

钯(Ⅱ)催化 CO/乙烯交替共聚溶剂效应的研究*

罗河宽** 李达刚

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘 要 利用小釜实验考察了在多种新溶剂中钯(Ⅱ)催化 CO/乙烯共聚制备聚酮高分子的反应,并利用高分辨核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 技术对在不同溶剂中制得产品的主链和端基进行了分析,实验结果表明除甲醇外,在丙酮、丙醛、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、冰乙酸、二甲基亚砷等溶剂中,钯(Ⅱ)-双膦催化剂仍具有较好的催化活性,尤其以冰乙酸为溶剂,在没有强酸阴离子存在的条件下,催化反应亦可顺利进行.实验结果同时表明适宜的溶剂除作为稀释剂外,还对中心金属钯(Ⅱ)具有适宜的稳定作用.产品端基分析结果表明在非醇类溶剂中共聚反应由乙烯插入 Pd-H 键引发,在醇类溶剂中共聚反应主要由 CO 插入 Pd-OR 键引发.

关键词 一氧化碳, 乙烯, 聚酮, 钯(Ⅱ)催化剂, 溶剂效应

钯(Ⅱ)催化 CO/乙烯共聚制备聚酮高分子,由于 CO、乙烯价廉易得和产品具有优良的物理、化学性能等优点,尤其是产品具有良好的光降解性,避免了世界范围内的“白色污染”,因而在国内外吸引了众多的学者对该反应进行深入研究^[1~5]. 学者们以往的工作主要集中在对催化剂配体的研究上^[6,7],或对共聚机理的研究上^[1~4],或对 CO/乙烯/丙烯(或丁烯或丙烯酸丁酯等)三元共聚反应的研究上^[8],在所有的工作中 Shell 公司的工作最为引人注目,该公司以 Drent 为首的科研工作者开发的钯(Ⅱ)-双膦催化剂是目前人们研究的焦点,该催化剂在甲醇溶剂中具有很高的催化活性,作为溶剂的甲醇同时也参加了共聚反应,即参与了共聚反应的引发和终止.

由于溶剂甲醇参与了共聚反应的引发和终止,所以研究不同溶剂对反应的影响对研究催化剂,尤其是对研究催化剂的作用机理是非常重要的.本文对溶剂效应进行了专门研究,取得了一些新颖的研究结果,即除甲醇外,在丙酮、丙醛、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、冰乙酸、二甲基亚砷等溶剂中,钯(Ⅱ)-双膦催化剂仍具有较好的催化活性,尤其以冰乙酸为溶剂,在没有强酸阴离子存在的条件下,催化反应亦可顺利进行,并利用端基分析结果对共聚机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 原料

乙烯为兰化 304 厂产品,聚合级,99.99%. CO 为中国科学院兰州化学物理研究所制得, >94%, 其中 H_2 为 2%~3%, N_2 为 1%~2%, O_2 、 H_2O 均小于 0.2%.

* 1997-06-23 收稿, 1997-11-23 修稿; ** 现工作单位: 化工部北京化工研究院, 北京, 100013

1.2 仪器

AM-400 Bruker Spectrospin.

1.3 实验操作

准确称取一定量的 $\text{Pd}(\text{OAC})_2$ 、 DPPPr (1,3-双二苯基膦丙烷)、 CF_3COOH 和溶剂封入 200mL 不锈钢高压釜内,抽空用乙烯置换除去釜内的空气并充入 3.0MPa 乙烯,磁力搅拌,升温到反应温度,乙烯压力升至约 3.5MPa,充入 3.5MPa CO ,反应 1h,在反应过程中当压力降到 6.0MPa 时,再补加等量的乙烯和 CO .反应后冷却至室温,卸去压力,开釜,抽滤并用无水甲醇洗涤,放空气中使甲醇挥发至产物恒重,称量并计算平均反应速率.

2 结果与讨论

2.1 溶剂效应实验结果

实验结果列于表 1,由表 1 可见,除甲醇外,在丙酮、丙醛、 N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺、冰乙酸、二甲基亚砷等溶剂中,钯(II)-双膦催化剂仍具有较好的催化活性,尤其以冰乙酸为溶剂,在没有强酸存在的条件下,催化反应亦可顺利进行.

Table 1 Experimental results on solvent effect

Solvent	Product (g)	Reaction rate (g Copolymer/(gPd·h))
Methanol ^a	11.6	8700
Acetone ^b	6.0	2200
Propionaldehyde	9.6	914
N,N -Dimethylformamide	8.7	828
N,N -Dimethylacetamide	4.0	381
Glacial acetic acid	3.5	333
Dimethylsulfoxide	2.2	210

Reaction conditions: $\text{Pd}(\text{OAC})_2$ 0.1mmol, DPPPr 0.15mmol, CF_3COOH 5.0mmol, solvent 50mL, 95°C, 1h; a. $\text{Pd}(\text{OAC})_2$ 0.025mmol, $\text{Pd}(\text{II})/\text{DPPPr}/\text{CF}_3\text{COOH} = 1:1.5:50$ (molar ratio), methanol 50mL, 1h; b. Reaction temperature 100°C, the others are same as a

2.2 端基分析

利用高分辨核磁共振技术对产品进行表征,从甲醇、丙酮、丙醛、 N,N -二甲基甲酰胺、冰乙酸、二甲基亚砷中制得产品的 $^1\text{H-NMR}$ 数据及其归属列于表 2^[9], $^{13}\text{C-NMR}$ 数据及其归属分别列于表 3 和表 4^[10].

由表 2、表 3 和表 4 可见,从不同溶剂中制得产品的主链都为 $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-]_n$ 其中仅有极少量的两个乙烯相连的片段.谱图放大后,属于端基的峰也很清楚.从甲醇中得到的聚酮的端基主要为两种基本

Table 2 Data and assignments of $^1\text{H-NMR}$ of the copolymers

Solvent/Assignment	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-$	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-]_n$	$-\text{COOCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}-$
Methanol	1.15(3)	2.68(4)	3.00(main)	3.84	4.08		
Acetone	1.04(3)	2.55(4)	2.87(main)			6.07(3)	6.4(2)
Propionaldehyde	1.04(3)	2.56(4)	2.87(main)				
N,N -Dimethylformamide	1.05(3)	2.56(4)	2.88(main)			6.08(3)	6.4(2)
Glacial acetic acid	1.45(3)	2.97(4)	3.29(main)				
Dimethylsulfoxide	1.65(3)	3.20(4)	3.48(main)			7.01(3)	6.35(2)

等量的一 CH_2CH_3 和一 COOCH_3 , 从非醇类溶剂中得到的聚酮的端基主要为一 CH_2CH_3 , 有的还有少量的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团.

Table 3 Data of ^{13}C -NMR of the copolymers

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Solvent	(main)						(main)					
Methanol	9.53	24.97	30.57	38.77	39.63	43.55	55.60			217.62	219	222.04
Acetone	9.30	24.82		38.82		43.38		108.88	155.06	217.56	219.57	
Propionaldehyde	9.63	25.14		38.94		43.67		109.17	155.38	217.89	219.90	
N,N-Dimethylformamide	9.39	24.89		38.69		43.44		108.93	155.14	217.64	219.66	
Glacial acetic acid	9.01	24.51		38.33		43.11			154.79	217.21	219.20	
Dimethylsulfoxide	10.94	26.5		40.13		44.84			218.68			223.30

Table 4 Assignments of ^{13}C -NMR of the copolymers

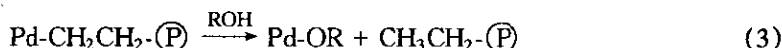
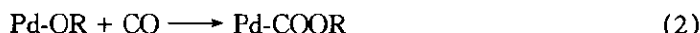
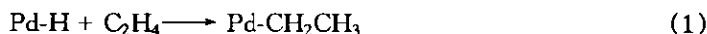
No.	Chemical shift(δ)		Assignments
	Exp.	Cal.	
1	9.53	9.41	$-\text{COCH}_2\text{CH}_3$
2	24.97	24.90	$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$
3	30.57	30.41	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
4(main)	38.77	39.41	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_n-$, $-\text{COCH}_2\text{CH}_3$
5	39.63	39.41	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
6	43.55	43.32	$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$
7	55.60	51.4	$-\text{COOCH}_3$
8(impurity)	108		$-\text{OCOCF}_3$
9(impurity)	155		$-\text{OCOCF}_3$
10(main)	217.62		$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_n-$
11	219		$-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$
12	222		$-\text{COCH}_2\text{CH}_3$

2.3 关于共聚反应的引发机理

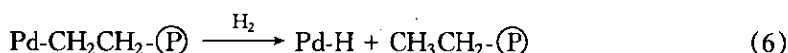
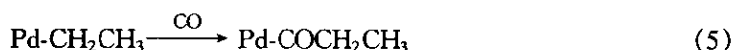
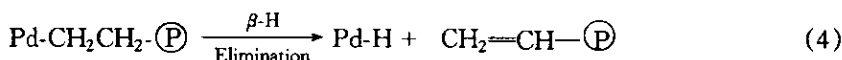
端基是由共聚反应的引发和终止生成的, 因此通过对产物端基的分析可以反过来对反应的引发和终止机理加以推测, 这就是 Sen^[11,12] 和 Drent^[2] 等很多人研究链引发和链终止机理的依据.

以甲醇为溶剂制得的聚酮主要具有基本等量的两种端基 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和一 COOCH_3 . 如果共聚反应从 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 一端开始, 应是 Pd-H 引发机理, 见式 1, 但我们在加压原位 ^1H -NMR 实验中并没有捕捉到 Pd-H 的存在, 说明共聚反应可能不是 Pd-H 引发, 或 Pd-H 引发即使存在也是很少量的, 因此共聚反应主要从 $-\text{COOCH}_3$ 一端开始引发, 即 CO 插入 Pd-OR 键是醇类溶剂中共聚反应的主要引发方式, 见式 2, 与我们的加压原位红外光谱实验结果一致^[4], 端基 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 是共聚链以醇解的方式发生链终止反应而生成的, 见式 3.

由上述分析可见,在醇类溶剂中链引发反应主要生成端基—COOCH₃,链终止反应主要生成端基—CH₂CH₃,所以在甲醇溶剂中制得的聚酮主要具有基本等量的两种端基—CH₂CH₃和—COOCH₃.



从非醇类溶剂中得到的聚酮主要具有一种端基—CH₂CH₃,有的还含有少量的—CH=CH₂端基,引发反应不可能从—CH=CH₂一端开始,—CH=CH₂是共聚链以β-H消除的方式发生链终止反应而生成的,见式4,共聚链只能从—CH₂CH₃一端开始引发,见式5,即从—CH₂CH₃开始引发共聚反应,—CH₂CH₃又是由C₂H₄插入Pd-H键而生成的,见式1,所以在非醇类溶剂中共聚反应是由Pd-H引发的.链终止反应也生成—CH₂CH₃端基,见式6,以β-H消除的方式发生的链终止反应只是少量的,见式4,链终止反应主要以式6的方式进行,所以—CH₂CH₃端基是大量的,H来源于痕量的质子性杂质或CO中的微量H₂.



2.4 溶剂效应

由上述分析可以看出,醇类溶剂参与了共聚反应的引发和终止,在丙酮、丙醛等溶剂中虽然共聚反应也可进行,但这些非醇类溶剂实际上并未参加反应,共聚反应是由Pd-H引发的,H来源于痕量的质子性杂质或CO中的微量H₂,这样看来,非醇类溶剂似乎对反应没有什么影响,只是作为稀释剂,用哪一种都一样,但实际上并非如此,在不同的非醇类溶剂中催化活性有较大的差异,见表1,尤其是在苯、乙醚、乙酸甲酯等一些非醇类溶剂中,催化剂完全失活,钯(Ⅱ)被还原为钯黑而沉淀出,这说明适宜的溶剂不仅仅作为稀释剂,还对中心金属钯(Ⅱ)或活性中心具有适宜的稳定作用,这种稳定作用可能是通过溶剂与钯(Ⅱ)的配位而实现的,需作进一步的深入研究.所以适宜的非醇类溶剂起码应具有两个作用,首先它是一种稀释剂,第二是具有稳定活性中心的作用,醇类溶剂除具有上述两个作用外,还具有第三种作用,即参与共聚反应的引发和终止.

综上所述,本文通过实验深入地研究了溶剂效应对钯(Ⅱ)催化CO/乙烯共聚反应的影响,发现除甲醇外,在丙酮、丙醛、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、冰乙酸、二甲基亚砷等溶剂中,钯(Ⅱ)-双膦催化剂仍具有较好的催化活性,尤其以冰乙酸为溶剂,在没有强酸阴离子存在的条件下,催化反应亦可顺利进行.端基分析结果表明,在非醇类溶剂中共聚反应是由Pd-H引发的,H来源于痕量的质子性杂质,并结合共聚反应和端基分析的结果对溶剂效应作了到目前为止最为深入的探讨,结果表明适宜的溶剂除作为稀释剂外,对中心金属钯(Ⅱ)或活性中心还具有适宜的稳定作用,否则会降低催化剂的活性,

或 Pd(Ⅱ)被还原为 Pd(0)而使催化剂完全失活.

REFERENCES

- 1 Sen A, Acc Chem Res, 1993, 26:303~310
- 2 Drent E, Van Broekhoven J A M, Doyle M J. J Organomet Chem, 1991, 417:235~251
- 3 Luo Hekuan(罗河宽), Li Dagang(李达刚). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1996, 54:697~701
- 4 Luo Hekuan(罗河宽), Li Dagang(李达刚). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1997, 13:158~163
- 5 Luo Hekuan(罗河宽), Li Dagang(李达刚), Li Shuben(李树本). Chemistry(化学通报), 1996, (9):9~18
- 6 Drent E. EP Pat, C08G, 245893. 1987-11-19
- 7 Van Broekhoven J, Drent E. EP Pat, C08G, 239145. 1987-09-30
- 8 埃特·德伦特, CN Pat, C08G, 87104269. 1988-01-06
- 9 Zhao Tianzeng(赵天增). ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(核磁共振氢谱). Beijing: Peking University Press, 1976. 80~90
- 10 Sheng Qifeng(沈其丰). ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(核磁共振碳谱). Beijing: Peking University Press, 1976. 68~98
- 11 Sen A, Lai T W. J Am Chem Soc, 1982, 104:3520~3522
- 12 Jiang Z, Dahlen G M, Houseknecht K, et al. Macromolecules, 1992, 25:2999~3001

STUDIES ON SOLVENT EFFECTS OF PALLADIUM(Ⅱ) CATALYZED ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF CO WITH ETHYLENE

LUO Hekuan, LI Dagang

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Many new solvents were investigated for the copolymerization of CO with ethylene to prepare polyketones with small reactor experiments. The backbone and the end groups of the polyketones prepared in different solvents were analyzed with high resolution ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. The experimental results showed that, besides in methanol, in acetone, propionaldehyde, N, N-dimethylformamide, N, N-dimethylacetamide, glacial acetic acid, dimethylsulfoxide, palladium(Ⅱ)-bisphosphine catalyst also had high reactivity, especially in glacial acetic acid, the copolymerization could be performed without anions of strong acid. The experimental results also showed that suitable solvent should have suitable stability on central metal palladium(Ⅱ) besides acting as diluent. End groups analysis showed that the copolymerization was initiated by insertion of ethylene into Pd-H bond in non-alcohol solvents, was mainly initiated by insertion of CO into Pd-OR bond in alcohol solvents.

Key words Carbon monoxide, Ethylene, Polyketone, Palladium(Ⅱ) catalyst, Solvent effect