

## 呋喃甲基缩水甘油醚/二氧化碳共聚物的 Diels-Alder 反应\*

胡玉玺<sup>1,2</sup> 乔立军<sup>1</sup> 秦玉升<sup>1</sup> 王献红<sup>1\*\*</sup> 赵晓江<sup>1</sup> 王佛松<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院生态环境材料高分子重点实验室 长春应化研究所 长春 130022)

(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院 北京 100039) (<sup>3</sup> 中国科学院 北京 100864)

**摘 要** 利用呋喃环侧基与单烯化合物所发生的 Diels-Alder (DA) 环加成反应,大幅度降低呋喃环在共聚物中的含量,从而制备出空气氛下稳定性较好的二氧化碳共聚物. 研究发现 DA 反应的环加成程度越高,呋喃甲基缩水甘油醚/二氧化碳共聚物 (PFGEC) 的空气稳定性越好,当环加成程度超过 70% 时,可以得到稳定产物. DA 反应条件对环加成程度影响较大,以 *N*-苯基马来酰亚胺为例,最高环加成程度可达 84.1%. 此外,还发现 DA 反应在一定的温度下存在一定的可逆性,环加成产物在 100℃ 左右可快速发生解离,即发生 r-DA 反应.

**关键词** 二氧化碳, 呋喃甲基缩水甘油醚, 脂肪族聚碳酸酯, Diels-Alder 反应

利用温室气体二氧化碳与环氧化物反应制备脂肪族聚碳酸酯是二氧化碳固定领域的重要研究方向,但是目前所采用的环氧化物主要基于石油等不可再生资源制备的资源<sup>[1-4]</sup>,随着对石油资源可持续供应的担忧,采用可再生资源制备的环氧化物与二氧化碳共聚具有重要的价值<sup>[5]</sup>.

糠醛、糠醇等呋喃基化合物可以由秸秆、稻壳、玉米芯等非粮植物资源制备<sup>[6]</sup>,是重要的可再生化工原料. 环氧氯丙烷也可由来自植物资源的甘油获得<sup>[7]</sup>,利用糠醇与环氧氯丙烷反应制备呋喃甲基缩水甘油醚,是完全依赖非粮植物资源所制备的新单体. 在稀土三元催化剂的作用下,呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳发生共聚,可制备侧链为呋喃甲醚的脂肪族聚碳酸酯 (PFGEC)<sup>[8]</sup>. 但是,与其它含呋喃环侧基的聚合物相似<sup>[9]</sup>,由于呋喃环的不稳定性,PFGEC 在室温下放置时容易发生不可控制的交联反应生成不溶不熔的产物,且颜色变黄,严重影响了其品质.

PFGEC 中的呋喃环侧基具有较强的共轭二烯性质,因此可以与单烯化合物发生 Diels-Alder (DA) 反应,从而减少呋喃环在共聚物中的比例,制备出空气氛下稳定的二氧化碳共聚物. 因此,本文着重探讨 PFGEC 与单烯的 DA 反应,探索实现 PFGEC 空气稳定性的途径.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

糠醇为化学纯试剂,减压蒸馏后使用. 环氧氯丙烷为分析纯试剂,直接使用. 四丁基硫酸氢铵为分析纯试剂,直接使用. 1,3-二氧五环为化学纯试剂,用 CaH<sub>2</sub> 回流 72 h,在 N<sub>2</sub> 保护下蒸出,并用分子筛继续除水后备用. 甘油为分析纯试剂,减压蒸馏后使用. 二乙基锌和 Y(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 按文献方法制备<sup>[10,11]</sup>.

聚合物的红外光谱通过溶液涂膜法在 TENSOR 傅立叶变换红外光谱仪上测定. 聚合物的核磁共振谱图由 Bruker AV-300 NMR 核磁共振仪获得,溶剂为氘代氯仿. DSC 谱图由 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪获得,在 N<sub>2</sub> 气氛下升温速率 10 K/min.

### 1.2 呋喃甲基缩水甘油醚的制备

呋喃甲基缩水甘油醚参照文献<sup>[12]</sup>方法制备,在装有电动搅拌器、恒压滴液漏斗、温度计的三口烧瓶中,加入 600 mL 环氧氯丙烷、800 mL 氢氧化钠溶液 (50 wt%) 和 25 g 四丁基硫酸氢铵,置于冰水浴中充分搅拌. 用恒压滴液漏斗将新蒸馏的 375 g 糠醇缓慢滴加到三口瓶中,控制反应温度不超过 20℃,滴加完毕后在 15℃ 左右反应 3 h. 用蒸馏水将反应液洗至中性,有机相经无水硫酸镁干燥后,减压蒸馏,压力 1.33 × 10<sup>3</sup> Pa 下收集 95 ~ 100℃ 馏分. 可得 447 g 产物,收率为 76%.

\* 2011-03-11 收稿,2011-04-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 51021003)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn  
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.11059

经过进一步除水、除氧、精馏处理后,呋喃甲基缩水甘油醚的纯度大于 99.7%。

### 1.3 二氧化碳共聚物 PFGEC 的制备

稀土三元催化剂  $Y(CCl_3COO)_3$ -glycerine-ZnEt<sub>2</sub> 按照文献方法制备<sup>[13-15]</sup>。将稀土三元催化剂及一定量的呋喃甲基缩水甘油醚加入预先经过除水、除氧的 200 mL 高压反应釜,然后迅速向釜内通入二氧化碳使压力达到 4 MPa,在 80℃ 下反应 12 h。反应结束后,向反应釜内加入蒸馏水终止聚合反应。将釜内沉淀物用二氯甲烷重新溶解后,滴加含 3 wt% 盐酸的乙醇溶液至共聚物溶液呈亮黄色,再用 3 倍于二氯甲烷量的乙醇滴加使共聚物沉淀,收集沉淀物,乙醇洗至中性,产物 PFGEC ( $M_n = 13.3 \times 10^4$ ) 在 40℃ 下真空干燥至恒重。

### 1.4 共聚物与单烯化合物的 DA 反应

将 1 g 新制备的 PFGEC 溶解在 20 mL 溶剂中,按比例加入单烯化合物,在设定温度反应一定时间后,用乙醇将产物沉出,二氯甲烷溶解后再用乙醇沉出,反复处理 3 遍,以达到除去未反应单烯的目的,所得产物在 40℃ 下真空干燥至恒重。

### 1.5 凝胶含量的测定

称取一定质量的样品 ( $W_1$ ),放入索氏抽提器中,在 40℃ 下用二氯甲烷连续抽提 24 h,将不溶部分放入真空烘箱中烘干后称重 ( $W_2$ ),凝胶含量由下式计算得到:

$$\text{Gel content\%} = (W_2/W_1) \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 DA 反应产物的表征

图 1(b) 为 PFGEC 与 *N*-苯基马来酰亚胺进行 DA 反应后所得产物 (PFGEC-DA) 的红外谱图,通过与新合成的 PFGEC (图 1(a)) 的红外谱图对比可以发现,反应产物在 1711 cm<sup>-1</sup> 处出现了 C=O 键的特征吸收峰,在 1383 cm<sup>-1</sup> 和 1190 cm<sup>-1</sup> 出现了 C—N 键的特征吸收峰,初步证实 PFGEC 与 *N*-

苯基马来酰亚胺发生了 DA 反应。

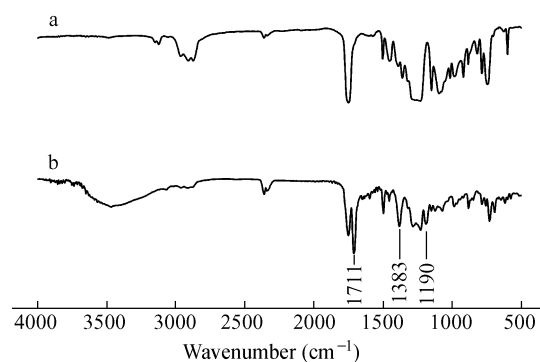


Fig. 1 IR spectra of as-polymerized PFGEC (a), DA reaction product (PFGEC-DA) of PFGEC and *N*-phenyl maleimide (b)

PFGEC 与 *N*-苯基马来酰亚胺的 DA 反应式如示意图 1 所示,而图 2 列出了 PFGEC 与 PFGEC-DA 的核磁谱图,其中 PFGEC-DA 的谱图中出现了 DA 反应产物的特征吸收峰,并且都有较明确的归属,进一步证实了 DA 反应的发生。

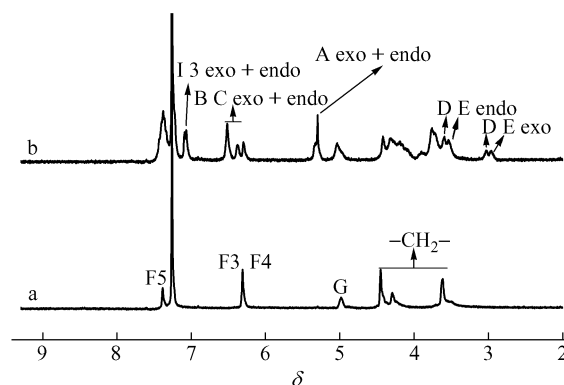
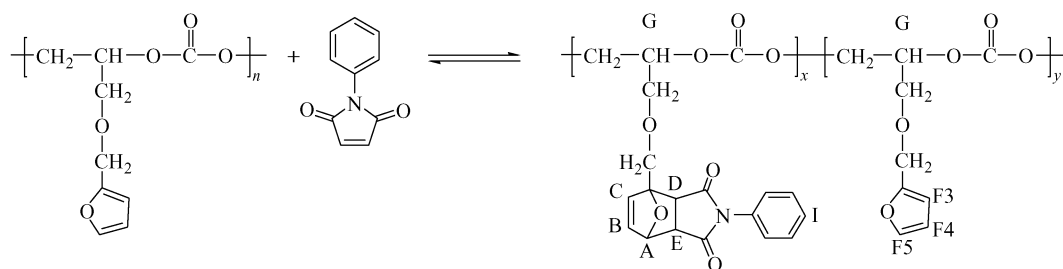


Fig. 2 <sup>1</sup>H-NMR spectra of PFGEC (a) and PFGEC-DA (b)

共聚物中碳酸酯单元可以由下式计算  $CU\% = 2A_{5.0}/A_{6.5}$ ,该值接近 99%,说明共聚物中碳酸酯基团的数量与呋喃环的数量基本相同,因此共聚物的环化程度可以由  $A_{5.3}/A_{5.0}$  计算得到。研究发现 DA 反应程度越高共聚物的稳定性越好,因



Scheme 1 DA reaction of PFGEC and *N*-phenyl maleimide

此,优化反应条件提高 DA 反应程度是实现 PFGEC 稳定化的关键.

## 2.2 DA 反应条件对环加成反应程度的影响

如表 1 (Run 1 ~ 4) 所示,不同单烯化合物与 PFGEC 的 DA 反应活性差异较大, *N*-苯基马来酰亚胺的环化程度可高达 72.1%, 而丙烯酸甲酯仅

为 13.2%. 马来酰亚胺类化合物的环化程度要明显高于其它单烯化合物. 单烯化合物作为一种亲电试剂,它的缺电子性以及空间位阻是影响环加成产率的主要原因. *N*-苯基马来酰亚胺与 PFGEC 的 DA 反应活性较高,因此随后对其进行了较详细的研究.

Table 1 Effect of reaction conditions on the cyclization degree

Run	Monoolefine	Monoolefine/furan ring (mol/mol)	Temperature (°C)	Time (h)	Cyclization degree <sup>c</sup> (%)
1 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	40	24	72.1
2 <sup>a</sup>	<i>N</i> -cyclohexylmaleimide	3:1	40	24	68.7
3 <sup>a</sup>	Methyl acrylate	3:1	40	24	13.2
4 <sup>a</sup>	Dimethyl maleate	3:1	40	24	18.5
5 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	1:1	40	24	49.3
6 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	2:1	40	24	60.4
7 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	4:1	40	24	74.3
8 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	40	12	45.2
9 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	40	16	54.8
10 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	40	20	69.3
11 <sup>a</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	40	36	73.6
12 <sup>b</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	50	24	77.5
13 <sup>b</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	60	24	84.1
14 <sup>b</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	70	24	80.6
15 <sup>b</sup>	<i>N</i> -phenyl maleimide	3:1	80	24	75.4

<sup>a</sup> Reaction solvent: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; <sup>b</sup> Reaction solvent: dimethyl carbonate; <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis

*N*-苯基马来酰亚胺的加入量对环化程度的影响较大(表 1, Run 1, 5 ~ 7),以 *N*-苯基马来酰亚胺与呋喃环的摩尔比为参数,当摩尔比从 1:1 增加到 3:1 的时候,环化程度有明显的增长,从 49.3% 增长到 72.1%, 提高了 22.8%. 但摩尔比进一步增加到 4:1 时,环化程度并没有明显的增长,仅提高 2.2%. 因此尽管增加摩尔比可以促进 DA 反应的发生,但当 *N*-马来酰亚胺与呋喃环的摩尔比超过 3:1 时,继续增加 *N*-马来酰亚胺的用量对 DA 反应程度的影响并不显著.

表 1 (Run 1, 8 ~ 11) 列出了反应时间对 DA 反应程度的影响. 可以看出,反应前期环化程度提高较快,反应时间从 12 h 延长到 24 h,环化程度可从 45.2% 提高到 72.1%, 但进一步延长反应时间,环化程度提高不明显. 主要原因可能是链接在分子链上的呋喃环侧基存在着一定的空间位阻,当环化程度达到一定程度时,亲电试剂 *N*-苯基马来酰亚胺不能有效地进攻呋喃环,致使环化程度没有明显的提高.

反应温度对环化程度的影响较明显,如表 1

(Run 1, 12 ~ 15) 所示,当温度提高到 60°C 时,环化程度可以提高到 84.1%. 由于进行 DA 反应的 2 种化合物需要累积一定的活化能,因此适当地升高温度有利于 DA 反应程度的提高. 当温度高于 60°C 时,进一步提高反应温度,环化程度降低,主要原因是 DA 反应为可逆反应,过高的反应温度下可促使逆向反应的发生,因此在 80°C 的时候环化程度降低为 75.4%.

反应溶剂对 DA 反应程度的影响较小, PFGEC 的良溶剂如二氯甲烷、三氯甲烷、二氧五环、碳酸二甲酯、DMSO 等,在相同的条件下其环化程度基本相同,差值不超过 3%.

表 2 列出了不同环化程度产物的稳定性差异,从中可以看出环化程度越高,所得产物的稳定性越好. 当环化程度超过 70% 时,共聚物相对稳定,室温放置 24 h 后无变色交联现象发生. 主要原因是 DA 反应减少了不稳定呋喃环的比例,同时引入了较大位阻的基团,对副反应有很好地抑制作用.

**Table 2** Influence of cyclization degree on the stabilization of PFGEC

Run	Cyclization degree <sup>a</sup> (%)	Color <sup>b</sup>	Gel content <sup>b</sup> (%)
1	0	Slight yellow	17.2
2	49.3	White	5.8
3	72.1	White	0
4	74.3	White	0

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis; <sup>b</sup> Exposed in ambient air for 24 h

### 2.3 r-DA 反应的研究

图 3 为 DA 反应产物的 DSC 曲线, 在 100℃ 左右出现了明显的吸热峰. 由于 DA 反应具有可

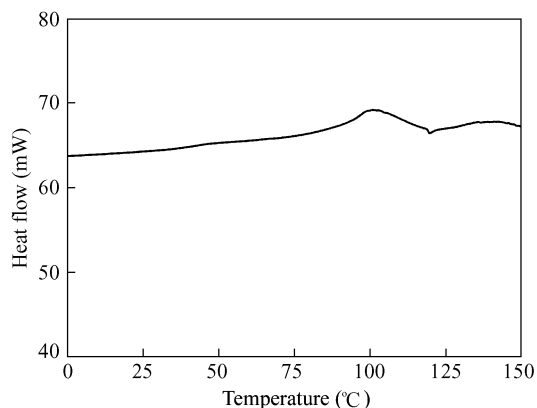


Fig. 3 DSC curve of the DA product

逆性, 而且该逆反应 (r-DA) 是吸热反应, 因此该位置的吸热峰应该是 r-DA 反应造成的.

将环化程度为 72.1% 的 DA 反应产物溶解在 DMSO 溶液中, 在 100℃ 的条件下搅拌, 发现溶液很快变黄, 原因是 r-DA 反应生成了黄色的 N-苯基马来酰亚胺. 搅拌 10 min 后, 将产物处理, 经核磁表征环化程度为 40.4%, 证实了 r-DA 反应的发生而且速度较快.

### 3 结论

由于呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳的共聚物 (PFGEC) 中含有空气中不稳定的呋喃环侧基, 该共聚物在室温下放置易发生黄变. 与单烯类化合物的 DA 反应是稳定呋喃甲基缩水甘油醚与二氧化碳共聚物 (PFGEC) 的有效方法, 当环加成程度超过 70% 时, 可以得到稳定的产物. DA 反应条件对环加成反应程度影响较大, 以 N-苯基马来酰亚胺为例, 最高环加成程度可达 84.1%. 此外, 我们还发现 DA 反应在一定温度下存在一定的可逆性, 环加成产物在 100℃ 左右可快速发生解离, 即发生 r-DA 反应.

### REFERENCES

- Rokicki A, Kuran W J. *Macromol Sci, Rev Macromol Chem*, 1981, 21: 135 ~ 196
- Darensbourg D J, Holtcamp M W. *Coord Chem Rev*, 1996, 153: 155 ~ 174
- Super M, Beckman E J. *Macromol Symp*, 1998, 127: 89 ~ 108
- Coates G W, Moore D R. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 6618 ~ 6639
- Byrne C M, Allen S D, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 11404 ~ 11405
- Moreau C, Belgacem M N, Gandini A. *Top Catal*, 2004, 27: 11 ~ 30
- Bozell J J, Petersen G R. *Green Chem*, 2010, 12: 539 ~ 554
- Hou Jiqiang (侯继强), Qiao Lijun (乔立军), Wei Jun (魏军), Hu Yuxi (胡玉玺), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (10): 1007 ~ 1011
- Gandini A. *Adv Polym Sci*, 1977, 25: 47 ~ 96
- Taylor M D, Carter C P, Wynter C L. *J Inorg Nucl Chem*, 1968, 30: 1503 ~ 1511
- Rzaczyn'ska Z, Brzyska W. *Monatsh Chem*, 1989, 120: 231 ~ 236
- Mouzin G, Cousse H, Rieu J P, Duflos A. *Synthesis*, 1983, 2: 117 ~ 119
- Zhao Xiaojiang (赵晓江), Liu Binyuan (刘宾元), Wang Xianhong (王献红), Zhao Daqing (赵大庆), Wang Fosong (王佛松). *China patent*, 98125655. 4. 1998-12-24
- Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2001, 39: 2751 ~ 2754
- Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, Wang F S. *Polymer*, 2003, 44: 1803 ~ 1808

## DIELS-ALDER REACTION OF FURFURYL GLYCIDYL ETHER/CARBON DIOXIDE COPOLYMER

HU Yuxi<sup>1,2</sup>, QIAO Lijun<sup>1</sup>, QIN Yusheng<sup>1</sup>, WANG Xianhong<sup>1</sup>, ZHAO Xiaojiang<sup>1</sup>, WANG Fosong<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Polymer Ecomaterials Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>2</sup> Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039) (<sup>3</sup> Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864)

**Abstract** Diels-Alder (DA) reaction between *N*-phenyl maleimide and the pendant furan ring of the CO<sub>2</sub> and furfuryl glycidyl ether copolymer (PFGEC) was employed for stabilization of PFGEC by reducing the amount of furan ring and introducing bulky groups into PFGEC. The stability of the product was enhanced by increasing the cyclization degree, the PFGEC with cyclization degree above 70% was air stable. Optimal reaction conditions were obtained, taking the *N*-phenyl maleimide as an example, cyclization degree as high as 84.1% was realized when the DA reaction was carried out in dimethyl carbonate at 60°C for 24 h with molar ratio of *N*-phenyl maleimide to furan ring of 3 : 1. The DA reaction was endothermic reaction, raising reaction temperature generally can raise cyclization degree, however, DA reaction was also a reversible process, when the temperature was high enough, reverse reaction (r-DA) existed, *e. g.*, when the DA product of PFGEC with cyclization degree of 72.1% was heated in dimethyl sulfoxide solution at 100°C for 10 min, the cyclization degree decreased to 40.4%, indicating that the r-DA reaction proceeded quite fast at temperatures above 100°C.

**Keywords** Carbon dioxide, Furfuryl glycidyl ether, Aliphatic polycarbonate, Diels-Alder reaction