

1,3-戊二烯阳离子聚合过程中环化反应的研究*

彭宇行 刘佳林 戴汉松 寸琳峰

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

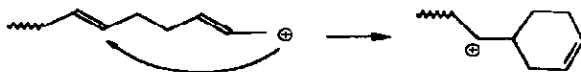
摘 要 以 AlCl_3 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 为引发剂, CH_2Cl_2 为溶剂, 在 20°C 聚合了 1,3-戊二烯(PD). 对聚合物(PPD)的结构分析表明, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 生成的聚合物具有较高的环化度. 聚合物的环化过程是通过两种机理, 分子内链转移机理和阳离子引发机理, 后者可以通过加入 DtBP 得到抑制. AlCl_3 引发的聚合反应中环化过程以前一种机理为主, 而 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 则以后一种机理为主. 通过阳离子引发的环化反应主要发生在 PPD1,2 单元侧基双键上.

关键词 1,3-戊二烯, 阳离子聚合, 环化聚合, 三氯化铝, 三氟甲基磺酸铝

共轭二烯的阳离子聚合反应由于链增长活性中心的不稳定性以及聚合物链中含有残余双键的特点, 很容易引发包括环化反应在内的各种副反应. 共轭二烯阳离子聚合物的分子链因此通常包含了线型和环状结构. 就环化反应过程而言, 通常是通过分子内链转移(Intramolecular chain transfer)以及阳离子(质子等)引发(Cationic initiation)两种机理^[1-5], 以丁二烯为例, 两种环化反应可表示如下:

I. 分子内链转移机理

1,4 单元



1,2 单元

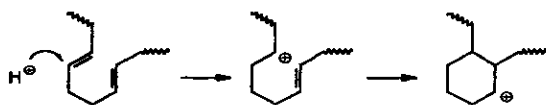


以上机理 I 实际上为链转移反应一部分, 与其它链转移(如向单体转移)一样与增长反应同步进行, 而机理 II 则是聚合物分子链中残余双键通过质子或其它阳离子的再引发过程, 发生在聚合过程以后, 实际上聚合反应的引发剂通常也是这类环化反应的引发剂.

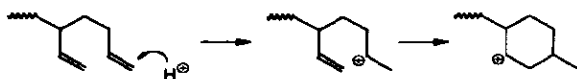
II. 质子(或其它阳离子)引发机理

1,4 单元

* 1994-09-23 收稿; 1994-12-16 修稿; 国家教委留学回国人员基金资助课题



1,2 单元



在已报道的 1,3-戊二烯阳离子聚合反应^[7,8]工作中,都发现了明显的不饱和度损失(Unsaturation loss),表明分子链中部份双键已参与成环反应^[9,10],但由于 PPD 环状结构难以给出有价值的特征信号,难以得到准确的结构,所以只是有作者提出过几种聚戊二烯可能的环状结构^[8,9],而未加以证实。

我们在已报道的工作中^[6]研究了以三氟甲基磺酸铝($(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$)引发的 PD 阳离子聚合反应,发现其聚合物具有较高的环化度.本工作将对 1,3-戊二烯的阳离子环化反应作进一步研究.

1 实验部分

1.1 原料

1,3-戊二烯(PD):Aldrich 试剂,纯度 90%,用 CaH_2 干燥并蒸馏;

三氟甲基磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$):Aldrich 试剂,纯度 98%,直接使用;

三氟甲基磺酸铝($(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$):由 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 与金属铝反应制得^[6],在 200℃ 真空干燥后密闭放置备用;

CH_2Cl_2 :AR, CaH_2 干燥并蒸馏;

2,6-二叔丁基吡啶(DtBP):Aldrich 试剂,纯度 97%,直接使用.

1.2 聚合反应^[6]

聚合反应在 N_2 保护下进行, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 每次使用前都在真空下 200℃ 烘烤 2h 以上,再引入新蒸馏过的溶剂和单体,一定反应时间后用甲醇终止反应,再用水洗除去残余催化剂,蒸去溶剂并干燥聚合物至恒重.

1.3 测试与表征

^1H -NMR 谱在 BRUKER(250 MHz)核磁共振仪上记录,SEC(GPC)用 WATER R401 测定(PS_t 标样, THF, μ -Styragel 柱).

2 结果与讨论

对 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 引发的 1,3-戊二烯(PD)聚合反应的研究表明^[6],这个反应体系包含了两种引发机理,即由残余水与 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 的共催化及残余酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 催化($(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 由 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 制备)两种机理.我们同样以 Lewis 酸 AlCl_3 和质子酸 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 作引发剂聚合 PD 作比较,其结果列于表 1 中.

Table 1 Polymerizations of PD by different initiators

Polymer	Initiator	Initiating system	Conversion (%)	$\bar{M}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Cyclic fraction* (%)
PPD1	AlCl_3	" H_2O "/ AlCl_3	69	9000	3.5	25
PPD2	$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$	" H_2O "/ $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ " $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ "	82	1500	2.7	48
PPD3	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	90	300	1.9	64

[I]: 2.3×10^{-4} mol/L; [M]: 2.3×10^{-2} mol/L; Solvent: CH_2Cl_2 ; Reaction temperature: 20°C ; Reaction time: 18 h;

* Calculated by $^1\text{H-NMR}$ spectra

表中的环状结构分数 Cyclic fraction(或环化度)是由 $^1\text{H-NMR}$ 谱计算得到的不饱和度损失估算得到^[6].表1的结果表明,与 AlCl_3 相比 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 引发剂生成的聚合物具有更高的环化分数,说明在此体系中环化反应更加活跃,这种环化反应倾向极可能由(残余)酸催化所贡献,因为由 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 引发的PPD3具有很高的环化度.因此,PD的环化反应很大部分可能是由质子 H^+ 引发的.

为了证明以上结论,我们运用了“质子捕捉”技术(Proton trap)^[11],在反应体系加入质子捕捉剂DtBP,DtBP具有很强的亲核性,然而由于空间位阻的限制而只能捕捉质子而不与其它亲电体作用:



图1为DtBP对PD聚合反应影响的结果,可以看出,随DtBP浓度的增加, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 和 AlCl_3 催化体系得到的PPD环化分数都是呈下降趋势,但降低到一定值后不再下降, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 体系的下降幅度明显大于 AlCl_3 .

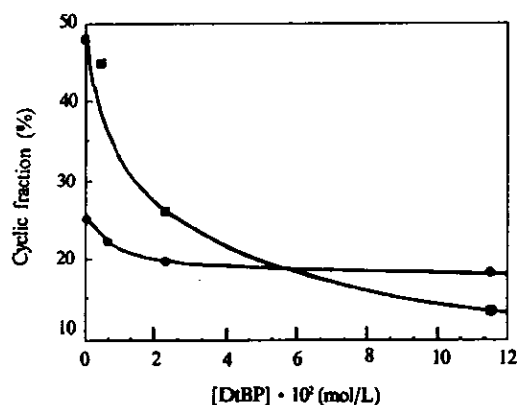


Fig. 1 Effect of DtBP on the cyclic fraction of PPD chain
Initiator: AlCl_3 (●), $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ (■)
Other reaction conditions in Table 1

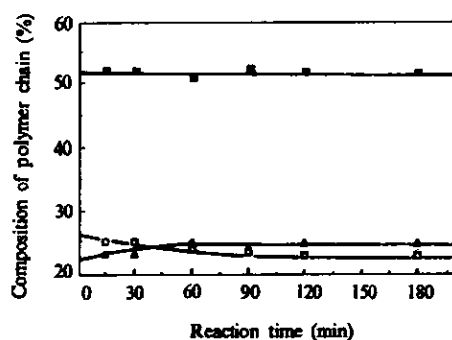


Fig. 2 Evolution of PPD microstructure during the polymerization initiated by AlCl_3
▲Cyclic fraction; ■Linear 1,4 units; □Linear 1,2 units
Reaction conditions in Table 1

从以上结果我们推断, PD 的环化反应存在两种机制, 即由分子内链转移机理和质子引发机理同时存在, 后一种机理引发的环化反应通过加入 DtBP 而得到抑制(图 1 中下降部分), 但 DtBP 对前一种机理引发的环化过程没有影响(图 1 中平台部分), AlCl_3 引发体系中环化反应主要通过链转移机理, 而 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 体系中则以质子引发的环化反应为主。

我们以上结论可通过聚合物结构随反应时间的变化进一步证实。图 2 和图 3 为 AlCl_3 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 引发体系的 PPD 结构-反应时间曲线, 其中线型链部分的 1,4 和 1,2 单元分数通过 ^1H -NMR 谱图上在 $\delta = 0.95$ 和 $\delta = 1.65$ 处的特征吸收的积分计算得到^[6]。在 AlCl_3 体系中(图 2), 反应一开始的 PPD 环化分数已在 20% 以上, 随反应时间有微弱的上升, 与此相比, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 体系中环化分数在反应初期不足 15%, 但随反应时间增加而升高十分明显(图 3)。

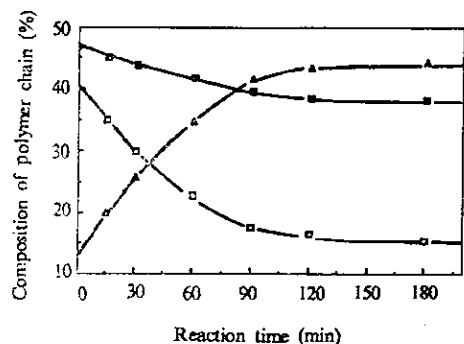


Fig. 3 Evolution of PPD microstructure during the polymerization initiated by $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$
 Δ Cyclic fraction; $\blacksquare$ Linear 1,4 units; $\circ$ Linear 1,2 units
 Reaction conditions in Table 1

我们认为, 环状结构随反应时间增加而升高的部分为质子引发机理引起的, 事实上, 这种机理引发的环化反应发生在聚合反应以后, 因此可以观察到环化度随反应时间的变化。但对链转移引发的环化反应讲, 同链增长反应同时进行, 因此环化度也不随反应时间而改变。在 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ 引发体系中质子引发的环化反应更为明显, 而对 AlCl_3 而言, 这部分环化反应贡献很小, 而主要是通过链转移引发的环化反应为主。这些结论与 DtBP 的影响的结果是完全一致的。

从图 2 和图 3 中我们还观察到另一个现象, PPD 环化分数上升的同时, 线型分数下降主要是 1,2 单元的降低, 1,4 单元的减少幅度较小, 这表明由质子引发的环化反应主要是

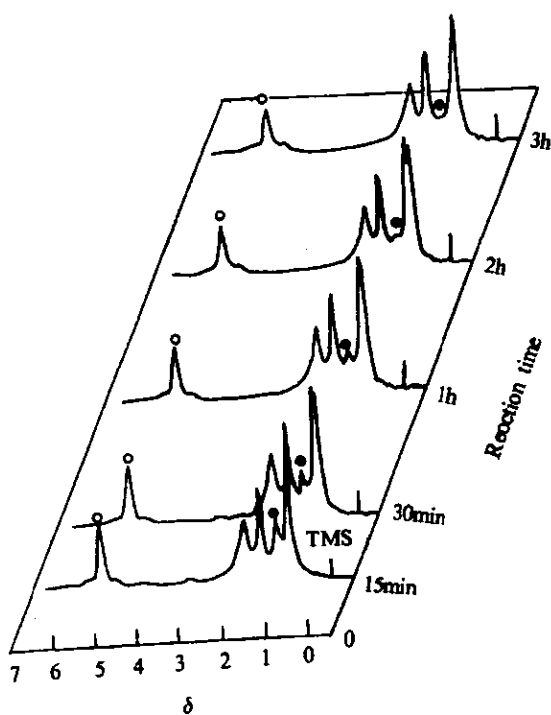
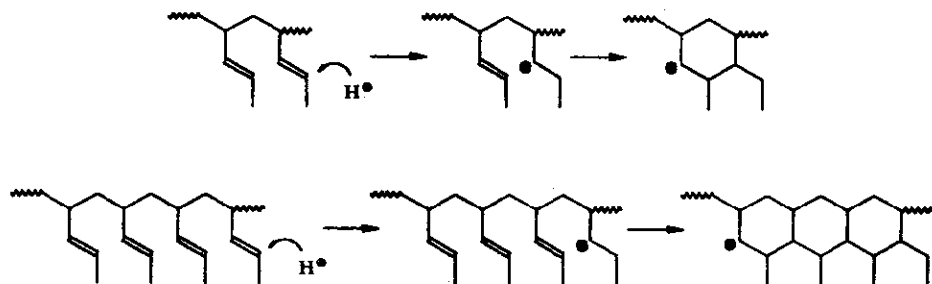


Fig. 4 Evolution of ^1H NMR spectrum of PPD during the polymerization initiated by $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$
 $\bullet$ Linear $-\text{CH}_2-$; $\circ$ $-\text{CH}=\text{CH}-$
 Reaction conditions in Table 1

通过 1,2 单元进行.事实上 PPD1,2 单元侧链上的双键很容易成为 H^+ 进攻的场所^[4,5]而在相邻的两个 1,2 单元之间成环,当存在连续分布的 1,2 单元时,则生成稠环结构的 PPD:



由质子引发的 PPD 环化反应主要通过 1,2 单元进行这一事实可以通过聚合过程中 ^1H NMR 的变化得到进一步证实,图 4 为 $(CF_3SO_3)_3Al$ 引发的 PD 聚合反应不同反应时间得到的聚合物 ^1H NMR 谱,我们观察到线型链 1,2 单元的 $-CH_2-$ 上的质子在 $\delta = 1.27$ 处的信号随反应时间增加逐渐减弱,表明线型 1,2 单元在反应过程中逐渐减少,在图中我们同样还可观察到不饱和质子在 $\delta = 5.3$ 处的信号随反应时间增加而逐渐减弱的过程。

REFERENCE

- 1 Gaylord N G, Kossler I. *J Polym Sci, Part C*, 1968, 16:3097~3108
- 2 Colub M A, Heller J. *Can J Chem*, 1963, 41:937~953
- 3 Stolka M, Vodehnal J, Kossler I. *J Polym Sci, Part A*, 1964, 2:3987~4001
- 4 Gaylord N G, Kossler I, Stolka M, et al. *J Am Chem Soc*, 1963, 85:641~642
- 5 Gaylord N G, Kossler I, Stolka M, et al. *J Polym Sci, Part A*, 1964, 2:3969~3985
- 6 Peng Y X, Nguyen H A, Cheradame H, et al. *Eur Polym J*, 1994, 30:69~77
- 7 Priola A, Cesca S, Ferranis G, et al. *Makromol Chem*, 1975, 176:1969~1981
- 8 Denisova T T, Livshits I A, Gershtein Y R, et al. *Polym Sci. USSR*, 1974:1017~1024
- 9 Friedmann G. *Bull Soc Chim Fr*, 1967, 698~700
- 10 Friedmann G. *Bull Soc Chim Fr*, 1967, 2548~2551
- 11 Kennedy J P, Chou R T. *J Macromol Sci, Chem*, 1982, 18:3~10

STUDY ON THE CYCLIZATION DURING THE CATIONIC POLYMERIZATION OF 1, 3-PENTADIENE

PENG Yuxing, LIU Jialin, DAI Hansong, CUN Linfeng

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chengdu 610041)

Abstract 1, 3-Pentadiene was polymerized in CH_2Cl_2 at 20°C , initiated by AlCl_3 and $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$. The polymer chain contains both linear segments and cyclic structures. The cyclic fractions of PDD prepared by AlCl_3 and by $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ are respectively 25% and 48%. The cyclization reaction takes place through two processes: (I) Intramolecular chain transfer; (II) protonic initiation. The process (II) could be essentially hindered in the presence of DtBP. The cyclization of PPD induced by AlCl_3 occurs mostly through the process (I) and the cyclization in the polymerization initiated by $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}$ is induced mainly by the process (II). In the process (II) the cyclization takes place on the double bonds of the lateral groups of 1, 2 units.

Key words Cationic cyclization, Cationic polymerization, Aluminium chloride, Aluminium trifluoromethanesulfonate, 1, 3-Pentadiene