

二环戊二烯基四羰基二铁类化合物催化苯乙烯自由基聚合研究

庄 岩 雒雄雄 徐善生 王佰全** 周秀中

(南开大学化学系 元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘 要 以 α -溴代异丁酸乙酯为引发剂, 甲苯作溶剂, 在温度 80℃ 下, 研究了一系列二环戊二烯基四羰基二铁类化合物 $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7, \text{C}_5\text{HMe}_4, \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{HPh}_4, t\text{-BuC}_5\text{H}_4$) 催化苯乙烯自由基聚合反应. 结果发现, 简单环戊二烯基及茚基四羰基二铁类化合物催化苯乙烯自由基聚合都是不可控的. 当茂环上引入大位阻取代基时聚合反应明显变慢. 其中 $[\text{C}_5\text{HMe}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 在低转化率下分子量 M_n 与转化率有很好的线性关系, $[\text{C}_5\text{HPh}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 催化苯乙烯本体聚合 M_n 与转化率一直呈线性关系, 且实际分子量与理论值接近, 表明聚合物的分子量是可控的. 叔丁基取代的化合物 $(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2$ 催化苯乙烯聚合的数均分子量与转化率基本成线性关系, 且分子量分布随转化率增大而变窄, 表明体系为可控聚合体系.

关键词 活性自由基聚合, 控制聚合, 环戊二烯基, Fe-Fe 键

自从 1995 年 Sawamoto 和 Matyjaszewski 等发现原子转移自由基聚合 (ATRP) 等过渡金属催化的活性自由基聚合体系以来^[1,2], 过渡金属催化活性自由基聚合一直是高分子化学中最为活跃的一个研究领域. 过渡金属化合物由于可以与卤代烃引发剂进行可逆的氧化还原反应, 使 C—X 键被可逆地活化-钝化, 实现活性自由基聚合. 过渡金属催化的活性自由基聚合已成为合成各种精细结构高分子化合物最有效的方法之一. 目前该领域的研究主要可分为开发新催化剂体系、研究催化机理、将之应用于新的单体聚合或进行嵌段共聚合成具有精细结构的高分子等几个方面. 现有的催化剂体系仍存在一定的局限性, 如可控分子量较低, 分子量一旦达到工业应用的水平就失去控制, 同时也不能有效地用于低活性单体. 这些问题的存在, 使人们在改进现有催化体系的同时仍在寻找新的催化剂体系. 在最近几年里, 各种金属中心的新催化剂体系不断被报道, 其中已见报道的有 Cu, Ru, Fe, Ni, Ph, Pd, Re, Mo 等^[3,4]. 不过, 对其它过渡金属催化剂的研究远不如铜催化剂深入, 而且大部分过渡金属催化剂的研究只停留在一些简单的无机配合物上. 1999 年 Sawamoto 等报道了环戊二烯基铁碘化合物 $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ 和二环戊二烯基四羰基二铁化合物 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ 用 α -碘代异丁酸乙酯为引发剂, 均可以催化苯乙烯或丙烯

酸甲酯的活性自由基聚合^[5-7]. 引入环戊二烯基配体不但可以稳定金属中心而且很容易使反应体系成为均相反应. 环戊二烯基过渡金属催化剂的另一大特点是茂环以阴离子的形式与金属中心配位, 所以它比一般的中性配体与金属中心结合更强, 电子效应更为明显. 在茂金属催化剂的研究中, 人们发现茂环上引入不同取代基对催化剂的催化活性和得到聚合物的性能的影响都非常大^[8]. 因此, 本文拟通过在茂环上引入不同取代基来调节茂环和金属中心的电子效应和体积效应, 考察在一般聚合条件下影响催化剂实现活性聚合的结构因素.

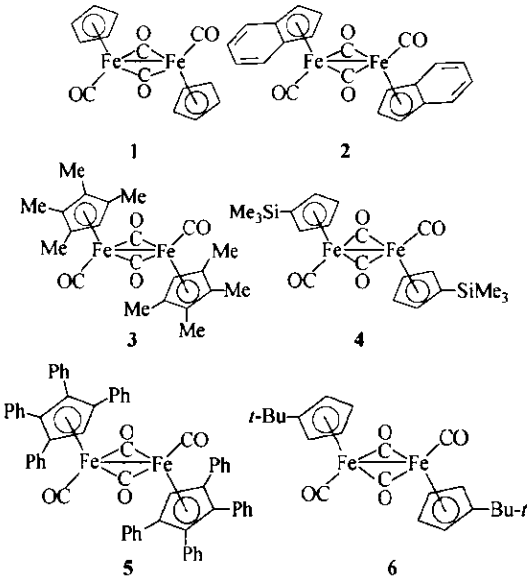
由于碘代引发剂的稳定性较差, 反应重复性不是很好, 为便于比较, 本文选用稳定的 α -溴代异丁酸乙酯为引发剂, 在 80℃ 下研究了一系列不同类型取代的二环戊二烯基四羰基二铁类化合物催化苯乙烯聚合, 考察茂环上有电子效应取代基 ($\text{C}_5\text{HMe}_4, \text{C}_9\text{H}_7$) 和位阻效应取代基 ($t\text{-BuC}_5\text{H}_4, \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{HPh}_4$) 时对催化性能的影响. 同时, 二环戊二烯基四羰基二铁化合物是一类新型的活性自由基聚合催化剂, 其聚合机理尚不十分清楚, 但与一般的 ATRP 不同. 因此, 对于这一类型催化体系的研究将有助于进一步了解其聚合反应机理.

* 2003-05-19 收稿, 2003-07-07 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20202004)、天津市自然科学基金(基金号 033603411)、高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20030055001)和教育部留学回国人员科研启动基金(基金号 2001-345)资助项目; ** 通讯联系人

1 实验

1.1 实验材料与仪器

甲苯经与金属钠/二甲苯酮回流至蓝色再蒸出,苯乙烯经 CaH_2 除水后减压蒸馏, α -溴代异丁酸乙酯由异丁酸与溴制成酰溴后再用乙醇酯化得到^[9]. 催化剂 **1**~**6** 参照文献方法合成^[10-15].



1.2 聚合方法

聚合反应使用标准 Schlenk 技术在氩气保护下进行. 一个典型聚合反应步骤如下, 在换好氩气的干燥的带有聚四氟旋塞的 Schlenk 瓶中, 在氩气的保护下依次加入 71 mg $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, 10 mL (8.658 g) 甲苯, 6.349 g 苯乙烯和 120 mg α -溴代异丁酸乙酯. 将反应混合体系再冷冻-抽真空-融化循环 3 次, 将氧气基本除尽, 然后旋紧聚四氟旋塞将体系封闭置于 80℃ 水浴中恒温反应. 到预定时间后打开旋塞在氩气保护下用针管取样. 聚合产物溶于四氢呋喃后加入大量甲醇沉淀, 抽滤, 干燥至恒重.

1.3 表征

聚合物分子量及分子量分布用凝胶渗透色谱仪 Water510 测定, 温度 40℃, 使用串连的 Waters Styragel HT2, HT3, HT4, HT5 柱, 以单分散的聚苯乙烯为标样, THF 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 采用 Waters 2010 系统软件分析数据. 单体转化率以重量法计算.

2 结果和讨论

取代的二环戊二烯基四羰基二铁类化合物是

非常有效的 Kharasch 加成反应的催化剂, 它有两个金属中心, 电化学研究表明, 其存在两种还原态和氧化态 $\text{Fe}(\text{I}, \text{I}) \rightarrow \text{Fe}(\text{I}, \text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{I}, \text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II}, \text{II})$, 其中第二种氧化还原态是不可逆的. Sawamoto 等发现对于这类催化剂, 引发剂与催化剂比例过低会导致偶联中止, 过高则导致反应速度过慢^[6], 因此, 我们选取了合适的引发剂催化剂比例(3:1), 在一般容易达到的条件下(80℃)研究了不同催化剂的催化效果. 催化苯乙烯自由基聚合动力学数据列于表 1 中.

Table 1 Results of styrene radical polymerization catalyzed by complexes 1~6^a

Catalyst	Reaction time (h)	Conversion (%)	M_n	M_w/M_n
1	1	15.7	7100	1.66
	11	37.2	6800	1.93
	23	44.2	6800	1.74
	48	52.2	6400	1.80
	72	63.7	5700	1.95
1 ^b	1	14.8	6821	1.61
	2	22.5	7837	1.48
	6	33.7	14848	1.40
	23	69.0	4799	2.53
	34	93.8	2444	3.46
2	2	7.2	3600	1.90
	7	11.6	4100	1.89
	11	35.1	3100	1.65
	23	64.0	3400	1.79
	31	76.1	2800	1.85
3	48	87.1	1000	1.97
	1	2.1	6000	2.66
	3	9.7	6700	2.26
	5	14.3	7900	2.03
	7	18.8	10200	2.02
4 ^c	11	27.4	11200	1.91
	24	52.5	6800	2.17
	34	67.3	5500	2.18
	2	16.8	10800	1.53
	4	18.7	10300	1.58
5 ^d	7	19.7	11000	1.53
	11	20.7	10700	1.54
	23	23.8	11000	1.66
	48	41.0	8000	1.87
	72	48.4	5400	1.94
6	1	8.8	3200	3.34
	2	14.5	4900	2.46
	4	27.5	10000	2.19
	6	34.5	11600	2.23
	8	42.1	12000	2.13
6	11	48.1	14800	2.30
	3	18.4	3900	1.93
	22	29.3	6100	1.72
	48	36.6	6900	1.69
	72	52.4	7300	1.62

^a Conditions: 80℃, in toluene, $[\text{St}]:[\text{Me}_2\text{CBrCOOEt}]:[\text{Catalyst}] = 300:3:1$
^b Initiator: Me_2CICOEt ; $[\text{St}]:[\text{Me}_2\text{CICOEt}]:[\text{Catalyst}] = 600:3:1$
^c $[\text{St}]:[\text{Me}_2\text{CBrCOOEt}]:[\text{Catalyst}] = 600:3:1$
^d $[\text{St}]:[\text{Me}_2\text{CBrCOOEt}]:[\text{Catalyst}] = 900:3:1$, bulk polymerization

从简单的二环戊二烯基四羰基二铁化合物 **1** 的催化数据看,无论用溴代或碘代引发剂,该体系都不是活性聚合体系.聚苯乙烯数均分子量与转化率的上升而下降,这可能是反应后期有小分子量的聚苯乙烯生成.

对于二茚基四羰基二铁化合物 **2**,聚合反应的转化率在 48 h 内就可以达到 87%,但是 M_n 基本都在 4000 以下,说明茚基的引入使得自由基向催化剂链转移的现象很严重^[16].对于四甲基环戊二烯基四羰基二铁化合物 **3**,从动力学图(图 1)上看,在反应转化率 30% 以前, $\ln([M]_0/[M])$ 与反应时间呈一直线,表明聚合速率与单体浓度是一级反应关系.其分子量 M_n 与转化率也有很好的线性关系(图 2),但分子量普遍高于理论分子量,说明反应体系的引发效率比较低. M_n 与转化率的线性关系并不通过原点,且分子量分布比较宽,可能是反应初期催化剂与增长的自由基链没有达到动力学平衡使自由基浓度过高^[17].转化率 30% 后,数均分子量突然下降,说明这时有大量的低聚苯乙烯生成.从上述 3 种催化剂来看,茂环上引入共轭的苯环(茚基)并不能改善催化性能,聚合反应是非活性的,而引入给电子能力强的四个甲基时,反应在低转化率内分子量随转化率线性增长,在达到一定转化率后失控.

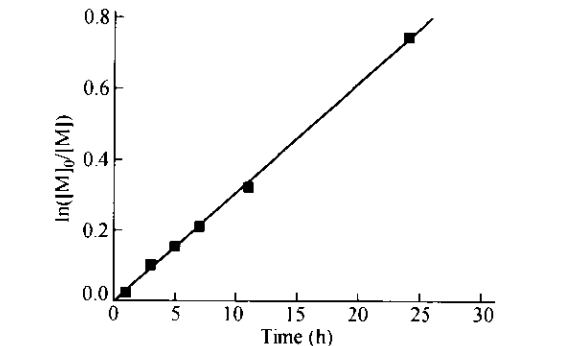


Fig. 1 Kinetic plot of polymerization of styrene catalyzed by complex 3

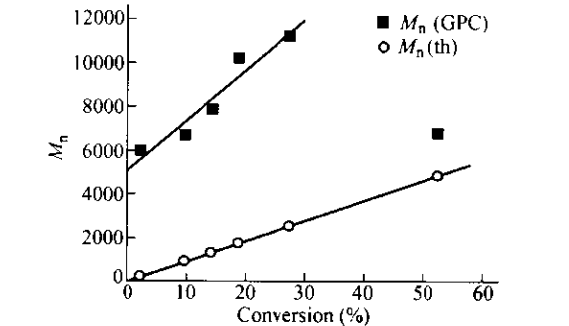


Fig. 2 Dependence of M_n of PSt on conversions using complex 3

三甲硅基取代的化合物 **4** 催化苯乙烯聚合反应速度比较慢,为了便于研究,我们选取了增加单体浓度的方法来增加反应速度.从表 1 中可以看出,即使单体浓度增加一倍,反应依然很慢,48 h 内转化率为 40% 左右. M_n 与转化率的关系基本与母体化合物 **1** 一致,说明三甲硅基并没有有效地改变此类催化剂的催化性能.化合物 **5** 由于反应速度慢且热稳定性较差,因此选取本体聚合研究其催化性能.结果表明,反应在 11 h 内转化率达到 48%,其动力学图(图 3) $\ln([M]_0/[M])$ 与反应时间呈一直线,表明聚合速率与单体浓度是一级反应关系.虽然分子量分布较宽(超过 2.0),但 M_n 与转化率(图 4)保持非常好的线性关系,且实际分子量 M_n (GPC)与理论值 M_n (th)非常接近,表明聚合物分子量是可控的.化合物 **6** 引入的叔丁基是典型的位阻取代基.可以看到,同引入其它位阻取代基一样,反应速度明显变慢,聚合反应仍然是一级反应(图 5),但是分子量分布随转化率增大而变窄,数均分子量与转化率在 72 h 内基本成线性关系(图 6),表明聚合体系为可控聚合体系.从上述 3 种催化剂来看,如果在茂环上引入适当的位阻型取代可以改变聚合结果,使非活性聚合转变成控制聚合.

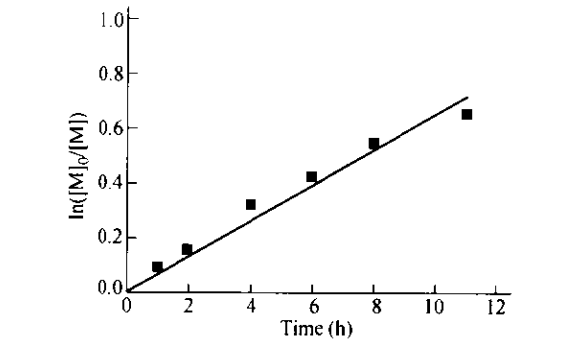


Fig. 3 Kinetic plot of polymerization of styrene catalyzed by complex 5

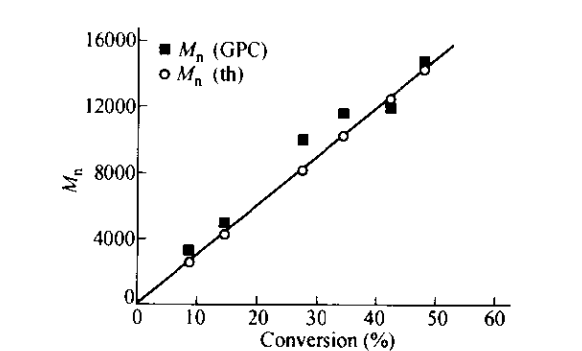


Fig. 4 Dependence of M_n of PSt on conversions using complex 5

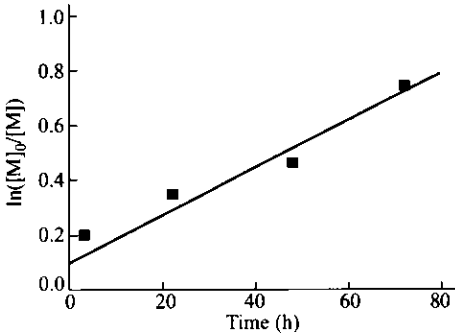


Fig. 5 Kinetic plot of polymerization of styrene Catalyzed by complex 6

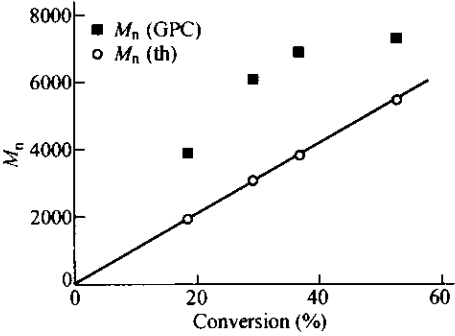


Fig. 6 Dependence of M_n of PSt on conversions using complex 6

综上所述,通过调节茂环上的取代基可以改变二环戊二烯基四羰基二铁类化合物对苯乙烯自由基聚合的催化性能.当在茂环上引入适当的大

位阻取代基,用稳定且经济的溴代烃作引发剂,在不需要助催化剂的聚合条件下即可实现苯乙烯的活性自由基聚合.

REFERENCES

1 Wang J S, Matyjaszewski K. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5614 ~ 5615

2 Kato M, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T. *Macromolecules*, 1995, 28: 1721 ~ 1723

3 Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001, 101: 2921 ~ 2990

4 Kamigaito M, Ando T, Sawamoto M. *Chem Rev*, 2001, 101: 3689 ~ 3745

5 Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32: 6877 ~ 6880

6 Kotani Y, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2000, 33: 3543 ~ 3549

7 Kamigaito M, Onishi I, Kimura S, Kotani Y, Sawamoto M. *Chem Commun*, 2002, 2694 ~ 2694

8 Möhring P C, Coville N J. *J Organomet Chem*, 1994, 479: 1 ~ 29

9 Auves K, Bernhardt R. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1891, 24: 2220 ~ 2221

10 Hallam B F, Pauson P L. *J Chem Soc*, 1956, 3030 ~ 3037

11 duPlooy K E, duToit J, Levendis D C, Coville N J. *J Organomet Chem*, 1996, 508: 231 ~ 242

12 Hallam B F, Pauson P L. *J Chem Soc*, 1958, 646 ~ 650

13 Abel E W, Moorhouse S. *J Organomet Chem*, 1971, 28: 211 ~ 215

14 Xu S, Yuan F, Zhuang Y, Wang B, Li Y, Zhou X. *Inorg Chem Commun*, 2002, 5: 102 ~ 104

15 Cotton J D, Byriel K A, Kennard C H L, Scheck T. *J Organomet Chem*, 1993, 462: 243 ~ 246

16 Grognet E L, Claverie J, Poli R. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9513 ~ 9524

17 Qin S H(钦曙辉), Qiu K Y(丘坤元). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2002, (2): 127 ~ 136

RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE CATALYZED BY BISCYCLOPENTADIENYL TETRACARBONYL DI-IRON COMPLEXES

ZHUANG Yan, LUO Xiongxiang, XU Shansheng, WANG Baiquan, ZHOU Xiuzhong

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071.)

Abstract A series of biscyclopentadienyl tetracarbonyl di-iron complexes, $[\text{Cp}'\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_9\text{H}_7, \text{C}_5\text{HMe}_4, \text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4, \text{C}_5\text{HPh}_4, t\text{-BuC}_5\text{H}_4$), were employed for the radical polymerization of styrene in toluene using $\text{Me}_2\text{CBrCO}_2\text{Et}$ as initiator. It was found that the polymerization was uncontrollable for systems of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ and $[\text{C}_9\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. When the bulky substituents were introduced to the cyclopentadienyl rings, the polymerization rates became much slower. When $[\text{C}_5\text{HPh}_4\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ was used to catalyze the bulk polymerization of styrene, although the molecular weight distribution was somewhat broad, the molecular weight M_n increased linearly with the conversion rate and the measured M_n values were very close to the theoretical values, indicating that the molecular weight is controllable. For the system of $[(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, the molecular weight M_n increased linearly with the conversion rate and the molecular weight distribution decreased with conversion increasing, indicating the polymerization system is controllable.

Key words Living radical polymerization, Controlled polymerization, Cyclopentadienyl, Fe-Fe bond