

钯配合物催化的环丙烯活性/可控烯基加成聚合

侯小华 吴宗铨*

(合肥工业大学化学与化工学院 先进催化材料与反应工程安徽重点实验室 合肥 230009)

Living/Controlled Vinyl Addition Polymerization of Cyclopropenes Catalyzed by Palladium Complex

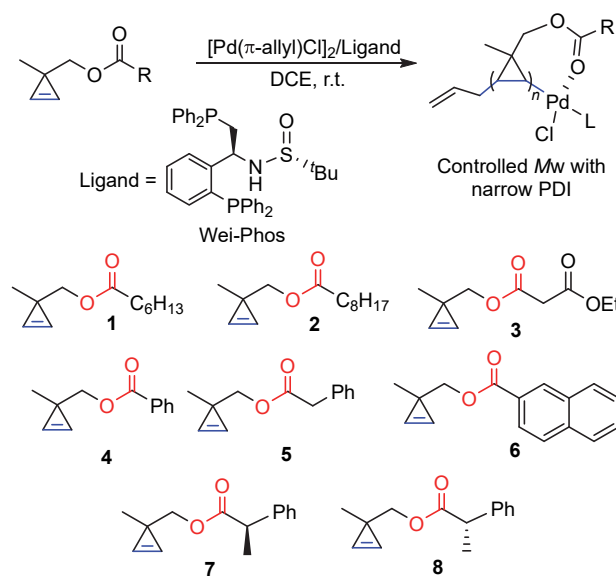
Hou, Xiaohua Wu, Zongquan*

(Anhui Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

环丙烯是最小的不饱和碳氢环状化合物, 由于其超高的环张力(227.7 kJ/mol), 具有丰富的反应性^[1], 在有机合成和高分子合成中应用广泛, 尤其是其制备出的高分子聚合物具有特殊的骨架结构. 但该方向的研究主要聚焦于环丙烯单体发生开环易位聚合(ROMP)得到柔性的不饱和碳链^[2]. 通过环丙烯烯基双键的加成聚合来制备出饱和和环状骨架结构的聚合物链则鲜有报道^[3]. 饱和和环状结构的刚性骨架能促进聚合物物理性能的提高, 例如改善机械和热稳定性, 提高玻璃化转变温度, 以及获得低的介电常数. 目前环烯烃的加聚反应几乎都局限于降冰片烯和环戊烯结构, 而且只有少数的例子是活性聚合过程. 因此实现环丙烯单体的活性/可控加成聚合仍然是一个挑战性课题.

虽然早在 1970 年就已经有关于钯催化环丙烯类单体的加聚反应的报道, 但只得到环状二聚体或者含有钯的齐聚物^[4]. 1996 年, Risse 团队^[5]报道了二价阳离子钯催化的 3,3-二烷基取代的环丙烯的加成聚合, 得到由三元环重复单元组成的聚合物, 其拥有高分子量($M_n = 42000$), 但其分子量分布很宽, 显示该聚合过程是不可控的.

在钯催化环丙烯聚合中, 合成高分子量聚合物的最大困难在于金属钯阳离子活性中心的稳定性和反应能力, 它可能发生质子化或开环反应, 从而发生链转移或链终止. Risse 团队报道的钯配合物上的螯合配体对聚合过程有重要影响. Xia 课题组^[2]也报道了在开环易位聚合中, 环丙烯上的取代基团能极大地影响聚合反应, 尤其是酯基上氧的螯合作用可能影响链增长速率.



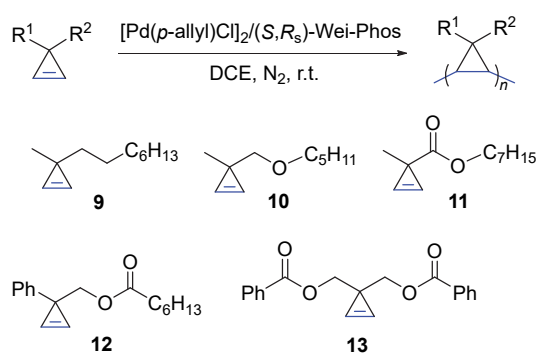
图式 1 钯催化体系实现环丙烯单体活性可控聚合
Scheme 1 Living/controlled vinyl addition polymerization by Pd

近日, 北京大学化学学院王剑波课题组^[6]在环丙烯的烯基加成聚合领域取得了突破性的进展, 该团队细致调查了烯丙基氯化钯催化环丙烯单体的聚合过程, 发现膦配体在其中起着至关重要的作用. 在无膦配体添加下, 相应聚合物分子量分布较宽, 显示出其聚合可控性较差, 而加入单膦配体 P^tBu_3 , 发现得到聚合物分子量分布轻微变窄, 尤其是单膦配体的添加比例降低到与钯配合物等物质的量时, 获得聚合物的分子量接近理论值, 且分子量分布很窄, 证明聚合过程趋向于可控. 聚合体系中添加双膦配体(dppb, BINAP 等)的研究发现,

* Corresponding author. E-mail: zqwu@hfut.edu.cn. Published online November 30, 2021.

聚合速率明显降低, 这一现象与双膦配体夹角和刚性有关. 但随着膦配体的刚性和位阻增大, 所得聚合物分子量分布更窄. 尤其是具有大位阻的手性双膦配体((*S,S*)-Wei-Phos)的使用^[7], 聚合物分子量接近理论值, 且分布仅为 1.13, 这反映出所有的金属钯中心均能高效地引发单体聚合(Scheme 1). 此催化体系在不同溶剂均能有效地促使环丙烯单体发生聚合反应, 但相应聚合物的分子量及分子量分布差异较大. 温度对分子量的影响很小, 只是低温反应需要更长的反应时间. 另外, 在没有惰性气体的保护下, 反应仍能顺利发生, 说明活性中心具有良好的稳定性. 不同结构的环丙烯单体(**1**~**8**)均能适用于此催化体系, 高产率地得到聚合物, 且分子量分布在 1.14~1.39 范围内. 该类聚合物具有良好的溶解性和热稳定性. 通过核磁谱图证明, 聚合物结构是环丙烯单元发生了烯键加成.

值得注意的是, 由单体 **1** 和单体 **4** 制得的聚合物数均分子量随着单体和催化剂之间的投料比例的增加而线性增长, 且聚合过程中分子量分布一直保持很窄, 这有力证明该钯催化体系的聚合过程是可控的. 在动力学实验中, 单体在 9 min 内转化率达到 90%以上, 说明 Pd(II)/(*S,S*)-Wei-Phos 催化体系能高效催化环丙烯单体发生活性可控的聚合过程. 另外, 通过顺序加料成功实现制备嵌段共聚物. 这些结果都反映出该催化体系实现环丙烯类化合物活性聚合的性质.

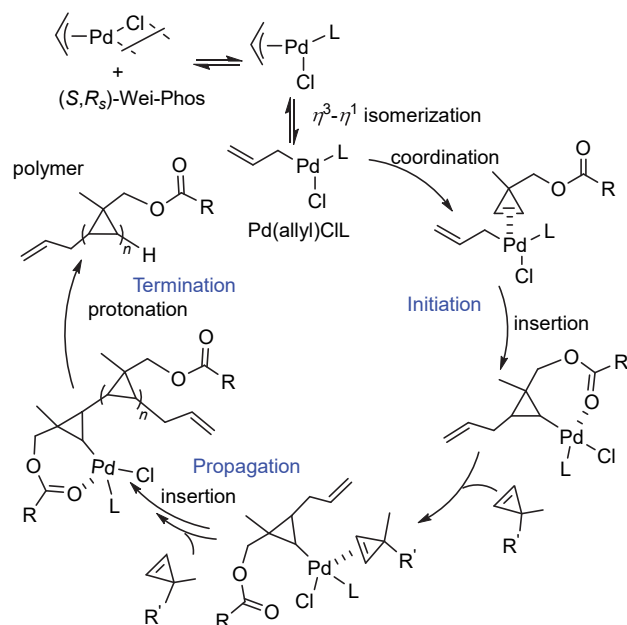


图式 2 钯催化其它环丙烯单体的烯基加成聚合

Scheme 2 Pd-catalyzed vinyl addition polymerization of other cyclopropenes

对于单体、催化剂以及配体结构与聚合过程的内在关系也予以系统研究. 单体取代基中的酯基与金属钯的配位作用对实现可控聚合有着一定的作用, 空间位阻过大的取代基则阻碍配位作用, 从而导致聚合物分子量分布变宽, 也导致链引发和链增长速率过慢(Scheme 2). 催化体系中无需添加助催化剂 (AgOTf, NaBAR₄, AgSbF₆), 否则会致使聚合物分子量分布变宽, 反映出聚合中氯离子仍在活性中心周围. 不同膦配体的聚合研

究反映其中的 NH 基团对聚合的可控性有一定的作用. 以此作者推断出合理的聚合过程(Scheme 3). 聚合中酯基的弱配位作用对稳定活性中心、避免链转移和链终止起到至关重要的作用^[8,9].



图式 3 聚合机理

Scheme 3 Mechanism for the polymerization

综上所述, 王剑波课题组报道了含有双膦配体的 [Pd(π-allyl)Cl]₂ 催化体系能高效催化环丙烯单体发生活性可控聚合, 得到的聚合物拥有饱和碳链和刚性的三元环结构, 尤其是聚合物的数均分子量与单体的转化率呈现线性关系, 且聚合过程中分子量分布一直保持很窄. 另外, 通过顺序加料成功实现制备环丙烯类单体的嵌段共聚物. 研究表明膦配体与单体中羧基基团的协同配位作用对实现高效活性可控聚合起着至关重要的作用.

References

- [1] Baird, M. S. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1271.
- [2] Elling, B. R.; Su, J. K.; Xia, Y. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 356.
- [3] Kaminsky, W.; Bark, A.; Däke, I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *56*, 425.
- [4] Baird, R. L.; Weigert, F. J.; Shapley, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6630.
- [5] Rush, S.; Reinmuth, A.; Risse, W.; O'Brien, J.; Ferro, D. R.; Tritto, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12230.
- [6] Zhang, Z.; Gao, Y.; Chen, S.; Wang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17806.
- [7] Zhou, W.; Su, X.; Tao, M.; Zhu, C.; Zhao, Q.; Zhang, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14853.
- [8] Chu, J.-H.; Xu, X.-H.; Kang, S.-M.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17773.
- [9] Li, N.-N.; Li, X.-L.; Xu, L.; Liu, N.; Wu, Z.-Q. *Macromolecules* **2019**, *52*, 7260.

(Cheng, F.)