

卟啉铝催化下二氧化碳与氧化环己烯共聚反应研究*

秦玉升 王献红** 赵晓江 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘 要 利用四苯基卟啉氯化铝(TPPAICl)与双三苯基膦氯化铵(PPNCl)组成的二元催化剂催化二氧化碳与氧化环己烯共聚合,80℃下反应 9 h,二氧化碳-氧化环己烯共聚物(PCHC)的收率为 97.2%,分子量分布窄($M_w/M_n = 1.12$),但数均分子量仅为 6.8×10^3 . 研究发现溶剂的浓度和极性变化对聚合过程中的链转移反应影响不大,而降低单体浓度,链转移反应明显减少,由此推断聚合过程中存在明显的向单体的链转移反应. 进而采用基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF/MS)对聚合物结构进行分析,提出了聚合反应过程中的链增长和链转移反应机理,即:在 TPPAICl/PPNCl 二元催化剂催化二氧化碳与氧化环己烯共聚合反应中,除了引发剂引发单体聚合外,通过链转移又产生了其它新的活性中心,导致所生成的聚合物的数目远多于引发剂数目,而且络合铝离子在各聚合物链端的交换反应速率远大于链增长的速率,从而得到具有极窄分子量分布的聚碳酸酯. 上述交换反应的可逆性是各分子链休止、增长交替进行的关键.

关键词 二氧化碳, 二氧化碳-氧化环己烯共聚物, 卟啉铝催化剂, 链转移反应

二氧化碳固定合成高分子材料是高分子科学的重要研究领域,其中二氧化碳和环氧化烃共聚制备脂肪族聚碳酸酯是其重要研究方向^[1-5]. 自从 1969 年由日本东京大学的井上祥平首次采用乙基锌催化剂实现了二氧化碳-环氧化物的共聚反应后^[6-8],世界各国的科研人员对该反应进行了深入研究,催化体系经过更新换代,已经实现了高活性、高选择性(聚合物/环状产物选择性、酯键/醚键选择性、区域选择性及立体选择性)合成二氧化碳与环氧化物共聚物^[9-15]. 在二氧化碳与氧化环己烯(CHO)的共聚反应中,尽管采用双核非均相催化剂已经制备了数均分子量超过 28×10^4 的二氧化碳-氧化环己烯共聚物^[16],对绝大部分均相催化剂而言,仍然存在聚合产物分子量不高的问题,聚合物分子量通常只有几万,甚至很多只能达到几千,这种现象普遍存在于酚锌盐类^[17]、金属 salen^[18-20] 和金属卟啉^[21,23] 等均相催化体系中.

我们利用铝卟啉实现了二氧化碳与氧化环己烯的共聚合^[22],并通过加入大位阻 Lewis 酸的方法,提高了铝卟啉体系的催化活性,并得到分子量分布很窄的聚合物($M_w/M_n < 1.10$),但是产物分子量依然很低,虽然经过各方面改进,严格的除水

除氧处理,分子量仍然没有明显提高,我们推测聚合过程中可能存在严重的链转移反应,而如何在链转移反应存在条件下保持聚合产物极窄的分子量分布是我们关注的焦点. 为此,本文将在探讨(TPP) AlCl/PPNCl 二元催化剂催化下 CO₂/CHO 共聚过程的链转移反应基础上,提出该共聚反应的链增长和链转移机理.

1 实验部分

1.1 原料与提纯

吡咯、苯甲醛为分析纯,经减压蒸馏备用;二氯甲烷、二氧五环和氧化环己烯均为分析纯,经氢化钙回流干燥 24 h 后蒸出,氩气保护,密封保存在安培瓶中备用;双三苯基膦氯化铵,由 Aldrich 公司购买,80℃真空条件下充分干燥使用. 分析纯的三氯甲烷、甲醇、丙酸、盐酸和商品级高纯二氧化碳(纯度 99.99%)未作进一步处理,直接使用.

1.2 卟啉铝的制备

1.2.1 四苯基卟啉配体(TPPH₂)的制备

在 1000 mL 的三颈圆底烧瓶中加入 600 mL 丙酸,搅拌并加热到沸腾. 分别抽取经重蒸过的吡咯和 16.0 mL(0.16 mol)苯甲醛加入到沸腾的丙酸中,继续回流 30 min. 反应停止后,冷却到室温,

* 2010-09-26 收稿,2010-11-22 修稿;国家自然科学基金(基金号 50903084,20634040)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

xhwang@ciac.jl.cn

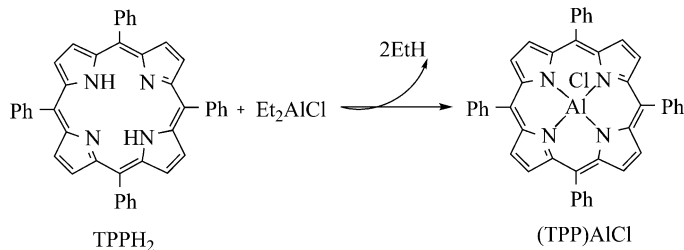
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10278

后用冰水继续静置冷却,经抽滤得到暗紫色沉淀.用甲醇洗涤至滤液无色,然后用热的蒸馏水洗涤至滤液呈中性,得到紫色结晶.该粗产物继续经三氯甲烷/甲醇重结晶得到四苯基卟啉配体^[24].

1.2.2 四苯基卟啉氯化铝

氮气保护下,在经过预先干燥、带搅拌磁子的三口瓶中加入 0.614 g (1 mmol) 经过充分干燥的

四苯基卟啉配体 (TPPH₂). 用注射器抽取 20 mL 二氯甲烷加入反应瓶中,匀速搅拌,用干燥注射器缓慢滴加 0.16 mL (1.27 mmol) 二乙基氯化铝 (Et₂AlCl). 在室温下搅拌反应 1 h (示意图 1). 反应结束后,抽除溶剂,干燥,得到的紫色晶体即为四苯基卟啉氯化铝 (TPPAlCl), 产率高于 97%^[25].



Scheme 1 Synthesis of chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphinato) aluminum

1.3 催化剂配置

氮气保护条件下,分别称取定量的 (TPP) AlCl 和 PPnCl 置于安培瓶中,并加入经干燥处理的适量二氯甲烷,将安培瓶在室温下振荡 30 min,充分溶解后备用.

1.4 二氧化碳与氧化环己烯的共聚反应

将上述制备的催化剂及一定量的氧化环己烯加入预先经过除氧、除水处理的高压反应釜. 然后通入二氧化碳,在一定的压力、一定的温度下反应 (搅拌速率为 500 r/min). 反应一定时间后,终止反应,室温下排空二氧化碳气体和未反应的环氧化物单体,取出极少量的反应产物,用于进行¹H-NMR 和 GPC 分析. 将反应产物转移到烧杯中,减压抽除未反应的单体,将所得聚合物称重,计算产率.

1.5 聚合物的纯化

将干燥后的聚合物放入干净的锥形瓶中,加入一定量的二氯甲烷溶解. 当聚合物完全溶解后,滴加甲醇使其沉淀. 沉淀出来的聚合物在真空烘箱中 45℃ 条件下干燥至恒重. 密封保存于干燥器中,用于下一步的表征分析.

1.6 分析与测试

1.6.1 NMR 测试

仪器为 Bruker AV-400/300 MHz 核磁共振谱仪,溶剂为氘代氯仿或者氘代二甲亚砜,内标为四甲基硅烷 (TMS).

1.6.2 聚合物分子量及其分布

聚合物的分子量及其分布由 Waters 410 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定,标样为聚苯乙烯,四氢

呋喃作洗脱液,流速 3 mL/min.

1.6.3 质谱分析

使用 Applied Biosystems 公司的 Voyager DE STR 型基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪,采用反射模式,正离子谱测定,离子源加速电压为 22000 V,脉冲宽度为 3 ns,质谱信号单次扫描累加 50 次.

2 结果与讨论

大位阻季铵盐双三苯基膦氯化铵 (PPnCl) 是一种优良的助催化剂^[10],为此,我们选用 PPnCl 作为助催化剂组成 (TPP) AlCl/PPnCl 二元催化体系. 如表 1 所示,不加任何溶剂条件下, (TPP) AlCl/PPnCl 二元催化剂可以高效的催化 CO₂/CHO 的共聚反应,80℃ 下反应 9 h,其收率达到 97.2%,聚合产物数均分子量 6.8×10^3 .

聚合反应过程中可能会发生向溶剂、单体和已生成大分子的链转移反应. 为此,我们考察了溶剂对聚合反应的影响,结果列于表 1. 二氯甲烷作为溶剂时,聚合反应依然顺利进行,但是产率和聚合物分子量随溶剂浓度的增加呈下降趋势,这可能是由于溶剂加入量的增加导致催化剂相对浓度下降造成的. 当使用弱极性的二氧五环作为溶剂时,聚合产率较二氯甲烷作为溶剂时稍有提高,但是产物分子量仍然只有 6.5×10^3 ,且分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 1.12$),显示出活性聚合的特征. 根据理论计算每个金属活性中心可以引发 41 ~ 55 个高分子链生成. 以上结果还表明,溶剂的极性变化对链转移反应的影响不大. 在无溶剂条件

Table 1 Effect of solvent; CHO/CO₂ copolymerization catalyzed by TPPAlCl/(PPN)Cl systems^a

Solvent (mL)	Yield (%)	Carbonate linkages (%) ^b	M_n^c	PDI(M_w/M_n) ^c	N_p/N_{Al}^d
Bulk polymerization	97.2	94.0	6800	1.11	41
CH ₂ Cl ₂ (10 mL)	84.5	95.8	5600	1.12	43
CH ₂ Cl ₂ (30 mL)	52.6	92.6	2700	1.15	55
Dioxolane (10 mL)	92.9	97.1	6500	1.12	41

^a Reaction condition: 80 °C; 9 h; 500 mmol CHO; TPPAlCl:PPNCl:CHO = 1:1:2000 (molar ratio); P_{CO_2} = 4.0 MPa; ^b Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^c Determined by gel permeation chromatography in THF; ^d N_p is the number of the copolymer molecules, calculated from the yield and the number average molecular weight: $N_p = \text{yield} \times M_n^{-1}$.

下链转移反应依然存在,说明聚合过程中向溶剂的链转移反应不是导致聚合产物分子量低的主因.

我们进一步考察了单体浓度对聚合反应的影响.如表 2 所示,随着催化剂浓度的增加,即单体浓度的降低,聚合产率先升高后降低,在 [CHO]/[TPPAI] = 1000 时活性最佳,反应 9 h,产率可

达 100%. 单体浓度的增加并未引起聚合产物分子量的明显升高,说明单体浓度增加导致链转移反应更加明显.同时,随着单体浓度的降低,链转移反应明显减少, [CHO]/[(TPP)AlCl] = 50 时,计算结果显示每个活性中心可以引发两个高分子链,这与 Inoue 报道的双活性增长机理相吻合^[26].

Table 2 Effect of catalyst concentration on the copolymerization^a

[CHO]/[TPPAI]	Yield (%)	Carbonate linkages ^b (%)	M_n^c	PDI (M_w/M_n) ^c	N_p/N_{Al}^d
3000	82.6	93.6	4500	1.14	78
2000	84.5	95.8	5600	1.12	41
1000	100	95.2	5100	1.18	28
500	95.6	96.7	4900	1.13	14
50	71.1	95.3	2500	1.11	2

^a The reaction was performed in CH₂Cl₂ (10 mL; TPPAlCl = 0.25 mmol; TPPAlCl:PPNCl:CHO = 1:1:2000, molar ratio) at 80 °C for 9 h, P_{CO_2} = 4.0 MPa; Notes (b), (c), (d) are the same as those in Table 1.

以上实验结果表明聚合反应中可能存在着明显的向单体的链转移反应.为了进一步考察聚合反应中可能发生的链转移反应,我们采用基质辅助激光解析电离飞行时间质谱(MALDI-TOF/MS)对聚合产物进行了分析,结果如图 1 所示.

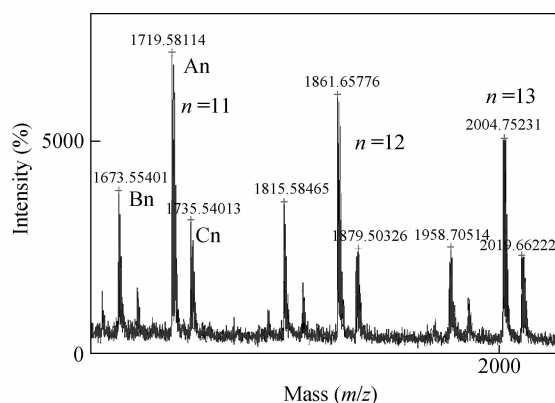
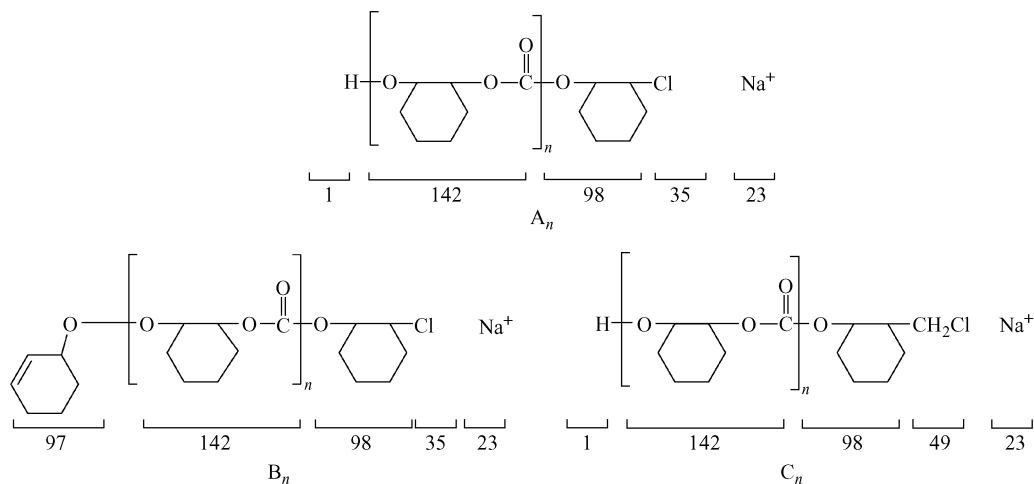


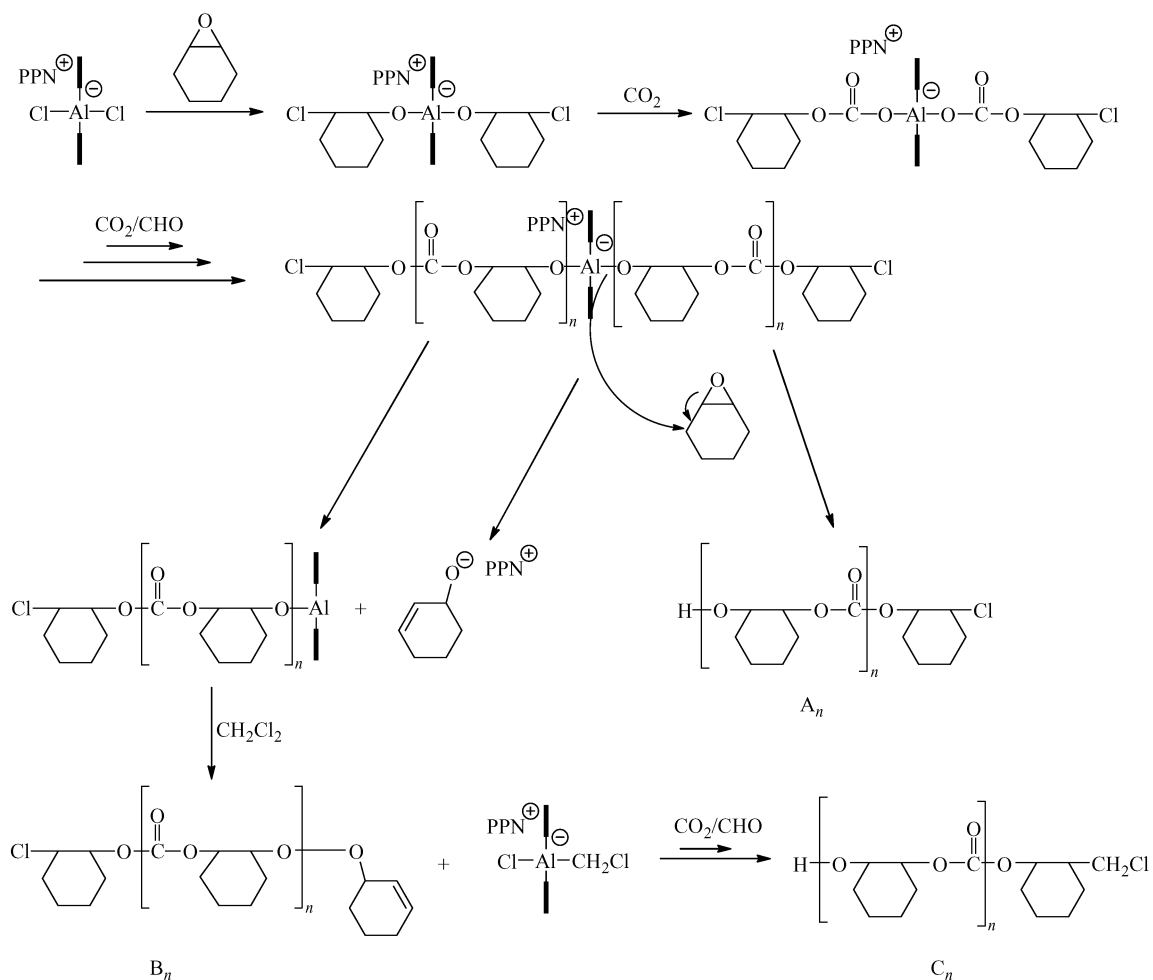
Fig. 1 MALDI-TOF mass spectrum for the copolymer catalyzed by (TPP)AlCl/PPNCl

谱图中主要出现了 3 组峰,进一步分析发现结构中重复单元分子量为 142Da,恰为碳酸 1,2-环己二酯结构的质量数.3 组不同的特征峰的出现是由于聚合物链末端基不同造成的.通过分析聚合过程中可能出现的基团及结构,我们把这 3 组峰分别归属为 3 种可能的结构,如示意图 2 所示.由此推断出了可能发生的链转移机理(示意图 3).季铵盐与卟啉铝配位形成一个双增长的活性中心,可以引发两个氧化环己烯开环,随之 CO₂ 插入铝醇氧键中,开环和插入交替进行使得高分子链不断增长.在增长过程中,很容易发生向单体氧化环己烯的转移,使得聚合物链脱落,停止增长.而中心金属铝会形成新的活性中心,继续引发新的高分子链增长,由此形成了高于活性中心数倍的高分子链.

就一般的活性聚合而言,由于体系中杂质的存在,会出现链转移和链终止,所用引发剂一部分被消耗,致使引发效率往往小于 100%,因此,所



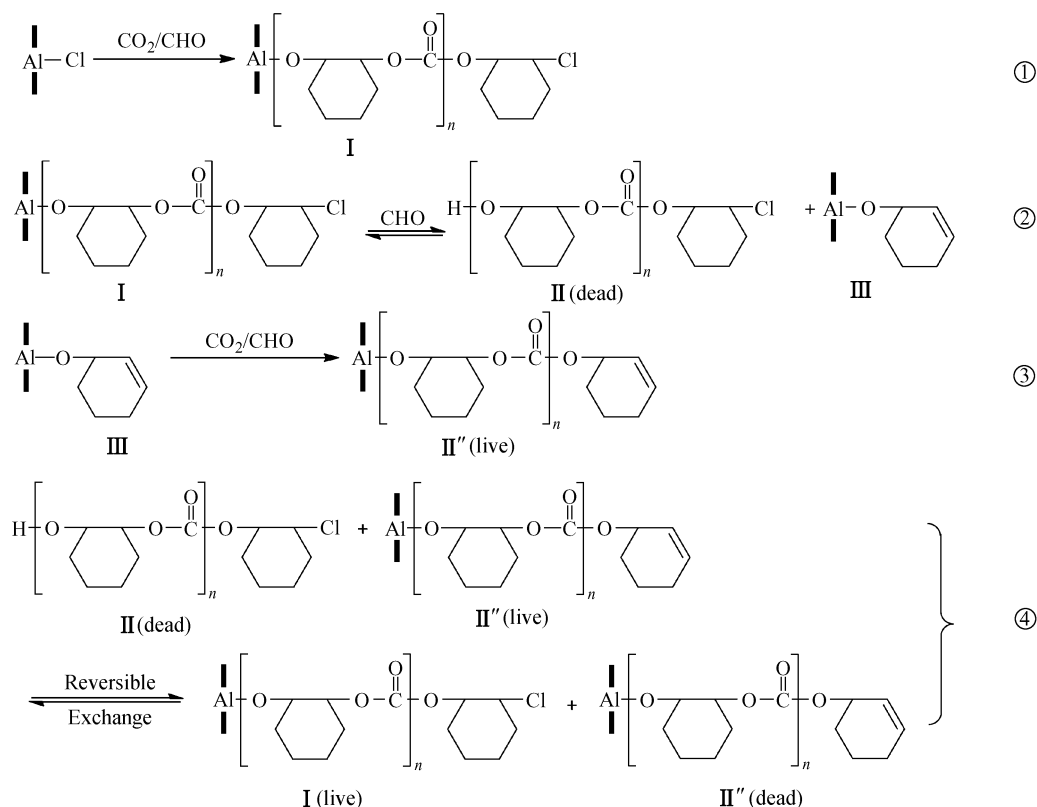
Scheme 2 Possible structure of copolymer



Scheme 3 The possible chain transfer mechanism during the copolymerization

生成的高分子数目往往少于引发剂数目,而金属卟啉体系在催化二氧化碳与环氧化物开环时却恰恰相反,发生了向单体的链转移反应,所生成的聚

合物的分子数不但不少于引发剂的数目,反而多于引发剂的数目,甚至多出 50 倍,同时所得聚合物仍然保持其单分散性(1.10 左右),这是一般活



Scheme 4 The mechanism of "Immortal polymerization"

性聚合绝对不可能做到的,由此我们这里引入“不死活性聚合”的概念^[27].

在卟啉铝体系引发二氧化碳与氧化环己烯进行共聚合的过程中,TPPAI₂Cl首先引发生成活性聚合物 I (示意图 4, ①), I 发生向氧化环己烯的链转移,生成无活性的 II,并同时生成 III (示意图 4, ②). III 可以继续引发二氧化碳与氧化环己烯共聚合,生成活性链 II' (示意图 4, ③),暂且终止的 II 的端基氢,与活性链 II' 的端基络合铝离子进行迅速而可逆的交换,每个聚合物链端休止(暂且中止, chain dormant)与增长交替进行(示意图 4, ④).

由上述可见,除了引发剂引发单体聚合外,通过链转移又引发了许多活性中心.因此所生成的聚合物的数目要远多于引发剂卟啉铝的数目.

若络合铝离子在各聚合物链端的交换反应速率小于链增长的速率,即与聚合过程的引发反应

一样,将必然导致所得聚合物分子量分布加宽.我们能在聚合过程中得到具有极窄分子量分布的聚碳酸酯,是因为与链增长反应速率相比,交换反应速率极快.另外上述交换反应的可逆性是各分子链休止、增长交替进行的关键.

3 结论

卟啉铝催化剂可以高效的催化二氧化碳与氧化环己烯共聚合,但是聚合产物分子量偏低,这也是其他类似均相催化剂普遍存在的问题.本文通过调节聚合反应条件辅助 MALDI-TOF/MS 分析的方法探讨了(TPP)AlCl₂/PPNCl 二元催化剂催化 CO₂/CHO 共聚合的机理,提出了聚合反应过程中的链增长和链转移反应机理.向单体链转移反应的发生和“不死聚合”的特性使得只能生成低分子量聚合物,而快速交换反应的存在保证了聚合物较窄的分子量分布.

REFERENCES

- 1 Sugimoto H, Ohtsuka H, Inoue S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 4172 ~ 4186
- 2 Coates G W, Moore D R. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 6618 ~ 6639
- 3 Darensbourg D J. *Chem Rev*, 2007, 107: 2388 ~ 2410
- 4 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
- 5 Luo Jianxin (罗建新), Cui Qi (崔奇), Zhang Min (张敏), Liu Baohua (刘保华), Chen Liban (陈立班). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (5): 454 ~ 459
- 6 Zhou Jian (周坚), Tao Youhua (陶友华), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2007, (10): 913 ~ 917
- 7 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Makromol Chem*, 1969, 130: 210 ~ 220
- 8 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Polym Lett*, 1969, 7: 287 ~ 292
- 9 Allen S D, Moore D R, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc* 2002, 124: 14284 ~ 14285
- 10 Cohen C T, Chu T, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10869 ~ 10878
- 11 Darensbourg D J, Ulusoy M, Karroonnirum O, Poland R R, Reibenspies J H, Cetinkaya B. *Macromolecules*, 2009, 42: 6992 ~ 6998
- 12 Lu X B and Wang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3574 ~ 3577
- 13 Ren W M, Liu Z W, Wen Y Q, Zhang R. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11509 ~ 11518
- 14 Min Jiadong (闵家栋), Zhang Yaming (张亚明), Chen Yuyan (陈玉岩), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (3): 233 ~ 237
- 15 Li Guofa (李国法), Qin Yusheng (秦玉升), Wang Xianhong (王献红), Zhao Xiaojiang (赵晓江), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (1): 107 ~ 113
- 16 Lee B Y, Kwon H Y, Lee S Y, Na S J, Han S I, Yun H S, Lee H, Park Y W. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3031 ~ 3037
- 17 Darensbourg D J, Holtcamp M W. *Macromolecules*, 1995, 28: 7577 ~ 7579
- 18 Darensbourg D J, Fitch S B. *Inorg Chem*, 2007, 46: 5474 ~ 5476
- 19 Cohen C T, Thomas C M, Peretti K L, Lobkovsky E B, Coates G W. *Dalton Trans*, 2006, 237 ~ 249
- 20 Nakano K, Nakamura M, Nozaki K. *Macromolecules*, 2009, 42: 6972 ~ 6980
- 21 Sugimoto H, Ohshima H, Inoue S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 3549 ~ 3555
- 22 Qin Y S, Wang X H, Zhao X J, Wang F S. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26: 241 ~ 247
- 23 Sugimoto H, Kuroda K. *Macromolecules*, 2008, 41: 312 ~ 317
- 24 Adler A D, Longo F R, Finarelli J D, Goldmacher J, Assour J, Korsakoff L. *J Org Chem*, 1967, 32: 476 ~ 476
- 25 Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1981, 14: 1166 ~ 1169
- 26 Aida T, Ishikawa M, Inoue S. *Macromolecules*, 1986, 19: 8 ~ 13
- 27 Aida T, Inoue S. *Acc Chem Res*, 1996, 29: 39 ~ 48

COPOLYMERIZATION OF CYCLOHEXENE OXIDE AND CARBON DIOXIDE CATALYZED BY ALUMINUM PORPHYRIN

QIN Yusheng, WANG Xianhong, ZHAO Xiaojiang, WANG Fosong

(Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Chloro (5, 10, 15, 20-tetraphenyl-porphyrinato)-aluminum (TPPAlCl) in combination with bis(triphenylphosphine) iminium chloride (PPNCl) was used as binary catalyst for the copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂. After 9 h reaction at 80°C, poly(1,2-cyclohexylene carbonate) (PCHC) with narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.12$) was obtained and the yield was as high as 97.2%. However, the number average molecular weight was only 6.8×10^3 . It's found that the concentration and polarity of solvents have little effect on the chain transfer reaction, whereas a decrease in monomer concentration leads to a remarkable reduction in the chain transfer reactions, indicating that there exists obvious chain transfer to monomers. Furthermore, the structure of PCHC was analyzed by matrix-assisted laser

desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF/MS) technique, upon which the mechanism of chain growth and chain transfer reaction in the polymerization process was proposed; during the copolymerization of cyclohexene oxide and CO_2 catalyzed by $\text{TPPAI}(\text{Cl})/\text{PPNCl}$ system, besides the added initiator, newly active centers were generated by chain transfer, thereby the number of the polymer molecules exceeded the number of the added aluminium porphyrin molecules. Furthermore, the narrow molecular weight distribution of the obtained polymer indicates that the rate of chain exchange is much faster than that of chain propagation. The reversibility of the rapid exchange reaction is the key of alternation of chain termination and chain propagation.

Keywords Carbon dioxide, Poly(1,2-cyclohexylene carbonate), Aluminum porphyrin catalyst, Chain transfer reaction