

亲核试剂在正离子聚合反应中的作用及其作用机理的研究*

郭文莉¹ 周 涵² 李树新¹ 金玉顺¹ 武冠英³

(¹北京石油化工学院高分子材料与工程系 北京 102600)

(²石油化工科学研究院 北京 100083)

(³北京化工大学高分子材料研究所 北京 100029)

摘 要 研究了亲核试剂对 IB/1,3-二(2-氯异丙基)苯(DiCumCl)/TiCl₄ 体系正离子聚合反应的规律,亲核试剂与增长的碳正离子作用的紫外光谱图;采用分子模拟,利用量子力学半经验方法计算了亲核试剂与质子反应的活化能,确定了不同亲核试剂与质子的作用能力;利用分子力学方法计算了在增长碳正离子末端的不同位置亲核试剂与之络合的稳定化能,根据能量最低原则确定了亲核试剂在碳正离子链端的作用位置;利用分子力学方法进行构象优化后,借助 QEq 方法得到了聚异丁烯碳正离子和聚苯乙烯碳正离子的电荷数值.综合以上实验结果提出了亲核试剂在正离子聚合反应中的作用及其作用机理.

关键词 活性聚合, 分子模拟, 亲核试剂, 正离子聚合

活性聚合是进行大分子设计的重要方法之一,为大量有用聚合物提供简便可行的合成技术,如高分子量聚合物、遥爪聚合物、带有官能团的大分子、环结构、嵌段共聚物、接枝共聚物、星型聚合物和各种网络结构等,这些聚合物都有许多潜在的工业前景,因此,活性正离子聚合一直是人们研究的热点.

正离子聚合反应体系中加入第三组分(亲核试剂或电子对给予体,本文以下统称亲核试剂用 Nu:表示),将有效地消除聚合反应中存在的链转移和链终止反应,实现可控正离子聚合.到目前为止,关于亲核试剂在正离子聚合反应中的作用仍然是含糊的、带有争议的. Matyjaszewski 和 Sigwalt^[1] 仅将活性正离子聚合描述为一类离子对/自由离子对,没有详细解释亲核试剂对烯烃单体活性正离子聚合反应中的作用. Kennedy 等^[2] 认为在正离子聚合中电子对给予体起稳定活性中心的作用,在电子对给予体的存在下,增长的碳正离子的稳定性增加,不发生链转移反应,可实现活性正离子聚合. Faust 等^[3] 认为通过 2,6-二叔丁基吡啶(DTBP)的作用,提出此类物质在正离子聚合中起质子捕获剂的作用,它捕获质子从而避免链转移反应的发生,实现活性正离子聚合.

武冠英等^[4] 研究了电子对给予体对正离子聚合的作用,认为从广义上讲,正离子聚合体系中除

了路易氏酸以外,几乎所有的试剂都是电子对给予体,它们都能与路易氏酸络合形成络合物或起诱导作用.在聚合体系中,不可避免地共存着许多络合体,它们之间存在络合竞争,最终达到络合平衡.

含氮类亲核试剂是最广泛而通用的一类亲核试剂,它在乙烯基类活性正离子聚合反应中的作用对于研究可控正离子聚合有着重要的指导意义.由于正离子聚合体系^[4] 含有引发剂、共引发剂、单体、溶剂、亲核试剂,聚合体系较为复杂,聚合反应速度非常快,对聚合反应机理的研究造成了极大的困难,特别是亲核试剂对聚合反应作用机理的研究.本文通过聚合反应规律、紫外光谱分析和分子模拟等研究亲核试剂对正离子聚合反应的作用及其作用机理.

1 实验部分

1.1 原料

异丁烯(IB,聚合级,北京燕化公司橡胶厂)气体通入三异丁基铝-正庚烷溶液后,经液氮-正己烷溶液冷却成液态.聚合采用液态加料.二氯甲烷(CH₂Cl₂,分析纯,北京化工厂)、正己烷、二苯胺(DPA)、三乙胺(Et₃N)、N-甲基苯胺(N-MPA)、N,N-二甲基苯胺(N,N-DMPA 化学纯,北京化工厂)、1,3-二异丙基苯(化学纯,Fluka 试剂),以上 7

种试剂以 0.4 nm 型分子筛浸泡,使用前在高纯氮气保护下加氯化钙回流 24 h 后蒸馏四氯化钛(TiCl_4 , 分析纯, 北京朝阳西会化工厂), 使用前加 P_2O_5 在高纯氮气保护下蒸馏. 哌啶(Piperidine (PD), 分析纯)在碳酸钙中浸泡 2 周, 使用前在氯化钙中回流 24 h 后蒸出使用.

量取蒸馏后的 1,3-二异丙基苯及二氯甲烷各 50 mL 放在三口烧瓶(I)中, 将反应瓶置于冰水混合物中; 在三口烧瓶(II)中加入氯化钠及盐酸, 烧瓶上方接一真空滴液漏斗, 内装浓硫酸, 烧瓶置于液体石蜡中, 石蜡温度控制在 50 ~ 60℃, 并将浓硫酸缓慢滴入烧瓶中, 在烧瓶(II)左侧瓶口接一充满氮气的球胆; 将产生的氯化氢气体通过浓硫酸中进行冷却后通入反应瓶(I)中, 用电磁搅拌器搅拌进行反应, 制备 1,3-二(2-氯异丙基)苯(DiCumCl).

将合成的产物放入三口烧瓶(III)中纯化. 烧瓶(III)置于冰水浴中, 磁力搅拌, 在烧瓶(III)与真空泵之间接一用液氮冷却的冷阱, 以除去二氯甲烷和氯化氢.

1.2 聚合过程

加料前, 用煤气灯烘烤聚合瓶, 高温下真空 10 min 后充氮气, 待聚合瓶冷却后再次高温抽真空, 反复 3 次以上. 在高纯氮保护下向聚合瓶中加料. 聚合反应在低温冷浴下进行, 冷浴采用正己烷-液氮混合溶液配置.

1.3 分析仪器

岛津 UV-260 型紫外-可见光分光光度仪. 凝胶渗透色谱仪, Waters-150C, 数据处理机 820. WA-1A 型水分测定仪(石油化工科学研究院江苏电分析仪器厂).

2 计算部分

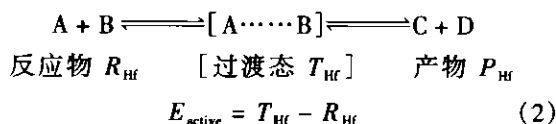
采用分子模拟软件 Cerius²3.5, 在提供了简明友好的图形(GUI)和良好的建模环境下, 可进行模拟与计算. 分子稳定化能用分子势能的差值表示, 即分子在不同构象中能量最低构象的能量, 其计算方法是根据 $A + B \rightarrow C + D$

$$\Delta E_{\text{stable}} = E_C + E_D - E_A - E_B \quad (1)$$

其中, ΔE_{stable} 表示产物的稳定化能, E_C 、 E_D 、 E_A 、 E_B 分别表示产物 C、D 和反应物 A、B 的能量. 在屏幕上建造分子结构, 经过能量最低化、电荷数平衡的反复计算求出最低能量, 然后进行动力学模

拟后, 再通过能量最低化、电荷数平衡的反复计算求出分子的最低能量, 据式(1)求出反应的稳定化能. 分子力学计算使用 Force-Field Universal 1.02, 在计算中采用了 Spline 方法, 势能截断是默认值, 即 cut on 11 nm, cut off 14 nm.

半经验分子轨道程序(MOPAC)可以从反应物和产物的结构模型来确定合适的反应过渡态模型. R_{H} 、 T_{H} 和 P_{H} 分别表示反应物、过渡态和产物的生成热. 通过 MOPAC 方法, 分别求反应物和产物的几何优化结构和能量 R_{H} 和 P_{H} ; 采用 Seddle 方法, 根据反应物和产物寻找过渡态结构, 求出过渡态的能量 T_{H} ; 按照式(2)求反应活化能. 在 Cerius²3.5 中选择 PM3, $T = 24.0$ H, DUMP = 60.0 M.



3 结果与讨论

3.1 亲核试剂对正离子聚合反应及其产物的作用

3.1.1 亲核试剂对 DiCumCl/ TiCl_4 引发 IB 正离子聚合反应的作用 实验结果如图 1 所示, 5 种亲核试剂的浓度对本体系生成聚合物分子量具有相同变化规律. 体系中不加亲核试剂时, 聚合体系所生成聚合物分子量较大, 分子量分布最宽; 随着亲核试剂浓度逐渐增加, 聚合物分子量逐渐降低, 当亲核试剂浓度达到一定量时, 体系所得聚合物达到最大; 随着亲核试剂浓度继续增加, 聚合物分子量逐渐降低, 最后聚合物分子量变化平缓, 当亲核试剂浓度达到一定量时, 聚合反应不能进行, 无聚合物生成; 5 种亲核试剂浓度对聚合反应的作用大小不同, 对聚合反应由大到小的排列顺序为: $\text{PD} \geq \text{DPA} > \text{Et}_3\text{N} > N\text{-MPA} > N, N\text{-DMPA}$. $N, N\text{-DMPA}$ 的作用最小. 亲核试剂对聚合反应的影响存在两个变化过程, 说明亲核试剂对 IB 正离子聚合反应至少存在两个作用.

3.1.2 亲核试剂对 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ 引发 IB 正离子聚合反应的作用 以体系中含有的微量水及 TiCl_4 为引发体系, 亲核试剂对 $\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$: $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ /IB 正离子聚合体系的作用如图 2 所示. 亲核试剂对本体系作用规律与对 DiCumCl/ TiCl_4 /IB/ CH_2Cl_2 : $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ (40/60 = V/V) 体系相同. 其作用存

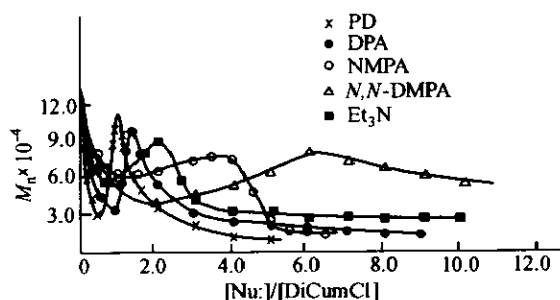


Fig. 1 The effects of nucleophiles on carbocationic polymerization in $\text{DiCumCl}/\text{TiCl}_4/\text{IB}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Conditions: $[\text{TiCl}_4]/[\text{DiCumCl}] = 16$, $[\text{DiCumCl}] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{\text{total}} = 22 \text{ mL}$; Temperature = -80°C ; $t = 1 \text{ h}$; Sol: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 40/60 (V/V)$

在两个变化过程,说明亲核试剂对 IB 正离子聚合反应至少存在两个作用.随着 $[\text{Nu}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增加,聚合物的分子量逐渐增加,分子量分布变窄,当 $[\text{Nu}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至某一值时,聚合物分子量最大,当亲核试剂浓度继续增加时,聚合物分子量下降,分子量分布有增加趋势,转化率下降.当 $[\text{Nu}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至某一值时,几乎无聚合物生成.说明本聚合体系中, H_2O 与 TiCl_4 络合形成的增长活性中心受到亲核试剂的作用,当体系中仅有少量亲核试剂时,亲核试剂与质子络合生成稳定的络合物,随着亲核试剂浓度增加,除与质子络合外,还与增长活性中心络合,降低碳正离子的电荷数,增加增长活性中心的稳定性,减少链转移反应,聚合物分子量增加,分子量分布变窄,转化率增加.当体系 $[\text{PD}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至 1.30、 $[\text{DPA}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至 1.80、 $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至 4.5、 $[\text{N-MPA}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至 3.0、 $[\text{N,N-DMPA}]/[\text{H}_2\text{O}]$ 增至 4.2 时,不仅抑制了链转移反应的进行,而且稳定了碳正离子,降低了碳正离子的反应活性,聚合反应的转化率下降,分子量降低.当 $[\text{PD}]/[\text{H}_2\text{O}] > 3.0$ 、 $[\text{DPA}]/[\text{H}_2\text{O}] > 4.0$ 、 $[\text{Et}_3\text{N}]/[\text{H}_2\text{O}] > 4.5$ 、 $[\text{N-MPA}]/[\text{H}_2\text{O}] > 5.0$ 、 $[\text{N,N-DMPA}]/[\text{H}_2\text{O}] > 8.0$ 时,聚合反应不能进行.

3.2 紫外光谱研究亲核试剂对聚异丁烯正离子增长活性链端的作用

在 $\text{DiCumCl}/\text{TiCl}_4$ 引发 IB 正离子聚合的紫外光谱如图 3 所示.当在 TiCl_4 (a 吸收谱带) 中加入 DiCumCl 后,其 λ_{max} 由 $223.8 \text{ nm} (\lg \epsilon = 1.695)$ 迁移到 $218.7 \text{ nm} (\lg \epsilon = 1.851)$,形成了 b 吸收光谱;在

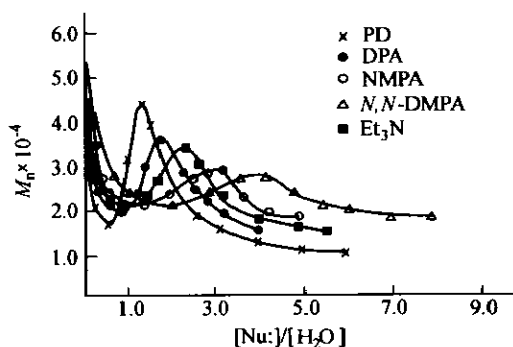


Fig. 2 The effects of *N*-containing Nucleophiles on carbocationic polymerization in $\text{TiCl}_4/\text{IB}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Conditions: $[\text{TiCl}_4]/[\text{H}_2\text{O}] = 16$; $V_{\text{total}} = 22 \text{ mL}$; Temperature = -80°C ; $t = 1 \text{ h}$; Sol: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14} = 40/60 (V/V)$

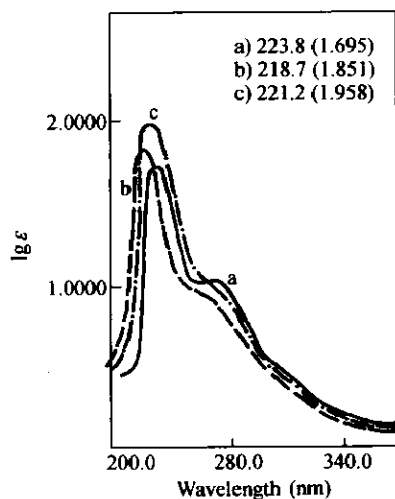


Fig. 3 UV spectra of $\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (a), $\text{DiCumCl}/\text{TiCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (b) and $\text{DiCumCl}/\text{TiCl}_4/\text{IB}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (c)

b 中加入异丁烯后形成聚异丁烯增长活性中心的紫外光谱 c, 其 λ_{max} 由 $218.7 \text{ nm} (\lg \epsilon = 1.851)$ 迁移到 $221.2 \text{ nm} (\lg \epsilon = 1.958)$.

亲核试剂在 $\text{DiCumCl}/\text{TiCl}_4$ 引发 IB 的正离子聚合的紫外光谱如图 4 所示.聚异丁烯增长活性中心的紫外光谱为 a, 在 a 中分别加入 *N,N*-DMPA、*N*-MPA、*Et*₃N、DPA 和 PD, 分别得到 b、c、d、e、f 紫外光谱.聚异丁烯增长活性中心中加入以上 5 种试剂后,增长活性中心与 5 种试剂形成的电荷转移吸收谱带红移且有致强效应均表明,亲核试剂与增长活性中心发生了络合反应,说明亲核试剂对增长活性中心有作用;且电荷转移吸收谱带的红移和致强增加,即随着亲核试剂的增强,其

之间作用增强。

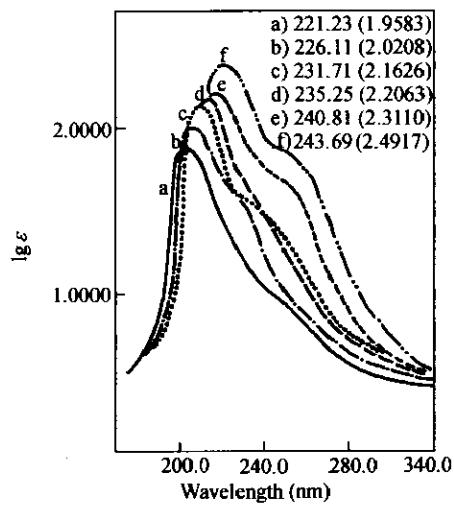


Fig. 4 UV spectra of effect of nucleophiles on DiCumCl/TiCl₄/IB/CH₂Cl₂
a) No nucleophile; b) *N*, *N*-DMPA; c) *N*-MPA; d) Et₃N; e) DPA; f) PD

3.3 分子模拟研究亲核试剂异丁烯正离子聚合的作用

3.3.1 亲核试剂(Nu:)与质子(H⁺)的络合反应

苯胺及其衍生物分子中的氮原子,外层电子云排布为 1s²2s²2p³,氮原子与其它原子结合是外层的电子 2p³ 参加成键.成键后,核外还存在的一对孤对电子(2s²)可以占据 H⁺ 的空轨道,形成镕离子.MOPAC 计算苯胺及其衍生物与质子反应的活化能见表 1.

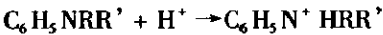


表 1 中 1~5 号可以看出,苯胺与质子反应的活化能较小,以苯胺为母体,与氮原子连接的氢,被苯环或被甲基取代以后,随着取代数目的增多,与质子反应的活化能增高.由于苯胺分子中氮原子上未共用电子对与苯环上的 π 电子云形成 *n*, *m* 共轭体系,发生了电子离域作用,使氮原子上电子云或多或少地移向苯环,从而降低了氮原子上电子云密度,减弱了苯胺与质子成键趋向.如果

Table 1 Activation energy of phenylamine and its derivatives react with H⁺

No	Reactants	<i>R</i> _{HR} (kJ·mol ⁻¹)	<i>T</i> _{HR} (kJ·mol ⁻¹)	<i>P</i> _{HR} (kJ·mol ⁻¹)	<i>E</i> _{active} (kJ·mol ⁻¹)
1	Aniline	1013.6	1122.6	732.4	109.0
2	Diphenylamine	909.0	1072.5	841.9	163.5
3	Triphenylamine	1179.0	1383.4	981.3	204.4
4	<i>N</i> -Methyl aniline	994.3	1171.1	735.3	218.6
5	<i>N</i> , <i>N</i> -Dimethyl aniline	980.3	1430.4	739.8	450.1
6	2-Methyl phenylamine	742.1	1087.0	691.3	345.0
7	2- <i>iso</i> Propenyl phenylamine	785.3	933.5	650.7	148.1
8	2- <i>tert</i> -Butyl-phenylamine	690.0	768.7	641.2	78.6
9	2,6-Dimethyl phenylamine	1020.4	1339.5	651.9	319.1
10	2,6-Diisopropenyl phenylamine	699.0	875.6	576.8	176.6
11	2,6-Ditert-butyl phenylamine	846.3	830.6	555.0	- 17.2

氮原子上导入第二或第三个芳基,与质子反应能力更加降低.当氮原子上导入甲基以后,与质子的反应能力更加下降,可能与空间阻碍有关;双取代苯胺与 H⁺ 反应活化能比相应的单取代的苯胺与 H⁺ 反应活化能低,说明双取代苯胺与质子反应较单取代的苯胺与质子反应的能力要强,变化规律是相同的;单取代和双取代苯胺具有相同的变化规律,随着取代基由甲基、异丙基、叔丁基的变化,与质子反应的活化能逐渐降低,在苯胺及其衍生物中,2,6-二叔丁基苯胺与质子的反应最容易.

吡啶环上的氮原子存在一对未共用电子对,环上碳原子的电子云密度降低,偏向于氮原子,吡

啶的亲核性比苯胺强,但比脂肪族胺及氨弱得多.MOPAC 计算吡啶及其衍生物与质子反应的活化能见表 2.

从表中可以看出,双取代吡啶比单取代吡啶与质子的反应活化能低;无论是双取代还是单取代吡啶,随着甲基、异丙基、叔丁基基团的增大,对应吡啶衍生物与氢离子的反应活化能降低;吡啶及其衍生物与 H⁺ 的反应活化能低于苯胺及其衍生物,说明吡啶类与 H⁺ 的反应能力明显高于苯胺类;在吡啶及其衍生物中,DTBP 与 H⁺ 的反应能力最强,确实与 Faust 等实验结果^[5] 相同.采用 DTBP 可较好的与 H⁺ 反应,生成稳定的正离子.

Table 2 Activation energy of pyridine and its derivatives react with H⁺

No	Molecular	R_{HF} (kJ·mol ⁻¹)	T_{HF} (kJ·mol ⁻¹)	P_{HF} (kJ·mol ⁻¹)	E_{active} (kJ·mol ⁻¹)
1	Pyridine	1106.0	1099.4	782.8	- 6.6
2	2-Methyl pyridine	963.6	1010.3	730.5	49.0
3	2-iso Propenyl pyridine	946.2	923.4	664.2	- 22.8
4	2-tert-Butyl pyridine	937.0	867.3	664.1	- 60.8
5	2,6-Dimethyl pyridine	947.8	950.5	679.1	2.7
6	2,6-Diisopropenyl pyridine	885.6	827.6	571.5	- 78.0
7	2,6-Ditert-butyl pyridine	996.7	868.0	548.5	- 126.2

哌啶的化学性质与一般脂肪族仲胺相似,分子模拟结果表明它与质子反应的活化能为负值(见表 3),比吡啶及其衍生物都低.说明哌啶与 H⁺ 的反应能力最强,可以与 2,6-二叔丁基吡啶媲美甚至超过它.

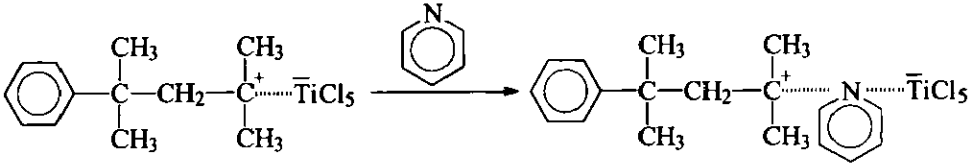
Table 3 Activation energy of PD reacting with H⁺

Molecular	R_{HF} (kJ·mol ⁻¹)	T_{HF} (kJ·mol ⁻¹)	P_{HF} (kJ·mol ⁻¹)	E_{active} (kJ·mol ⁻¹)
PD	813.1	607.9	573.7	- 167.5

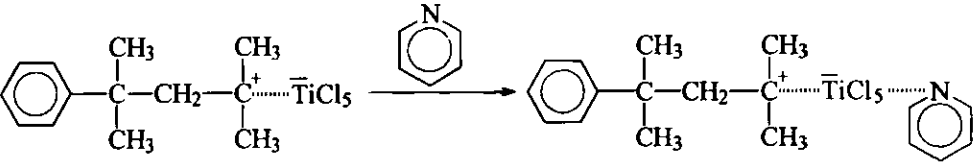
3.3.2 亲核试剂在聚异丁烯和聚苯乙烯碳正离子链端的作用位置 在氯化异丙苯(CumCl)/TiCl₄/IB 中,以吡啶为例,利用分子力学方法计算产

物的稳定化能,根据能量最低的原则,确定亲核试剂在聚苯乙烯和聚异丁烯链端可能的作用位置.

生成物的稳定化能越低,其反应越容易进行.从亲核试剂的两种作用位置来看,亲核试剂更容易插入到 C⁺-TiCl₃⁻ 之间,对增长的碳正离子起作用.亲核试剂在正离子聚合体系中,对碳正离子的稳定性是否有作用,一直是正离子聚合的研究者们争论的话题.Faust 肯定地认为^[6],亲核试剂特别是吡啶及其衍生物对增长的碳正离子无作用,在正离子聚合体系中只起着质子捕获剂的作用,但通过分子模拟可以看出,亲核试剂与碳正离子之间存在相互作用.



$E_{stable} = - 156.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$E'_{stable} = 1040 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3.3.3 亲核试剂(Nu:)与碳正离子(C⁺)的反应 利用分子力学方法进行优化后,借助 QEq 方法,分别得到亲核试剂与增长的聚异丁烯链端碳原子的电荷数,以及在亲核试剂存在下增长的聚异丁烯链端碳原子的电荷数,如表 4 所示,亲核试剂不存在时,增长的聚异丁烯链端的碳原子的电荷数大约在 0.40 左右,亲核试剂存在时,碳原子的电荷数有所下降,有些甚至降为负值.不同的亲核性的亲核试剂,对增长的聚异丁烯链端碳原子

电荷数的降低值不同;增长的聚异丁烯链端碳原子电荷数降低的多少取决于亲核试剂亲核性的大小.在计算的几种物质中,二苯胺对碳原子的降低量较小,吡啶使碳原子降低的最多;当体系中存在 DTBP 时,分子模拟增长的聚异丁烯链端与 DTBP 作用“出现这些模型含有重叠原子的距离小于 0.001 nm”的结论,说明 DTBP 空间阻碍较大,不能接近聚异丁烯链端,不能直接与增长的碳正离子作用,降低碳原子的电荷数,稳定碳正离子.

Table 4 Change value of net carbonic atoms of the growing species of isobutylene reacting with *N*-containing nucleophilic reagent

Growing species	N net charge in Nu:	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{P}^* - \text{CH}_2\text{C}^+ : \text{Nu} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{P}^* - [\text{CH}_2\text{C}]_n^+ : \text{Nu} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
		C ⁺ net charge	ΔC ⁺	N net charge	C—N bond	C ⁺ net charge	ΔC ⁺	N net charge	C—N bond
No Nu:		0.4239				0.4120			
DPA	0.0569	-0.1063	0.5302	0.7726	1.583	-0.1098	0.5218	0.7764	1.585
PD	-0.0605	-0.0964	0.5203	0.5882	1.571	-0.0822	0.4942	0.5663	1.592
Py	-0.0799	-0.0402	0.4641	0.4622	1.546	-0.0329	0.4449	0.4495	1.554
Et ₃ N		-0.0533	0.4772	0.5088	1.616	-0.0526	0.4765	0.5456	1.608

* P indicated the chain of IB

3.3.4 亲核试剂与苯乙烯碳正离子的反应

利用分子力学方法进行构象优化后,借助 QEq 方法分别得到亲核试剂与苯乙烯是否存在的情况下,增长的聚苯乙烯链端的碳原子的电荷数变化如表 5 所示.亲核试剂对增长的聚苯乙烯碳原子的电荷数降低作用规律与对聚异丁烯的规律是相同的.在聚苯乙烯正离子聚合反应中,亲核试剂不存在时,增长的聚苯乙烯碳原子的电荷数大约在 0.30 左右,亲核试剂存在时,碳原子的电荷数降低,说明亲核试剂与增长的碳正离子之间的相互作用,降低了碳正离子的电荷数,此时,增长的碳

原子在小于零的情况下进行聚苯乙烯的聚合反应.增长的聚苯乙烯碳正离子电荷数降低的多少取决于亲核试剂的亲核性大小.在计算的几种物质中,二苯胺对增长的聚异丁烯链端碳原子电荷数的降低较小,吡啶使其降低的最多.吡啶能够降低增长的碳原子的电荷数,达到稳定碳正离子的目的.在分子模拟中当增长的碳正离子与 DTBP 进行反应的时候,出现“这些模型含有重叠分子的距离小于 0.001 nm”,说明由于 DTBP 空间位阻较大,不能与碳正离子反应.进一步证明了亲核试剂对正离子聚合的作用.

Table 5 Change value of net carbonic atoms of the growing species of styrene reacting with *N*-containing nucleophilic reagent

Growing species		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}^* - \text{CH}_2\text{C}^+ : \text{Nu} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{P}^* - [\text{CH}_2\text{C}]_n^+ : \text{Nu} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$			
		C ⁺ net charge	ΔC ⁺	N net charge	C—N bond	C ⁺ net charge	ΔC ⁺	N net charge	C—N bond
No Nu:		0.3067				0.3267			
DPA	0.0569	-0.1320	0.4387	0.8148	1.566	-0.1183	0.4450	0.7883	1.553
PD	-0.0605	-0.1255	0.4322	0.6169	1.552	-0.1141	0.4408	0.6055	1.561
Py	-0.0799	-0.0307	0.3374	0.4859	1.525	-0.0446	0.3713	0.4967	1.520

* P indicated the chain of PS

3.4 亲核试剂在正离子聚合反应中的作用机理

通过分子模拟得到有些亲核试剂只与质子作用或络合,由于其空间阻碍作用,不能与碳正离子作用,即起到捕捉质子的作用,这种只能与 H⁺ 作用或络合的亲核试剂称为质子捕获剂.2,6-二叔丁基吡啶就是一个典型的质子捕获剂,在 H⁺ 引发的聚合反应中起阻聚作用;在聚合链增长中,阻止由于 H⁺ 的存在而引起的链转移和链终止反应,阻止因体系中存在 H₂O 而引发的种种多引发中心的干扰.这就决定了在正离子聚合反应中,加入质子捕获剂的特殊意义.

在正离子聚合反应中,链转移反应和链终止反应的出现有着其内在的因素和外在的条件.增长的碳正离子不稳定,造成了易于进行 β-H 的链转移反应.在聚合体系中存在不可避免的 H⁺ 等杂质,会促使碳正离子进行链转移反应和链终止反应的发生.若在体系中加入质子捕获剂,可以改变外界条件,减少甚至消除体系中的水所造成的影响.但是,只要不稳定的碳正离子存在,就存在着进行链转移和链终止反应的可能.这是不稳定的碳正离子的本质所造成的.

亲核试剂既能与质子作用,又能与增长的碳

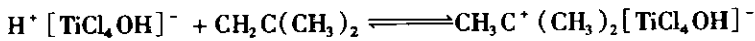
正离子作用. 在正离子聚合反应中, 除能起到质子捕获剂的作用, 还能够起到稳定碳正离子的作用. 从本质上能够改变正离子聚合反应中碳正离子的性质, 从根本上保证正离子聚合反应逐渐转向可控化或活性聚合.

亲核试剂哌啶与质子的反应活化能非常低, 甚至低于 2,6-二叔丁基吡啶. 哌啶不仅起着质子

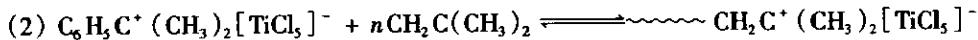
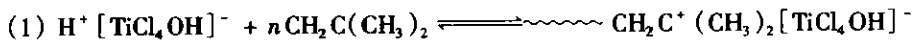
捕获剂的作用, 它能够对增长的碳正离子作用, 降低碳正离子的电量, 起到稳定碳正离子的作用, 成为优选的正离子聚合反应的第三组分.

综合以上结果^[7-10]得到亲核试剂在 DiCumCl/TiCl₄ 引发异丁烯正离子聚合体系中的作用机理 (为了简化, 采用 CumCl/TiCl₄ 引发异丁烯正离子聚合体系表示) 如下:

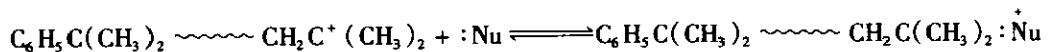
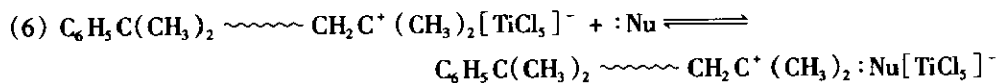
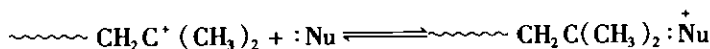
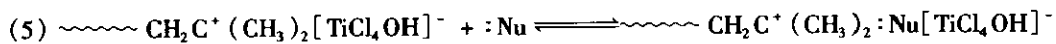
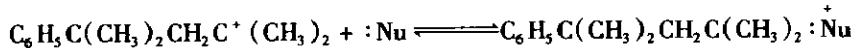
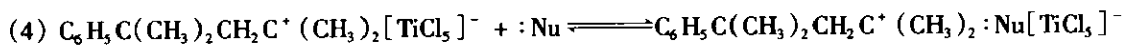
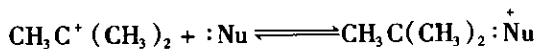
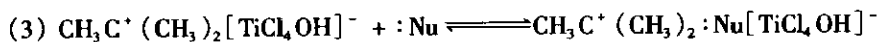
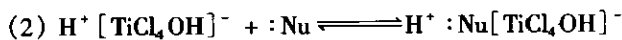
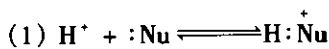
1 引发反应



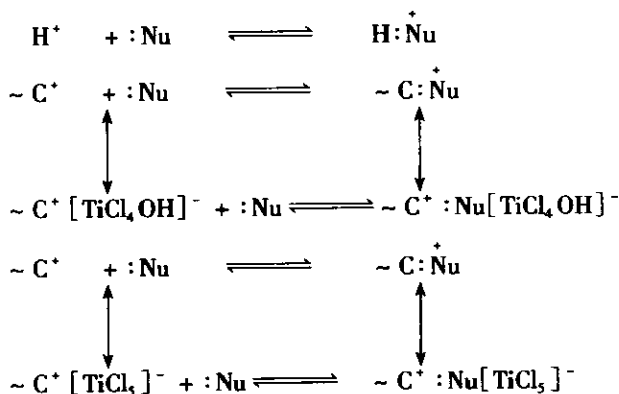
2 链增长反应



3 亲核试剂 (:Nu) 与体系中离子的作用



4 含氮类亲核试剂在异丁烯正离子聚合反应中作用机理



REFERENCES

- 1 Matyjaszewski K. *Macromol Symp*, 1998, 132: 85 ~ 101
- 2 Kennedy J P, Ivan B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*. Munich: Hanser Publishers, 1992. 128
- 3 Bae Y C, Faust R. *Macromol Symp*, 1998, 132: 11 ~ 23
- 4 Wu Guanying, Wu Yixian, Guo Wenli, Rao Guoying. *Macromol Symp*, 1998, 132: 143 ~ 151
- 5 Gyor M, Wang H C, Faust R. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1992, A29(8): 639
- 6 Fodor Z, Gyor M, Wang H C, Faust R. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1993, A30(5): 349
- 7 Guo Wenli(郭文莉), Li Shuxin(李树新), Ma Yuhong(马育红). *Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报)*, 1998, 19(4): 642 ~ 646
- 8 Guo Wenli(郭文莉), Wu Guanying(武冠英), Li Shuxin(李树新), Sun Xiaomin(孙晓民). *J PetroChem Univ(石油化工高等学校学报)*, 2001, 14(2): 1 ~ 4
- 9 Guo Wenli(郭文莉), Wu Guanying(武冠英), Li Shuxin(李树新), Sun Xiaomin(孙晓民). *J PetroChem Univ(石油化工高等学校学报)*, 2001, 14(4): 1 ~ 4
- 10 Guo Wenli(郭文莉), Wu Guanying(武冠英), Li Shuxin(李树新), Sun Xiaomin(孙晓民). *J PetroChem Univ(石油化工高等学校学报)*, 2002, 15(1): 7 ~ 10

EFFECT OF NUCLEOPHILES ON *ISOBUTYLENE* CARBOCATIONIC POLYMERIZATION

GUO Wenli¹, ZHOU Han², LI Shuxin¹, JIN Yushun¹, WU Guanying³

(¹ *Beijing Institute of PetroChemical Technology, Beijing 102600*)

(² *Science Institute of PetroChemical and Chemical Technology, Beijing 100083*)

(³ *Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Abstract Isobutylene (IB) cationic polymerization by DiCumCl/TiCl_4 was studied, and the effects of nucleophiles on PIB growing end were analyzed by UV spectroscopy. Using molecular simulation, the activation energy for reaction of nucleophiles with H^+ was calculated by Molecular orbital package (MOPAC) method in semi-experiential quantum dynamics, and the change value of carbonic atoms of the growing species of isobutylene reacting with *N*-containing nucleophile reagent was obtained by QEq method after conformation optimization by using molecular dynamics. It was found that nucleophiles can complex with protons and so prevent chain transfer and chain termination reactions related with protons, and can also stabilize carbocations by reducing their charges. There are different reaction abilities between nucleophiles and protons or carbocations. Piperidine and 2, 6-diter-butyl pyridine are strong nucleophiles which may complex with protons. 2, 6-Diter-butyl pyridine can only trap protons and cannot complex with carbocations because of its big molecular volume. Piperidine is a good proton trap agent that can complex with carbocations to reduce their charge and increase their stabilization.

Key words Living polymerization, Molecular simulation, Nucleophiles, Carbocation polymerization