/可控聚合, 以及具有潜在应用价值的聚合物的合成; 通过改变催化剂或聚合单体的结构可以得到链末端或侧链官能化的 C1 聚合物. 将重氮化合物参与的高效有机转化应用于高分子合成则可实现其逐步聚合过程. 通过重氮化合物与 O—H/N—H 键的插入反应实现的聚合过程可以得到难以通过其它方法合成的聚醚、聚酯和聚胺, 而通过重氮化合物产生金属卡宾的交叉偶联聚合反应则可实现一类含有独特化学结构的聚合物的合成. 除此之外, 重氮化合物还可应用于调控聚合物的末端结构, 将过渡金属催化下的烯烃加成聚合或者烯烃开环易位聚合与重氮化合物基于卡宾的转化相结合, 可以实现对聚合物链末端的修饰.

重氮化合物除了在聚合反应中得到了深入的研究, 也可以应用于聚合物的后修饰反应. 在加热或光照的条件下分解重氮化合物产生自由卡宾, 可以对已有聚合物上的 C—H 键进行插入反应, 从而实现后修饰过程. 重氮基团既可以位于聚合物之中, 也可以位于小分子之中. 通过可以兼容重氮官能团的聚合条件制备相应的含有重氮基团的聚合物, 进而实现后转化过程. 通过小分子重氮化合物对聚合物的后修饰反应更加为人所熟知, 近四年来该领域的重要进展表明通过该方法可以显著提升通用高分子的性能.

尽管近年来重氮化合物在分子合成化学领域得到了迅速的发展, 但仍然有以下几个方面值得进一步的探索. 第一, 发展重氮化合物的链式聚合反应体系, 包括发展活性聚合催化体系, 实现立构规整性控制以及拓展单体范围等三方面. 活性聚合方面, 目前过渡金属催化下重氮化合物的活性/可控 C1 聚合仅有几例报道, 因此该领域仍有必要发展普适性的活性聚合策略, 也即通过催化剂和配体的选择, 控制聚合反应按照“快引发, 慢增长, 无不可逆链转移或链终止”的过程进行. 控制立构规整性方面, 目前仍无法同时满足高收率和高立构规整性的 C1 聚合反应, 因此该研究方向仍有必要继续探索. 单体范围方面, 目前可以得到高分子量聚合物的 C1 聚合单体主要为酯基取代的重氮化合物, 而以酮、酰胺等基团取代的重氮化合物为反应单体得到高聚物的聚合方法学仍待发展. 第二, 发展重氮化合物与烯类单体的共聚反应. 这是一种在聚烯烃中引入极性官能团的方法, 但是目前仍无有效的催化体系能够实现两者理想的共聚. 重氮化合物与烯类单体对聚合反应体系的需求具有较大的差别, 且有可能在反应体系中存在环丙烷化的副反应, 因此有必要设计新型催化体系, 或者尝试不

同种类的重氮化合物单体进行聚合反应. 第三, 将更多的重氮化合物参与的高效有机反应发展成逐步聚合体系, 得到结构新颖且具备应用价值的聚合物, 进一步拓展卡宾转化反应从有机化学向分子合成化学的应用范围. 第四, 发展更加温和的基于卡宾的后修饰反应方法. 重氮化合物或其异构体双吡啶丙啉产生自由卡宾的过程需要在紫外光或者较高温度下进行, 因此仍有必要探究更加温和的条件下卡宾对聚合物的后修饰过程, 例如可以通过改变重氮化合物上的取代基调控其吸收波长, 或者通过加入合适的催化剂等方法提升重氮化合物在温和条件下的反应性.

作为一个在有机合成中的经典研究方向, 重氮化合物在分子合成化学领域中的研究还存在较大的发展空间. 我们相信在这一领域仍有较多工作值得探索, 并期待更多突破性的进展得以发现.

作者简介



于乐飞, 2019 年本科毕业于北京大学, 目前在北京大学化学与分子工程学院攻读博士学位(导师: 李子臣教授、王剑波教授). 主要从事基于卡宾以及重氮化合物的高分子聚合反应研究.



姚兴奇, 2017 年本科毕业于山东大学, 2022 年博士毕业于北京大学化学与分子工程学院(导师: 王剑波教授). 主要从事基于金属卡宾的碳氢键插入与高分子聚合反应研究.



王剑波, 1983 年本科毕业于南京理工大学; 1990 年获日本北海道大学博士学位; 1990 年至 1993 年在瑞士日内瓦大学从

事博士后研究; 1993 年至 1995 年在美国威斯康星大学从事博士后研究; 1995 年至今在北京大学化学与分子工程学院开展独立研究工作。主要从事过渡金属催化的卡宾转移、卡宾偶联以及基于卡宾的高分子聚合等研究。

References

- [1] Qiu, D.; Wang, J. *Recent Developments of Diazo Compounds in Organic Synthesis*, World Scientific, London, **2021**.
- [2] Xiao, Q.; Zhang, Y.; Wang, J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 236.
- [3] Qiu, D.; Qiu, M.; Ma, R.; Zhang, Y.; Wang, J. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 472 (in Chinese). (邱颀, 邱梦龙, 马戎, 张艳, 王剑波, 化学学报, **2016**, *74*, 472.)
- [4] Gao, Y.; Wang, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1275 (in Chinese). (郇云鹏, 王剑波, 有机化学, **2018**, *38*, 1275.)
- [5] For an example, see: Liu, Z.; Fu, T.; Huo, J.; Feng, S.; Wang, J. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 945.
- [6] Jellema, E.; Jongerius, A. L.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1706.
- [7] Cahoon, C. R.; Bielawski, C. W. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 261.
- [8] Ihara, E.; Shimomoto, H. *Polymer* **2019**, *174*, 234.
- [9] Li, F.; Xiao, L.; Li, B.; Hu, X.; Liu, L. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *473*, 214806.
- [10] Liu, L.; Song, Y.; Li, H. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1047.
- [11] Ihara, E.; Haida, N.; Ito, M.; Inoue, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 36.
- [12] Ihara, E.; Fujioka, M.; Haida, N.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2101.
- [13] Ihara, E.; Hiraren, T.; Ito, T.; Inoue, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1638.
- [14] Ihara, E.; Hiraren, T.; Itoh, T.; Inoue, K. *Polym. J.* **2008**, *40*, 1094.
- [15] Ihara, E.; Goto, Y.; Itoh, T.; Inoue, K. *Polym. J.* **2009**, *41*, 1117.
- [16] Ihara, E.; Nakada, A.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6440.
- [17] Ihara, E.; Ishiguro, Y.; Yoshida, N.; Hiraren, T.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8608.
- [18] Ihara, E.; Takahashi, H.; Akazawa, M.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3287.
- [19] Ihara, E.; Akazawa, M.; Itoh, T.; Fujii, M.; Yamashita, K.; Inoue, K.; Itoh, T.; Shimomoto, H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6869.
- [20] Ihara, E.; Okada, R.; Sogai, T.; Asano, T.; Kida, M.; Inoue, K.; Itoh, T.; Shimomoto, H.; Ishibashi, Y.; Asahi, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1020.
- [21] Takaya, T.; Oda, T.; Shibazaki, Y.; Hayashi, Y.; Shimomoto, H.; Ihara, E.; Ishibashi, Y.; Asahi, T.; Iwata, K. *Macromolecules* **2018**, *51*, 5430.
- [22] Shimomoto, H.; Itoh, E.; Itoh, T.; Ihara, E.; Hoshikawa, N.; Hasegawa, N. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4169.
- [23] Shimomoto, H.; Shimizu, K.; Takeda, C.; Kikuchi, M.; Kudo, T.; Mukai, H.; Itoh, T.; Ihara, E.; Hoshikawa, N.; Koiwai, A.; Hasegawa, N. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 8124.
- [24] Shimomoto, H.; Kudo, T.; Tsunematsu, S.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2018**, *51*, 328.
- [25] Shimomoto, H.; Hoshiki, R.; Hiramatsu, D.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6369.
- [26] Shimomoto, H.; Nakajima, M.; Watanabe, A.; Murakami, H.; Itoh, T.; Ihara, E. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1774.
- [27] Shimomoto, H.; Kawamata, J.; Murakami, H.; Yamashita, K.; Itoh, T.; Ihara, E. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 4030.
- [28] Shimomoto, H.; Ichihara, S.; Hayashi, H.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2019**, *52*, 6976.
- [29] Shimomoto, H.; Miyano, Y.; Kinoshita, K.; Itoh, T.; Ihara, E. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 1007.
- [30] Yao, X.-Q.; Wang, Y.-S.; Wang, J. *Macromolecules* **2021**, *54*, 10914.
- [31] Shimomoto, H.; Hayashi, H.; Aramasu, K.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2022**, *55*, 5985.
- [32] Shimomoto, H.; Asano, H.; Itoh, T.; Ihara, E. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4709.
- [33] Chu, J.-H.; Xu, X.-H.; Kang, S.-M.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17773.
- [34] Li, N.-N.; Li, X.-L.; Xu, L.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *Macromolecules* **2019**, *52*, 7260.
- [35] Zhou, L.; Gao, R.-T.; Zhang, X.-J.; He, K.; Xu, L.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2100630.
- [36] Gao, B.-R.; Wu, Y.-J.; Xu, L.; Zou, H.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *ACS Macro. Lett.* **2022**, *11*, 785.
- [37] Zou, H.; Tai, S.; Zhao, S.-Y.; Zhou, L.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 4201.
- [38] Wang, M.-Q.; Zou, H.; Liu, W.-B.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *ACS Macro. Lett.* **2022**, *11*, 179.
- [39] Xu, X.-H.; Kang, S.-M.; Gao, R.-T.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300882.
- [40] Zhukhovitskiy, A. V.; Kobylanski, I. J.; Thomas, A. A.; Evans, A. M.; Delaney, C. P.; Flanders, N. C.; Denmark, S. E.; Dichtel, W. R.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6473.
- [41] Hettterscheid, D. G. H.; Hendriksen, C.; Dzik, W. I.; Smits, J. M. M.; van Eck, E. R. H.; Rowan, A. E.; Busico, V.; Vacatello, M.; Van Axel Castelli, V.; Segre, A.; Jellema, E.; Bloemberg, T. G.; de Bruin, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9746.
- [42] Jellema, E.; Budzelaar, P. H. M.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11631.
- [43] Walters, A. J. C.; Troepner, O.; Ivanović-Burmazović, I.; Tejel, C.; del Río, M. P.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5157.
- [44] Walters, A. J. C.; Jellema, E.; Finger, M.; Aarnoutse, P.; Smits, J. M. M.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 246.
- [45] Walters, A. J. C.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1376.
- [46] Olivos Suarez, A. I.; del Río, M. P.; Remerie, K.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2046.
- [47] Franssen, N. M. G.; Reek, J. N. H.; de Bruin, B. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9058.
- [48] Tromp, D. S.; Lankelma, M.; de Valk, H.; de Josselin de Jong, E.; de Bruin, B. *Macromolecules* **2018**, *51*, 7248.
- [49] Zhou, L.; Xu, L.; Song, X.; Kang, S.-M.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 811.
- [50] Bai, J.; Burke, L. D.; Shea, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4981.
- [51] Wada, N.; Morisaki, Y.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1439.
- [52] Kang, S.; Lu, S. J.; Bielawski, C. W. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11*, 7.
- [53] Ihara, E.; Saiki, K.; Goto, Y.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4589.
- [54] Ihara, E.; Hara, Y.; Itoh, T.; Inoue, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5955.
- [55] Shimomoto, H.; Mori, T.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2019**, *52*, 5761.
- [56] Wang, X.; Ding, Y.; Tao, Y.; Wang, Z.; Wang, Z.; Yan, J. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1708.
- [57] Shimomoto, H.; Mukai, H.; Bekku, H.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2017**, *50*, 9233.
- [58] Wang, Y.-C.; Shao, Y.-J.; Liou, G.-S.; Nagao, S.; Makino, Y.; Akiyama, E.; Kato, M.; Shimomoto, H.; Ihara, E. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 6369.
- [59] Zhai, X.-Y.; Wang, X.-Q.; Wu, B.; Zhou, Y.-G. *Chin. J. Chem.* **2022**, *40*, 21.
- [60] Shimomoto, H.; Hara, Y.; Itoh, T.; Ihara, E. *Macromolecules* **2013**, *46*, 5483.
- [61] Xiao, L.; Li, Y.; Liao, L.; Liu, L. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1874.
- [62] Shimomoto, H.; Moriya, T.; Mori, T.; Itoh, T.; Kanehashi, S.; Ogino, K.; Ihara, E. *ACS Omega* **2020**, *5*, 4787.
- [63] Jiang, K.; Zhang, L.; Zhao, Y.; Lin, J.; Chen, M. *Macromolecules* **2018**, *51*, 9662.
- [64] Zhou, Q.; Gao, Y.; Xiao, Y.; Yu, L.; Fu, Z.; Li, Z.; Wang, J. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 569.
- [65] Gao, X.; Zhang, Q.; Hu, J.; Zhang, H. *Polymer* **2020**, *207*, 122827.
- [66] Yao, X.-Q.; Wang, Y.-S.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4032.
- [67] Yu, L.; Zhou, Q.; Gao, Y.; Fu, Z.; Xiao, Y.; Li, Z.-C.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3909.
- [68] Fu, Z.; Zhou, Q.; Xiao, Y.; Wang, J. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 2123.
- [69] Xiao, Y.; Zhou, Q.; Fu, Z.; Yu, L.; Wang, J. *Macromolecules* **2022**, *55*, 2424.
- [70] Wang, X.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15635.
- [71] Ji, M.; Zheng, S.; Zou, C.; Chen, M. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 4782.
- [72] Wang, X.; Sun, Y.; Yao, X.-Q.; Xu, Y.; Wang, J. *Macromolecules* **2022**, *55*, 8866.
- [73] Boen, N. K.; Hillmyer, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 267.
- [74] Williamson, J. B.; Lewis, S. E.; Johnson III, R. R.; Manning, I. M.; Leibfarth, F. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8654.
- [75] Plummer, C. M.; Li, L.; Chen, Y. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6862.

- [76] Rodriguez, G. M.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J. *Macromolecules* **2021**, *54*, 4971.
- [77] Osterwinter, G. J.; Navarro-Crespo, R.; Prucker, O.; Henze, M.; Rühle, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 3276.
- [78] Kotrade, P. F.; Rühle, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14405.
- [79] Schölch, S.; Schäfer, J.-L.; Meckel, T.; Brandstetter, T.; Biesalski, M.; Rühle, J. *Biomacromolecules* **2021**, *22*, 2864.
- [80] Kost, J.; Bleiziffer, A.; Rusitov, D.; Rühle, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10108.
- [81] Díaz-Requejo, M. M.; Wehrmann, P.; Leatherman, M. D.; Trofimenko, S.; Mecking, S.; Brookhart, M.; Pérez, P. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4966.
- [82] Urbano, J.; Korthals, B.; Díaz-Requejo, M. M.; Pérez, P. J.; Mecking, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4439.
- [83] Beltrán, Á.; Gómez-Emeterio, B. P.; Marco, C.; Ellis, G.; Parellada, M. D.; Díaz-Requejo, M. M.; Corona-Galván, S.; Pérez, P. J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9267.
- [84] Lepage, M. L.; Simhadri, C.; Liu, C.; Takaffoli, M.; Bi, L.; Crawford, B.; Milani, A. S.; Wulff, J. E. *Science* **2019**, *366*, 875.
- [85] Simhadri, C.; Bi, L.; Lepage, M. L.; Takaffoli, M.; Pei, Z.; Musolino, S. F.; Milani, A. S.; DiLabio, G. A.; Wulff, J. E. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4147.
- [86] Musolino, S. F.; Pei, Z.; Bi, L.; DiLabio, G. A.; Wulff, J. E. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 12138.
- [87] Musolino, S. F.; Mahbod, M.; Nazir, R.; Bi, L.; Graham, H. A.; Milani, A. S.; Wulff, J. E. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 3833.
- [88] Clarke, R. W.; Sandmeier, T.; Franklin, K. A.; Reich, D.; Zhang, X.; Vengallur, N.; Patra, T. K.; Tannenbaum, R. J.; Adhikari, S.; Kumar, S. K.; Rovis, T.; Chen, E. Y.-X. *Nature* **2023**, *616*, 731.
- [89] Yang, S.; Yi, S.; Yun, J.; Li, N.; Jiang, Y.; Huang, Z.; Xu, C.; He, C.; Pan, X. *Macromolecules* **2022**, *55*, 3423.

(Lu, Y.)