

天津大学博士学位论文

**CO/苯乙烯共聚中离子液体催化行为
及结构-活性关系研究**

**Catalytic Behaviour of Ionic Liquids and
Structure-Activity Relationship of
CO/Styrene Copolymerization**

学科专业：应用化学

研究 生：田晶

指导教师：许湧深 教授

天津大学化工学院

二零零八年元月

中文摘要

聚酮是一种性能独特的高分子材料，它不仅具有优良的力学性能、耐压、耐高温特性，还具有生物和光降解性能。其中，脂肪族聚酮是以一氧化碳 (CO) 与 α -烯烃为原料，在钯催化体系作用下经交替共聚合而成的。但由于其所用催化体系价格昂贵，严重地制约了其工业化进程。为此，本文将以改善钯体系的催化活性为目的，并对催化机理和反应条件的优化进行了研究。

以 $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ 离子液体为溶剂，应用新型钯-稀土复配催化体系实现了 CO 与苯乙烯的共聚。该催化剂在离子液体中可重复使用 4 次以上。通过 NMR、IR、XPS、TEM 等表征手段证明所得聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 为高结晶线型严格交替共聚物。考察了稀土种类、离子液体量、反应时间、苯醌用量、体系压力等因素对催化活性的影响。利用十二烷醇为终止剂对聚酮的链终止方式进行了考察，观察到了以离子液体为溶剂制得的聚酮共聚物长链上仅带有“酮型”端基。

合成了多种适用于聚酮体系的离子液体，并将其作为反应介质分别应用于一氧化碳与苯乙烯共聚反应。考察了离子液体阴、阳离子及烷基链长度对聚酮催化体系的影响。其中，以丁基吡啶六氟磷酸盐的催化效果最佳可达 $464 \text{ gSTCO}/(\text{gPd}\cdot\text{h})$ 。

另一方面，合成了一系列可应用于聚酮催化的 2,2'-联吡啶衍生物，分别利用 Gaussian 98 对所得产物进行了分子计算，并对其催化活性的大小进行了预测，实验证明联吡啶类配体环上 4,4 位取代基的供电性增强，不但可提升体系的催化活性，而且可以提升所得聚酮产物的相对分子质量。并以催化活性最高的 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶为配体应用于 CO 与苯乙烯共聚体系中，确定了该体系的最优化聚合条件为 80°C 、 2MPa 、甲醇/苯乙烯体积比为 0.75，对苯醌/钯摩尔比为 100，4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶/乙酸钯摩尔比为 2。

此外，分别以丙烯腈与苯乙烯为原料制备了乙酸钯负载树脂微球并应用于催化一氧化碳与苯乙烯聚合反应，并利用红外光谱与扫描电镜等手段分别进行了表征。对比并考察了催化体系中树脂微球用量，树脂微球乙酸钯负载量，反应时间等因素对共聚反应的影响，发现虽然两种树脂均可在重复使用 5 次后具有少量催化活性，但聚苯乙烯树脂负载催化剂更适合 CO 与苯乙烯聚合体系。通过利用 SPSS 对各影响因素之间的相互关系进行分析，结果表明改变对苯醌加入量 (x_6) 对该体系的影响最为显著。

关键词： 聚酮 离子液体 2,2'-联吡啶衍生物 乙酸钯负载树脂

ABSTRACT

The polyketones are a fascinating polymeric material with excellent properties, including mechanical property, pressure tight, high temperature resistance and bio/photo-degradation. Aliphatic polyketones are prepared by a perfectly alternating copolymerization of carbon monoxide (CO) with olefins in the presence of palladium-based catalysts. However, these catalysts are too expensive to be afforded by most chemical industries. Here, the objective of our work is to improve the catalytic activity of palladium system, and to analyze catalytic mechanism and optimal reaction conditions.

The copolymerization between CO and styrene is implemented in the $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ ionic liquid in the presence of the novel palladium/rare-earth catalytic system. The catalyst in the ionic liquid was repeatedly used four times with virtually no loss in its activity and selectivity. The product was characterized by means of NMR, IR, XPS and TEM, indicating that poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) is a high-crystallized linear alternated copolymer. We also investigate the influence of several reaction conditions such as rare earth type, ionic liquid volume, reaction time, benzoquinone content and system pressure, on the catalytic activity. In chain termination of the copolymerization carried out by dodecanol, It is found that only ketone-type group is in the terminus of polyketone backbone under ionic liquid solvent.

Various ionic liquids are synthesized and used as solvent of the CO/styrene copolymerization. The affect of electrostatic environment of cation (or anion) and length of alkyl chain on the catalyst system was studied by comparison of structures from different ionic liquids. The results show that $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ is good for the copolymerization in which the catalytic activity reaches 464 gSTCO/(gPd·h).

On the other hand, a series of 2,2'-bipyridine homologues available to catalyzed polyketones were synthesized. We use Gaussian 98 software to predict the catalytic activity according to relationship between 4,4-groups and electron-cloud density of N,N-spaces, suggesting that, as the electronic donor of 4,4-groups are increased, the catalytic activity and the relative molecule weight increased steadily. In top catalytic activity system in the presence of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridines, the optimal condition is that the ratio of methanol/styrene (V/V) is 0.75, the ratio of BQ/Pd^{2+} (mol/mol) is

100, and the ratio of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine/Pd²⁺ (mol/mol) is 2. The copolymerization easily occurs at 80 °C under atmosphere of 2 MPa.

In addition, polystyrene-supported and polyacrylonitrile-supported palladium acetate catalysts are prepared, respectively. These microspheres are characterized by IR and SEM and also employed in the copolymerization of CO with styrene. By analyzing influence of resin dosage, loadability of palladium and reaction time on the yield, polystyrene-supported palladium catalyst is better than polyacrylonitrile-supported one, although the two catalysts are available in five copolymerization cycles. The correlation between influencing factors is determined by SPSS statistics, showing that dosage of benzoquinone is significant.

KEY WORDS: Polyketone, Ionic liquids, 2, 2'-Bipyridine homologues, Resin-supported palladium acetate catalyst

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

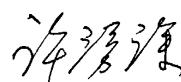
学位论文作者签名: 
田晶 签字日期: 2018年3月3日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名: 
田晶
签字日期: 2018年3月3日

导师签名: 
许湧深
签字日期: 2018年3月3日

前 言

随着高分子材料的日新月异，聚烯烃研究的不断深入，各国研究者越来越多地将研究重点转移到聚烯烃功能化的研究上。而利用丰富而廉价的一氧化碳与烯烃共聚便是制造功能性聚烯烃的有效途径之一。利用CO与一种或多种含双键的不饱和单体进行交替(接枝)共聚反应制备新型高聚物——聚酮，不仅可以合理利用煤资源和其它化学过程中的副产物CO，达到节约石油资源降低成本的目的，更为可贵的是利用聚酮类材料的可降解性，还能有效避免日益严重的“白色污染”问题。为了将聚酮产品早日工业化，针对聚酮的合成、性能与应用等方面的研究均成为当今基础研究与工业开发的热点。

到目前为止，由乙烯或丙烯与一氧化碳共聚反应合成ECO或PCO等聚酮已见大量文献报道，且部分已达到工业化要求。而利用苯乙烯(或其它烯烃及二烯烃代替乙烯或丙烯)及一氧化碳为原料，进行功能化聚酮基质材料(侧链含有苯环、双键、环状结构等基团)的合成，仍处在实验室研究阶段。其主要原因在于，合成聚酮多采用贵金属钯作为催化剂，虽然该体系已表现出极大的催化活性，但由于该体系中贵金属钯的成本过高，产品分离困难，重复使用率低等诸多因素，使得聚酮的生产始终难以实现大规模工业化，即便对于已经工业化的ECO来说，其成本仍然太高。这也使得如何在不影响聚酮催化效果的前提下摸索出一条降低聚酮合成成本的新途径，成为当前聚酮研究过程中一个急待解决的课题。

自20世纪80年代以来，离子液体(Ionic Liquids)以其独特性质及功能引起了世界各国科学家的广泛兴趣。由于离子液体具有难挥发、易回收、高热稳定性与高化学稳定性、无可燃性、可设计性等诸多优点，这使得以离子液体作为反应介质时，不但能避免以往使用有机溶剂时对环境造成的污染，在适当条件下还能连同反应体系内的催化剂一起回收后循环使用。若将离子液体应用于一氧化碳和苯乙烯共聚反应中，在不影响催化活性的前提下代替传统的溶剂，则有望实现催化剂的回收与重复利用。本文第二章将着重探讨当以离子液体为溶剂时钯-稀土多元催化体系对一氧化碳和苯乙烯共聚反应的影响。由于稀土与贵金属催化剂共同对体系进行催化时，往往能表现出明显的助催化作用，从而达到减少主催化剂的使用量，降低反应成本的目的。因此通过本章内容的探讨，使得人们进一步探寻一种既能在合成聚酮过程中具有较高催化活性，又能实现回收与再利用的催化体系成为可能。

从理论上讲离子液体大约存在 10^{13} 种, 但我们必须从中筛选出适合一氧化碳和苯乙烯共聚反应的离子液体。但在传统方法下非 AlCl_3 型离子液体的制备过程中尚存在如制备反应时间过长 (多为 48 小时以上), 生产成本过高等问题。若想从根本上改变这一现状, 人们不得不从反应环境的改变上寻找突破口。随着对微波化学认识的不断加深, 以及微波化学技术的不断发展, 这也使得将微波技术直接应用于离子液体的合成反应成为可能。本文第三章以微波辐射的加热方式合成多种适用于聚酮体系的离子液体, 并将其作为反应介质应用于一氧化碳和苯乙烯共聚反应中。不仅考察了不同种类的离子液体对催化体系的影响, 还通过对比常规方法与微波方法的离子液体合成过程, 研究了微波各项参数对离子液体制备所带来的影响。

催化剂的活性与催化寿命是一氧化碳与烯烃共聚反应的关键因素。研究结果表明, 双齿配体是决定催化剂活性的主要因素, 而延长催化剂的催化寿命则与配体的结构与性质存在密切联系。对钯聚合体系而言, 双齿配体在 $\text{Pd}(\text{II})$ 一侧形成的单环螯合环结构, 不仅使 $\text{Pd}(\text{II})$ 络合物难以离解为 $\text{Pd}(\text{0})$, 而且该螯合结构对单体分子与 $\text{Pd}(\text{II})$ 中心进行配位存在明显的促进作用。本文第四章从新型联吡啶配体的合成入手, 分别合成了几种新型的联吡啶类衍生物, 并以它们为配体, 利用其 4, 4'位上不同取代基对其对位上的 N, N 位的电子云密度的影响, 分别研究了其在一氧化碳和苯乙烯共聚体系中的作用, 并利用 Gaussian 98 对其进行了分子模拟, 并以此为基础探讨了双齿氮配体结构对一氧化碳和苯乙烯共聚体系的催化活性的影响。

树脂负载催化剂由于其具有易分离、操作简便、减少腐蚀和环境污染, 重复使用性强等优点一直吸引着各国研究者的目光。其中载体的组成、表面性质和载体的物理结构等因素均对催化活性中心的电子性质、分散程度、稳定性以及催化反应过程中的传质传热存在明显影响。本论文第五章分别以聚苯乙烯树脂和聚丙烯晴为载体合成两种树脂负载钯催化剂, 并将其应用于催化 CO 与苯乙烯共聚反应。不仅对比考察了两体系中各参数对树脂负载型钯催化剂的催化效果和重复使用性能的影响, 更利用 SPSS 15.0 对各影响因素之间的相互关系进行了分析。

第一章 文献综述

伴随着全球石油资源的日益减少,以煤为原料的一碳化工也就成为了现阶段化学工业中的重要研究领域。从储量相对丰富的煤和甲烷中提取一氧化碳,并利用 CO 与不饱和烃、胺类化合物、甲醛等物质进行聚酮、聚酯等反应的研究已在国内外广泛开展起来。

作为一种新型高分子材料,聚酮在诸多方面均表现出了高性能,具体说来有如下几方面:从低温到高温范围内的良好模量保持能力;较强的耐化学性;较好的阻碍性和防渗透性;超强的耐磨性;比润滑聚合物成本更低的天然润滑性;洁净条件下较好的摩擦性能等。更为重要的是,作为聚酮原料之一的 CO 来源丰富,价格低廉,以其作为单体,既减少了污染,又利用了碳资源。与大多数以石油为原料制备的高分子材料相比,大大降低了能耗,这在能源危机、石油资源短缺的今天,更充分体现了利用碳一资源进行聚酮研究的重要意义。

到目前为止,虽然由一氧化碳与乙烯(或丙烯)共聚反应合成 ECO(或 PCO)等聚酮部分已达到工业化要求。而利用苯乙烯(或其它烯烃及二烯烃代替乙烯或丙烯)及一氧化碳为原料,进行功能化聚酮基质材料(侧链含有苯环、双键、环状结构等基团)的合成,则一直围绕着几个挑战性问题——拓宽聚酮应用范围,贵金属催化剂重复使用,以及高催化性能配体制备等进行着广泛而深入的研究。

1.1 一氧化碳与烯烃交替共聚合成聚酮^[1]

1.1.1 利用一氧化碳与乙烯进行共聚

以 CO 与乙烯为原料制备聚酮的研究最早始于 1941 年,当时研究者采用 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 为催化剂,人类历史上第一次制备出了具有交替结构的聚酮^[1]。随后, Fenton 等人以 $\text{Pd}(\text{CN})_2$ 做该类反应的催化剂^[2],也得到了高熔点,大分子量的聚酮产物。在研究中他们还发现,聚合物的特性粘度(当时主要利用特性粘度这一参数来代替对分子量的研究)和产率均对聚合反应中所选溶剂的种类具有较强依赖性。从上世纪 80 年代以前的研究结果来看,CO 与乙烯的聚合反应虽然可以实现,但反应必须在高温下进行(温度一般为 100 至 200 °C 之间),且反应产

率与相应催化活性 (包括钯催化剂和镍催化剂) 均相对较低^[2, 3]。

1982 年, Sen 等人以 $[\text{Pd}(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$ 为催化剂, 氯仿为溶剂, 第一次使得聚酮反应得以在室温下顺利进行^[4]。在维持体系压力为 5MPa 保持不变的情况下, 体系的催化活性可达 10 gPK/(gPd·h)。在这一研究基础上, 人们尝试以乙酸为溶剂, 单齿的有机膦化物为配体, 使得 CO 与乙烯交替共聚速率可达 1000 gPK/(gPd·h) 以上^[1]。

为了进一步探索催化体系中各种因素对于聚合反应速率的影响, 1985 年, Drent 等人^[5]利用双齿的有机膦化物为配体, 以金属钯为催化剂, $pK_a < 2$ 的酸为溶剂的催化体系下对 CO 与乙烯的共聚进行了详细的动力学研究。结果表明在醋酸钯-双齿膦配体-酸组成的催化体系中, 聚合反应速率主要取决于膦配体和酸, 以及氧化剂 (如对苯醌) 与醋酸钯的相对比率。2000 年, 我国的一些研究者也对该问题进行过深入研究, 得出了相近结论^[6]。

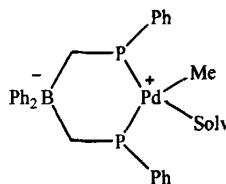
经多年深入研究, 人们发现在 CO 与乙烯的共聚过程中加入酸可以提高催化体系的催化活性。三氟乙酸和对甲苯磺酸通常被视为较为理想的选择, 有时这些酸的铜盐也可作为他们的代替物。高氯酸^[7]和磷酸^[8]也可用于聚酮反应, 且它们的镍盐、铜盐、铁盐、锌盐、矾盐同样对聚合具有促进作用。值得注意的是体系中加入酸的种类不同, 体系对应的催化活性也不同, 在不同酸介质中, 体系中的催化活性按如下顺序排列, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{PhCOOH} \approx \text{HBF}_4 > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COOH} > \text{HCl}$ 。由此可见, 若能尽快探寻出聚合速率与酸 pK_a 之间所蕴含的数学关系, 无疑将为日后的研究提供巨大理论支持。

当 CO 与乙烯进行共聚反应中通常还要向体系中加入极性溶剂充当反应介质。在以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 或其它钯复配物为催化剂时, 多选甲醇为反应介质^[9, 10]。当以其它溶剂为反应介质时, 为了增加钯催化剂的催化活性, 通常在所选溶剂中还要混入微量的水或醇。特别是在某些反应体系中, 若不加入适量水和醇, 还会造成链引发过程延长, 甚至聚合速率下降。

在 CO 与乙烯进行的共聚反应中, 大多数研究者都热衷选用以醋酸钯-双齿磷配体-酸三者组成催化体系进行催化, 该体系表现出的催化活性有时甚至比 $[(\text{L})\text{Pd}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$, $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{TsO})](\text{TsO})$ 等这些钯复配催化剂的还高。双齿磷配体在这一体系中的作用尤为重要, 若以乙醇为溶剂, 三氟乙酸为酸组分, 聚合反应速率将按如下双齿膦配体的顺序递增, 双(二苯基膦基)甲烷 $<$ 1,6-双(二苯基膦基)己烷 $<$ 1,5-双(二苯基膦基)戊烷 $<$ 1,4-双(二丁基膦基)丁烷 $<$ 1,4-双(二丁基苯基膦基)丁烷 $<$ 1,2-双(二苯基膦基)乙烷 $<$ 2,3-双(二苯基膦基)丁烷 $<$ 2,4-双(二苯基膦基)戊烷 $<$ 1,3-双(二-n-丁基膦基)丙烷 $<$ 1,4-双(二苯基膦基)丁烷 $<$ 1,3-双(二苯基膦基)丙烷 $<$ 1,3-双(二(2-甲氧基苯基)膦基)丙烷^[11, 12]。相比

其它膦配体，当醋酸钯与配体 $(2\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-2})$ 相结合时，聚合反应的催化活性最高。在 9 MPa 压力下，催化活性最高可达 33000 gPK/(gPd·h)。但将反应在较低温度和压力下进行时，钯的催化活性与聚酮产率均有所降低。2003 年，Vavasori 等人^[12]还在实验中对比不同位置进行取代的 1,3-双(二苯基膦基)丙烷配体的催化活性。研究者发现当在丙烷上的 2 位引入烷基进行取代后，体系催化活性基本不变，而当 1 位和 3 位引入烷基后，体系催化活性的变化较大。这也从另一方面证明了配体的电子密度以及空间位阻同样对催化体系存在影响。

若选用复配催化剂对 CO 与乙烯共聚反应进行催化，则复配催化剂的结构规整性同样对催化活性产生影响。截止到目前，虽然依旧不能明确聚合速率与二膦配体结构之间所蕴含的潜在关系，但我们仍可以推断，配体构型，磷原子之间的亚甲基长度 (n)，以及复配催化剂的结构规整性均对体系的催化活性造成影响。当 $n < 5$ 时，两个 P 原子为顺势，整个钯复配催化剂的空间结构为平面四边形，此时的体系催化活性较高。当亚甲基长度的继续增长 ($n > 5$) 时，P-Pd-P 三者所组成的 2 面角将从原先的 74 度 ($n=1$) 增加至 175 度 ($n=5$) 以上，两个 P 原子也变为反势，催化活性也随之下降。根据该研究结果，Lu 等^[13]合成了 Zwitter-离子钯催化剂（见 Scheme 1-1），并对一氧化碳与乙烯聚合进行了催化，该催化剂表现出的催化活性甚至丝毫不弱于以 1,3-双(二苯基膦基)丙烷为配体的催化体系。



Scheme 1-1

上世纪 90 年代以后，一氧化碳与乙烯进行聚合时人们更多采用钯复配 P-N 或 N-N 双齿配体组成催化体系，并使用带有芳环的或含氟的芳香环烷基硼化物及其盐（如 Na, K, Li 等）^[14-16]或者铝氧烷^[17, 18]来代替体系中的酸组分（如三氟乙酸，对甲苯磺酸等）。

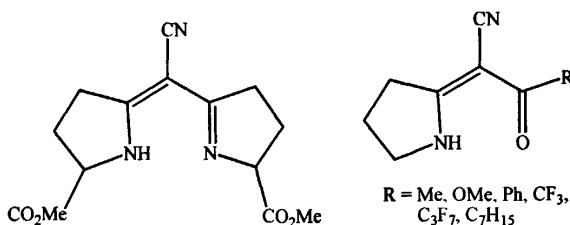
经过对催化体系的改进，当以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\text{-}(\text{But}_2\text{Al})_2\text{O}$ 组成催化体系，甲苯为溶剂时，催化活性可达 2900 gPK/(gPd·h)。有人以含有 N 杂环结构的化合物作为复配催化剂也取得了较为理想的催化效果。Gardiner 等^[19]曾以 $[\text{cis-CH}_2\{\text{N}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{R})\text{C}\}_2\text{Pd}(\text{NCMe})_2](\text{BF}_4)_2$ 钯复配催化剂催化反应，其中 R

为 Me, 2, 4, 6-Me₃C₆H₂, 催化活性基本在 810 gPK/(gPd·h) 以上。近些年, 在 2-甲基-2-(2-吡啶)-1,3-二(二苯基膦基) 丙烷^[20], 及其 C2-, C3-, C4-桥接双膦配体的研究基础上, 科研工作者又合成了一系列新型的 P-N 或 N-N 配体。这些配体与钯组成复配催化剂在一氧化碳与乙烯的共聚过程中都表现了较高的催化活性。其中, 钯与膦亚胺组成的复配催化体系[Pd(P-N)(Me)(MeCN)](BF₄) 甚至还能引发一氧化碳与乙烯的嵌段聚合和活性聚合。

2000 年, 钯复配二膦单氧化配体, 如 [(MeCN)(Me)Pd(κ^2 -P, O-Ar₂P(CH₂)_nP(O)Ar₂)]X (Ar=Ph, *p*-MeC₆H₄, *n*=1-3, X=BF₄, SbF₆), [(η³-C₃H₅)Pd{ κ^2 -P, O-Ar₂P(CH₂)_nP(O)Ar₂}]X (Ar=Ph, *n*=2, 3, X=OTs, OTf, *n*=1, X=SbF₆; Ar=*p*-MeC₆H₄, *n*=1, X=SbF₆) 等, 也被应用于一氧化碳与乙烯的聚合过程中^[21], 但该类型催化剂的催化活性却远不如上面提及的其它催化体系。

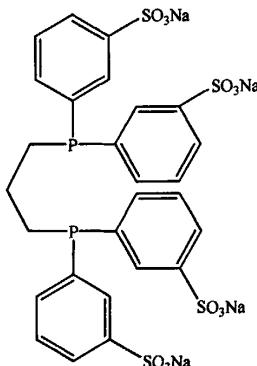
2002 年 Gusev 等人以 1,1'-钯(II)-双(二苯基膦基)二茂铁型复配催化剂 [Pd(H₂O)₂{Fe(C₅R₄PPH₂)₂}](OTf)₂ (R=H, Me) 同样成功的实现了一氧化碳与乙烯的共聚。但伴随着聚酮的生成, 在所得产物中往往还会掺杂一些可溶解于甲醇的低聚物质以及少量甲基丙酸脂(可能来源于反应中对乙烯的甲氧羰基化作用)^[22]。

为降低聚合过程中的成本, 不少研究者还尝试利用价格低廉的铜或镍来取代钯。其中 Klabunde 等人^[23]曾尝试用镍(II)膦配体复配催化剂 [Ni{Ph₂PCH=C(Ph)O}(PEt₃)Ph] 对 CO 与乙烯进行催化。还有人尝试利用镍(II)复配 N-O 双齿配体 [Ni(N-O)(*o*-MeC₆H₄)PPh₃] (这里的 N-O 为 4-硝基吡啶-2-羧酸酯, 吡嗪-2-羧酸酯, 或 4-甲氧基吡啶-2-羧酸酯) 以及双膦单氧化配体 [(η³-CH₂C(Me)CH₂)Ni{ κ^2 -P, O-Ph₂PXP(O)Ph₂}]SbF₆ (X=*o*-C₆H₄, NH) 来组成催化体系。随后, Kläui 等人利用一系列双齿氮配体以及氮氧螯合配体 [(L)Ni(*o*-MeC₆H₄)(PPh₃)] 也被成功应用于 CO/C₂H₄ 的聚合(见 Scheme 1-2), 其催化活性可达 2300 gPK/(gPd·h)^[24]。1998 年, Domhov^{er} 等利用 Ni(*o*-MeC₆H₄)(PPh₃)(Tp^{Ph}) (这种 Tp^{Ph} 为一种三联三吡唑硼酸盐配体), 同样成功制备出聚酮, 且所得聚酮具有较高的物理性能 (T_m=260 °C, M_w=5770)^[25]。但在 50 °C 下进行反应时, 催化活性仅为 1.2 gPK/(gNi·h)。



Scheme 1-2

由于在聚酮的实际生产过程中要不可避免的使用甲醇或其他极性溶剂,这也就势必会在环保,溶剂再利用,以及安全生产等方面带来一定的负面影响。为了降低聚酮工业化生产的难度,人们又纷纷转向以水相为反应介质进行聚酮合成的研究^[26, 27]。上世纪 90 年代以后, Batistini 等人^[27]以钯复配硫酸盐的双齿配体组成催化体系,率先在水相中成功的合成了聚酮。他们分别利用水溶性的二膦配体 dppp-(SO₃Na)₄ (见 Scheme 1-3), 以及与钯的复配催化剂 Pd(TsO)₂(MeCN) 分别组成催化体系对一氧化碳与乙烯共聚进行催化。90℃条件下,催化活性可达 4000 gPK/(gPd·h), 所得产物的分子量约为 (6-8) × 10³。



Scheme 1-3

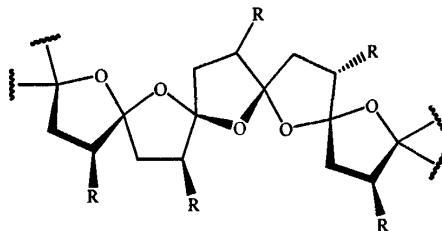
1992 年,人们陆续报道了利用一氧化碳与乙烯进行气相聚合的研究^[28-34]。反应中必须将由醋酸钯,二膦,以及氟硼酸组成催化体系附载于某一高聚物载体,聚合时气相中须保持一定含量的甲醇蒸汽。该载体可为多孔聚丙烯^[35]或硅^[36]等,也可采用 CO/C₂H₄ 共聚物本身。与传统方法下进行聚合时的聚合速率相比,该体系的聚合速率并未明显降低^[37, 38]。目前,虽然利用一氧化碳与乙烯共聚制备聚酮的反应大都仍在溶液中进行,但利用气相法制备聚酮也必将在不久的将来为人类带来更为可观的经济收益。

1.1.2 利用一氧化碳与丙烯或其它长链烃进行共聚

在一氧化碳与丙烯或其它长链 α -烯烃的共聚过程中，通常选取 $[L_2PdX_2]^{n+}$ 类物质为催化剂，这里 X 通常选取弱供电子（或非供电子）基团，及中性基团与钯结合，L 为二膦，反应介质多选用甲醇或含有一定量甲醇的溶剂。

在相同条件下，利用一氧化碳与丙烯或其它长链 α -烯烃进行聚合反应的催化活性通常小于 CO 与乙烯反应时的催化活性。当以 $Pd(OAc)_2-CF_3COOH-Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ 为催化体系，CO 分别与乙烯，丙烯，以及 1-丁烯进行聚合时，催化活性的大小依次为 $6000 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ ， $400 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ ， $250 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ ^[39]。当以硝基甲烷-乙醇混合溶液取代三氟乙酸为溶剂， $[(Ph_2P(CH_2)_3PPh_2)Pd(MeCN)_2](BF_4)_2$ 为复配催化剂，继续进行上述试验，仍得出相同结论。

在一氧化碳与丙烯或其它长链 α -烯烃进行聚合的过程中，许多因素除对体系催化活性存在影响外，还能影响所得聚合物的结构。受这些因素的影响，当一氧化碳与长链 α -烯烃进行聚合时，其产物中往往含有螺旋缩酮结构的 1, 4-二酮类物质（见 Scheme 1-4）^[40]。



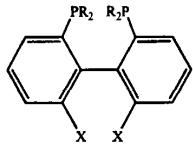
Scheme 1-4

反应温度就是影响因素之一，当一氧化碳与丙烯在较低温度下进行聚合反应时，产物中就会生成上述结构，而以其它长链 α -烯烃（如 1-庚烯等）为反应物进行反应时，若反应温度在 50 °C 以下，产物中同样含有该螺旋缩酮结构的聚酮^[41]。

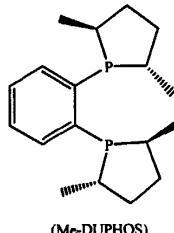
在研究初期，由一氧化碳与丙烯制得的聚酮分子量往往很低，其主要原因在于以往实验中总是忽略了对反应体系中溶剂里水含量的控制。通过对水含量的控制，在接下来的研究中一氧化碳与丙烯的分子量 M_w 甚至可达 43.2×10^4 ^[42, 43]。

在一氧化碳与丙烯聚合过程中，选择适当的配体不仅可以提高反应的催化活性，甚至还能对所得聚合物的规整性产生影响。当以醋酸钯-二膦配体-对甲基苯磺酸组成催化体系^[44]对一氧化碳与丙烯聚合进行催化时，体系催化活性按如下顺序递增， $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2 < Bu_2P(CH_2)_3PBu_2 < Bu_2P(CH_2)_4PBu_2$ 。若采用 Scheme 1-5 所示结构为配体时，所得聚合物多为完全无规聚合物，而采用 Scheme 1-6 所示

结构为配体时，则可得到立构规整的聚酮。而当采用 Scheme 1-5 或 Scheme 1-6 的对映异构体，以及 Scheme 1-7 为配体时，所得聚合物往往具有更高的立构规整度。

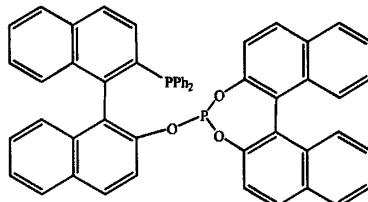


$\text{PR}_2 = \text{PPh}_2$ · $\text{X} = \text{Me, OMe}$;
 $\text{PR}_2 = \text{PCy}_2$ · $\text{X} = \text{H, OMe}$;
 $\text{PR}_2 = \text{P}(\text{cyclohexyl})_2$, $\text{X} = \text{OMe}$



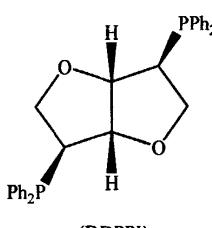
Scheme 1-5

Scheme 1-6



Scheme 1-7

通过配体的选择，还可使所得的产物具有光学活性^[45]。在 α -烯烃（1-丁烯，1-庚烯，1-癸烯）与一氧化碳进行聚合时，若选用二膦配体 Scheme 1-8 与钯为催化体系时，则可得到具有光学活性的聚酮。



Scheme 1-8

具有内双键的烯烃也可与一氧化碳发生共聚反应。Jiang 等^[46]在 $[\text{Pd}(\text{Me-DUPHOS})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ 催化下，以顺-2-丁烯与一氧化碳共聚可生成全同立构且具有光学活性的低聚聚酮 ($M_n=600$)。在该催化体系下，研究者还利用其他单体进行了聚合，发现 1-丁烯，1, 4-酮，以及骨架结构为螺环缩酮结构的化合物与 CO 聚合时的催化活性均较顺-2-丁烯为反应物时的高。其中，当以 1-

丁烯作为反应物时, 其产物分子量 M_n 可达 4×10^4 。Jiang 等人还指出顺 2-丁烯的异构体在聚合过程中可能转化成 1-丁烯后继续参加反应, 而反-2-丁烯在该催化体系下不能与一氧化碳发生聚合。

CO 与丙烯及某些第三单体还可进行三元共聚反应。De vos 等人就利用烃类物质作溶剂, 实现了 $C_2H_4/CO/MeCH=CH_2$ 三元共聚, 并考察了三者在不同加入量的条件下, C_2H_4/CO 及 C_3H_6/CO 片段对生成聚合物性质的影响。若以钯为催化剂, 以水溶性的 dppp- $(SO_3Na)_4$ 或 phen- $(SO_3Na)_2$ 为配体时, 在水溶液中也可进行上述反应^[26]。但该反应中的催化体系活性仅为 $4-22 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$, 远低于以甲醇为溶剂时的催化活性^[47]。

CO 与丙烯同样可在水相中进行聚合, 但丙烯与 CO 的聚合速率仅为使用乙烯时的 $1/10$ 。其主要原因在于丙烯与 CO 进行聚合时, 可能有油相的低聚物形成。该类反应中主要以 $(NaO_3SC_6H_4CH_2)_2C(CH_2PPh_2)_2Pd(CF_3COO)_2\text{-TsOH-C}_6H_4O$ 为催化体系, 水溶性的钯复配 $P(C_6H_4SO_3Na-m)$ 体系, $(C_6H_4SO_3Na-m)_2P(CH_2)_3$ 体系, 以及 $P(C_6H_4SO_3Na-m)_2$ 体系也可用于该反应的催化^[48, 49]。当选用后者作催化剂时, 催化活性可达 $2.6-7.2 \times 10^3 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ 。利用 NMR 等检测手段对所得聚合物进行端基分析, 发现聚合物结构中含有二酮结构。而以甲醇为溶剂所得聚酮, 则含有酮基, 酮脂基, 与脂基三种类型的端基。

1.1.3 利用一氧化碳与苯乙烯及其衍生物进行共聚

Milani 等人对于一氧化碳与苯乙烯进行共聚反应的研究较为深入。Milani 等人^[50]认为溶剂性质 (分别尝试了使用甲醇和 2, 2, 2-三氟乙醇 (TFE)), 反应温度, CO 压力以及对苯醌浓度对聚合反应速率以及分子量均有一定的影响。研究中他们发现当以 $[Pd(bipy)_2](PF_6)_2$ 为催化剂, TFE 为溶剂时, 体系催化活性的衰减较慢。而以甲醇为溶剂时, 催化活性通常会随反应时间的延长而降低。在聚合温度方面, 当体系温度从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 聚合反应速率也将从原来的 $271 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ 增加至 $1134 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$, 但产物特性粘数 $[\eta]$ (分子量) 却从原先的 0.27 dL/g 降至升温后的 0.14 dL/g 。体系压力对分子量的影响同样不可小视, 当体系中一氧化碳的压力从 1 MPa 升至 4 MPa 时, 聚合速率从 $1081 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ 锐减至 $290 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ 。相比其他几个影响因素, 反应时间对分子量的影响相对较小。

Milani 等人还指出对苯醌 ($C_6H_4O_2$) 不仅能够影响聚合反应速率, 更可以影响聚合物的分子量。当以 $[Pd(bipy)_2](PF_6)_2$ 与 $C_6H_4O_2$ 组成催化体系时, 反应的催化活性可达 $\sim 17000 \text{ gPK/(gPd}\cdot\text{h)}$ 。若以 TFE 为溶剂, 催化剂可保持至少 48 小时以上不失活。当对苯醌与钯的摩尔比为 5: 1 时, 聚合物分子量 M_w 可达 71710

($M_w/M_n=2$), 当对苯醌较少时, M_w 仅为 84860 ($M_w/M_n=1.8$)。

近些年, 世界各国的研究者纷纷将研究重点转移到了新型配体的合成及其应用上, Milani 课题组也不例外。他们利用钯与 (S)-3-(1,2,2-Me₃C₃H₄)-1,10-phen 组成复配催化剂^[51], 并将其应用于一氧化碳与苯乙烯 (或 4-甲基苯乙烯) 的聚合, 体系催化活性可持续 80 小时以上, 产物分子量也可达 20×10^4 (甚至 30×10^4)。端基分析结果表明, 所得聚酮中分别含有 PhCH=CH 基团, Me(Ph)CH 基团, 以及 CF₃CH₂O 基团。

除 Milani 课题组以外, 其他学者在这一领域内也进行了大量的有益尝试。Stoccoro 等人^[52]以 $[\text{Pd}(\eta^1,\eta^2-\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OMe})(\text{bipy})]^+\text{X}^-$ 为复配催化剂, 二氯甲烷为溶剂对 CO 与苯乙烯的共聚进行催化, 其中 X⁻ 为 BPh₄⁻, CF₃SO₃⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄⁻。文章中他们还考察其复配催化剂中的阴离子对反应活性的影响, 结果发现催化活性按如下阴离子的顺序递增, BPh₄⁻ < CF₃SO₃⁻ < BF₄⁻ < PF₆⁻ < SbF₆⁻ < B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄⁻。若反应过程中向体系中加入过量的联吡啶, 催化活性的顺序则变为 BPh₄⁻ < CF₃SO₃⁻ < BF₄⁻ ≈ PF₆⁻ ≈ SbF₆⁻ ≈ B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄⁻。

Aeby 等人^[53, 54]选用不同的 P-N 配体与 $[\text{Pd}(\text{COMe})(\text{P-N})(\text{solv})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ 组成复配催化剂 (P-N 为膦基(二羟基氮氧杂茂)), 实现了 C₂H₄/CO/H₂C=CHPh 的三元共聚合。结果表明, 体系压力对聚合速率和共聚物组成均存在较大影响。当一氧化碳的压力从 29 MPa 减小为 14 MPa 时, 聚合速率也从 27 mmolPK/(gPd·h) 降为 12.9 mmolPK/(gPd·h)。与此同时, (-C₂H₄-CO-) 与 (-C₂H₄Ph-CO-) 单元的摩尔比也从 80: 20 升至 90: 10。由于三元共聚物中 (-C₂H₄-CO-) 与 (-C₂H₄Ph-CO-) 单元二者的摩尔比将直接决定其产物的玻璃化温度 T_g , 所以体系压力的变化对所得聚合物的理化性质均存在间接影响。Kacker 等人^[55]就专门考察了该三元共聚物中单体含量对产物理化性能的影响。有数据表明, 当聚合物中 (-C₂H₄-CO-)/(-C₂H₄Ph-CO-) 片段的摩尔比为 73/27 时, 三元共聚物的 T_g 仅为 37 °C, 断裂应力 (σ_p) 为 62 MPa, 断裂时的相对拉伸 (ε) 为 270 %。

Abey 等人^[56]还合成了 (S)-2-[2-(二芳基膦基) 苯基]-4-苯基-4,5-二羟基氮氧杂茂 (芳基包括苯基, 对甲氧苯基, 间甲氧苯基, 间甲苯基), 并分别考察了以其为配体时对聚酮体系的影响。结果发现, 磷原子上的芳基取代基对聚合速率以及所得聚酮的立构规整度均有较大影响。

1999 年, Santi 等人^[57]合成了一系列双甲氧羰基复配催化剂 $[\text{Pd}(\text{L-L})(\text{MeOCO})_2]$ (L-L 为取代的邻二氮杂菲), 并在 65 °C, 4 MPa 条件下, 以 $[\text{Pd}(\text{L-L})(\text{MeOCO})_2](\text{PF}_6)_2$ 与 1, 4-萘醌组成催化体系应用于 CO/苯乙烯共聚反应, 该体系催化活性约为 194 gPK/(gPd·h)。他们认为邻二氮杂菲配体 (L-L) 的 pK_a 值 (该值主要取决于邻二氮杂菲上取代基的引入) 将直接决定催化剂的催化活

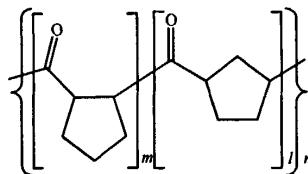
性。实验数据表明, 随着 pK_a 数值的不断增加, 聚合速率和产物的分子量均会下降 2-6 倍, 产物的立构规整性也会相应下降。

Sen 等^[58]还合成了 $[\text{Pd}(5\text{-Me-1,10-phen})(\text{MeCN})_2(\text{BF}_4)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2]$ 复配催化体系。该体系不仅可应用于一氧化碳与苯乙烯 (或 4-甲基苯乙烯) 的二元共聚中, 还可应用于 CO/苯乙烯/乙烯, CO/苯乙烯/丙烯等三元共聚体系。利用该体系制得的 CO/苯乙烯共聚物产物极难溶于 2-氯苯酚和六氟异丙醇, 但当把聚合物溶于二氯苯酚后其结晶度将大幅下降。在实验中他们利用甲醇把溶于二氯苯酚中的 CO/对甲基苯乙烯共聚物进行沉淀后, 发现所得产物为可溶于氯仿和二氯甲烷的无定型聚合物。在三元共聚方面, 利用该体系制得三元共聚物的溶解性主要取决于苯乙烯与第三单体的相互比率。当 $\text{-C}_2\text{H}_4\text{CO-}$ 片段在共聚物中的含量占 11 mol%-12 mol% 时, 所得聚酮可溶于氯仿和二氯甲烷, 不溶于丙酮。但当 $\text{-C}_2\text{H}_4\text{CO-}$ 片段的含量大于 80 mol% 时, 该聚合物在大多数溶剂中均不可溶 (2-氯苯酚和六氟异丁醇除外)。

CO 与苯乙烯的共聚合反应中溶剂对体系的影响很大, 冯亚凯等人^[59]发现当以甲醇为溶剂, bipy/Pd²⁺的摩尔比为 15: 1 时, 体系催化活性为 68 gPK/(gPd·h)。而当以 THF, DMSO, DMF 等代替甲醇为溶剂时, 体系催化活性均大幅下降, 且伴随有部分 Pd(II) 转变为 Pd(0) 的现象发生。当以石油醚, 环己烷, 硝基苯, 乙酸乙酯为溶剂时, 体系催化活性仅为甲醇时的 1/3 至 1/4。

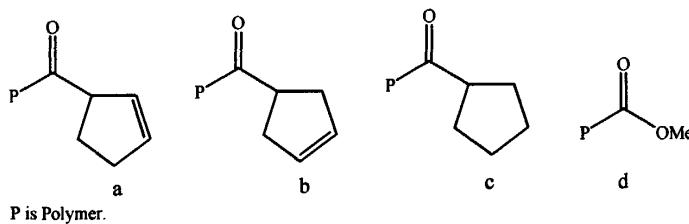
在 CO 与苯乙烯聚合过程中双齿 N-N 配体同样影响着所得产物的构型。当以乙腈钯与 2,2-双[4-(S)-甲基-1,3-唑啉-2-烷基]丙烷^[60]或 (4S,4S')-4,4',5,5'-四羟基-4,4'-双异丙基-2,2'-二唑^[61]组成复配催化剂对聚合进行催化时, 所得产物大部分为全同立构。而当以 C2-对称的钯复配催化剂 (R,R/S,S)-trans-1,2-[C₆H₁₀ {N=CH-2-C₅H₄N(PdMe(NCMe)₂)₂}][B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄]₂, 或 [C₂H₄{N=CH-2-C₅H₄N(PdMe(NCMe)₂)₂}][B{3,5-(CF₃)₂C₆H₃}₄]₂ 对 CO/苯乙烯进行催化时, 所得产物均为间同立构^[62]。当以手性配体 (2-(吡唑-1-烷基) 吡啶, 2-(吡唑-1-烷基) 嘧啶等), 与钯合成 Cs 对称的复配催化剂对一氧化碳与苯乙烯共聚催化时, 同样可得间同立构产物^[63]。Bastero 等人^[64]以不同烃取代的 C1 对称吡啶基咪唑配体用于催化 CO 与 4-甲基苯乙烯的共聚, 发现配体上取代烃也可对产物的立构规整性产生影响。

1.1.4 利用 CO 与环烯烃进行共聚



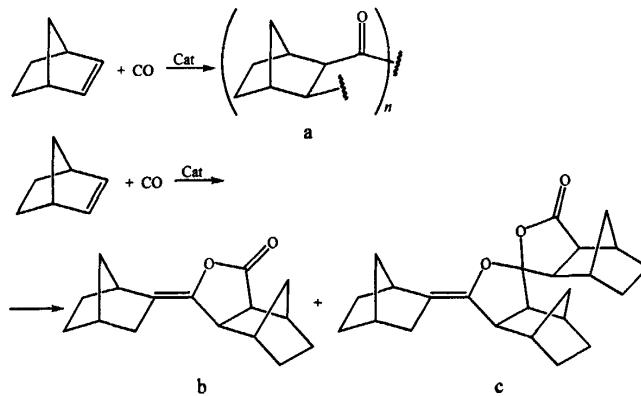
Scheme 1-9

一氧化碳与环戊烯进行共聚反应时, 所得共聚物的链段结构主要以环戊烷在聚酮主链上进行 1, 2 位或 1, 3 位插入而实现的, 见 Scheme 1-9。Amevor 等^[65]利用钯的双齿氮配体和磷配体分别对 CO 与环戊烷进行了催化。实验结果表明, 在 40 °C, 4 MPa 压力下反应体系的催化活性最高, 且所得产物分子量大。他们还发现在该聚合反应中, 体系中聚合物的端基通常存在以下 4 种结构 (如 Scheme 1-10 所示)。



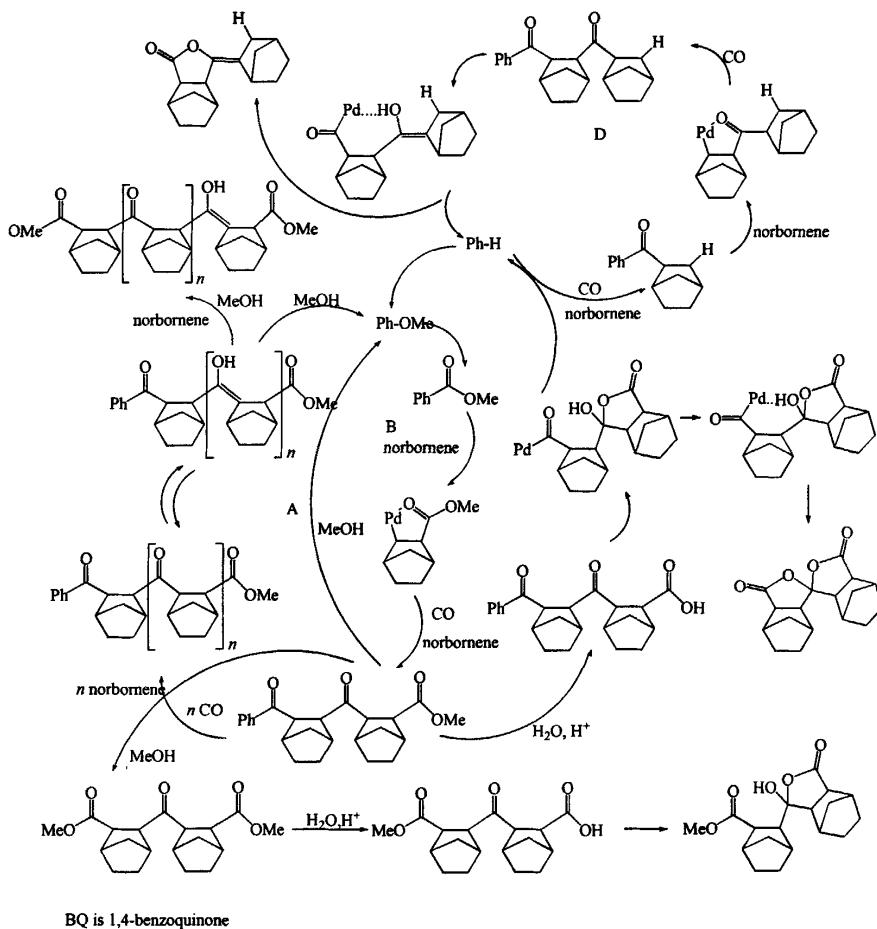
Scheme 1-10

在环烯烃与一氧化碳的聚合反应中, 降冰片烯作为烯烃在文献中曾多次出现, 其催化体系多使用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-HCl}$, 及 $[(\text{bipy})\text{Pd}(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ 等钯复配催化剂^[66-71]。



Scheme 1-11

Liaw 等人认为在一氧化碳与降冰片烯的聚合过程中，其环上的碳-碳键易发生断裂，或伴随着碳-碳键的断裂还发生开环和反应中心转移等现象的出现，并根据所用催化剂的不同，最终产物可得聚酮 (a) 或 (b) 和 (c) 等聚内酯结构的产物^[72]。



Scheme 1-12

2002 年，Novikova 等^[11]以 $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ 为催化体系，分别以 1, 4-萘醌和对苯醌为氧化剂，成功地进行了 CO 与降冰片烯的共聚合。他们发现当体系中对甲苯磺酸/醋酸钯的摩尔比从 10 升至 30，所对应聚合物的分子量从 8000 下降到了 5000。与加入 1, 4-苯醌相比，以 1, 4-萘醌为氧化剂更能促进聚合物产率的大幅提升。更为重要的是通过对 ^{13}C NMR, ^1H NMR, IR 等数据的分析，Novikova 等利用聚合机理揭示了一氧化碳与降冰片烯共聚产

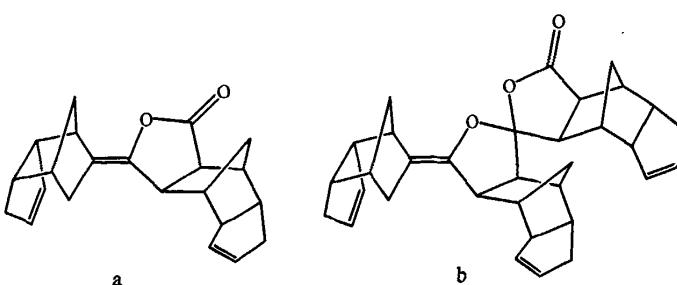
物多样性的原因。

从 Scheme 1-12 可以看出, 催化循环 A 是影响分子量与聚合物结构的主要因素, 通过 A 循环后, 链终止时产物的端基主要为酯基。而循环 B 与循环 A 类似, 但链终止后产物主要以三聚体结构为主。若在体系的反应介质引入少量水, 则可促使催化剂在反应过程形成催化剂循环 C, 该循环通常能对反应起到促进作用。在该循环过程中, 还伴随有一元羧酸和乳醇类物质的生成。在整个反应过程中, 除了 A, B, C 三个循环体系外, 循环 D 中生成的 Pd-H 同样对体系的催化活性存在催进作用。此外, 为保护体系中 Pd-OMe 基团的活性, 在该催化体系中必须加入氧化剂。

在 Novikova 等人之前, Kacker 等^[73]利用降冰片烯与 CO/乙烯实现了接枝共聚反应。该反应以 *trans*-Pd(*PPh₃*)₂(Cl)(COC₆H₄Me-*p*) 为催化剂, 非极性溶剂为反应介质, 生成物为降冰片烯与 (CO/C₂H₄)_n 长链的交替共聚物。

1998 年, Liaw 等^[74]还研究了一氧化碳与降冰片烯衍生物的交替共聚。在 60 °C, 3-4 MPa 压力下, 以 MeNO₂-MeOH 的混合溶液为溶剂 (摩尔比为 5: 1), [(bipy)Pd(MeCN)₂](BF₄)₂ 为催化剂, 成功地实现了聚合。他们发现与 CO/降冰片烯的共聚物相比, 所得聚合产物具有更好的溶解性, 且烃基上的取代烷基链越长, 产物的结晶度越差, 在溶剂中的溶解性也更好。

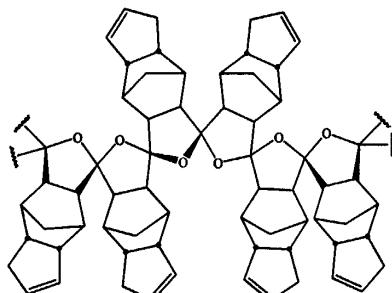
作为环烯烃中的重要分支, 人们在一氧化碳与环二烯聚合的研究上同样进行了大量的探索。1986 年, 人们以 Pd(OAc)₂-bipy-TsOH-C₆H₄O₂ 为催化体系, 双环戊二烯 (DCPD) 为单体, 第一次实现了 CO 与环二烯的聚合反应^[67]。当以 Pd(OAc)₂-Ph₂P(CH₂)₃PPh₂-CF₃COOH 为催化体系时, 反应必须控制在 80-90 °C 之间的温度下^[75]进行。当以 [Pd(MeCN)₂(PPh₃)₂](BF₄)₂ 为催化剂时, 其产物通常为 CO/DCPD 的二聚体 a 及其三聚体 b 的混合物, 见 Scheme 1-13。



Scheme 1-13

事实上, 一氧化碳与 DCPD 共聚的产物在大多数情况下多为螺酮结构化合物 (如 Scheme 1-14 所示), 而且即使对该产物进行长时间加热, 它也很难再转

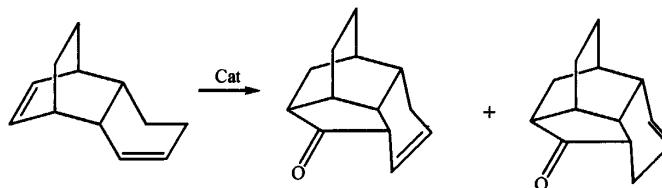
化为酮类物质。



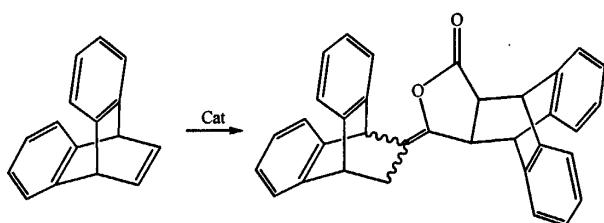
Scheme 1-14

1993 年, Liaw 等人^[76]还利用 $\text{Pd}[(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ 及不同的单齿配体 $[\text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{NPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{P}(\text{OPh})_3]$ 组成催化体系对 CO 与环戊二烯聚合进行催化。所得产物熔点在 180°C 以上, 且可溶于 THF。实验发现, 体系压力对分子量的影响很大, 当体系内 CO 压力从 2.1 升至 5.6 MPa 后, 所得产物的分子量 M_n 也相应地从原先的 570 gPK/(gPd·h) 上升到 2750 gPK/(gPd·h)。当体系以 PPh_3 为配体, 甲醇为溶剂时, 体系催化活性达到最高。通过对所得产物进行 ^1H NMR 分析发现, 所得产物为 1,2-结构和 1,4-结构的混合物。当采用极性溶剂 (MeOH, MeCN) 为反应介质时, 1,2-结构聚合物的含量将显著提升, 但聚合物热稳定性也随之下降。

Kawaguchi^[77]等人利用一氧化碳分别与内-三环 $[6,2,2,0^{2,7}]$ 十二环-3,9-二烯, 以及双苯基二环 $[2,2,2]$ 辛三烯进行共聚, 所得产物分别为油状的二聚体 Scheme 1-15, 和固体二聚物 Scheme 1-16。



Scheme 1-15



Scheme 1-16

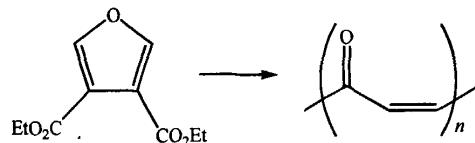
Safir 等人^[78]利用钯与 6, Π -烯烃配体 Scheme 1-17a, 及 Scheme 1-17b 进行复

配，并分别对一氧化碳与二乙基双环 [2,2,1] 七环-2,5-二烯-2,3-二羧酸酯，及二乙基-7-氧化双环 [2,2,1] 七环-2,5-二烯-2,3-二羧酸酯共聚进行了催化。



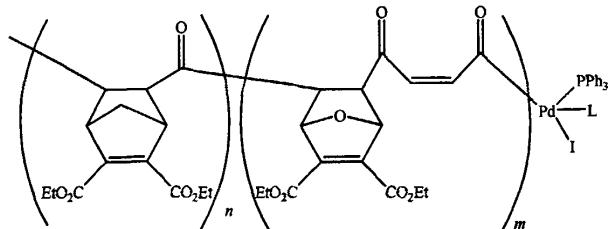
Scheme 1-17

当 CO 与二乙基双环 [2,2,1] 七环-2,5-二烯-2,3-二羧酸酯进行聚合时，聚合物收率接近 100%，而与二乙基-7-氧化双环 [2,2,1] 七环-2,5-二烯-2,3-二羧酸酯进行聚合时，收率仅为 60-65%。特别是在与后者进行反应的过程中，往往会产生二乙基呋喃-3,4-二羧酸酯副产物。通过加热的方式（温度为 70 °C 左右）可将该副产物分离。二乙基呋喃 3,4-二羧酸酯则转化为聚酮乙烯 Scheme 1-18。



Scheme 1-18

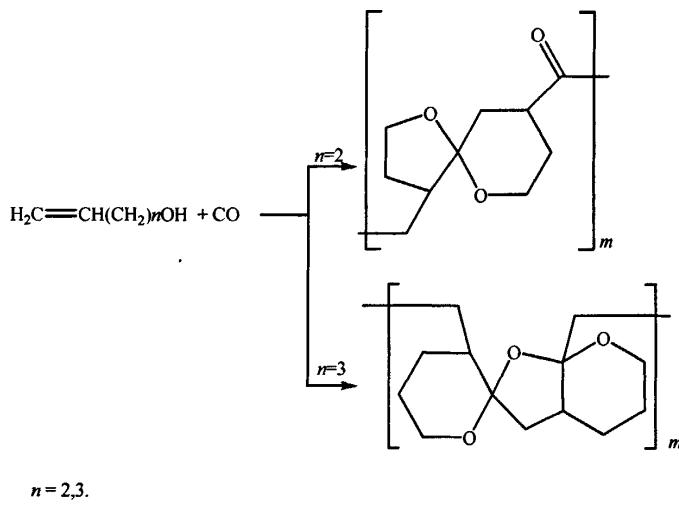
若在 CO 与二乙基双环 [2,2,1] 七环-2,5-二烯-2,3-二羧酸酯聚合过程加入二乙基-7-氧化双环 [2,2,1] 七环-2,5-二烯-2,3-二羧酸酯，所得产物往往生成嵌段交替共聚物（见 Scheme 1-19）。



Scheme 1-19

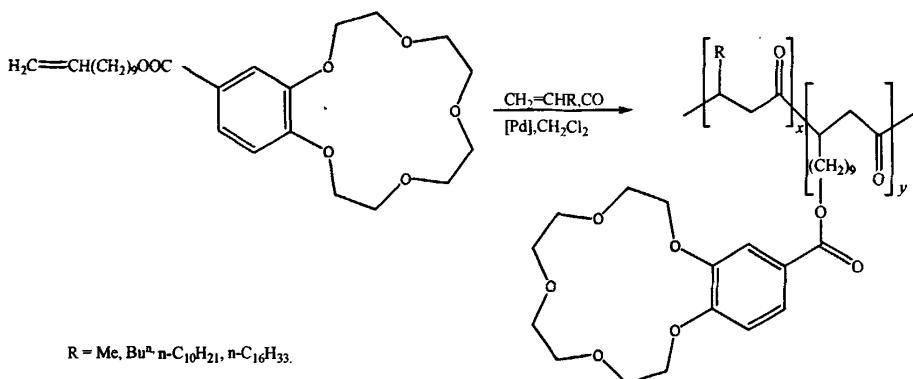
1.1.5 利用 CO 与带有不同取代基的 α -烯烃进行共聚

以 CO 与带有不同取代基的 α -烯烃进行共聚合反应的研究被一致认为具有极高的应用价值。1996 年, Kacker 等^[79]曾报道利用 $[\text{Pd}(\text{Me-DUPHOS})(\text{MeCN})_2](\text{BF}_4)_2$ 为催化剂, 对一氧化碳与不饱和醇 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2, 3, 5, 9$) 及不饱和酸 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n=1, 2, 4, 8$) 的聚合进行催化, 得到具有光学活性的聚(1,4-酮)类物质 (Scheme 1-20)。当以不饱和醇为反应物时, 所得产物的分子量大约从 1×10^4 至 4.5×10^4 不等, 分子量分布约为 1.5-2。而以不饱和酸为原料时, 所得产物的分子量大约从 1.2×10^5 至 1×10^6 不等, 分子量分布约为 2.9-5.8。



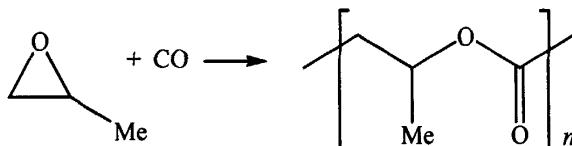
Scheme 1-20

随后, Klok 等^[80]利用一氧化碳与不同链长的 α -烯烃 (C3, C6, C12, 与 C18), 以及苯基-15-冠-5 烷基取代 α -烯烃进行三元共聚反应 (见 Scheme 1-21)。结果发现, α -烯烃单体链长的增加直接导致了三元共聚物玻璃化温度的降低。三元共聚物的 T_g 可从 20 °C (主链为 3 个 C 的 α -烯烃单体) 下降至-18 °C (主链为 6 个 C 的 α -烯烃单体), 甚至是-76 °C (主链为 12 个 C 的 α -烯烃单体)。 α -烯烃单体的链长同样影响所得共聚物的分子量。随着 α -烯烃单体链长的增长, 聚合物的分子量可从 12800 (主链为 6 个 C 的 α -烯烃单体) 下降到 5300 (主链为 18 个 C 的 α -烯烃单体), 所得三元聚合物的分散系数为 1.5-2。



Scheme 1-21

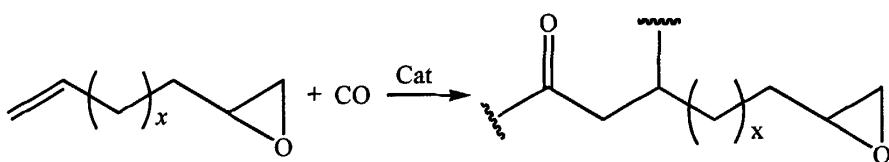
一氧化碳与环氧物同样可以进行交替共聚反应，早在 1965 年，Furukawa 等^[1]就对该类反应进行了相关报道。他们以 $Co(acac)_3-AlEt_3$ 催化体系对其进行催化 (acac 为乙酸乙酯)，成功的制备了该类聚合物 (见 Scheme 1-22)。



Scheme 1-22

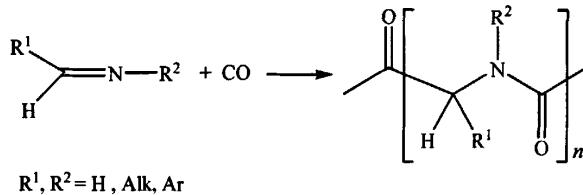
利用 $Co_2(CO)_8$ -吡啶组成的催化体系同样可对该聚合反应进行催化^[81, 82]。2002 年，Takeuchi 等^[83]利用 $Co_2(CO)_8$ 与 $Ru_3(CO)_{12}$ 组成催化体系同样在该反应中取得了良好的催化效果。他们还发现催化体系中的 Ru 与 Co 的摩尔比对所得产物的分子量、产量，及其共聚物结构均存在较大影响。

Lee 等人^[84]以 $[Pd\{(R,R)-Me-DUPHOS\}(MeCN)_2](BF_4)_2-C_{10}H_6O_2-HCOOH$ 为催化体系，利用 CO 与环氧乙烯衍生物进行聚合合成出了在侧链中含有环氧物的聚酮 (见 Scheme 1-23)。其所得产物分子量分布窄，分子量约为 $(1-3) \times 10^4$ ，且在溶剂 $CHCl_2$ ， THF ， $DMSO$ 中可溶。



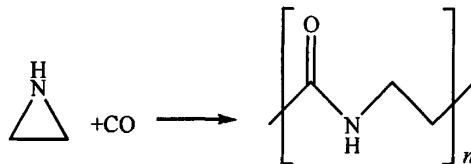
Scheme 1-23

1998 年, Dghaym 等人利用一氧化碳与亚胺共聚制备了聚胺酸类聚酮 (见 Scheme 1-24), 这使得将聚酮应用于生物仿真材料成为可能^[85, 86]。



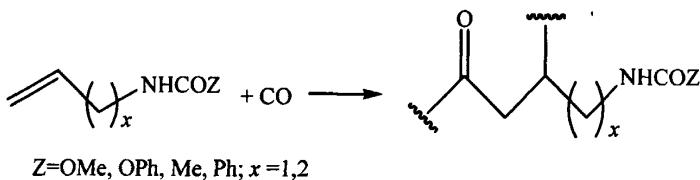
Scheme 1-24

随后, Jia 等人^[87]利用 $CR_3C(O)Co(CO)_3PPh_3$ ($R=H, D$) 和 $HCo(CO)_3PPh_3$ 的复配催化剂, 通过 CO 与 γ -丙啶共聚制得了可溶于热水中的聚- β -丙氨酸 (见 Scheme 1-25)。产物分子量大约在 14.1×10^3 左右。同时, 研究者发现当体系中的催化剂含量较低时进行反应, 聚合物中将混有部分乙烯亚胺链段。



Scheme 1-25

CO 与一些带有功能化基团 (氨基甲酸或氨基) 的烯烃单体同样可以发生聚合。Moineau 等人^[88]以 $[Pd(Me-DUPHOS)(MeCN)_2](BF_4)_2$ 为催化剂, 以 CH_2Cl_2 或 $MeNO_2$ 与 $MeOH$ 的混合溶液 (2: 1) 为溶剂, 尝试了该类型反应 (见 Scheme 1-26)。该产物的分子量基本上在 10000 至 30000 之间, 通过改变溶剂的加入量, 分子量最高可达 60000。



Scheme 1-26

CO 与环丙烷的一些同系物也可进行交替共聚。Kim 等^[89]以钯二胺基催化剂 (如 $[PdCl(R)(bipy)]$, $[PdCl(R)(ArN=CHCH=NAr)]$ 等) 对 CO 与 2-芳基-1-甲

基烯环丙烷的共聚进行了催化。若改用钯 π -烯丙基催化剂对其进行催化时, 虽然体系的催化活性较低, 但所得产物为立构规整聚合物。

1.2 离子液体在高分子聚合中的应用^[90]

截至目前, 合成聚酮多采用贵金属钯作为催化剂, 虽然该体系已表现出极大的催化活性, 但由于该体系中贵金属钯的成本过高, 产品分离困难, 重复使用率低等诸多因素, 使得聚酮的生产始终难以实现大规模工业化, 即便对于已经工业化的ECO来说, 其成本仍然太高。这也使得如何在不影响聚酮催化效果的前提下, 摸索出一条能将催化剂 (+2价钯离子) 进行重复使用的新途径, 成为当前聚酮研究过程中一个急待解决的课题。随着人们对离子液体在聚合反应中研究的不断深入, 这也使得在聚酮过程中利用离子液体取代传统溶剂, 从而实现催化剂的回收与再利用成为可能。

离子液体是指在室温及相邻温度下完全由离子组成的有机液体物质, 又称为室温离子液体 (room temperature ionic liquid) 或室温熔融盐 (room temperature molten salts)、也称非水离子液体 (nonaqueous ionic liquid)、液态有机盐 (liquid organic salt) 等。

在种类上, 离子液体主要按所含的有机杂环阳离子和无机 (或有机) 阴离子的不同进行分类。若按离子液体所含阳离子的不同, 其可分为咪唑型离子液体、吡啶型离子液体以及季铵型离子液体 (也可是季膦型离子液体)。根据负离子的不同离子液体可分为: AlCl_3 型离子液体、非 AlCl_3 离子液体及其他特殊离子液体。 AlCl_3 型离子液体被研究得较早, 对以其为溶剂进行的化学反应研究也较多。此类离子液体具有离子液体的许多优点, 但其对水极其敏感, 要完全在真空或惰性气氛下进行处理和应用, 质子和氧化物杂质同样对其影响很大; 非 AlCl_3 离子液体也被称为新型离子液体, 是在1992年发现 $[\text{emim}]^+\text{BF}_4^-$ 以后发展起来的, 这类离子液体不同于 AlCl_3 型离子液体, 其组成相对固定, 而且其中许多品种对水、对空气是稳定的, 因此近几年发展很快; 而其他特殊离子液体在这里主要指针对某一性能或应用设计的离子液体, 或针对某一类特殊结构而设计的离子液体。

离子液体的应用范围几乎涵盖了整个化学和化工领域, 目前研究较多的领域包括: 分离过程、电化学合成^[91]、有机合成、高分子合成及分离^[92]等。其中, 离子液体在有机化学反应中的应用研究最多, 如: Diels-Alder 环加成反应^[93], Beckmann 重排反应^[94], stille 偶极化反应^[95], 过渡金属催化反应 (包括: 催化氢化反应^[96], 氧化反应^[97], 羰基化反应^[98], Heck 反应^[99]) 等。近年来, 离子液体在高分子中应用的研究更是吸引了世界各国科学家的广泛重视。作为反应介质, 离

子液体在聚合过程中不仅起到了传统有机溶剂“绿色”替代物的作用，更在催化剂回收，产率提升，以及聚合选择性上表现出了有别于传统溶剂的优越性。

1.2.1 离子液体在自由基聚合中的应用

自由基聚合具有可聚合的单体种类多、反应条件温和、易控制、可以水为介质、容易实现工业化生产等优点，是合成高分子材料最重要的方法之一。然而，常规可挥发性溶剂的使用，对环境造成了相当大的危害，探索出一条环保的绿色化学工业之路是广大科研人员的既定目标，因此将离子液体用于自由基聚合反应的介质也就成为人们研究的热点。

2002 年，Hong 等^[100]率先在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中研究了甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的自由基聚合。结果表明，在离子液体中得到的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚苯乙烯 (PSt) 比相同条件下甲苯中得到聚合物的分子量大，而且聚合反应的速率也要大一个数量级。且所得的聚合物可直接用水和乙醇混合液纯化，离子液体回收后可以重复使用，避免了可挥发性溶剂对环境的危害。他们认为其原因可能是由于离子液体粘度大，大分子自由基运动速度慢，不利于自由基之间的链转移、链终止等副反应的发生。从而延长了自由基的寿命，有利于链增长。

同年，Zhang 等^[101]以 AIBN 或 BPO 为引发剂，在 $[\text{bmim}]PF_6$ 中通过顺序加料实现了苯乙烯 (St) 与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的共聚。他们先使苯乙烯在 70 °C 聚合 4 小时，随后加入 MMA 在室温下反应 4 天。由于所得的聚合物可用甲醇洗涤，而离子液体又溶于甲醇，因此该离子液体可将甲醇除去后循环使用。他们认为这条反应主要是由于聚苯乙烯不溶于 $[\text{bmim}]PF_6$ 而沉淀在反应介质中，从而大大延长了大分子自由基生长中心的寿命，使得嵌段共聚物得以制备。除去均聚物后，该聚合物的分子量分布基本上是 2.0 左右，产率为 50% 左右，重均分子量达到 1.5×10^5 。

2003 年，Zhang^[102]又对上述反应的竞聚率进行了深入研究。他们分别以甲苯和 $[\text{bmim}]BF_6$ 为溶剂，通过对比所得的共聚物链结构，发现两种单体的竞聚率明显不同于传统有机溶剂和本体中的聚合。

Cheng^[103]研究了离子液体中丙烯腈的自由基聚合。他们发现在离子液体中聚合可以稳定活性中心，且反应中不易发生自由基的链转移反应。在离子液体中制备的聚合物分子量高，产物的热稳定性也比在传统有机溶剂中的明显得到改善。

2006 年，Strehmel 等^[104]也研究了在不同咪唑、吡啶和季铵盐离子液体中甲基丙烯酸丁酯的传统自由基聚合，系统地探讨了离子液体中阳离子上取代基的大小和不同阴离子对聚合的影响。发现虽然溶剂对聚合物链的规整性没有影响，但

却能显著影响聚合物的分子量, 离子液体中制备的聚合物的分子量比甲苯中高很多。此外, 离子液体中得到的聚合物的玻璃化温度和热稳定性也明显加强。

1.2.2 离子液体在配位聚合、离子聚合中的应用

早期研究最多的以离子液体为溶剂的聚合反应是 Ziegler-Natta 催化聚合和过渡金属 Ni 或 Pd 复合物催化 α -烯烃的低聚反应。许多阳离子过渡金属络合物都是很好的聚合反应的催化剂。但在非极性溶剂中, 这些络合物的稳定性都很差, 为了使过渡金属络合物在溶剂中保持一定的浓度, 通常要选用高极性的溶剂作为反应介质, 离子液体的出现为过渡金属络合物催化的聚合反应提供了良好的反应介质。离子液体不仅对过渡金属络合物具有很好的溶解性, 而且离子液体性质稳定, 不会在反应过程中与反应物竞争催化剂的活性中心, 造成催化剂的活性降低。

1990 年, Carlin 等^[105]在离子液体 $[\text{emim}] \text{AlCl}_4$ 中, 用 TiCl_4 和 AlEtCl_2 为催化剂, 实现了乙烯的配位聚合。该离子液体体系不仅作为反应介质, 而且还具有一定的催化效应。虽然该反应的产率较低, 但毕竟是扩展了离子液体研究领域。随后他们利用 CpTiCl_2 代替 TiCl_4 , 在接续的工作中观察到了产率的提高^[106]。

同年, Chauvin 等^[107]以 Ni 络合物为催化剂, 在氯铝酸离子液体中还进行了丙烯的二聚反应。产物主要包括 2, 2-二甲基丁烯、2-甲基戊烯和己烯。实验证明反应与氯铝酸离子液体的组成、所用的催化剂等因素密切相关。后来, 类似的反应体系还被应用于丁烯的低聚^[108]和乙烯的二聚反应^[109]。

2004 年, Trzeciak^[110]等以铑络合物为催化剂在咪唑型离子液体中进行了苯乙炔的聚合, 并与以二氯甲烷为溶剂时催化剂的活性进行了比较。实验表明, 在离子液体里催化剂的活性较高, 所得产物的分子量高, 分布窄。当向聚合体系中加入甲醇作为共溶剂时, 虽然单体转化率没有提高, 但产物的分子量显著增大。当加入季铵盐作为共催化剂时, 单体转化率和聚合物的分子量均得到了不同程度的提高。

2004 年, Vijayaraghavan 等^[111]以离子液体二-(三氟甲磺酰) 胺合-N-丁基-N-甲基吡咯烷 $[\text{bmPy}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 为溶剂, AlCl_3 为催化剂, 首次实现了离子液体中阳离子的活性聚合。产率高达 95%, 且分子量分布较窄, 经简单处理后, 催化剂的离子液体混合物可以回收多次使用。

离子液体中的开环聚合是离子液体应用中的又一个新进展。2002 年, Kadokawa 等^[112]在两种离子液体 ($[\text{bmim}] \text{AlCl}_4$ 和 $[\text{bmim}] \text{SnCl}_3$) 里进行了碳酸乙撑酯的开环聚合, 离子液体在该类型反应中既作为反应介质又作为催化剂使用。当选用 $[\text{bmim}] \text{AlCl}_4$ 为溶剂时, 聚合反应在 100 ℃以下仍能进行。当选用 $[\text{bmim}] \text{SnCl}_3$ 为溶剂时, 虽然反应温度需在 120 ℃以上, 但聚合产物中碳酸酯单

元的含量要高于前一体系。

Biedron 等^[113]第一次在中性的 [bmim]BF₄ 离子液体中实现了 3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷 (EOX) 的阳离子开环聚合, 该反应得优点是产率高, 产物易分离, 反应温度范围宽, 且产物的数均分子量和支化度不受影响。当反应在 180℃ 进行时, 产率高达 99%。

2001 年, Yoshizawa 等^[114]制备了一种熔融盐类型的聚合物, 该聚合物是一种两端分别带有丙烯酸基和咪唑盐的聚氧化乙烯 (PEO) 衍生物。实验表明当咪唑的阴离子为二-三氟甲基磺酰亚胺 (TFSI) 时, 其 30 ℃ 时的电导率为 $1.49 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, 比氯离子为阴离子时要高 20 倍, 而且聚合物的电导率还随着氧化乙烯单元的增加而增加。

Harrisson 等^[115, 116]利用脉冲激光技术在离子液体 [bmim]PF₆ 中进行甲基丙烯酸甲酯聚合反应。他们发现, 受反应介质粘度的影响离子液体浓度的增加将直接导致终止速率的降低, 这使得反应速率将明显增加。

聚苯胺是一种导电性高聚物, 由于它既不熔融, 又不易溶解在普通溶剂中, 所以它的可加工性很差。而解决这一问题的途径之一就是将其制备成纳米粒子。Gao 等^[117]首次采用界面聚合技术, 在 [bmim]PF₆ 中利用过硫酸钾为氧化剂制备了直径为 30-80nm 的聚苯胺纳米粒子, 为纳米粒子制备找到一条绿色路线。

2002 年, Csihony 等^[118]以 Ru 的配合物为催化剂, 在离子液体和甲苯的两相体系中还成功地进行了降冰片烯的开环易位聚合 (ROMP)。该反应具有产率高, 离子液体可以重复使用多次的特点。

1.2.3 离子液体在电化学中的应用

电化学聚合是指应用电化学方法在阴极上或阳极上进行的聚合反应, 多用于合成具有特殊功能的高聚物。离子液体作为传统溶剂的“绿色”替代品, 在电化学聚合反应中也被多次应用。

1994 年 Goldenberg 等^[119]在离子液体 [emim]AlCl₄ 中通过电化学方法将苯聚合为聚对苯 (PPP) 膜, 并且研究了聚对苯膜在离子液体中的电化学特性。后来, Arnautov^[120]利用离子液体 [BuPy]AlCl₃(OC₂H₅) 为溶剂同样实现了聚对苯的电化学合成。当所用电流密度为 50、130 时, 产物的聚合度分别为 9、15。若电流密度低于 50 mA/cm², 则没有聚合物生成。

2002 年 Shi 等^[121]在 [bmim]PF₆ 中分别利用循环伏安、恒电势和值电流法合成了聚噻吩 (PTh) 薄膜。当电流密度为 1.5-30 mA/cm², 电势控制在 +1.7-1.9 V 时, 可得蓝绿色的 PTh 薄膜。若电势超过 2.0 V, 所生成的薄膜则由于过氧化反应而被毁坏。

Fuchigami 等^[122]利用 [emim]CF₃SO₃ 为反应介质进行吡咯的电氧化聚合。他们发现在离子液体中聚合可以有效地控制所形成薄膜的形态，并且可以提高聚合速率以及产物的电性能，且离子液体可以多次重复使用对反应活性几乎没有影响。

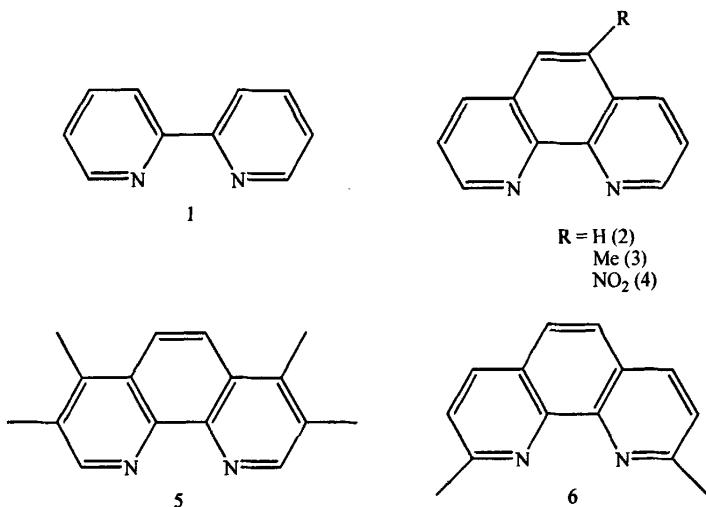
Naudin 等^[123]在离子液体 [emim][((CF₃SO₂)₂N] 和 [etmim][((CF₃SO₂)₂N] 中，利用电化学的方法，得到了具有电活性的聚 3-(4-氟苯基) 嘴吩 (PFPT)。与非水介质中所得的聚合产物相比，所得聚合物的电性能基本相同，但其电活性下降很快。他们认为这可能是聚合物薄膜在离子液体中的溶胀所导致的。

2004 年，Elabedini 等^[124]则对苯在咪唑离子液体中的电化学聚合进行了探讨。所得聚苯为黑色沉积物，具有球形的形态，其最小粒径为 500 nm。该聚合物具有电活性，且具有几乎可逆的电化学行为。

1.3 N-N 配体在一氧化碳与烯烃交替共聚中的应用^[125]

近年来，利用 *sp*² 杂化氮配体与金属钯配位催化聚酮合成有了很大发展。当以钯-氮配位化合物为催化剂进行 CO 与烯烃二元共聚 (或三元共聚) 反应时，催化体系中的催化剂结构不仅影响所得共聚物的产量、相对分子质量，甚至还能影响产物的立构规整性。

1.3.1 吡啶型及邻二氮杂菲型 N-N 配体在聚酮中的应用



Scheme 1-27

Shell 公司首次^[67]将 2,2'-联吡啶 (1) 和 1,10-菲咯啉 (2) (Scheme 1-27) 应用

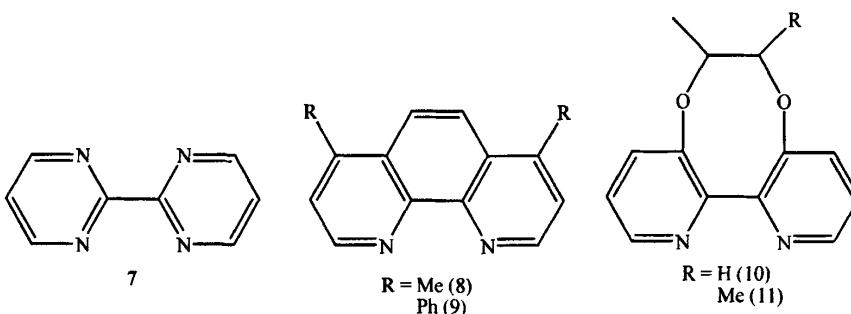
于钯催化一氧化碳/烯烃的共聚反应中。随后 Barsacchi 等人^[126]对该体系也进行了详细研究, 文章指出氮配体在催化芳香族烯烃合成聚酮的过程中对体系影响很大, 且催化效果远远好于双膦配体。当使用双膦配体与钯复配催化 CO/苯乙烯共聚时, 所得聚酮产物立构规整度差, 分子量低 ($M_n=2000$)。

1993 年, Sen 等人^[58]将包含菲咯啉或其衍生物的钯配位化合物应用于 CO/烯烃二元和三元共聚反应中, 并比较了催化活性。该催化体系利用原位法, 以 1,4-对苯醌, $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$, 硝基甲烷/甲醇混合液, 及菲咯啉配体组成催化体系。在 CO/苯乙烯共聚反应中, 对配体 2-6 (Scheme 1-27) 进行比较, 结果表明: 选用配体 4 组成的催化体系, 不论是产量, 催化活性, 还是所得产物的立构规整度上都是最高的。而以配体 6 所组成的催化体系则活性较低, 这可能是由于 2, 9 位上存在两个甲基而产生的空间位阻导致的。

通常情况下与以菲咯啉为配体的体系相比, 当催化体系中包含配体 4 时往往具有更高催化活性。但在 CO/降冰片二烯共聚反应中却是例外, 结果表明当采用菲咯啉配体代替配体 4 时, 体系中的催化活性反而增强^[127]。

在研究的初始阶段, 人们主要以原位法 (*in situ*) 制得催化体系对共聚反应进行催化, 而目前大多数人们主要着眼于研究预合成法制得的催化体系。这些催化体系主要包括中性催化体系, 单齿配体体系, 及双齿配体体系等。

1992 年, Brookhart 等第一次采用预合成法制得催化剂并进行了实验^[128]。他利用单齿有机金属络合物 $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})(\text{N-N})][\text{BArF}]$, 在室温下于氯苯中催化 CO/4-甲基苯乙烯共聚反应, 得到间规结构的聚酮。其中, BArF 的分子式为 $\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4$ 。当 N-N 配体为配体 7 (Scheme 1-28) 时, 其立构规整度可达 90%^[129]。该催化体系同样适用于 CO/降冰片烯的共聚反应以及 CO/乙烯/苯乙烯和 CO/丙烯/苯乙烯的三元共聚反应。



Scheme 1-28

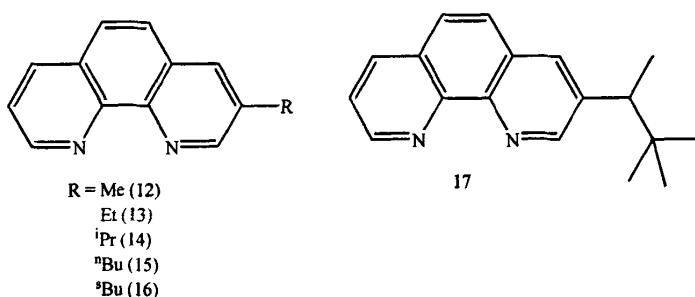
1994 年, Milani 等^[14]对通式为 $[\text{Pd}(\text{RCO}_2)_2(\text{N-N})](\text{R}=\text{Me}, \text{CF}_3)$ 的中性钯配位

化合物催化体系应用于 CO/苯乙烯共聚反应进行了报道。在实验中他们发现, 羧基阴离子对催化体系影响显著, 而醋酸及其同系物对体系几乎无任何影响。文章中还分析了取代基对 N-N 配体的影响, 在催化过程中联吡啶络合物比菲咯啉衍生物活性更高。配体为 3,4,7,8-四甲基-1,10-菲咯啉 (5) 的体系催化活性较低, 而配体为 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉 (6) 的体系则完全没有活性, 推测其原因可能为空间位阻的影响。利用该体系所制得的共聚物通常具有间规结构, 用 ^{13}C NMR 测得的相对分子质量为 5000~7000。

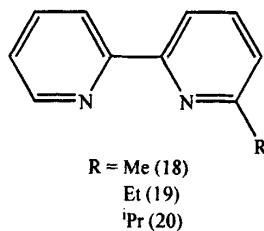
Santi 等^[57]在 $[\text{Pd}(\text{MeCO}_2)_2(\text{N-N})]$ (N-N 为菲咯啉或其取代衍生物) 催化体系的研究中, 发现 CO/苯乙烯共聚反应活性与取代的双齿 N 配体的 pK_a 值^[130]呈明显线性关系, 体系活性随 N-N 配体中路易斯酸酸性的增加而降低。他们在实验中不仅考察了共催化剂 $[(\text{phen})\text{H}][\text{PF}_6]$ 对 $[\text{Pd}(\text{MeCO}_2)_2(\text{phen})]$ 催化体系的影响, 更研究了加入 $[(\text{phen})\text{H}][\text{PF}_6]$ 后对包含配体 (1, 5, 6, 8 和 9) 的催化体系的影响。

虽然使用含菲咯啉或联吡啶的催化剂制备的共聚物以间规结构为主, 但 Milani 等^[15]将旋转异构体配体组成配位化合物 $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{R-10})]$ 和 $[\text{Pd}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{S,S'-11})]$ (Scheme 1-28) 应用于 CO/苯乙烯共聚反应中, 发现在共聚物链段中有少量的全同序列结构存在。

2004 年, Scarei 等人^[131]发现当体系中使用 3 位上被烷基取代的邻二氮杂菲为配体时, 体系的催化性能将得到进一步提高 (Scheme 1-29, 配体 12-17)。他们还发现增大 3 位上烷基取代基的空间位阻将直接导致所得产物在产量和分子量上的增加。相同反应条件下以配体 17 对体系进行催化时, 所得产物的分子量和产量均达到最高值。



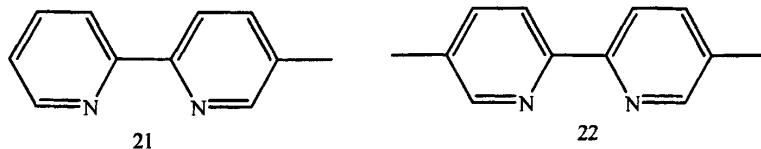
Scheme 1-29



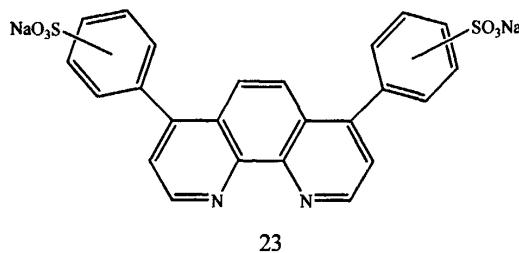
Scheme 1-30

Stoccero 等^[52]报道了以邻位取代联吡啶为配体, 在 TFE 中进行 CO/对正丁基苯乙烯共聚反应的研究。当使用包含 6-烷基-2,2-联吡啶 18-20 (Scheme 1-30) 的 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BArF}]_2$ 为催化剂时, 由于邻位上吸电基团空间位阻的存在, 使得反应活性依次降低。文章中还对复配催化剂中阴离子对催化活性的影响进行了比较, 其中以 BArF 作为阴离子时对产量的促进作用最为明显。

除6位取代的配体可应用于聚酮合成外, Soro等人^[132]还在2,2-联吡啶的5位上进行取代合成了一系列配体(21, 22)并将其应用于聚酮反应(Scheme 1-31),同样收到了不错的效果。

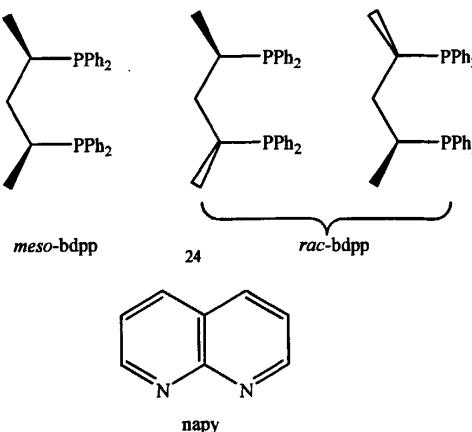


Scheme 1-31



Scheme 1-32

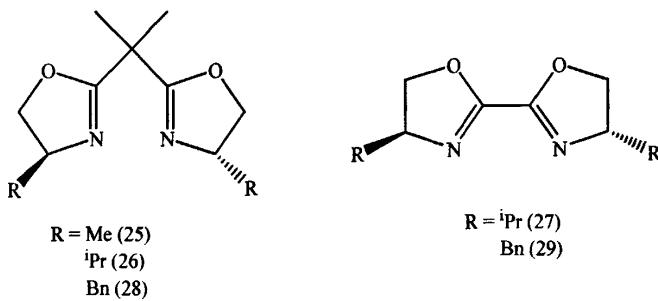
结合以往邻二氮杂菲配体合成催化剂的研究,人们利用4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲硫酸钠盐(Scheme 1-32)制备了水溶性催化剂并将其应用于聚酮。他们采用原位法制得 $[\text{Pd}(23)(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]_2$ 复配催化剂并应用于CO/乙烯聚合,该体系催化活性可达80 gPK/(gPd·h),远高于此前文献所报道的3.6 gPK/(gPd·h)^[43]。



Scheme 1-33

随后, Bianchini 等^[133]又对催化体系作了进一步改进, 合成了混合配体复配催化剂 $[\text{Pd}(\text{P-P})(\text{N-N})_x][\text{PF}_6]_2$, 其中 P-P 配体为 dppp 的衍生物, 而 N-N 配体为联吡啶或 napy。(Scheme 1-33)。他们以该体系为催化剂, 甲醇为溶剂, 对 CO 与乙烯聚合进行了催化。其中, 以含有 *meso*-bdpp 配体的催化剂催化活性最佳, 而含有 *rac*-bdpp 配体的最差。通过核磁分析比对, 他们认为二者在钯原子周围苯环的空间分布是造成这一现象的直接原因。

1.3.2 二唑啉型 N-N 配体在聚酮中的应用



Scheme 1-34

二唑啉配体在手性催化剂中的应用较为常见, 但直到 1994 年 Brookhart 等人^[129]才首次将其应用于聚酮合成。他们利用 C2-对称的二唑啉配体催化剂 25-26 (Scheme 1-34) 合成了全同立构的 CO/4-丁基苯乙烯共聚物。

Binotti 等人^[134]同样对二唑啉型 N-N 配体进行了深入研究, 他们主要利用含有 *S,S*-27 以及 *S,S*-28 结构配体的催化剂分别对 CO/苯乙烯, 以及 CO/4-甲基苯乙烯的聚合进行了催化。在相同反应条件下与以二唑啉为配体的催化体系相比, 催

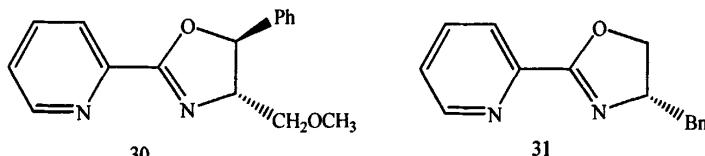
化活性有较大提高。

Gspöner 等人^[135]还利用苯取代二唑啉型N-N配体29 (Scheme 1-34) 对CO与苯乙烯聚合进行催化，并考察了所得聚酮的立构规整度。他们发现当使用催化剂中包含 *S,S*-29 配体时所得产物为全同立构型聚合物。而当体系中加入等摩尔量的*R,R*-29 配体时，往往会使体系的反应速率下降，且所得聚酮产物为无规立构。

1.3.3 吡啶-唑啉型以及吡啶-咪唑型 N-N 配体在聚酮中的应用

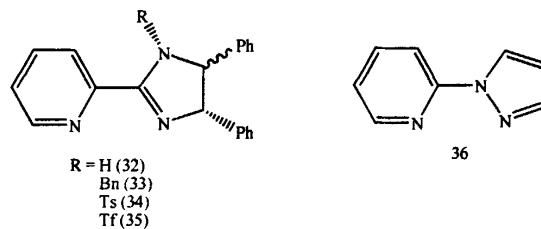
不少 C1 对称的配体也被应用于 CO 与芳香烯烃的聚合研究。该类配体其结构多为两部分组成,一部分为吡啶环,而另一部分可能是唑啉环(配体 30, 31 见 Scheme 1-35),也可以是咪唑环(配体 32-35, 见 Scheme 1-36),还可以是吡唑环(配体 36 见 Scheme 1-36)。由于在环的不同位置上可以存在一个或多个取代基,所以该类配体还存在多种衍生物。

Aeby 等人^[136]曾利用配体 30 制备 $[\text{Pd}(30)(\text{H}_2\text{O})_2]\text{[OTf]}_2$ 复配催化剂，并在不同条件下考察了其对 CO/苯乙烯聚合的影响。他们还发现若用配体 31 替代配体 30 参与反应时，在相同条件下，可以达到以前催化活性的 6 倍。



Scheme 1-35

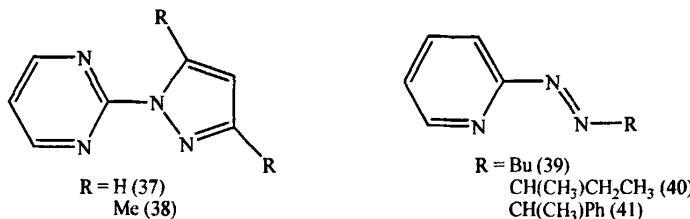
Bastero 等^[137, 138]利用 *R,S*- 和 *R,R*- 32-35 (Scheme 1-36) 制得 [Pd(Me)(MeCN)(N-N)][BArF] 复配催化剂，并考察了 N 上取代基对聚酮产率以及产物立构规整度的影响。结果发现，当以 *R,R*-34 以及 *R,R*-35 为配体时，所得聚酮产量较高，其中以 *R,R*-34 为配体时制得的催化剂催化活性最高。在立构规整性方面，当以 *R,S*-34 和 *R,R*-35 为配体时，所得聚酮多为间同聚合物，而以 *R,S*-32 和 *R,R*-33 为配体时则得到无规聚合物。



Scheme 1-36

1.3.4 其它型 N-N 配体在聚酮中的应用

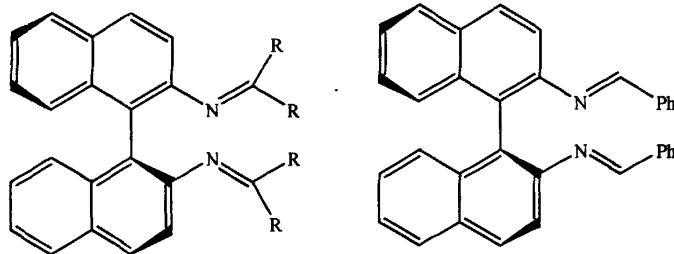
Bastero 等^[63]还以配体 36-38 合成了 $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})(\text{N}-\text{N})][\text{BArF}]$ 复配催化剂，并将其应用于 CO 与 4-丁基苯乙烯的聚合。他们发现包含有配体 37 的催化剂对该体系催化活性最高，所得产物的分子量最大。通过将配体 37 与配体 38 进行对比，他们认为 N 原子邻位上的取代基对催化活性的影响很大。



Scheme 1-37

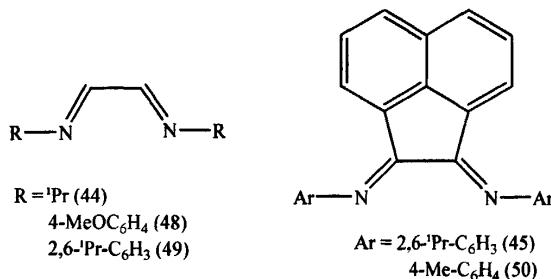
1994 年，Jiang 等^[139]以配体 39-41 制备复配催化剂，并主要考察了配体上取代基对 CO/苯乙烯聚酮产物立构规整度的影响。当配体上取代基体积不断增大时，产物的间同规整度不断降低。若进一步在配体上引入更大的取代基时，则往往导致催化剂失活。

1997 年，Liaw 等^[140]利用配体 39 制备成钯复配催化剂后，将其应用于催化 CO 与 4-乙烯基环己烷的聚合。与相同条件下使用其它配体制得的催化剂相比，催化活性未见明显提升。



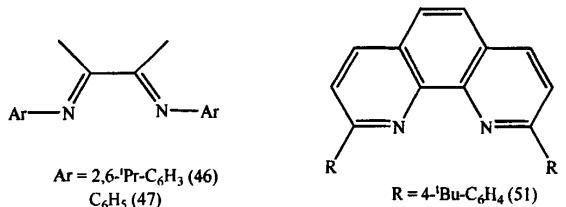
Scheme 1-38

2000 年，Reetz 等人^[141]利用原位法制备了一系列含有手性二酮亚胺配体的催化剂，并根据 AMS 模型成功的预测出了该体系在 CO/4-丁基苯乙烯体系中的催化活性。但由配体 42 和配体 43 制备的催化剂在同样反应条件下却不能对聚合进行催化。



Scheme 1-39

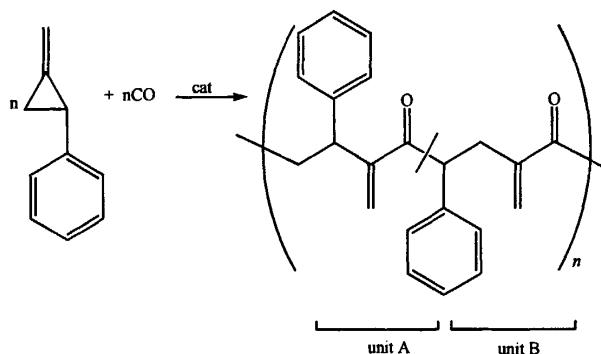
2001 年, Carfagna 等人^[142, 143]利用不同取代的二亚胺配体 (配体 44-47 见 Scheme 1-39 及 Scheme 1-40) 制得催化剂应用于 CO 与芳香烯烃的聚合, 用以考察取代基的空间位阻对催化体系的影响。当以配体 44 制备的 $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})(44)][\text{BArF}]$ 催化剂进行催化时, 所得聚酮均为高度间同立构的聚合物。2004 年, Scarel 等^[131]利用 3-R-phen 配体制得催化剂在相同反应条件下对该体系进行催化时, 催化活性与产物分子量未见明显改变。



Scheme 1-40

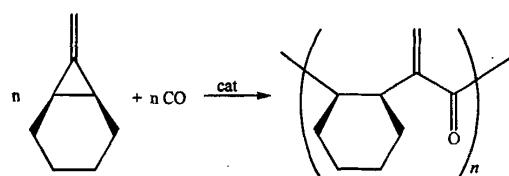
2002 年, Bellachioma 等^[144]利用配体 45-47 制备复配催化剂 $[\text{Pd}(\eta^1, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{OMe})(\text{N-N})][\text{PF}_6]$, 并应用于催化 CO 与四甲基苯乙烯的聚合。他们发现当使用配体 45 和 46 时, 体系中没有聚酮生成, 或只能生成少量均聚物, 但当使用配体 47 时则可生成分子量较大的聚酮。该结果也从另一方面证明了 Macchioni^[145]关于聚合机理的假设。

2003 年, Kim 等^[146]还利用原位法将配体 48-50 制备成 $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{N-N})]$ 复配催化剂, 并对亚甲基-2-苯基-环丙烷的开环聚合进行了催化。发现开环聚合主要通过两种截然不同的方式进行, 通常断裂主要发生在 C-CH_2 上, 但当断裂发生在 $\text{C-CH}(\text{Ph})$ 键时, 聚合物主链则由两种单体单元构成 (见 Scheme 1-41)。



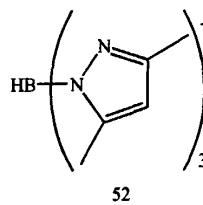
Scheme 1-41

Takeuchi^[147]也利用原位法将配体 49-51 制备成 $[\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})(\text{N}-\text{N})]\text{[BArF]}$ 复配催化剂，并将其应用于对 7-亚甲基双环 [4,1,0] 己烷的开环聚合（见 Scheme 1-42）。在该聚合反应中，改变溶剂对体系催化活性的影响虽然很小，但通过 NMR 分析表明，溶剂种类对所得聚酮结构的影响很大。



Scheme 1-42

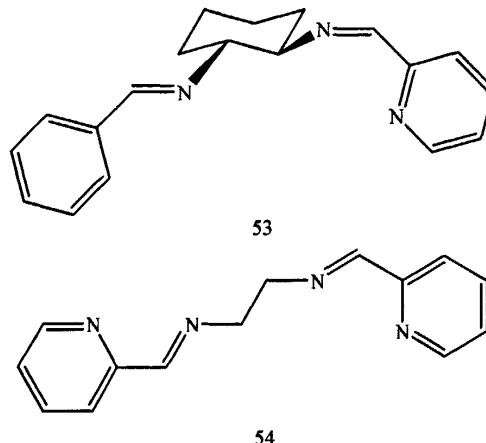
2001 年，Klaui 等^[148]利用 $[\text{Pd}(52)(p\text{-tol})(\text{PPh}_3)]$ 催化了 CO 与降冰片二烯的聚合反应，但并未给出催化活性的具体数据，只是在文章中利用红外对聚合物的结构进行了表征。



Scheme 1-43

同年，Baar^[62]分别利用配体 53 和 54 (Scheme 1-44) 制备复配催化剂并在 CO/苯乙烯，及 CO/4-甲基苯乙烯的聚合过程中考察了它们的催化效果。结果发现，与催化剂 $[\{\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})\}_2(53)]\text{[BArF]}_2$ 相比，由配体 54 制得的催化剂 $[\{\text{Pd}(\text{Me})(\text{MeCN})\}_2(54)]\text{[BArF]}_2$ 在催化活性上明显增强。对产物的 NMR 分析发

现，在使用 53 为配体时只有极少量产物为全同立构。而当以 54 为配体对聚合催化时，所得聚合物通常为间同立构。



Scheme 1-44

1.4 拟研究内容

结合当前聚酮合成过程中面临的主要问题，一般认为主要可从两种途径来解决聚酮难以实现工业化这一难题。其一，进一步寻找高效的催化体系，以期提高合成聚酮的催化活性，虽然由于电子结构等诸多方面的影响，人们尚无法达到完全替代钯金属的理想，但通过改善催化体系中的其它影响因素（如助催化剂、配体、溶剂等）同样可以达到提高催化活性的目的。其二，在现有催化体系上，探寻一种可使主催化剂（+2 价钯离子）循环使用的新方法。离子液体和高分子树脂负载催化剂的出现，使这一长期困扰聚酮合成的难题有望得到解决。其中，特别是离子液体在聚酮应用过程中不仅能代替传统溶剂利于贵金属 Pd^{2+} 的回收，甚至有可能直接参与反应起到催化反应的作用。虽然目前催化机理还有有待研究，但充分利用离子液体在反应过程中所表现出的独特性质，必将成为今后聚酮研究的热点内容之一。

本论文拟瞄准该领域的几个研究方向进行初步的探索：

1. 以稀土为助催化剂，离子液体为溶剂组成新型钯/稀土催化体系，并对新型催化体系下的聚合工艺进行了详细的研究。其中包括，探讨稀土种类、离子液体/钯、钯/钯复配催化剂、反应温度、压力、有机溶剂、离子液体与有机溶剂混合摩尔比、酸等因素对一氧化碳和 α -烯烃聚合反应的产量，催化活性，及产物相

对分子质量等的影响。

2. 通过 TEM、IR、NMR、XPS、元素分析等手段对所得聚酮产物、催化剂，及离子液体进行物理、化学结构表征。
3. 利用微波化学方法，合成一系列可直接应用于聚酮合成的离子液体。并对离子液体的微波和传统制备方法进行综合比较。
4. 考察离子液体阴、阳离子结构、链长度等因素对聚酮合成的影响，并从中筛选出最适合应用于聚酮合成的离子液体。并对离子液体条件下与传统溶剂中生成聚酮产物的各方面性质进行综合比较。
5. 通过对一系列 2,2'-联吡啶衍生物的合成，通过实验与数学模拟相结合的方法，详细探讨了配体上不同取代基所带电子，空间位置等因素对体系催化活性的影响。
6. 分别将钯催化剂负载于两种各异的高分子树脂，从而实现聚酮催化体系中均相催化剂的多相化。通过考察不同条件下对树脂负载催化剂的外部形貌，催化效果，重复使用性的影响，最终确定高分子树脂负载催化剂的最佳使用环境。

第二章 离子液体中利用钯-稀土催化剂进行聚酮合成反应

2.1 引言

目前, 聚酮研究中的核心问题之一仍是选择或合成适当的催化剂及催化体系。现已知仅有第VII族的铑、镍、钯等过渡金属元素对一氧化碳和苯乙烯共聚具有明显催化活性, 其中以钯的催化活性最高。若与适当的配体搭配组成催化体系催化一氧化碳和苯乙烯共聚, 还可制备出高分子量线性交替的聚酮产物。但是由于乙酸钯的价格昂贵, 一直严重阻碍着一氧化碳与苯乙烯共聚制备聚酮的工业化进程。

近年来, 将稀土应用于聚合反应引起了世界各国科学家的广泛兴趣。所谓稀土是指周期表中第三类副族中的钪、钇和镧系元素的总称, 共有钪、钇、镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥共十七种元素。相比于一些贵重金属催化剂, 稀土价格低廉。但当稀土与一些贵重金属催化剂共同对体系进行催化时, 其往往会有助催化效果, 能大大减少主催化剂的使用量, 从而达到降低反应成本的作用^[149-152]。

“绿色溶剂”离子液体 (*Ionic Liquids*) 以其独特性质及其在电化学、分离工程、有机合成等诸多领域的广泛应用同样吸引了人们的注意。由于离子液体具有难挥发、易回收、高稳定性、无可燃性、可设计性等诸多优点, 这使得以离子液体作为反应介质时, 不但能避免以往使用有机溶剂时对环境造成的污染, 在适当条件下还能连同反应体系内的催化剂一起回收后循环使用。

随着稀土在高分子领域内应用范围的不断扩展, 聚酮以及新型催化体系研究的不断深入, 使得人们进一步探寻一种既能在聚酮过程中具有较高催化活性, 又能实现回收与再利用的催化体系成为现实。这里, 我们利用对聚合反应存在助催化作用的稀土, 使之与钯催化剂组成钯-稀土多元催化体系, 并在离子液体中重点考察了体系内各因素对钯催化活性, 以及催化剂重复使用性的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

表 2-1 主要原料及试剂

Tab. 2-1 Main chemical materials and reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
氮气	N ₂	> 99.99 %	北京氮普北气体有限公司
一氧化碳	CO	> 99.99 %	北京氮普北气体有限公司
苯乙烯	C ₈ H ₈	分析纯	天津市科威试剂公司
乙酸钯	Pd(OAc) ₂	分析纯	ACROS Organics, New Jersey
2,2'-联吡啶	C ₁₀ N ₂ H ₈	分析纯	北京石鹰化工厂
1,4-对苯二醌	C ₆ O ₂ H ₂	化学纯	天津市科锐思精细化工公司
对甲苯磺酸	C ₇ H ₈ SO ₃	分析纯	天津市科威试剂公司
无水甲醇	CH ₃ OH	分析纯	天津市科威试剂公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	天津市南分试剂厂
溴代正丁烷	C ₄ H ₉ Br	分析纯	天津市科威试剂公司
N-甲基咪唑	C ₄ H ₆ N ₂	分析纯	天津市科威试剂公司
吡啶	C ₅ H ₅ N	分析纯	天津市科威试剂公司
氟硼酸钠	NaBF ₄	分析纯	天津市科威试剂公司
丙酮	C ₃ H ₆ O	分析纯	天津市天津大学科威公司
氟硼酸	HBF ₄	分析纯	天津市天津大学科威公司
六氟磷酸钾	KPF ₆	分析纯	张家港恒吉电子化学有限公司
氧化钬	Ho ₂ O ₃	> 99.9 %	包头稀土研究院
氧化钕	Nd ₂ O ₃	> 99.9 %	包头稀土研究院
氧化镨	Pr ₂ O ₃	> 99.9 %	包头稀土研究院
氧化铒	Er ₂ O ₃	> 99.9 %	包头稀土研究院
氧化镝	Dy ₂ O ₃	> 99.9 %	包头稀土研究院
氧化镱	Yb ₂ O ₃	> 99.9 %	包头稀土研究院

2.2.2 聚酮催化体系各组分的制备

2.2.2.1 钯复配催化剂的制备^[50]

[Pd(N-N)₂][BF₄]₂ 复配催化剂的制备

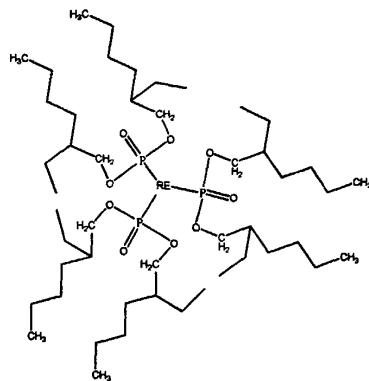
将摩尔比为 1: 2 的 2,2-联吡啶和氟硼酸, 加入甲醇溶剂中。室温下搅拌反应 30 min 后, 经减压蒸馏除去约一半的溶剂。将混有产物 $[(N-N)H][BF_4]$ 的甲醇溶液冷却后有大量白色晶体析出, 过滤收集白色晶体, 经洗涤, 干燥得到产物 $[(N-N)H][BF_4]$ 。将乙酸钯溶于适量的丙酮中, 室温下搅拌 30 min 得到深黄色溶液。向该溶液中加入 2 倍于乙酸钯摩尔数的 $[(N-N)H][BF_4]$ 。大量黄色晶体迅速析出, 溶液颜色逐渐变为无色则反应结束。过滤得到黄色固体, 经洗涤, 干燥得到复配催化剂 $[Pd(N-N)_2][BF_4]_2$ 。

$[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ 复配催化剂的制备

将 13 mmol 2,2-联吡啶加入盛有 100 mL 甲醇溶剂的烧杯中。室温下搅拌直至充分溶解, 依次加入 20 mL 蒸馏水, 20 mL HCl (37% mass) 以及 19 mmol 的 KPF_6 。室温下搅拌反应 30 min。经减压蒸馏除去约一半的溶剂。将混有产物 $[(N-N)H][PF_6]$ 的甲醇溶液冷却后有大量白色晶体析出, 过滤收集白色晶体, 经洗涤, 干燥得到产物 $[(N-N)H][PF_6]$ 。将乙酸钯溶于适量的丙酮中, 室温下搅拌 30 min 得到深黄色溶液。向该溶液中加入 2 倍于乙酸钯摩尔数的 $[(N-N)H][PF_6]$ 。大量浅黄色晶体迅速析出, 溶液颜色逐渐变为无色则反应结束。过滤得到浅黄色固体, 经洗涤, 干燥得到复配催化剂 $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ 。

2.2.2.2 稀土盐 $RE(P_{204})_3$ 的制备

根据参考文献^[153]中描述的稀土盐 $RE(P_{204})_3$ 制备方法, 将 10 g 稀土氧化物 RE_2O_3 溶解于 15 mL 浓盐酸中, 加热, 蒸发直至有稀土氯化物 $RECl_3$ 析出为止。加入醇-水 (50% mass) 的混合液 150 mL, 搅拌下逐滴加入 60 g 的 P_{204} 后, 用稀氨水调节 pH 至 6.5 左右, 溶液中有白色沉淀生成, 继续搅拌 5 小时后, 静置, 抽滤, 用乙醇洗涤, 晾干, 真空干燥备用。稀土盐 $RE(P_{204})_3$ 的结构如 Scheme 2-1 所示。



Scheme 2-1

2.2.3 CO 与苯乙烯共聚反应

分别将复配催化剂 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 、稀土盐、对苯醌、苯乙烯以及 $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ 离子液体移入 100 mL 不锈钢釜。密封后，磁力搅拌。向釜内通入一氧化碳（釜内压力为 2 MPa 恒定），在 60 °C 水浴条件下，反应 2 h 后结束反应。待反应釜冷却后，将未反应的一氧化碳放空。利用甲醇沉淀产物，过滤，洗涤，干燥，得到白色粉末状聚酮（聚 1-氧代-2-苯基丙撑，STCO）。

2.2.4 催化体系的重复利用

将上述滤液收集后，在 40 °C 条件下减压蒸馏，直至不再有馏分流出为止。待冷却后，将剩余液体重新加入反应釜中，再次加入对苯醌，苯乙烯，在上述反应条件下继续反应，仍有聚酮生成。

2.2.5 表征

采用 Bio-Rad FTS 3000 型红外光谱仪和溴化钾压片法测定共聚产物的红外光谱。

采用德国 NetzschDSC 204 F1 型热分析仪对聚酮进行示差扫描量热分析 (DSC)。升温速率 10 °C/min, N_2 为载气，气体流速 10 mL/min。采用日本岛津 TGA-50 型热分析仪对聚酮进行热重量分析 (TG)。升温速率 10 °C/min, N_2 为载气，气体流速 10 mL/min。

采用美国 PE 公司 PHI-1600 型光电子能谱仪测定聚合物表层元素及相对含量。Mg K_α 线为 X 射线源 ($E_b=1253.6$ eV)，功率 300.0 W，光斑尺寸 0.8 mm²，真空中度 667 nPa，通能 23.5 eV，以 Al_2O_3 中的 $\text{Al} 2 p$ ($E_b=74.00$ eV) 为内标。

采用美国 Brookhaven 公司提供的 BI-200SM 广角 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析。条件为：Cu K_α 靶， $\lambda=0.15405$ nm，工作电压为 40 kV，工作电流为 40 mA，扫描速度为 6°/min，扫描范围为 $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 。

采用日本 JEM-2000FX 型透射电子显微镜观察聚酮样品的微观结构，并对样品进行电子衍射分析。测试电压 200 kV，5-10 Pa 真空度，分辨率 0.19 nm。

采用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪对聚合物及复配催化剂中的 C、N、H 元素进行测定。

采用 Varian 公司，INOVA 型 500MHz 核磁共振谱仪对聚酮结构进行 ^{13}C NMR 固体核磁表征。

2.3 结果与讨论

2.3.1 催化剂的表征

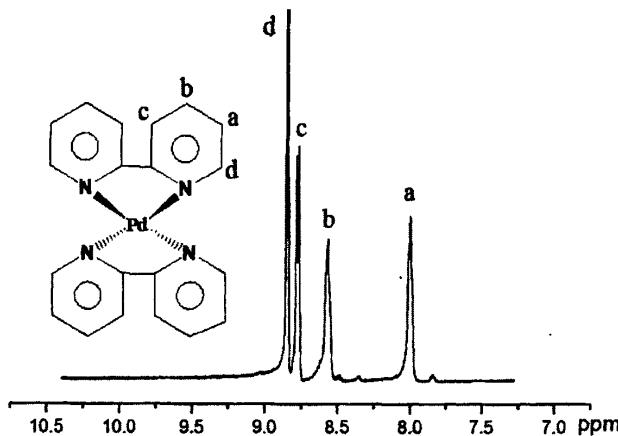
本文合成出复配催化剂 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2$ 和 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 。同时分别对中间产物 $[(\text{N-N})\text{H}][\text{BF}_4]$ 、终产物 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2$ 和中间产物 $[(\text{N-N})\text{H}][\text{PF}_6]$ 、终产物 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 进行了C, N, H元素分析, 结果见表2-2。从元素分析的结果来看, 实测值与理论计算值基本吻合, 这也定量的证明了所合成的产物即为目的产物。

表 2-2 复配催化剂的元素分析结果

Tab.2-2 Element analysis of catalysts

Sample	Mass fraction (%)		
	C (%)	H (%)	N (%)
$[(\text{N-N})\text{H}][\text{BF}_4]^a$	49.20	3.72	11.48
$[(\text{N-N})\text{H}][\text{BF}_4]$	47.97	3.74	11.05
$[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2^a$	40.60	2.72	9.46
$[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2$	39.01	2.77	8.96
$[(\text{N-N})\text{H}][\text{PF}_6]^a$	39.70	3.00	9.27
$[(\text{N-N})\text{H}][\text{PF}_6]$	38.96	3.21	9.25
$[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2^a$	33.90	2.28	7.91
$[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$	33.70	2.65	8.16

a Calculated values

图2-1 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 和 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 核磁共振谱图Fig. 2-1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ and $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2$

本文对复配催化剂同样进行了核磁表征,如图2-1所示。 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ 和 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 的阳离子结构基本一致,所以其 ^1H NMR谱图基本一致。当 δ 值为7.97 (t), 8.54 (t), 8.75 (d), 8.82 (d) 时,分别与联吡啶环上a, b, c, d四个位置上的H相对应,说明合成的即为目标物质。

X射线光电子能谱(XPS)主要是鉴定物质的元素组成(除H, He外)及其化学状态,本文对复配催化剂进行XPS分析,能谱图和各元素含量如图2-2所示,说明了两种物质分别含有C、F、N、Pd、P和C、F、N、Pd、B,即含有目标产物的各种元素。

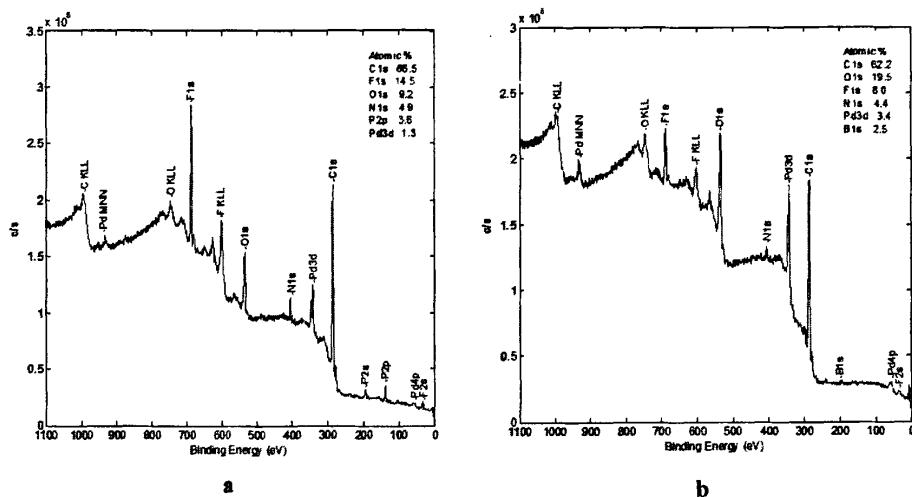
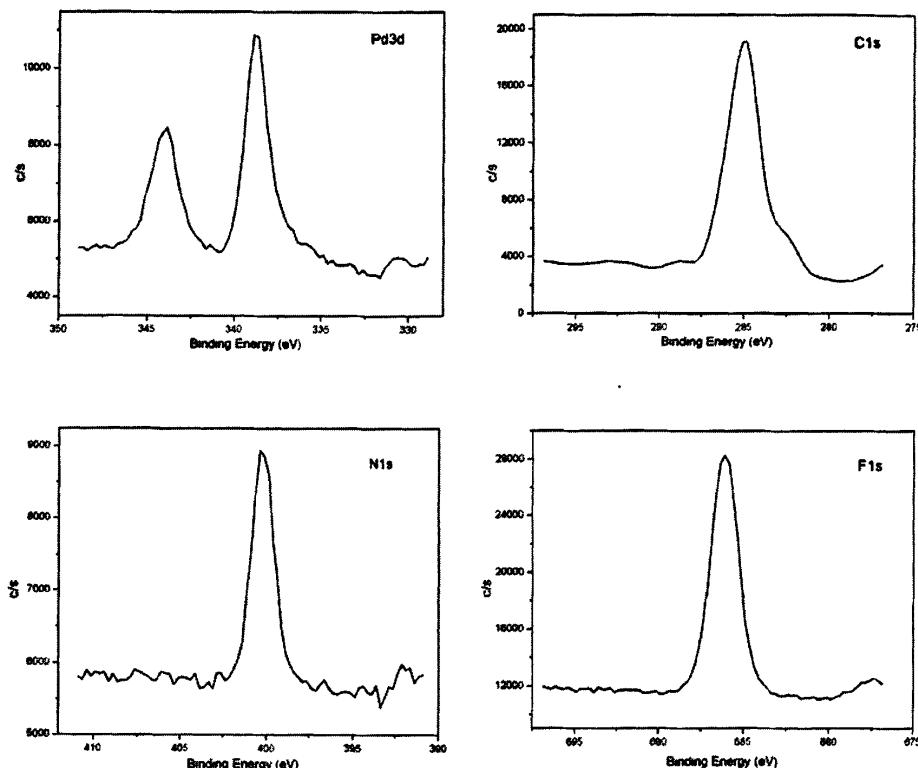


图2-2 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ (a) 和 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ (b) 的XPS能谱图

Fig. 2-2 XPS spectrum of $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ (a) and $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ (b)

由于 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ 和 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 的XPS图谱基本一致,本文着重分析了 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 的图谱。由Pd元素的高分辨谱图2-3可见,343 eV和383 eV对应于 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]$ 结构中的+2价Pd,出现两个峰是Pd(II)的自旋分裂造成的;285 eV对应于联吡啶中的C原子,400 eV对应于联吡啶上的N原子,686 eV处是-1价态F的峰,这也与标准谱图数据库中查得的数据一致,进一步验证了 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 的复配结构。

图2-3 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 的 Pd3d, C1s, N1s, F1s 的高分辨谱Fig. 2-3 XPS Pd3d, C1s, N1s, F1s core-level spectra of $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$

2.3.2 共聚物的表征

复合催化剂催化一氧化碳和苯乙烯共聚所得产物聚酮不溶于苯、丁酮、氯仿等有机溶剂，而聚苯乙烯却易溶于上述有机溶剂，在加热条件下，产物能溶于邻氯苯酚、间甲酚和混甲酚等溶剂中，室温时仅溶于三氟乙酸强极性溶剂中这证明该产物不是苯乙烯的均聚物。该产物的红外光谱（如图 2-4 所示）。从图中可以看出，在 1705.9 cm^{-1} 附近有强吸收峰，为羰基对称伸缩振动的特征吸收带，在 $1453\sim1602\text{ cm}^{-1}$ 范围的四个等间距的小峰为单取代苯的特征吸收带，在 698.4 cm^{-1} 附近的强吸收峰为单取代苯五个相邻 H 的面外弯曲振动吸收带，在 751.9 cm^{-1} 附近的较强吸收峰为芳环骨架面外弯曲振动吸收带。这说明共聚物结构中既有来源于一氧化碳的成分，又有来源于苯乙烯的成分。

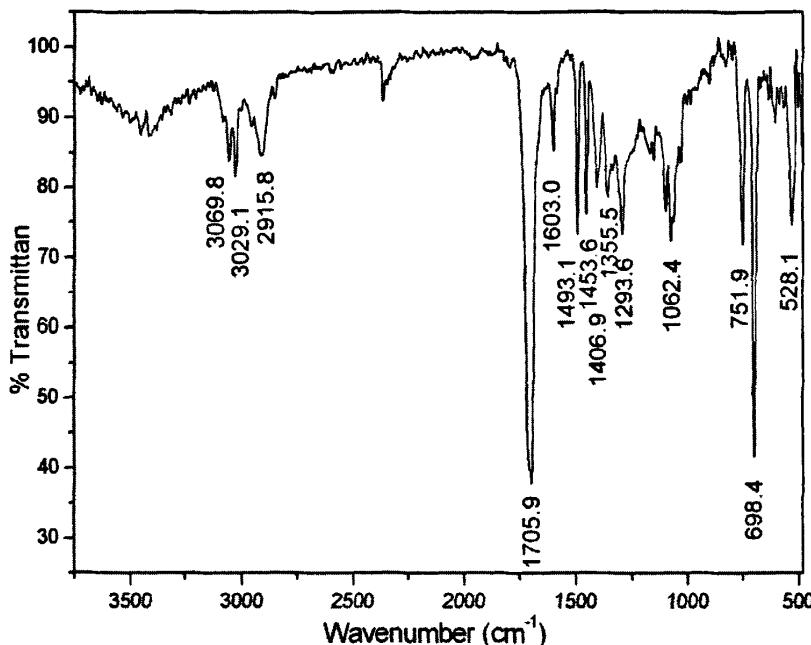


图 2-4 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的红外光谱图

Fig. 2-4 FT-IR spectrum of poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene)

共聚物的元素分析结果列于表 2-3。由表 2-3 可知, 所制备的共聚物各元素的含量与严格的线性交替共聚物基本一致, 因此可确定聚合产物为苯乙烯和一氧化碳的严格线性交替共聚物。

表 2-3 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的元素分析结果
Tab.2-3 Elemental analysis of poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene)

Sample	Mass fraction (%)		
	C	H	O
Polyketone	81.87	6.03	12.10
Alternating copolymer ^a	81.82	6.06	12.12

a Calculated values

图 2-5 是共聚物 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的 ^{13}C NMR 谱图, 其中 $\delta=208.5$ ppm 处对应羰基的吸收峰, 说明共聚物中有来源于一氧化碳的基团; $\delta=139.5$ ppm, $\delta=133.0$ ppm, $\delta=128.6$ ppm, $\delta=126.9$ ppm 处的一组峰对应于苯环的特征吸收峰, 说明共聚物中有来源于苯乙烯的结构单元; $\delta=55.4$ ppm, $\delta=55.4$ ppm 处的两组峰则对应于乙烯的特征吸收峰, 进一步证明了共聚物中所含有的苯乙烯结

构单元。因此，通过聚 (1-氧化-2-苯基丙撑) 的 ^{13}C NMR 谱图分析中可知，该共聚物即为目标产物。

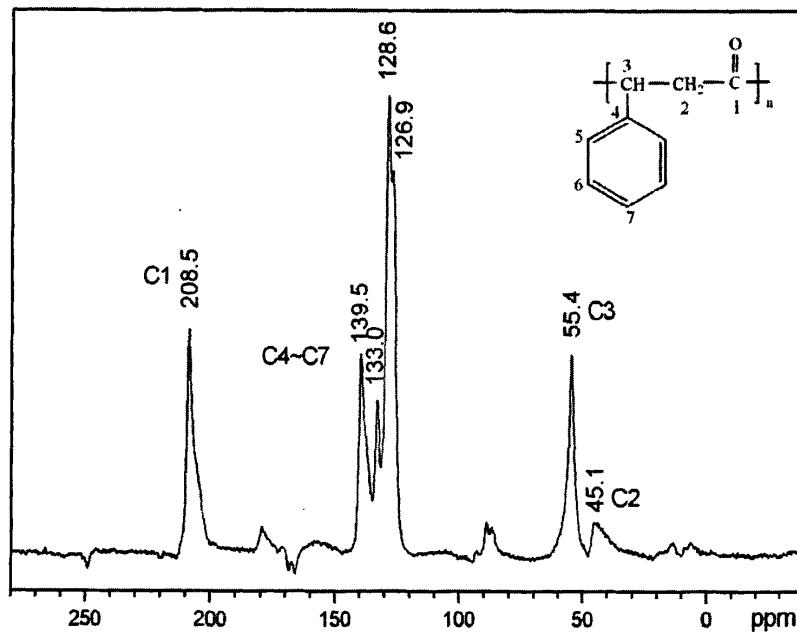


图 2-5 聚 (1-氧化-2-苯基丙撑) 的 ^{13}C 固体核磁谱图
Fig. 2-5 ^{13}C -NMR spectrum of poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene)

对聚酮产物进行了示差扫描量热分析 (DSC) 和热失重分析 (TG) 测试。图 2-6 为聚酮的 DSC 分析曲线和 TG 分析曲线。由于聚酮的熔融态、高弹态与玻璃态的比热容有较大的差别，因而在曲线上分别呈现出玻璃化、熔融与分解的热量吸收峰。文献^[154]报道，聚酮为结晶高分子，但由于聚酮的结晶放热峰并不明显，所以在测量过程中须对其进行二次升温进行测定。从图 2-6 中可以看出，在离子液体作用下，以 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 为催化剂，所制得的聚酮的玻璃化温度为 101 °C，分解温度为 325 °C。可见，在离子液体作用下以 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 为催化剂合成聚酮的方法，对聚酮的热力学性能影响不大。

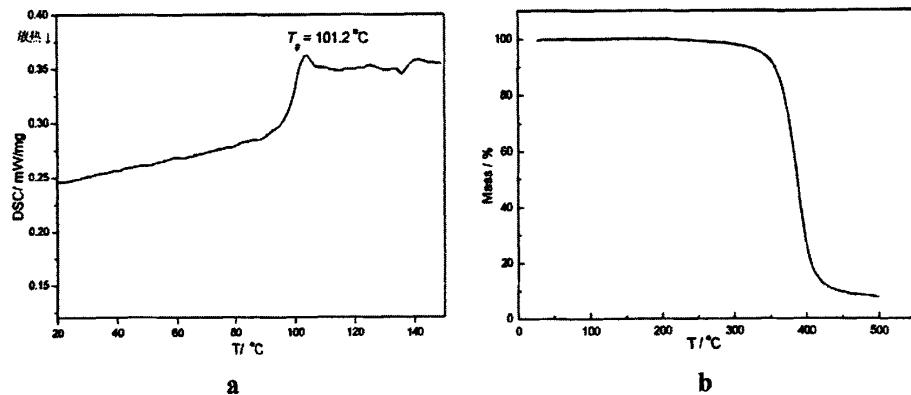
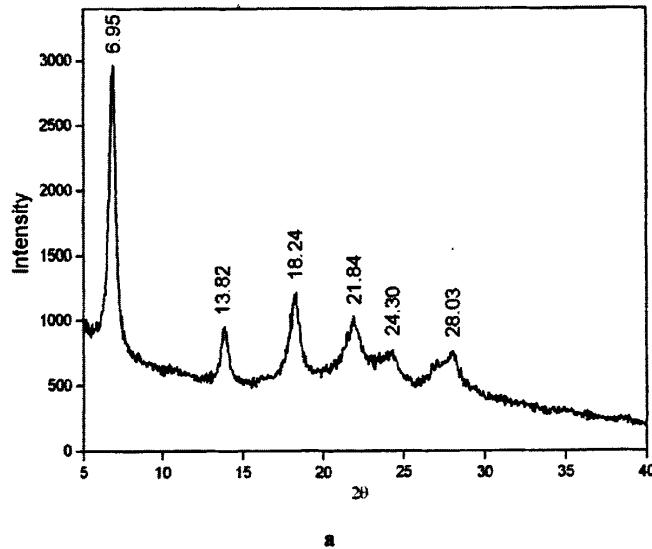


图 2-6 聚 (1-氧化-2-苯基丙撑) 的示差扫描量热分析曲线 (a) 及其热失重分析曲线 (b)

Fig. 2-6 Differential scanning calorimetry curve (a) and thermogravimetry curve (b) of poly (1-oxo-2-phenyltrimethylene)

从聚酮样品的广角 X 射线衍射谱中我们也能得出同样结论, 见图 2-7。从图 2-7a 和图 2-7b 中可以看到所存在的衍射峰均较为尖锐, 表明两种方法所得 STCO 产物肯定为高结晶聚合物, 这也正是它不溶于常用有机溶剂的原因。通过对比由不同溶剂制得聚酮的广角 X 射线衍射谱, 可以发现衍射峰的峰强度, 出峰位置, 甚至衍射峰尖锐程度均十分相近, 进一步证明了在离子液体中合成聚酮的方法, 对聚酮性能的影响不大。



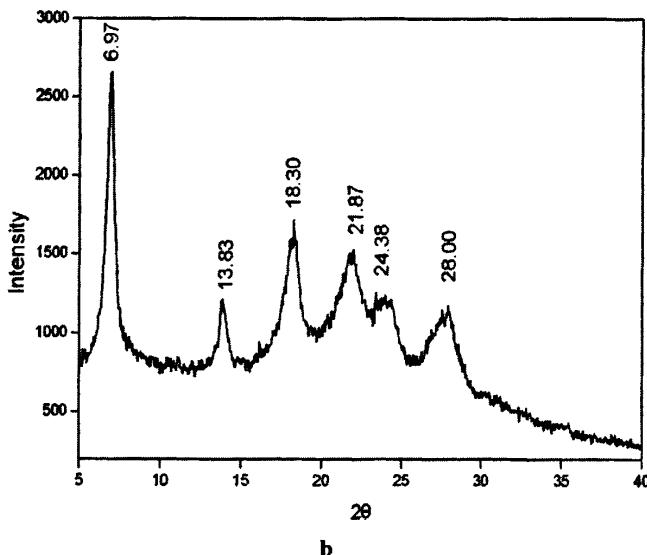


图 2-7 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的 X 射线衍射图谱, 其中 (a) 溶剂为甲醇,(b) 溶剂为离子液体

Fig. 2-7 X-ray diffraction spectra of poly (1-oxo-2-phenyltrimethylene) sample, (a) CH_3OH as solvent (b) ILs as solvent

实验证明聚酮是难以溶于苯、丁酮、氯仿等有机溶剂的高结晶聚合物, 但现有文献表明人们尚未通过直观的图像对这一问题加以证明。为了对聚酮的高结晶性做进一步验证, 我们对所得聚酮产物的结晶情况除进行 X 射线衍射表征外, 还利用透射电子显微镜 (TEM) 对其进行了研究。透射电子显微镜是以波长极短的电子束作为辐照光源, 用电磁透镜聚焦成像的一种具有高分辨本领、高放大倍数的电子光学仪器, 其光路原理与透射型的光学显微镜十分相似。但由于电子穿透能力很弱, 所以样品一般要求厚度小于 100 nm。本文以甲醇为分散剂, 采用悬浮液制样法进行制样。将聚酮样品 50 mg, 加入 20 mL 甲醇中, 将该混合物置于超声发生器中超声分散 10-15 min, 移取少量上层溶液滴于 TEM 测试专用铜网。真空干燥 40 min, 即可开始对该聚酮样品进行 TEM 测试。

通过 TEM 照片可以观察到聚合物中有结晶区域存在, 形成条带结构, 层面间隔小, 层面堆积大, 晶相所占比例大。我们还对所得样品进行了电子衍射分析 (图 2-8b), 从图中可以清晰的看到衍射斑与衍射晕共存的现象, 更加明确而直观的说明了聚酮的高结晶性质。

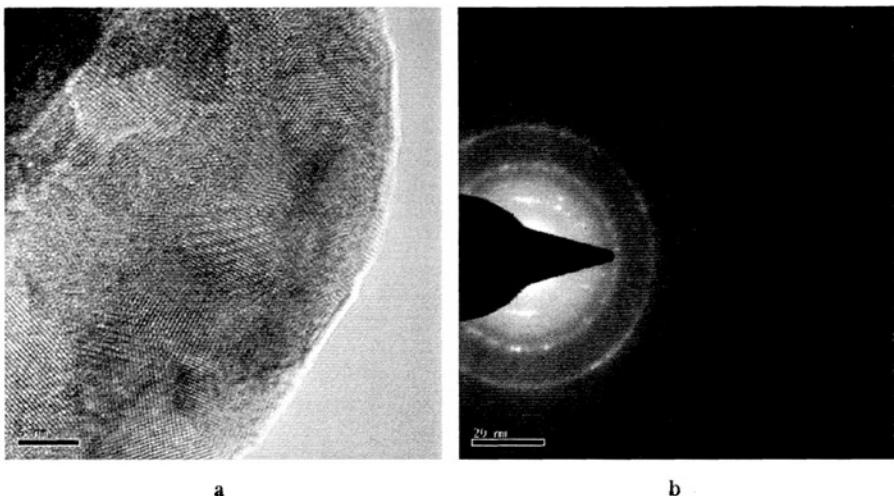


图2-8 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的TEM图

Fig. 2-8 TEM spectra of poly (1-oxo-2-phenyltrimethylene)

2.3.3 催化体系各组分对 CO 与苯乙烯共聚合的影响

作为一种新型高分子材料,聚酮凭借出色的综合性能使其可应用于汽车、电子、包装等诸多领域,但利用不同催化体系制备出来的聚酮往往在性能上相差很大。选择不同的催化体系或在同一催化体系下改变体系各组分的相对含量,不仅影响聚合的最终产量,甚至还有可能决定所得聚酮产物的应用范围。在这一部分中,我们将以钯-稀土复配催化体系为例,详细探讨体系中各参数对 CO 与苯乙烯聚合过程及所得产物的影响。

2.3.3.1 不同稀土种类对共聚的影响

大量实验证明稀土可在很多体系中表现出很好的助催化效果,这与其独特的外层电子结构是密不可分的。大多数稀土元素均没有 5d 电子(除镧为 $4f^05d^16s^2$),其外层电子结构为 $4f^{1+n}5d^{n-1}6s^2$,而其离子的最外层电子排布为 $4f^n5s^25p^6$,即失去 2 个 6s 电子和 1 个 f 电子(镧为 5d 电子)。由于稀土元素的 5d 轨道为空,所以其在参与催化反应的过程中就可以提供相应的空电子转移轨道作为“电子转移站”使用。本文选取不同稀土磷酸酯盐分别与钯复配,考查了它们对体系催化活性的影响,结果见表 2-4。

表 2-4 不同稀土盐对于体系催化活性的影响

Tab. 2-4 Effect of different rare earths on catalytic activity^f

Catalyst ^a	NO. ^b	Electron configuration	CA ^c	Mn ^d	PDI ^e
Pr(P ₂₀₄) ₃	59	4f ³ 6s ²	630	5930	1.72
Nd(P ₂₀₄) ₃	60	4f ⁴ 6s ²	860	6205	1.75
Eu(P ₂₀₄) ₃	63	4f ⁷ 6s ²	1100	6310	1.61
Dy(P ₂₀₄) ₃	66	4f ¹⁰ 6s ²	1880	6430	1.76
Ho(P ₂₀₄) ₃	67	4f ¹¹ 6s ²	2040	6760	1.54
Yb(P ₂₀₄) ₃	70	4f ¹⁴ 6s ²	2060	6970	1.70

^a RE(P₂₀₄)₃ + [Pd(N-N)₂][PF₆]₂^b Atomic number^c Catalytic activity (g/gPd·h)^d Determined by GPC relative to PS.^e PDI is polydispersity index (M_w/M_n)^f Reaction condition: Pd²⁺/RE³⁺ (mol/mol) = 1, styrene/ionic liquids (V/V) = 4, BQ/Pd²⁺ (mol/mol)

= 75

由表 2-4 可以看出, 在反应过程中所加入的稀土盐对 CO 与苯乙烯共聚催化体系的催化活性均存在不同程度的促进作用, 但其效果却各不相同, 从磷酸酯镨盐到磷酸酯镱盐, 随着稀土元素原子序数的增加, 催化体系的催化活性及所得产物的相对分子质量也呈上升趋势。其中以催化体系中加入磷酸酯镱盐 (Yb(P₂₀₄)₃) 时的效果最好, 催化活性达 2060 gSTCO/gPd·h, 而以磷酸酯镨盐 (Pr(P₂₀₄)₃) 的效果最差, 催化活性仅为 630 gSTCO/gPd·h。推究其主要原因在于随着所用稀土元素原子序数的增加, 离子半径不断减小, 这也就使得与配体所形成的配位结构越来越稳定, 因此催化活性也随之提高。

2.3.3.2 稀土加入量对共聚的影响

本文还考察了稀土盐与钯复配催化以不同配比加入聚合体系后对 CO 与苯乙烯共聚反应催化活性的影响。这里, 主要以磷酸酯钬为例对这一问题进行说明。结果见图 2-9。

由图 2-9 可以看出, 当体系中不加入稀土时体系催化活性较低。从图中还可看出体系中随着磷酸酯钬用量的不断加大, 催化活性呈上升趋势。当 Pd²⁺/Ho³⁺ 为 1: 1 时, 催化效果最好, 催化活性达到 2040 gSTCO/gPd·h。但是, 随着磷酸酯钬用量的进一步加大, 催化活性反而降低。

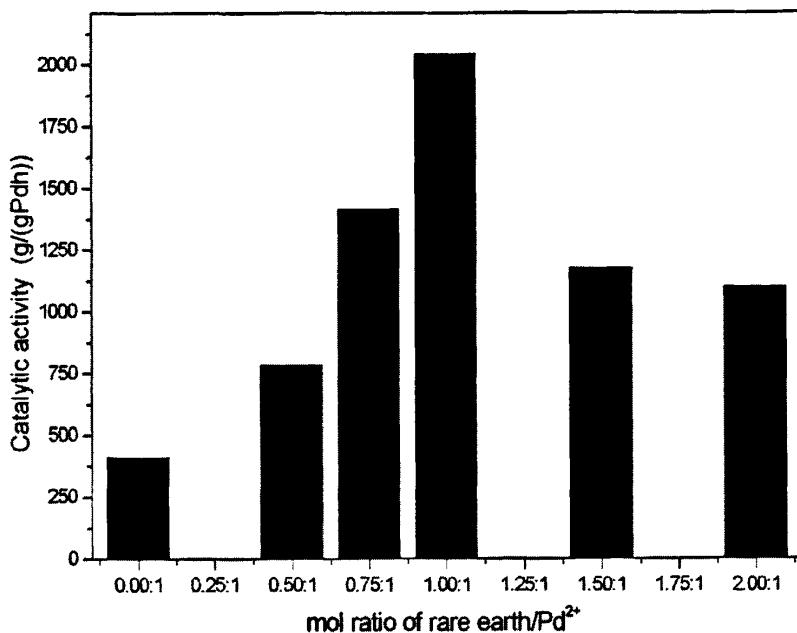


图 2-9 稀土盐与钯复配催化剂的摩尔比对体系催化活性的影响

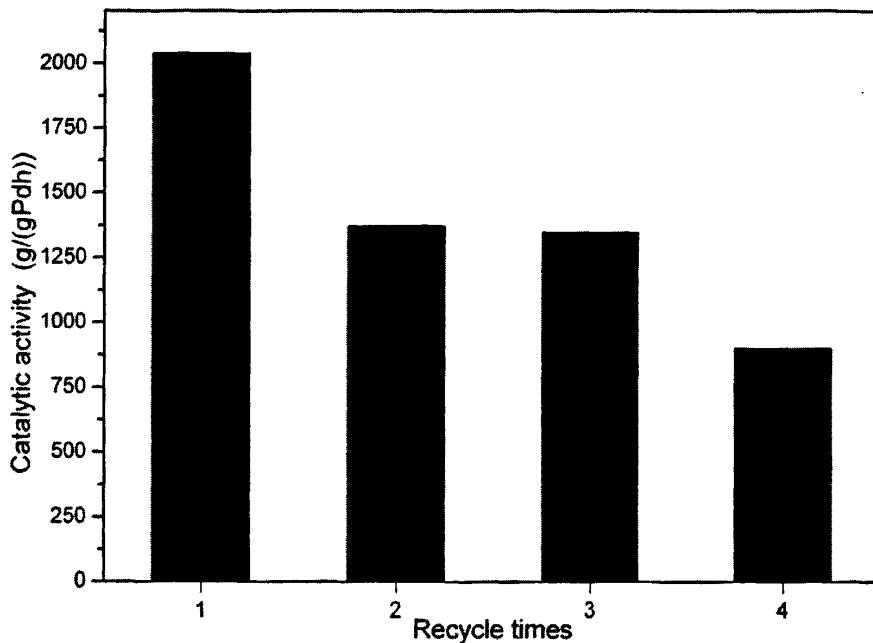
Fig. 2-9 Effect of mol ratio of $\text{Re}^{3+}/\text{Pd}^{2+}$ on the catalytic activity

Reaction condition: styrene/ionic liquids (V/V) = 4, BQ/Pd^{2+} (mol/mol) = 75

这是因为在此共聚反应体系中，钛的加入可能与钯盐形成双元金属络合物，此种络合物能有效地固定钯活性中心的两个相邻共价空位，从而达到仅用少量配体就可产生高效活性中心的作用，即稀土元素产生所谓的助催化作用。而与钯相比，钛与配体形成的配合物要更为稳定，当磷酸酯钛用量过多时，往往会消耗过多的 N-N 配体，导致钯活性中心的不稳定，致使 $\text{Pd}(\text{II})$ 变为 $\text{Pd}(\text{0})$ 而失去活性，从而导致催化活性的降低。

2.3.3.3 离子液体对共聚重复性的影响

在传统方法下，脂肪族 α -烯烃与 CO 的共聚合过程中多采用醇类化合物（如甲醇等）为溶剂。醇类化合物在聚合体系中不仅是溶剂，还起到链转移剂和沉淀剂的作用。此外，甲醇能与配位的乙酸钯反应生成催化活性中心，即甲醇同样参与了链引发过程。但由于醇类化合物易燃、易挥发的特点，所以很难将其中包含的+2 价钯活性中心进行反复利用。

图 2-10 Pd^{2+} 催化体系在离子液体 ($[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$) 中重复使用性Fig. 2-10 Recyclability of Pd^{2+} catalyst system in ionic liquids ($[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$)

Reaction condition: $\text{Pd}^{2+}/\text{RE}^{3+}$ (mol/mol) = 1, styrene/ionic liquids (V/V) = 4, BQ/Pd^{2+} (mol/mol) = 75

由于离子液体具有宽液程、非挥发性、高稳定性、易回收、可反复多次循环使用的等独特的性质及特有的功能，所以对大多数无机物、有机物和高分子材料来说，离子液体是一种优良的溶剂。本实验则选用 $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ 离子液体替代传统的醇类化合物作为溶剂，虽然该离子液体参与链引发的机理尚不清楚，但可以肯定的是以 $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ 为溶剂，确实达到了催化剂重复使用的目的。从图 2-10 中，不难发现以减压蒸馏去除终止剂的方法，回收反应液移入反应釜中继续催化反应仍可得到产物。重复使用 4 次后，催化剂仍具有催化活性，但在重复反应过程中催化活性较前一次反应均有显著下降。主要原因在于链终止过程中，部分+2 价钯活性中心被生成的聚酮包埋，不能有效参与重复使用。通过对所得样品进行 XPS 分析也进一步验证了这一推论，聚酮的 XPS 测试结果见图 2-11。图 2-11 中显示，聚酮不但含有碳元素和氧元素，其原子组成为 87.4% 和 12.5%，而且含有残留的催化剂金属钯 0.1%，未见其它元素。这说明聚酮样品中的其他元素残留量（如稀土元素等）均低于 XPS 测试的相对灵敏度。

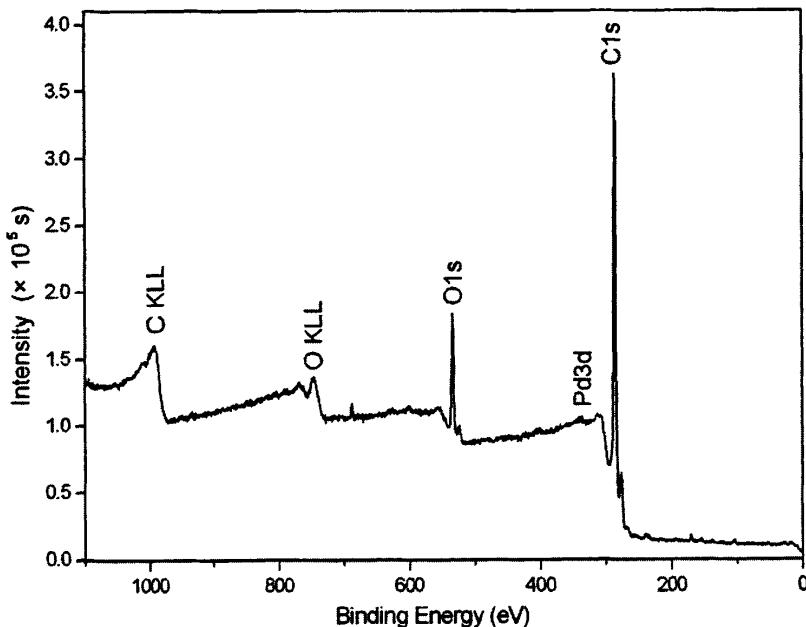


图 2-11 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的样品的 XPS 能谱图

Fig. 2-11 XPS spectrum of poly (1-oxo-2-phenyltrimethylene)

此外,减压蒸馏过程中,与混在离子液体中的溶剂或小分子杂质发生副反应,造成部分+2 价钯活性中心变成 0 价钯,同样导致了催化剂的失活,这也大大限制了催化剂的重复使用次数。

2.3.3.4 离子液体用量对共聚的影响

由于离子液体在聚合过程中,既替代了甲醇在反应中起到了溶剂的作用,又参与了聚酮反应的链引发过程,可以推断离子液体的用量在聚合过程中必然起到一定的作用。图 2-12 就给出了聚酮产量随 $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ 离子液体用量的变化。从图 2-12 中可以看出,离子液体用量较少时,由于催化剂及其双齿配体不能完全溶解,导致钯复配催化剂的催化活性较低,聚酮产量相应较少。在逐渐加大离子液体用量以后,使钯复配催化剂能较为均匀的分散于整个体系,充分发挥催化活性,所以聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的产量也逐渐增大。

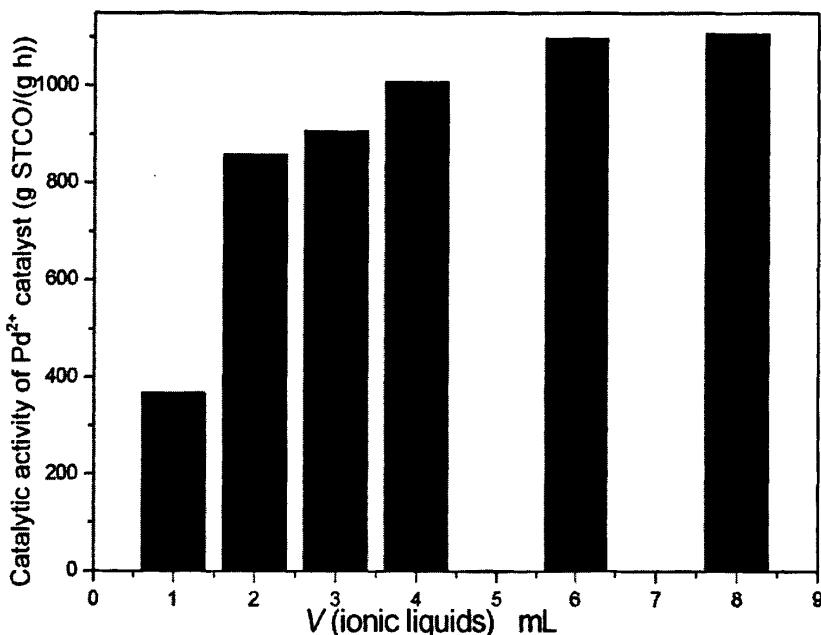
图 2-12 离子液体 ($[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$) 用量对聚酮催化活性的影响

Fig. 2-12 Effect of volume of ionic liquids ($[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$) on catalytic activity of polyketones Reaction condition: $\text{Pd}^{2+}/\text{RE}^{3+}$ (mol/mol) = 1, BQ/Pd^{2+} (mol/mol) = 75

2.3.3.5 钯复配催化剂对共聚的影响

在一氧化碳和烯烃的聚合中常选用含磷或含氮配体与金属催化剂形成配位络合物以提高催化剂的稳定性, 其中双齿配体具有比单齿配体更好的效果。对于一氧化碳和苯乙烯共聚, 从电子效应上讲, 含氮配体优于含磷配体。本实验选用含氮双齿配体2,2-联吡啶作为乙酸钯催化剂的配体, 并将其制备成复合催化剂后使用。如图 2-13 所示, 在离子液体作用下无论在重复使用率上, 还是聚酮的收率上, 以 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{PF}_6$ 作为催化剂要优于直接加入二者 (乙酸钯和2,2-联吡啶) 混合物的催化效果。原因在于, 在离子液体加入聚合体系后, 体系粘度较大, 这使得一部分过渡金属钯难以与双齿配体形成络合, 导致催化剂的稳定性下降, 在加热过程中分解, 使得共聚体系中的有效钯成分减少, 共聚速率降低。同样, 由于体系中粘度较大, 2,2-联吡啶在局部区域内浓度过高, 金属钯催化剂的链增长活性位可能被双齿配体占据, 导致活性位浓度下降, 这也从另一方面降低了催化剂的活性。

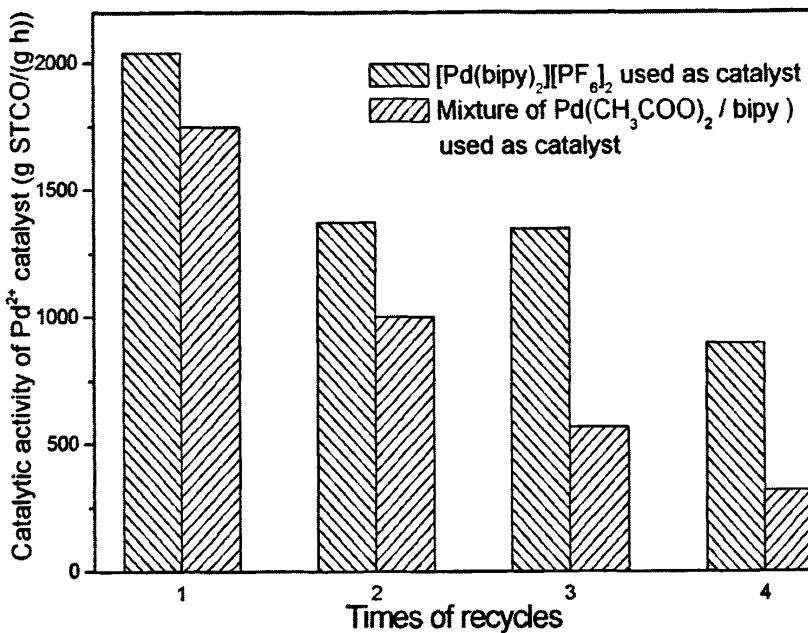


图 2-13 在离子液体中催化剂种类对聚酮催化活性的影响

Fig. 2-13 Effect of catalyst type on catalytic activity in ionic liquids

Reaction condition: $\text{Pd}^{2+}/\text{RE}^{3+}$ (mol/mol) = 1, styrene/ionic liquids (V/V) = 4, BQ/Pd^{2+} (mol/mol) = 75

在实验过程中,还发现复配催化剂阴离子为 PF_6^- 效果要好于 BF_4^- ,这可能是由于 PF_6^- 中的F-Pd键长较 BF_4^- 中的F-Pd键短,结合能大,因此 PF_6^- 复配催化剂在反应混合物中比较稳定。实验中利用 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 催化聚合反应所得到的聚酮为白色固体粉末,而 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[BF}_4\text{]}_2$ 催化反应所得的聚酮有时为灰色固体粉末,这说明在聚合过程中可能存在部分 Pd^{2+} 被还原为0价金属钯所致。所以本文中主要采用 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2]\text{[PF}_6\text{]}_2$ 催化剂考察离子液体在聚酮反应中的应用。

2.3.3.6 反应时间对聚合反应的影响

考察反应时间对聚合反应有重要意义。图 2-14 是反应时间对聚酮产量及催化剂活性的影响。从图可以看出,随着反应时间的增加,聚酮产量呈现出先增加后稳定的趋势,由 2 h 到 18 h,聚酮产量明显增加,在 10 h 后,聚酮产量趋于稳定。而催化活性随着反应时间的延长递减,2 h 的催化活性最高,为 830 gSTCO/gPd·h。反应时间太短,则聚合反应没有充分,导致聚酮产量少、催化活性低。反应时间长有利于反应充分,所以开始时随着反应时间的增加,聚酮产量也随之增加。当反应充分后,延长反应时间对产量影响不明显,而且钯催化剂在

长时间加热状态下容易部分失活，所以要选择一个适当的反应时间，以得到合理的聚酮产量，并且增加重复使用的效果。在本实验条件进行反应时，2 h 为最佳的反应时间。

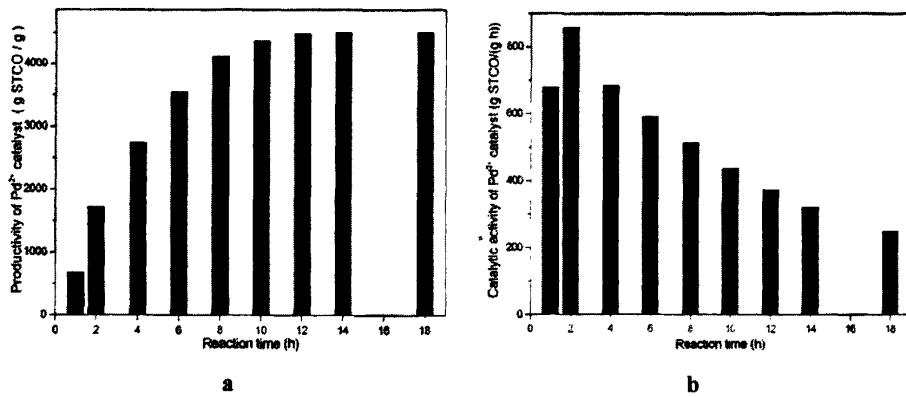


图 2-14 反应时间对聚酮催化活性以及聚酮产量的影响

Fig. 2-14 Effect of reaction time on catalytic activity and productivity of polyketone

(a Productivity, b Catalytic activity) Reaction condition: Pd^{2+}/RE^{3+} (mol/mol) = 1,

styrene/ionic liquids (V/V) = 4, BQ/Pd^{2+} (mol/mol) = 75

2.3.3.7 氧化剂用量对聚合反应的影响

乙酸钯催化剂在催化反应时容易被还原成零价钯而失去催化活性。在反应体系中加入对苯醌、硝基苯和萘醌等作氧化剂，不仅可以阻止 $Pd(II)$ 被还原，有效地将 $Pd(II)$ -H 氧化为催化活性中心 $Pd(II)$ -OMe，还可提高反应的选择性。

图 2-15 为钯复配催化剂用量对体系催化活性的影响。由图可以看出，当其它组分用量相对固定，钯复配催化剂用量不变时，随着 n_{BQ}/n_{Pd}^{2+} 值的不断增加，即在体系中对苯醌 (BQ) 的加入量持续增大的过程中，整个催化体系活性呈现先上升后下降的趋势。当 n_{BQ}/n_{Pd}^{2+} 的值为 75 时，催化活性达到最大值，为 2040 $gSTCO/(gPd\cdot h)$ 。若对苯醌用量过大，由于它在溶剂中不能很好地溶解，反应条件下的体系将呈非均相，因而降低了催化剂的活性。

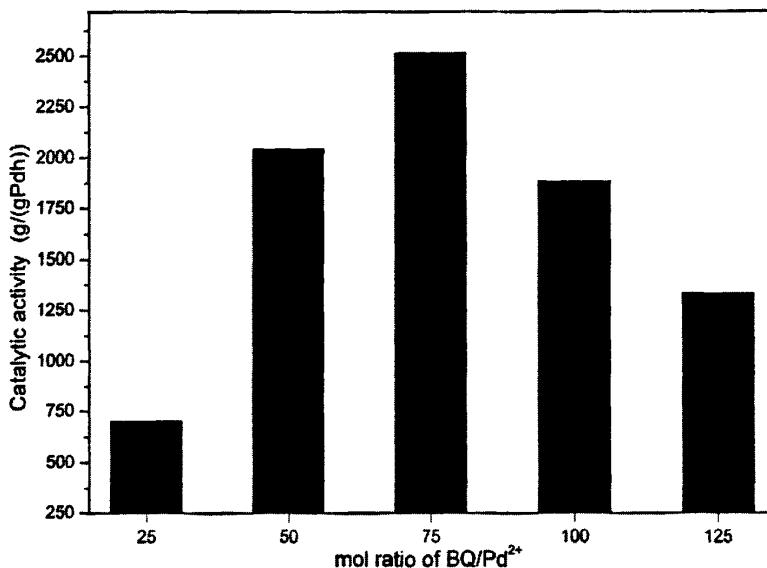


图 2-15 对苯醌用量对聚酮催化剂活性的影响

Fig. 2-15 Effect of BQ on yield and catalytic activity

Reaction condition: $\text{Pd}^{2+}/\text{RE}^{3+}$ (mol/mol) = 1, styrene/ionic liquids (V/V) = 4

2.3.3.8 体系压力对聚合反应的影响

从图 2-16 看出, 体系中一氧化碳气体的压力同样对聚酮的催化活性存在显著影响。在体系催化剂浓度、反应温度, 以及聚合时间一定的条件下, 随着 CO 压力的增加, 体系的催化活性也在进一步升高。根据 Kumelan 等人^[155]在 2005 年的研究结果显示 CO 在离子液体中的溶解度对体系中 CO 的压力具有较强的依赖性, 在恒定温度下会随体系压力的升高而增大, 所以我们推测在 CO 压力较低情况下 ($P_{\text{CO}} \leq 0.5 \text{ MPa}$), 体系液相中的 CO 浓度同样较低, 导致催化反应速率不高。

但随着体系内压力的逐渐升高, 体系催化活性的增长变得相对缓慢。其原因在于随着体系压力的上升, CO 在液相中溶解度也不断增大, 但当压力大于某一特定压力, 即 CO 在液相中的浓度足够大时, 反应将不受 CO 浓度的影响, 转而更多地受到其它影响因素的控制, 所以增大反应压力对聚酮反应速率的影响逐渐变小。在实际生产中, 应寻找合适的反应压力, 尽可能在保证反应速率的情况下, 选择较低的压力以节约生产成本。

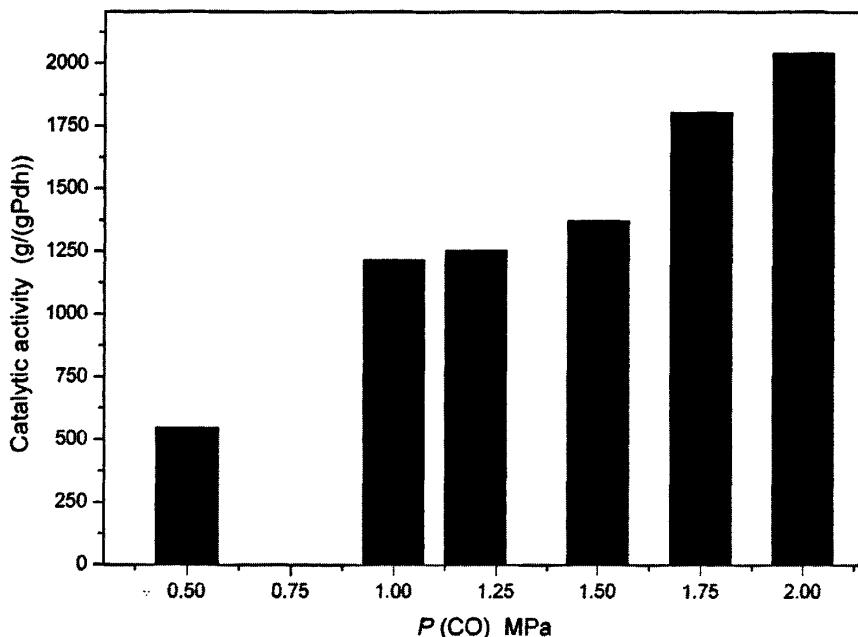


图 2-16 体系压力 (CO) 对聚酮催化活性的影响

Fig. 2-16 Effect of pressure (CO) on catalytic activity

Reaction condition: $\text{Pd}^{2+}/\text{RE}^{3+}$ (mol/mol) = 1, styrene/ionic liquids (V/V) = 4, BQ/Pd^{2+} (mol/mol) = 75

2.3.3.9 终止剂对聚合反应的影响

1991 年, Drent 等人^[11]发表文章提出了 CO/乙烯制备聚酮的反应机理 (如图 2-17), 该机理根据聚合反应进行的先后, 将整个反应过程分为链引发、链增长和链转移终止三部分。该机理也被世界各国学者认为是对 CO/α-烯烃聚合这一过程比较合理的解释, 其他学者稍晚些摸索出的机理也都是不同反应条件下对“Drent 理论”进行补充、修正和完善而提出的。从图 2-17, 我们可以看出在聚酮催化体系中甲醇除可用做引发剂外, 在反应结束时过量的甲醇还可对聚合物反应端进行链转移终止, 起到体系终止剂的作用。根据终止机理的不同, 所得聚合物也将由三种带有不同端基的聚合物长链组成, 它们的聚合物分别带有“二酯型”端基, “酮酯型”端基, 以及“酮型”端基。

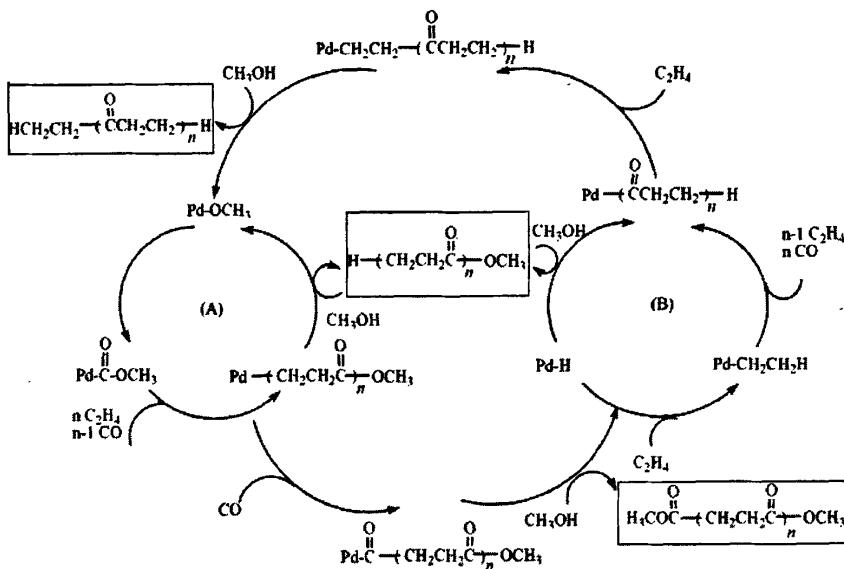
图2-17 CO/C₂H₄的共聚机理

Fig.2-17 Proposed mechanism of CO/C₂H₄ copolymerization by diphosphine palladium(II) catalysis

对于 CO/苯乙烯钯催化体系而言，其聚合机理同样可按图 2-17 进行解释，其不同之处在于将上述体系中的乙烯单元全部替换为苯乙烯单元。同理，在链转移终止过程中的终产物仍应由具有上述三种端基结构的聚合物组成。理论上虽然可以这样推衍，但由于聚酮链中端基含量相比于整条链段所占比例过小，使得人们一直难以对其在实验上作出有效证明。为了判断由离子液体制备 CO/苯乙烯共聚的终止方式，我们利用十二烷醇替代甲醇作为反应终止剂并对磷酸酯钯催化体系进行终止，希望通过增加体系中聚酮高分子链的端基含量，从而达到判断 CO/苯乙烯共聚终止方式的目的。

通过对对比改变体系终止剂前后的 ¹³C NMR 固体核磁图，我们发现两固体核磁图中各峰值并未出现明显差别。这也定性的说明由离子液体制备的 CO/苯乙烯共聚物，在端基终止形式上可能并不存在“二酯型”端基终止和“酮酯型”端基终止两种方式。换而言之，在该催化体系下所得聚酮共聚物长链上仅带有“酮型”端基。

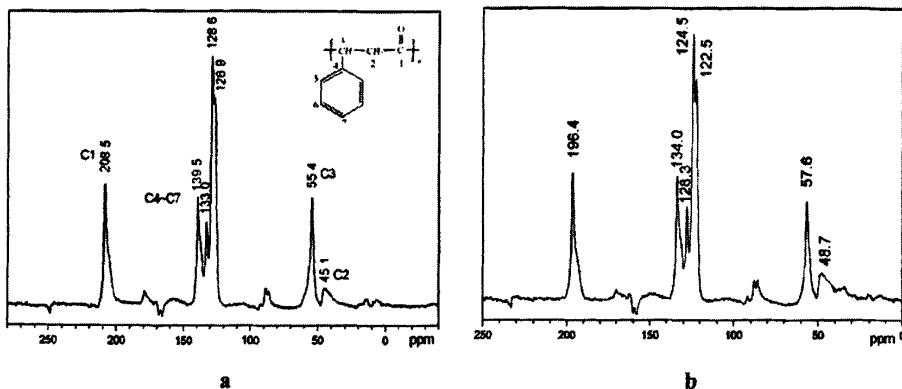


图 2-18 聚 (1-氧化-2-苯基丙撑) 的 ^{13}C 固体核磁比较图 (a 以甲醇为终止剂; b 以十二烷醇为终止剂)

Fig.2-18 Comparison of ^{13}C -NMR spectrum of poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) (a Methanol as chain terminating agent; b Dodecanol as chain terminating agent)

2.4 小结

1. 以离子液体为溶剂, 利用磷酸酯稀土盐与复配催化剂组成催化体系对一氧化碳和苯乙烯共聚进行催化并合成了聚 (1-氧化-2-苯基丙撑)。在简单对产物进行分离后, 该催化体系可进行循环重复使用。通过 NMR, IR, XPS, TEM 等手段表征证明所得聚 (1-氧化-2-苯基丙撑) 为高结晶线型严格交替共聚物。
2. 通过对三种钯催化体系对聚合反应的影响, 发现 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 复配催化剂的催化效果要优于 $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{BF}_4]_2$ 复配催化剂及由原位法组成的乙酸钯催化体系。尤其是在催化体系循环使用这一环节中, $[\text{Pd}(\text{N-N})_2][\text{PF}_6]_2$ 催化体系可在离子液体中重复使用 4 次以上, 且 4 次催化活性分别不少于第一次的 40%。这使得离子液体在聚酮合成中代替传统溶剂, 解决催化剂重复使用问题提供了一条新途径。
3. 研究了离子液体用量、钯复配催化剂用量以及反应时间等多种因素对聚合反应的影响, 利用十二烷醇替代甲醇作为磷酸酯镨催化体系的反应终止剂, 通过 ^{13}C NMR 定性的考察了由离子液体制备 CO/苯乙烯共聚物的端基终止形式, 证明当以离子液体为反应介质时, 在该催化体系下所得聚酮共聚物长链上仅带有“酮型”端基, 该发现为进一步探寻离子液体在聚合过程中的催化机理打下一定基础。

第三章 离子液体合成及其在聚酮合成中的应用

3.1 引言

以离子液体充当反应介质,不仅能避免以往在使用传统有机溶剂时对环境造成的污染,在适当条件下甚至还能连同反应体系内的催化剂一起回收后循环使用。随着人们对离子液体研究的不断深入,也使得在聚酮合成过程中离子液体取代传统溶剂,从而实现催化剂的回收与再利用成为可能。在不影响聚酮催化效果的前提下,这也从一定程度上达到了降低催化体系成本,推动聚酮工业化进程的目的。

但在制备离子液体的过程中尚存在以下问题:传统方法下制备非 AlCl_3 型离子液体的反应时间过长(多为48 h以上);混合在离子液体中的卤素离子(Br^- , Cl^- , I^- 等)多用价格昂贵的 Ag^+ 除去,导致离子液体的市场价格居高不下;由于反应时间过长,在反应过程中不可避免的要消耗大量能源;以及长时间反应所带来的溶剂挥发等难以消除的诟病,都对环境带来了诸多不良影响。若想从根本上改变这一现状,人们不得不从反应环境的改变上寻找突破口。随着对微波化学认识的不断加深,以及微波化学技术的不断发展,这也使得将微波技术直接应用于离子液体的合成反应成为可能。微波辐射可以对众多类型的有机合成反应起到促进作用,基本上在传统加热条件下所能发生的有机反应均可在微波下进行,而且利用微波辐射对反应进行加热具有操作方便,产品收率高、易纯化等特点。

本章通过用微波辐射的加热方式合成多种适用于聚酮体系的离子液体,并将其作为反应介质应用于一氧化碳和苯乙烯共聚反应中。比较了常规方法和微波方法制备离子液体的过程,研究了微波功率对离子液体制备的影响,考察了不同种类的离子液体对催化体系的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

表 3-1 主要原料及试剂

Tab. 3-1 Main chemical materials and reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
氮气	N ₂	>99.99%	北京氮普北气体有限公司
一氧化碳	CO	>99.99%	北京氮普北气体有限公司
苯乙烯	C ₈ H ₈	分析纯	天津市科威试剂公司
乙酸钯	Pd(OAc) ₂	分析纯	ACROS Organics, New Jersey
2,2'-联吡啶	C ₁₀ N ₂ H ₈	分析纯	北京石鹰化工厂
1,4-对苯二醌	C ₆ O ₂ H ₂	化学纯	天津市科锐思精细化工公司
对甲苯磺酸	C ₇ H ₈ SO ₃	分析纯	天津市科威试剂公司
无水甲醇	CH ₃ OH	分析纯	天津市科威试剂公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	天津市南分试剂厂
溴代正乙烷	C ₂ H ₅ Br	分析纯	天津市科威试剂公司
溴代正丁烷	C ₄ H ₉ Br	分析纯	天津市科威试剂公司
溴代正己烷	C ₆ H ₁₃ Br	分析纯	天津市科威试剂公司
溴代正辛烷	C ₈ H ₁₇ Br	分析纯	天津市科威试剂公司
溴代十六烷	C ₁₆ H ₃₃ Br	分析纯	天津市科威试剂公司
4-甲基吡啶	C ₆ H ₇ N	分析纯	北京石鹰化工厂
N-甲基咪唑	C ₄ H ₆ N ₂	分析纯	天津市科威试剂公司
吡啶	C ₅ H ₅ N	分析纯	天津市科威试剂公司
氟硼酸钠	NaBF ₄	分析纯	天津市科威试剂公司
吡啶丙烷磺酸	C ₈ H ₁₁ NO ₃ S	分析纯	武汉远东精细化工有限公司
乙醚	C ₄ H ₁₀ O	分析纯	天津市科威试剂公司
丙酮	C ₃ H ₆ O	分析纯	天津市天津大学科威公司
氟硼酸	HBF ₄	分析纯	天津市天津大学科威公司
盐酸	HCl	分析纯	天津市天津大学科威公司
六氟磷酸钾	KPF ₆	分析纯	张家港恒吉化学有限公司
N,N-二甲基乙醇铵	(CH ₃) ₂ NC ₂ H ₆ O	分析纯	天津市天津大学科威公司

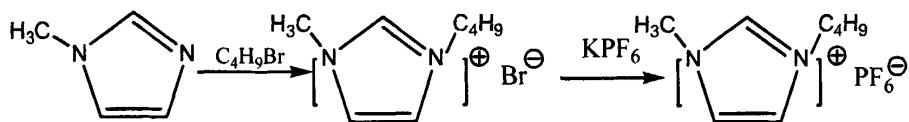
3.2.2 离子液体的制备^[156, 157]

3.2.2.1 1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体的制备

这里以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体的合成方法为例，该系列其它离子液体的合成方法与此类似。采用常规方法制备离子液体步骤如下：将 0.5 mol N-甲基咪唑，0.6 mol 溴代正丁烷依次移入四颈瓶中，油浴 90 °C，磁力搅拌，24 h 后终止反应。所得产物为淡黄色粘稠液体，将该产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次，室温下真空干燥 6 h。得到白色固体溴化 1-丁基-3-甲基咪唑，产率为 80%。

采用微波方法对该物质进行合成的步骤如下：将 0.6 mol N-甲基咪唑，0.65 mol 溴代正丁烷依次加入两颈瓶（微波专用仪器）中，开启微波加热，80 °C 条件下，磁力搅拌，反应 20 min 后结束反应。将产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次，室温下真空干燥 6 h。得到白色固体，即溴化 1-丁基-3-甲基咪唑，平均产率为 98%。

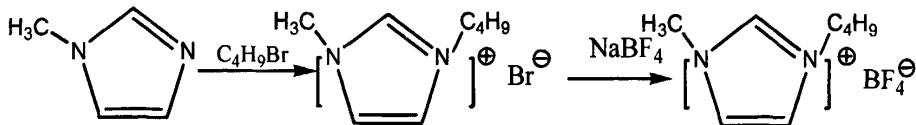
依次将 0.5 mol 的溴化 1-丁基-3-甲基咪唑，0.55 mol 六氟磷酸钾溶于 150 mL 水后，移入四颈瓶中，35 °C 下搅拌反应 24 h，静置，反应体系分为两层，用分液漏斗移取下层液体，减压蒸馏，所得产物即为 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体（简写为 $[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$ ），产率为 80%。



Scheme 3-1

3.2.2.2 1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的制备

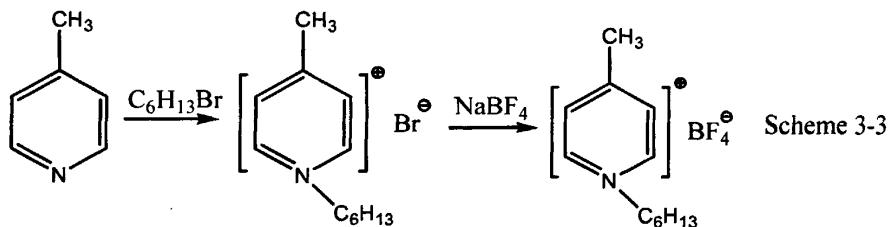
这里以 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体的合成方法为例，该系列其它离子液体的合成方法与此类似。采用微波加热方法合成该离子液体步骤如下：将 0.6 mol N-甲基咪唑，0.65 mol 溴代正丁烷依次加入两颈瓶（微波专用仪器）中，开启微波加热，80 °C 条件下，磁力搅拌，反应 20 min 后结束反应。将产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次，室温下真空干燥 6 h，得到白色固体，即溴化 1-丁基-3-甲基咪唑，平均产率为 98%。依次将 0.5 mol 溴化 1-丁基-3-甲基咪唑，0.55 mol 四氟硼酸钠溶于 150 mL 水后，移入两颈瓶（微波专用仪器）中，微波条件下 50 °C 搅拌反应 30 min，滴加氟硼酸铅至反应体系较澄清为止，过滤，减压蒸馏，所得产物即为 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体（简写为 $[\text{bmim}]^+\text{BF}_4^-$ ），产率为 85%。



Scheme 3-2

3.2.2.3 4-甲基-N-烷基吡啶四氟硼酸盐离子液体的制备

这里以 4-甲基-N-己基吡啶四氟硼酸盐离子液体的合成方法为例, 该系列其它离子液体的合成方法与此类似。采用微波方法合成该离子液体步骤如下: 将 0.5 mol 4-甲基吡啶, 0.6 mol 溴代正己烷依次加入两颈瓶 (微波专用仪器) 中, 开启微波加热, 130 °C 条件下, 磁力搅拌, 反应 15 min 后结束。将产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次, 室温下真空干燥 6 h, 得到乳黄色固体, 即溴化 1-己基-4-甲基吡啶, 平均产率 90%。依次将 0.2 mol 溴化 4-甲基-N-己基吡啶, 0.2 mol 氟硼酸钠溶于 300 mL 水后, 移入四颈瓶中, 室温下机械搅拌, 反应 24 h, 静置, 反应体系分为两层, 用分液漏斗移取下层液体, 减压蒸馏, 所得产物即为 4-甲基-N-己基吡啶四氟硼酸盐离子液体 (简写为 $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+ \text{BF}_4^-$), 产率为 80%以上。



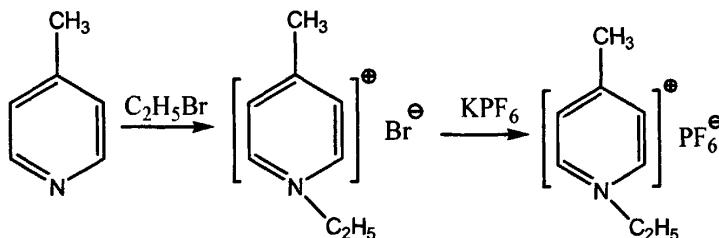
Scheme 3-3

3.2.2.4 4-甲基-N-烷基吡啶六氟磷酸盐系列离子液体的制备

这里以 4-甲基-N-乙基吡啶六氟磷酸盐离子液体的合成方法为例, 该系列其它离子液体的合成方法与此类似。采用微波方法对该物质进行合成的步骤如下: 将 0.5 mol 4-甲基吡啶, 0.6 mol 溴代正乙烷依次加入两颈瓶 (微波专用仪器) 中, 开启微波加热, 90 °C 条件下, 磁力搅拌, 15 min 后结束反应。将产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次, 室温下真空干燥 6 h。得到绛红色固体即溴化 4-甲基-N-乙基吡啶, 平均产率 95%。

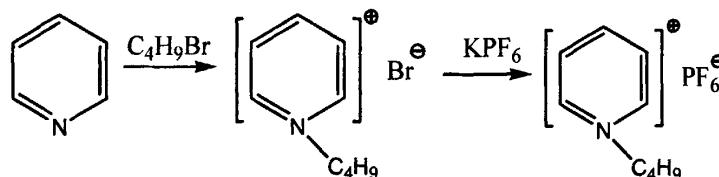
依次将 0.2 mol 溴化 4-甲基-N-乙基吡啶, 0.2 mol 六氟磷酸钾溶于 300 mL 水后, 移入四颈瓶中, 室温下机械搅拌 24 h, 有大量白色晶体沉淀。经洗涤, 过滤, 干燥得到白色晶体, 即 1-乙基-4-甲基吡啶六氟磷酸盐离子液体 (简写为 $[\text{CH}_3\text{C}_2\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$)

$^+ \text{PF}_6^-$, 下同), 平均产率为 85%。



3.2.2.5 烷基吡啶六氟磷酸盐离子液体的制备

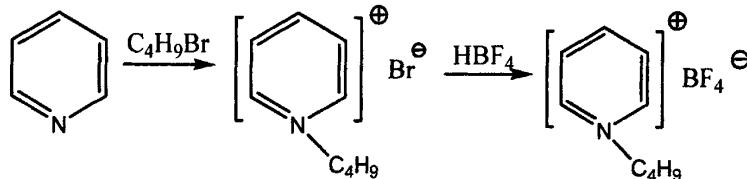
这里以丁基吡啶六氟磷酸盐离子液体的合成方法为例, 该系列其它离子液体的合成方法与此类似。采用微波加热方法合成该离子液体步骤如下: 将 0.5 mol 吡啶, 0.6 mol 溴代正丁烷依次加入两颈瓶 (微波专用仪器) 中, 开启微波加热, 110 °C 条件下, 磁力搅拌, 反应 20 min 后结束。将产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次, 室温下真空干燥 6 h, 得到白色固体, 即溴化丁基吡啶, 平均产率 95%。依次将 0.2 mol 溴化丁基吡啶, 0.2 mol 六氟磷酸钾溶于 300 mL 水后, 移入四颈瓶中, 室温下机械搅拌, 反应 12 h, 有大量白色晶体沉淀。经洗涤, 过滤, 干燥得到白色晶体, 即丁基吡啶六氟磷酸盐离子液体 (简写为 $[\text{bPy}]^+ \text{PF}_6^-$), 产率为 90%。



3.2.2.6 烷基吡啶四氟硼酸盐离子液体的制备

这里以丁基吡啶四氟硼酸盐离子液体的合成方法为例, 该系列其它离子液体的合成方法与此类似。采用微波加热方法合成该离子液体步骤如下: 将 0.5 mol 吡啶, 0.6 mol 溴代正丁烷依次加入两颈瓶 (微波专用仪器) 中, 开启微波加热, 80 °C 条件下, 磁力搅拌, 反应 20 min 后结束反应。将产物用乙酸乙酯洗涤 3 至 4 次, 室温下真空干燥 6 h, 得到白色固体, 即溴化丁基吡啶, 平均产率为 97%。依次将 0.2 mol 溴化丁基吡啶, 0.2 mol 四氟硼酸钠溶于 150 mL 水后移入两颈瓶 (微波专用仪器) 中, 微波条件下 50 °C 下搅拌反应 30 min, 滴加氟硼酸铅, 至反应体系较澄清为止, 过滤, 减压蒸馏, 所得产物即为丁基吡啶四氟硼酸盐离子液

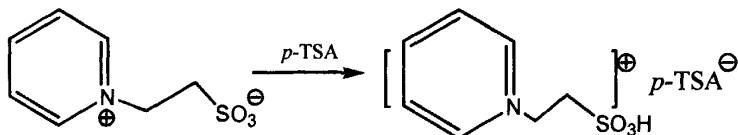
体 (简写为 $[\text{bPy}]^+\text{BF}_4^-$)，产率为 80%。



Scheme 3-6

3.2.2.7 吡啶丙烷磺酸对甲苯磺酸离子液体的制备

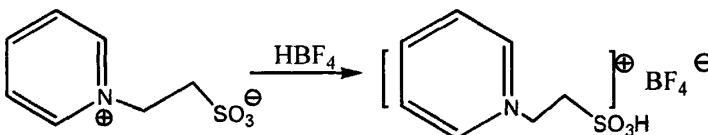
采用微波加热方法合成该离子液体步骤如下：将 0.15 mol 吡啶丙烷磺酸内盐和 0.15 mol 对甲苯磺酸及适量水，加入两颈瓶 (微波专用仪器) 中，开启微波加热，70 °C 条件下搅拌反应 30 min。白色固体完全液化。用 20 mL 乙醚洗涤产物 3 次，转入旋转蒸发仪，100 °C 减压蒸馏。得吡啶丙烷磺酸-对甲苯磺酸离子液体 (简写为 $[\text{PrSPy}] \cdot p\text{-TSA}$)，产率为 80%。



Scheme 3-7

3.2.2.8 吡啶丙烷磺酸氟硼酸离子液体的制备

采用微波加热方法合成该离子液体步骤如下：依次将 0.5 mol 吡啶丙烷磺酸内盐和 0.5 mol HBF_4 水溶液 (40% mass) 移入两颈瓶 (微波专用仪器) 中，开启微波加热，40 °C 条件下搅拌反应 30 min。转入旋转蒸发仪，100 °C 减压蒸馏除去水。用 60 mL 乙醚洗涤产物 3 次，50 °C 再次减压蒸馏。得吡啶丙烷磺酸-四氟化硼离子液体 (简写为 $[\text{PrSPy}]^+\text{BF}_4^-$)，产率为 80%。

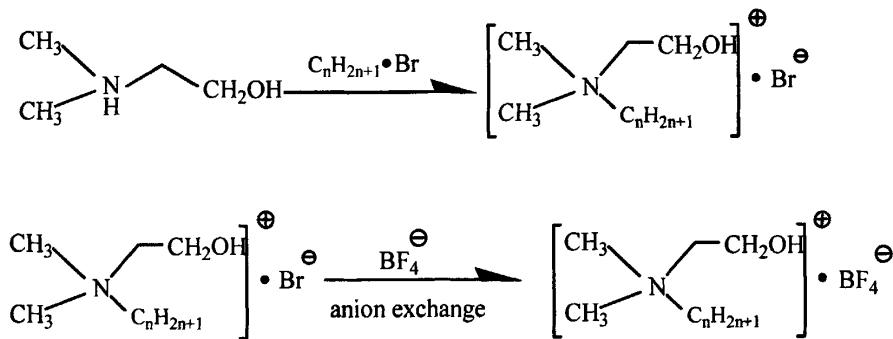


Scheme 3-8

3.2.2.9 *N,N*-二甲基烷基乙醇铵四氟硼酸离子液体的制备

采用微波加热方法合成该离子液体步骤如下：将 0.2 mol *N,N*-二甲基乙醇铵，

0.3 mol 溴代正丁烷依次加入两颈瓶(微波专用仪器)中, 开启微波加热, 90 °C 条件下, 磁力搅拌, 反应 30 min 后结束反应。将产物与 0.2 mol 的四氟硼酸钠溶于 150 mL 水后, 移入两颈瓶(微波专用仪器)中, 微波条件下 45 °C 下搅拌反应 30 min, 滴加氟硼酸铅, 至反应体系较澄清为止, 过滤, 减压蒸馏, 所得产物即为 N,N-二甲基丁基乙醇铵-四氟硼酸离子液体(简写为[C4N]⁺BF₄⁻), 产率为 70%。



3.2.3 聚酮的制备

分别将复配催化剂 [Pd(N-N)₂][PF₆]₂, 对苯醌, 苯乙烯以及离子液体移入 100 mL 不锈钢釜。密封后, 磁力搅拌。向釜内通入一氧化碳(釜内压力为 2 MPa 恒定), 在 60 °C 水浴条件下, 反应 2 h 后结束反应。待反应釜冷却后, 将未反应的一氧化碳放空。利用甲醇沉淀产物, 过滤, 洗涤, 干燥, 得到白色粉末状聚 1-氧代-2-苯基丙撑 (STCO)。

3.2.4 表征

采用 Bio-Rad FTS 3000 型红外光谱仪和溴化钾压片法测定共聚产物和离子液体的红外光谱。

采用 Varian 公司, INOVA 型 500MHZ 液体核磁共振谱仪对离子液体进行 ¹H NMR 测试。

采用 RY-2 熔点仪测定离子液体的熔点。

3.3 结果与讨论

3.3.1 离子液体的表征

物质名称: 1-甲基-4-乙基咪唑四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{emim}]^+ \text{BF}_4^-$

^1H NMR (D_2O): $\delta = 8.69$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$); $\delta = 7.47$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$); $\delta = 7.40$ (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); $\delta = 4.24$ (m, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); $\delta = 1.48$ (t, 3H). IR: $\nu_{(\text{CH}_2)} = 3028 \text{ cm}^{-1}$, 2977 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{N}-\text{CH}_2)} = 1569 \text{ cm}^{-1}$, 1464 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)} = 1168 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-丁基咪唑四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{bmim}]^+ \text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 8.78$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$); $\delta = 7.53$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$); $\delta = 7.48$ (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); $\delta = 4.21$ (t, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); $\delta = 3.90$ (s, 3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); $\delta = 1.86$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 1.34$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 0.93$ (t, 3H). IR: $\nu_{(\text{CH}_2)} = 2959 \text{ cm}^{-1}$, 2868 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH}_2)} = 753 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N}-\text{CH}_2)} = 1565 \text{ cm}^{-1}$, 1457 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)} = 1163 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-己基咪唑四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{hmim}]^+ \text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 9.70$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$); $\delta = 7.42$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$); $\delta = 7.28$ (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); $\delta = 3.98$ (t, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); $\delta = 3.93$ (s, 3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); $\delta = 1.87$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 1.27$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 0.86$ (t, 3H). IR: $\nu_{(\text{CH}_2)} = 2954 \text{ cm}^{-1}$, 2858 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH}_2)} = 762 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N}-\text{CH}_2)} = 1568 \text{ cm}^{-1}$, 1463 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)} = 1166 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-辛基咪唑四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{Omim}]^+ \text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 9.70$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$); $\delta = 7.42$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$); $\delta = 7.28$ (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); $\delta = 3.98$ (t, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); $\delta = 3.94$ (s, 3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); $\delta = 1.55$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 0.90$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 0.46$ (t, 3H). IR: $\nu_{(\text{CH}_2)} = 2954 \text{ cm}^{-1}$, 2856 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH}_2)} = 755 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N}-\text{CH}_2)} = 1568 \text{ cm}^{-1}$, 1462 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)} = 1167 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-十六烷基咪唑四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+ \text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 10.71$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-\text{N}-$); $\delta = 7.27$ (s, 1H, $-\text{N}=\text{CH}-$); $\delta = 7.21$ (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); $\delta = 4.33$ (t, 2H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$); $\delta = 4.13$ (s, 3H, $-\text{N}-\text{CH}_3$); $\delta = 1.92$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 1.22$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\delta = 0.87$ (t, 3H). IR: $\nu_{(\text{CH}_2)} = 2915 \text{ cm}^{-1}$, 2850 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{CH}_2)} = 738 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N}-\text{CH}_2)} = 1572 \text{ cm}^{-1}$, 1472 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)} = 1170 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-丁基咪唑六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{bmim}]^+ \text{PF}_6^-$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.72$ (s, 1H, -N=CH-N-); $\delta = 7.48$ (s, 1H, -N=CH-); $\delta = 7.44$ (s, 1H, -CH=N-); $\delta = 4.21$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta = 3.90$ (s, 3H, -N-CH₃); $\delta = 1.86$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 1.34$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 0.93$ (t, 3H). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)} = 2957 \text{ cm}^{-1}, 2867 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{CH}_2-)} = 755 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N-CH}_2-)} = 1563 \text{ cm}^{-1}, 1456 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C-CH}_3)} = 851 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-丁基吡啶六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{bPy}]^+ \text{PF}_6^-$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.74$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 8.06$ (m, 1H, -CH=CH-); $\delta = 7.94$ (m, 1H, =CH-CH-); $\delta = 4.61$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta = 1.98$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 1.42$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 0.80$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)} = 3145 \text{ cm}^{-1}, 3082 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N-CH}_3)} = 1378 \text{ cm}^{-1}, 1321 \text{ cm}^{-1}, 1293 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{CH}_2-)} = 2970 \text{ cm}^{-1}, 2880 \text{ cm}^{-1}, 737 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C-CH}_3)} = 835 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-乙基吡啶六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{CH}_3\text{C}_2\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.55$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 7.80$ (d, 1H, -CH=CH-); $\delta = 4.50$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta = 2.68$ (s, 3H, -CH₃); $\delta = 1.51$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)} = 3138 \text{ cm}^{-1}, 3079 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N-CH}_3)} = 1357 \text{ cm}^{-1}, 1316 \text{ cm}^{-1}, 1242 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{CH}_2-)} = 2985 \text{ cm}^{-1}, 2876 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C-CH}_3)} = 843 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-丁基吡啶六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{CH}_3\text{C}_4\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.52$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 7.79$ (d, 1H, -CH=CH-); $\delta = 4.51$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta = 2.66$ (s, 3H, -CH₃); $\delta = 1.94$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 1.38$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 0.96$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)} = 3138 \text{ cm}^{-1}, 3071 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N-CH}_3)} = 1385 \text{ cm}^{-1}, 1313 \text{ cm}^{-1}, 1296 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{CH}_2-)} = 2964 \text{ cm}^{-1}, 2877 \text{ cm}^{-1}, 755 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C-CH}_3)} = 840 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-己基吡啶六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.56$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 7.80$ (d, 1H, -CH=CH-); $\delta = 4.49$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta = 2.65$ (s, 3H, -CH₃); $\delta = 1.35-1.25$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 0.86$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)} = 3139 \text{ cm}^{-1}, 3072 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N-CH}_3)} = 1381 \text{ cm}^{-1}, 1312 \text{ cm}^{-1}, 1297 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{CH}_2-)} = 2957 \text{ cm}^{-1}, 2862 \text{ cm}^{-1}, 740 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C-CH}_3)} = 816 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-辛基吡啶六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{CH}_3\text{C}_8\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.55$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 7.81$ (d, 1H, -CH=CH-); $\delta = 4.49$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta = 2.65$ (s, 3H, -CH₃); $\delta = 1.32-1.20$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 0.85$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)} = 3142 \text{ cm}^{-1}, 3086 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N-CH}_3)} = 1377 \text{ cm}^{-1}, 1315 \text{ cm}^{-1}, 1237 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{CH}_2-)} = 2929 \text{ cm}^{-1}, 2858 \text{ cm}^{-1}, 739 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C-CH}_3)} = 839 \text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-十六烷基吡啶六氟磷酸离子液体 分子式简写: $[\text{CH}_3\text{C}_{16}\text{Py}]^+\text{PF}_6^-$

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.52$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta=7.78$ (d, 1H, -CH=CH-); $\delta=4.52$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta=2.67$ (s, 3H, -CH₃); $\delta=1.32$ -1.24 (m, 2H, -CH₂-); $\delta=0.89$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)}=3079\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(-\text{N}=\text{CH}-)}=1379\text{ cm}^{-1}$, 1315 cm^{-1} , 1232 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_2-)}=2918\text{ cm}^{-1}$, 2850 cm^{-1} , 780 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{PF}_6)}=855\text{ cm}^{-1}$

物质名称: 1-甲基-4-丁基咪唑四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{bmim}]^+\text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.72$ (s, 1H, -N=CH-N-); $\delta=7.48$ (s, 1H, -N=CH-); $\delta=7.44$ (s, 1H, -CH=N-); $\delta=4.21$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta=3.90$ (s, 3H, -N-CH₃); $\delta=1.86$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta=1.34$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta=0.93$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)}=2959\text{ cm}^{-1}$, 2868 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_2-)}=753\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{N}-\text{CH}_2-)}=1565\text{ cm}^{-1}$, 1457 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)}=1051\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 1-甲基-4-己基吡啶四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+\text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.56$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta=7.80$ (d, 1H, -CH=CH-); $\delta=4.49$ (t, 2H, -N-CH₂-); $\delta=2.65$ (s, 3H, -CH₃); $\delta=1.35$ -1.25 (m, 2H, -CH₂-); $\delta=0.86$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)}=3138\text{ cm}^{-1}$, 3074 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N}=\text{CH}-)}=1382\text{ cm}^{-1}$, 1315 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_2-)}=2958\text{ cm}^{-1}$, 2863 cm^{-1} , 748 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)}=1050\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 吡啶丙烷磺酸-对甲苯磺酸离子液体 分子式简写: $[\text{PrSPy}]^+\text{p-TSA}^-$

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.70$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta=8.38$ (m, 1H, -CH=CH-); $\delta=7.90$ (m, 1H, -N-CH₂-); $\delta=7.50$ (d, 1H, =CH-CH-); $\delta=7.20$ (d, 1H, =CH-CH-); $\delta=4.67$ (t, 2H, N-CH₂-); $\delta=2.82$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta=2.32$ (t, 2H, -CH₂-SO₃H); $\delta=2.22$ (s, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)}=3134\text{ cm}^{-1}$, 3073 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N}=\text{CH}-)}=1352\text{ cm}^{-1}$, 1302 cm^{-1} , 1291 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_2-)}=3065\text{ cm}^{-1}$, 2931 cm^{-1} , 767 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{SO}_3\text{H})}=1063\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: 吡啶丙烷磺酸-四氟硼酸离子液体 分子式简写: $[\text{PrSPy}]^+\text{BF}_4^-$

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.71$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta=8.40$ (m, 1H, -CH=CH-); $\delta=7.92$ (m, 1H, -N-CH₂-); $\delta=4.66$ (t, 2H, N-CH₂-); $\delta=2.82$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta=2.32$ (t, 2H, -CH₂-SO₃H). IR: $\nu_{(-\text{CH}-)}=3140\text{ cm}^{-1}$, 3094 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N}=\text{CH}-)}=1360\text{ cm}^{-1}$, 1318 cm^{-1} , 1301 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_2-)}=3073\text{ cm}^{-1}$, 2945 cm^{-1} , 768 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C}-\text{SO}_3\text{H})}=1104\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{(\text{C}-\text{BF}_4)}=1021\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: *N,N*-二甲基乙基乙醇胺-四氟硼酸离子液体 **分子式简写:** $[\text{C}_2\text{N}]^+\text{BF}_4^-$
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=4.92$ (s, 1H, -OH); $\delta=4.09$ (m, 2H, -CH₂-OH); $\delta=3.53$ (m, 2H, N-CH₂-CH₃); $\delta=3.16$ (s, 6H, N-CH₃); $\delta=1.41$ (m, 2H, -CH₂-CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}_2\text{-OH})}=3296\text{ cm}^{-1}$, 1023 cm^{-1} , 959 cm^{-1} , 935 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N-CH}_3)}=1465\text{ cm}^{-1}$, 1420 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_3)}=1377\text{ cm}^{-1}$, 1130 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C-BF}_4)}=1022\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: *N,N*-二甲基丁基乙醇胺-四氟硼酸离子液体 **分子式简写:** $[\text{C}_4\text{N}]^+\text{BF}_4^-$
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=4.90$ (s, 1H, -OH); $\delta=4.09$ (m, 2H, -CH₂-OH); $\delta=3.53$ (m, 2H, N-CH₂-C₃H₇); $\delta=3.17$ (s, 6H, N-CH₃); $\delta=1.81$ (m, 2H, -CH₂-C₂H₅); $\delta=1.44$ (m, 2H, -CH₂-CH₃); $\delta=0.99$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}_2\text{-OH})}=3252\text{ cm}^{-1}$, 1028 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 936 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N-CH}_3)}=1487\text{ cm}^{-1}$, 1424 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_3)}=1356\text{ cm}^{-1}$, 1123 cm^{-1} , 768 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C-BF}_4)}=1021\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: *N,N*-二甲基己基乙醇胺-四氟硼酸离子液体 **分子式简写:** $[\text{C}_6\text{N}]^+\text{BF}_4^-$
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=4.92$ (s, 1H, -OH); $\delta=4.08$ (m, 2H, -CH₂-OH); $\delta=3.52$ (m, 2H, N-CH₂-C₅H₁₁); $\delta=3.17$ (s, 6H, N-CH₃); $\delta=1.83$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta=1.41$ (m, 2H, -CH₂-CH₃); $\delta=0.92$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}_2\text{-OH})}=3278\text{ cm}^{-1}$, 1029 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 931 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N-CH}_3)}=1455\text{ cm}^{-1}$, 1423 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_3)}=1356\text{ cm}^{-1}$, 1129 cm^{-1} , 765 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C-BF}_4)}=1024\text{ cm}^{-1}$.

物质名称: *N,N*-二甲基辛基乙醇胺-四氟硼酸离子液体 **分子式简写:** $[\text{C}_8\text{N}]^+\text{BF}_4^-$
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): $\delta=4.91$ (s, 1H, -OH); $\delta=4.08$ (m, 2H, -CH₂-OH); $\delta=3.51$ (m, 2H, N-CH₂-C₇H₁₅); $\delta=3.17$ (s, 6H, N-CH₃); $\delta=1.82$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta=1.22$ (m, 2H, -CH₂-CH₃); $\delta=0.91$ (t, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}_2\text{-OH})}=3279\text{ cm}^{-1}$, 1009 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 928 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{N-CH}_3)}=1467\text{ cm}^{-1}$, 1420 cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_3)}=1376\text{ cm}^{-1}$, 1132 cm^{-1} , 765 cm^{-1} ; $\nu_{(\text{C-BF}_4)}=1025\text{ cm}^{-1}$.

3.3.2 离子液体常规制备方法与微波制备方法的比较

在传统方法下制备离子液体的过程中, 通常反应时间较长, 产率不高而且能耗大。但利用微波加热的方式, 不仅可以加快反应速度, 提高反应收率, 甚至还可能对产品纯度的提升起到促进作用。本文利用常规方法和微波方法制备了1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体, 常规方法与微波方法合成离子液体的结果比较, 如表3-2所示:

表 3-2 常规方法与微波方法的比较

Tab.3-2 Comparison between traditional method and microwave method

Method	Reaction Time	Heating mode	Heating Effect	Yield
traditional	24-48 h	Outside-in	Uneven	60%-70%
microwave	10 min-1 h	Inside-out	Even	85%-90%

实验结果表明, 利用微波的方法制备离子液体可以明显缩短反应时间, 并提高反应产率。微波加热与传统的加热方式不同, 其具有分子水平上加热, 温度梯度小, 对混合组成进行选择性加热, 以及加热无滞后效应等诸多优点。但对于微波的作用原理, 目前尚存在一定的争论:

一种观点认为微波诱导有机合成反应速率或产率的提高在于微波的致热作用和过热作用^[158, 159]。支持该观点的学者认为, 微波加热和传统加热有着本质的区别。微波加热的本质在于材料的介电位移或材料内部不同电荷的极化以及这种极化不具备迅速跟上交变电场的能力。微波中的电磁场以每秒数亿次甚至数十亿次的频率转换方向, 极性电介质分子中的偶极矩的转向运动来不及跟上如此快速的交变电场, 引起极化滞后于电场并且极化产生的电流有一于电场相同的相位分量, 导致材料内部摩擦而发热, 即所谓的“内加热”。可见微波加热是电场能量深入到物料内部, 直接作用于物质分子使之运动而发热, 有可能在某些物质(如催化剂)上形成比周围温度更高的“热点”, 从而加快反应速率的。

而另一种观点认为微波加热还具有特殊效应, 或者说是“非热效应”, 正是由这种非致热效应才导致有机合成反应速率或产率的提高^[160-162]。他们认为微波的辐射能量大约为 (10~100) $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而一般的化学键的键能为 (100~600) $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 氢键的键能为 (8~50) $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此不足以激发分子进入高能级, 不会造成化学键的断裂。但由于其频率与分子的转动频率相近, 微波被极性分子吸收时, 可以通过在分子中储存微波能量与分子平动能量发生自由交换, 即通过改变分子排列等焓或熵效应来降低反应活化能, 从而改变了反应的动力学, 同时微波场的存在会对分子运动造成取向效应, 使反应物分子在连心线上分运动相对加强, 造成有效碰撞频率增加, 从而促进反应进程。

原理上的争论, 丝毫没有减弱人们利用微波进行合成研究的热情。将微波应用于离子液体研究, 正是发挥了微波能在极短的时间内迅速加热反应物, 并能促使一些在常规条件下难以活化的反应得以进行这一优点。

3.3.3 微波功率对离子液体合成过程的影响

本文研究了微波功率对离子液体制备的影响。以辛烷取代的离子液体中间体($[\text{CH}_3\text{C}_8\text{Py}]^+\text{Br}^-$)的制备为例,从表3-3中可以看出,随微波功率的升高,升温速度和微波体系的最高反应温度,均随功率的增大而升高,产率在总体上也呈升高的趋势。当微波功率为300 W时,该离子液体的产率达到最大,可达到90%以上,若此后继续增大功率,则出现产率下降现象。结果表明,对该体系在一定范围内升高功率可以提高产率,但功率太高,则可能引起由于反应物局部过热而造成的产品分解,故产率不高。同样,若所选微波功率过低,由于其产生的“内加热”作用微弱,所以反应也难以收到良好的产率,因此在实际操作中应结合不同的体系选定适合该体系的最佳功率。

表3-3 微波功率对离子液体制备的影响

Tab.3-3 Influence of microwave power on the preparation of ionic liquids

Power (W)	Maximum Temperature (°C)	Heating Rate	Yield (%)
100	180	slower	85
200	185	slow	87
300	191	fast	≥90
400	198	faster	85

3.3.4 离子液体阴阳离子对催化体系的影响

为考察离子液体的阴、阳离子对催化体系的影响,并进一步确定适用于聚酮反应的离子液体种类,本文通过调整离子液体中阴、阳离子的相互组合,合成了一系列物质形态与取代基类型各异的离子液体。在相同催化反应条件下,分别考察了它们对于催化体系的影响,其结果见表3-4。

从表3-4所示结果中,我们不难发现离子液体中的阴离子对体系影响较大。对于吡啶类和咪唑类的离子液体而言,聚合物产量与催化活性均随 $[\text{PF}_6^-] > [\text{BF}_4^-] > [\text{p-TSA}^-]$ 的顺序递减,Klingshirn等人^[163]在同类反应中也观察到类似现象。主要原因在于,以 $[\text{PF}_6^-]$ 为阴离子的离子液体多为疏水型离子液体,而阴离子为 $[\text{BF}_4^-]$ 或 $[\text{p-TSA}^-]$ 的离子液体则更多的表现为具有亲水性(阳离子上取代基的长度同样可改变离子液体的亲/疏水性,如 $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+\text{BF}_4^-$ 就表现为疏水性)。虽然在CO与苯乙烯共聚体系中,体系中存在微量水将有助于催化活性提升,但体系中的水同样会影响单体与Pd(II)配位,导致催化活性的降低,所以具有疏

水基团的离子液体更适合该聚合反应。此外，离子液体中所含有的阴离子 $[\text{PF}_6^-]$ 或 $[\text{BF}_4^-]$ ，均与过渡金属具有弱配位作用，以此类离子液体作为反应介质，可以有效地克服过渡金属催化剂在有机溶剂中溶解性差的缺点，有利于催化活性的提高。

表 3-4 多种离子液体在聚酮中的应用

Tab. 3-4 Ionic liquids for styrene copolymerization with carbon monoxide^e

Entry	Ionic liquid	State	W ^c	CA ^d
1	$[\text{bmim}]^+ \text{BF}_4^-$	liquid	0.4	25
2	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+ \text{BF}_4^-$	liquid	0.8	50
3	$[\text{PrSPy}]^+ \text{BF}_4^-$	liquid	2.2	138
4	$[\text{bmim}]^+ \text{PF}_6^-$	liquid	1.2	75
5	$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$	liquid	4.7	295
6	$[\text{CH}_3\text{C}_4\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$	Solid ^a	2.6	163
7	$[\text{bPy}]^+ \text{PF}_6^-$	solid ^b	7.4	464
8	$[\text{PrSPy}]^+ \text{p-TSA}^-$	liquid	1.7	107
9	$[\text{C}_4\text{N}]^+ \text{BF}_4^-$	liquid	1.0	62

a The melting point of $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$ is 35°C

b The melting point of $[\text{bPy}]^+ \text{PF}_6^-$ is 60°C

c W is weight of polyketone g

d CA is catalytic activity defined as g polymer / (gPd·h)

e Reaction condition: BQ/Pd (mol/mol)=500, styrene/ ionic liquids (V/V) = 8

从表中同样可以看出，在聚酮反应过程中吡啶类离子液体的催化效果普遍优于咪唑类离子液体和季铵盐类离子液体。通过比较阴离子同为 $[\text{BF}_4^-]$ 的离子液体，我们可以看到产量和催化活性随着 $[\text{PrSPy}]^+ > [\text{C}_4\text{N}]^+ > [\text{CH}_3\text{C}_6\text{Py}]^+ > [\text{bmim}]^+$ 递减。这可能与单体及催化剂在该离子液体中的溶解度，整个体系的粘度、以及离子液体自身的一些独特性质有关。

3.3.5 离子液体烷基链长对催化体系的影响

Hardacre 等人^[164]利用离子液体进行聚合时发现烷基取代基的链长同样对 Pd (II) 催化活性的影响较为明显。我们以 4-甲基-N-烷基吡啶六氟磷酸盐系列离子液体为例，主要考察了取代基链长对催化体系的影响。由表 3-5 可知，当以 $[\text{CH}_3\text{C}_n\text{Py}]^+ \text{PF}_6^-$ 离子液体为反应介质，在反应体系基本相同的条件下，聚酮的产量及催化活性均随取代基链长的增长而递增 (n=4-8 的范围内)，但当烷基取代基

中的 $n=16$ 时, 体系中聚酮的产量和催化活性均呈明显下降的趋势。这一现象的出现可能归因于以下几个方面的影响。其一, 烷基取代基链长的增加, 必然导致离子液体的粘度增大, 这使得在反应体系内难以形成均一的、有效的活性中心, 从而造成反应体系催化活性的降低, C_{16} 就是因为体系粘度过大从而导致了催化活性的下降。其二, 烷基取代基链长的增加, 从一定程度上使得 CO 在离子液体中的溶解度也相应增加, 从而使得体系催化活性相应增加。可以肯定, 当烷基取代基在 $C_4 \sim C_8$ 范围内变化时, CO 在体系中溶解度的增加对体系催化活性的提升起到了良好的促进作用。

表 3-5 4-甲基-N-烷基吡啶六氟磷酸盐系列离子液体在聚酮中的应用

Tab. 3-5 $[CH_3C_nPy]^+ PF_6^-$ for styrene copolymerization with carbon monoxide^c

Entry	Ionic liquid	Melting point /°C	W ^a	CA ^b
1	$[CH_3C_2Py]^+ PF_6^-$	78	4.8	301
2	$[CH_3C_4Py]^+ PF_6^-$	35	2.6	163
3	$[CH_3C_6Py]^+ PF_6^-$	liquid	4.7	295
4	$[CH_3C_8Py]^+ PF_6^-$	40	5.6	352
5	$[CH_3C_{16}Py]^+ PF_6^-$	60	1.1	69

^a W is weight of polyketone g^b CA is catalytic activity defined as g polymer (gPd·h)⁻¹^c Reaction condition: BQ/Pd(mol/mol)=500, styrene/ ionic liquids(V/V) = 8

虽然人们对甲醇在聚酮合成中反应机理的研究已经较为透彻深入, 但到目前为止离子液体在 CO 与苯乙烯聚合中催化机制的研究仍处于探索阶段, 人们尚无法解释离子液体在聚合中如何能起到良好的催化效果, 这也急需广大科研工作者深入开展该问题的研究

3.4 小结

- 通过用微波加热方法合成了多种可用于聚酮体系的离子液体, 并以其为反应介质, 进行了一氧化碳与苯乙烯的共聚反应。利用核磁共振及红外光谱分析等多种分析手段对离子液体及其共聚产物进行了表征, 证明所得各物质均为目标产物。

- 通过比较常规方法和微波方法在制备离子液体过程中的不同, 研究了微波功率等因素对离子液体制备的影响。实验结果表明, 当微波功率为 300W 时, 用微波的方法制备离子液体不但缩短反应时间为原来的 1/20, 更能有效提高反应

产率。

3. 考察了不同结构的离子液体对 CO 与苯乙烯共聚体系催化活性的影响。实验结果表明, 虽然多种离子液体均可以代替传统溶剂充当反应介质, 但其阴、阳离子组成, 阳离子上烷基取代链的长短等因素均对体系中催化剂的重复使用性, 以及体系最终的催化活性有较大影响。其中, 以丁基吡啶六氟磷酸盐的催化效果最佳可达 $464 \text{ gSTCO}/(\text{gPd}\cdot\text{h})$ 。

第四章 新型吡啶配体合成及其在聚酮合成中的应用

4.1 引言

作为聚酮合成领域中的难点和热点内容之一,聚合催化体系的研究一直吸引着国内外学者的广泛注意。研究发现含磷、氮、硫、砷、碲等原子的双齿配体均可与催化体系中的钯配位对一氧化碳与烯烃的共聚反应进行催化,但配体种类和结构均对共聚合反应存在很大影响。在配体种类上,含膦双齿配体虽然对 CO 和烯烃共聚反应具有较高的催化活性,但是含膦配体容易被氧化失去活性。当人们将含氮双齿配体,例如 2,2'-联吡啶,1,10-邻菲咯啉等应用于聚合体系代替含膦双齿配体与钯进行配位时,则可以较好的解决配体易被氧化的问题。此外,配体种类对催化体系中的烯烃还具有一定的选择性。当将含磷的双齿配体用于催化一氧化碳与脂肪族烯烃共聚体系时,该体系往往表现出较高的催化活性,但若将其应用于一氧化碳和苯乙烯聚合体系后催化效果并不明显。与双齿磷配体相比,双齿氮配体在一氧化碳与苯乙烯共聚过程中往往具有更好的催化效果。因此,一氧化碳与苯乙烯共聚合成中针对双齿配体的研究也主要集中在以 2,2'-联吡啶和 1,10-邻菲咯啉为代表的双齿氮配体上。

近些年,分子模拟 (Molecular Modeling) 这一实验技术伴随着计算机领域的高速发展也不断成熟起来,并有望在未来的化学领域中成为与实验仪器同样重要的日常研究工具。利用分子模拟,人们不仅可以从更深的层次理解化学反应及反应过程,确定分子结构以及化学体系的稳定性,估算不同状态之间的能量变化,在原子水平上解释反应途径和机理,更能预测设计有价值的分子等^[165, 166]。

在分子模拟这一领域中,以理论化学 (Theoretical Chemistry) 和计算化学 (Computational Chemistry) 为理论基础的计算机软件也层出不穷。这些软件的出现大大减轻了人们以往在化学合成、结构分析、物理检测等实验中的投入,有效的降低了实验的成本。在这些分子模拟软件中, Gaussian 软件以其全面的功能一直以来深受业内人士的好评,利用 Gaussian 可以预测多种分子和化学反应的性质,具体包括:分子能量和结构,过渡态的能量和结构,化学键及反应的能量,分子轨道,偶极矩和多极矩,原子电荷和静电势,振动频率,红外和拉曼光谱,核磁性质,极化率和超极化率,热力学性质以及反应途径等。

结合以往人们在配体种类对 CO 和苯乙烯聚合体系影响的研究,本章实验中

我们从 4-甲基吡啶出发, 合成了一系列 2,2'-联吡啶的衍生物, 通过调整配体结构, 改善配体对催化剂的调配作用, 考察催化体系中配体结构的改进对 CO 和苯乙烯聚合体系所带来的影响。此外, 还利用 Gaussian 98 对 2,2'-联吡啶类衍生物进行了分子模拟, 从配合物稳定性的角度出发, 对其催化活性的差异性进行了初步探讨, 并以 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶为例, 着重考察了该配体在合成聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 时的工艺条件。

4.2 实验部分

4.2.1 实验原料

表 4-1 主要原料及试剂

Tab. 4-1 Main chemical materials and reagents

药品	分子式	规格	生产厂家
钯碳催化剂	Pd/C	工业品	宝鸡瑞科有色金属有限责任公司
4-甲基吡啶	C ₆ H ₇ N	工业纯	北京石鹰化工厂
乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	分析纯	天津市科威试剂公司
重铬酸钠	Na ₂ Cr ₂ O ₇	分析纯	天津市光复精细化工研究所
硫酸	H ₂ SO ₄	> 98%	北京新光化工试剂厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市科威试剂公司
盐酸	HCl	化学纯	北京新光化工试剂厂
五氧化二磷	P ₂ O ₅	分析纯	天津市科威试剂公司
冰醋酸	C ₂ H ₄ O ₂	分析纯	天津市光复精细化工研究所
发烟硝酸	HNO ₃	分析纯	天津市科威试剂公司
氯仿	CHCl ₃	分析纯	天津市科威试剂公司
双氧水	H ₂ O ₂	30 %水溶液	天津市光复精细化工研究所
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	天津市光复精细化工研究所
铁粉	Fe	分析纯	天津市光复精细化工研究所
液氮	N ₂	≥99.9%	天津市赛美特特种气体有限公司

4.2.2 原料精制及干燥

为去除反应物中的色素和其他杂质，需对 4-甲基吡啶进行减压蒸馏处理，将馏出液置于 10 ℃以下保存。

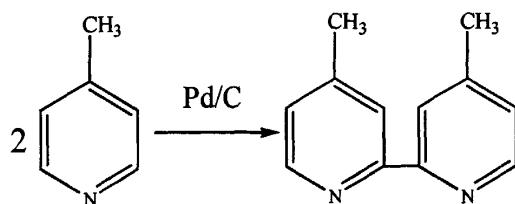
为除去钯碳催化剂中所含的水份，且保持该催化剂中金属钯的活性，需将其置于低温条件下真空干燥 24 h，干燥后密封保存。

其它试剂均为不经任何处理，直接使用。

4.2.3 双齿氮配体 2,2'-联吡啶类衍生物的合成

4.2.3.1 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶的合成^[167]

将蒸馏后的 4-甲基吡啶与钯碳催化剂按 40: 1 (g/g) 的比例依次加入 250 mL 三颈瓶中，搅拌，待混合均匀后，油浴加热。在 160 ℃条件下回流 72 h，停止反应，待冷却后过滤。收集滤液，并将所得滤液减压蒸馏，直至有白色固体析出。收集该固体后，用乙酸乙酯对其进行重结晶，即可得到 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶晶体，熔点 171 ℃，产率 43%。具体反应如下图所示：

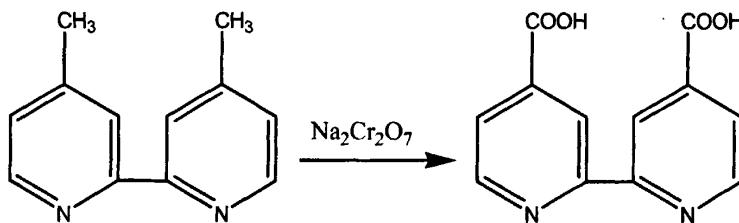


Scheme 4-1

4.2.3.2 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶的合成^[168]

在磁力搅拌下将 9.7 mmol 的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 缓慢加入到浓硫酸中，搅拌 30 min 后，向其中继续加入 4.3 mmol 的 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶。溶液中立即有桔黄色絮状物生成，继续搅拌，该絮状物逐渐变为墨绿色，30 min 后停止反应。

将上述混合物倒入 100 mL 的冰水混合物中，水中随即有淡黄色沉淀生成，过滤，干燥。将干燥后的固体溶于 10% 的 NaOH 溶液中，随后逐滴加入 10% 的 HCl 溶液，调节溶液 pH 值为 2 时停止滴加。过滤，真空干燥，所得产物即为 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶，产率 15%。

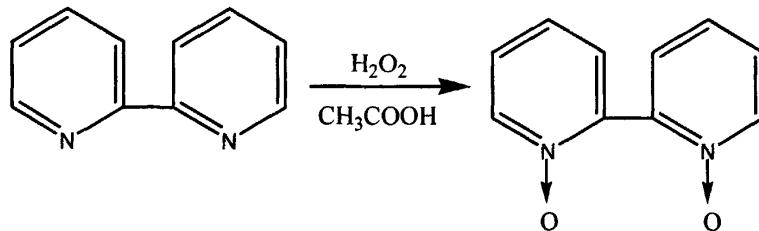


Scheme 4-2

4.2.3.3 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物的合成

向 250 mL 三颈瓶中依次加入 10 g 联吡啶, 50 mL 冰醋酸, 磁力搅拌下, 升温至 80 °C, 回流, 待温度稳定后, 向其中加入 30 mL 30% (w/w) 的双氧水。待溶液变为淡黄色后, 保持温度不变回流 18 h, 停止反应。此时溶液变为橙黄色。

待反应混合物冷却后倒入 250 mL 烧杯中, 冰水浴条件下, 用饱和 NaOH 调解 pH 值至 ≥12 时, 混合液变为黄色, 并有大量沉淀物产生, 过滤。用蒸馏水重结晶, 过滤烘干, 得白色针状产物, 熔点 310 °C, 收率 55-60%。

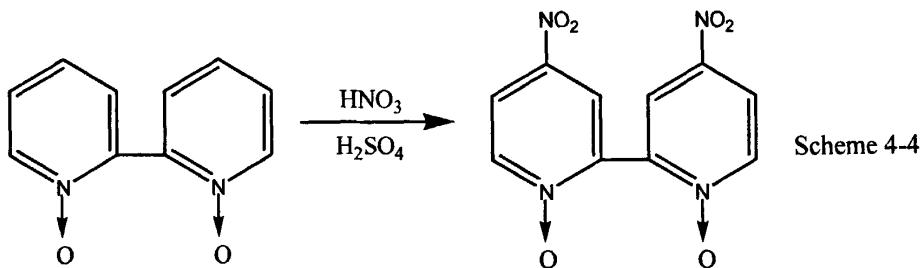


Scheme 4-3

4.2.3.4 4,4'-二硝基-2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物的合成^[169]

在冰水浴中, 向 150 mL 三颈瓶中依次加入 30 mL 浓硫酸及 6 g 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物, 搅拌, 待完全溶解后, 加入 10 mL 发烟硝酸, 水浴加热, 在 98 °C 下回流 20 h, 停止反应, 冷却至室温。

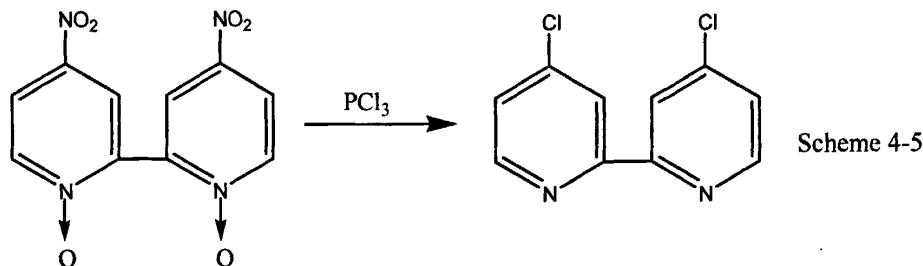
将反应后的混合液倒入约 100 mL 冰水浴中, 边倒边搅拌, 直至有明黄色沉淀产生, 停止搅拌, 抽滤, 所得固体用蒸馏水反复冲洗后, 置于室温下干燥, 即得黄色粉末状产物, 熔点 240 °C, 收率 30%。



4.2.3.5 4,4'-二氯-2,2'-联吡啶的合成

取 2 g 4,4'-二硝基-2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物置于 150 mL 三颈瓶中，加入 23 mL PCl_3 ，水浴加热，80℃条件下回流 21 h，停止反应，冷却至室温。

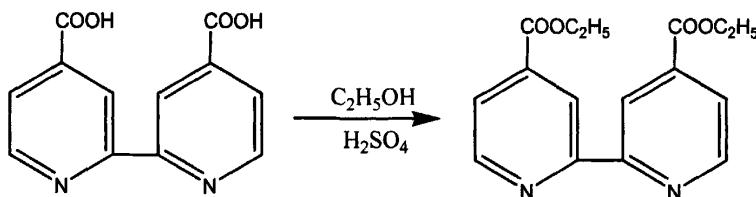
将该混合物迅速加入冰水中，用 25% (w/w) 的 NaOH 溶液调节 pH 值大于 12 后，有土黄色沉淀生成，过滤。用无水氯仿对产物进行重结晶，即得目标产物，熔点 143 ℃，产率 36%。



4.2.3.6 4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶的合成

依次向 150 mL 的三颈瓶中加入 21 mL 浓硫酸及 1.9 g 的 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶，待完全溶解后，再向瓶中缓慢加入无水乙醇，85 ℃条件下，回流 10 h，停止反应，冷却至室温。

将上述混合物倒入 150 mL 冰水混合物中，用 NaOH 溶液调节 pH 值大于 12，溶液中有白色沉淀生成，过滤，用蒸馏水反复冲洗，干燥。用乙醇对所得产物重结晶，得白色针状晶体，即为目标产物，熔点 159 ℃，产率 66%



Scheme 4-6

4.2.4 表征

采用 Bio-Rad FTS 6000 型红外光谱仪和溴化钾压片法测定 N-N 配体的红外光谱。

采用 Varian 公司, INOVA 型 500MHZ 液体核磁共振谱仪对 N-N 配体进行 ^1H NMR 测试。

采用 RY-2 熔点仪测定离子液体的熔点。

将真空干燥后的 N-N 配体研碎, 采用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪对 N-N 配体中的 C、N、H 元素进行测定。

4.3 结果与讨论

4.3.1 双齿氮配体 2,2'-联吡啶类衍生物的红外、核磁表征

物质名称: 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.53$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta=8.24$ (s, 1H, -N=CH-CH-); $\delta=7.14$ (d, 1H, -N=CH-CH-); $\delta=4.24$ (s, 3H, -CH₃). IR: $\nu_{(-\text{CH}_2)}=3054\text{cm}^{-1}$, 1934cm^{-1} , 1592cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{CH}_3)}=1457\text{cm}^{-1}$, 1367cm^{-1} .

物质名称: 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶

^1H NMR (DMSO): $\delta=8.91$ (s, 1H, -COOH); $\delta=8.85$ (s, 1H, -N=CH-CH-); $\delta=7.92$ (d, 1H, -N=CH-CH-); $\delta=8.58$ (s, 1H, -N=CH-). IR: $\nu_{(-\text{CH}_2)}=3054\text{cm}^{-1}$, 1603cm^{-1} , 1460cm^{-1} ; $\nu_{(-\text{COOH}_2)}=3111\text{cm}^{-1}$, 1722cm^{-1} .

物质名称: 2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物

^1H NMR (CDCl₃): $\delta=8.63$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta=8.55$ (s, 1H, -N=CH-CH-); $\delta=8.31$ (d, 1H, -N=CH-CH-); IR: $\nu_{(-\text{CH}_2)}=3040\text{cm}^{-1}$, 1931cm^{-1} , 1619cm^{-1} ; $\nu_{(\text{N}-\text{O})}=1260\text{cm}^{-1}$.

物质名称: 4,4'-二硝基-2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物

¹H NMR (DMSO): $\delta = 8.68$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 8.58$ (s, 1H, -N=CH-CH-); $\delta = 8.36$ (d, 1H, -N=CH-CH-); IR: $\nu_{(-CH_2)} = 3086\text{cm}^{-1}$ cm^{-1} , 1883cm^{-1} , 1602cm^{-1} ; $\nu_{(N-O)} = 1291\text{cm}^{-1}$; $\nu_{(NO_2)} = 1344\text{cm}^{-1}$.

物质名称: 4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 8.96$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 7.93$ (s, 1H, -N=CH-CH-); $\delta = 8.87$ (d, 1H, -N=CH-CH-); $\delta = 4.49$ (m, 2H, -CH₂-); $\delta = 1.46$ (t, 3H, -CH₃); IR: $\nu_{(-CH_2)} = 3095\text{cm}^{-1}$ cm^{-1} , 1972cm^{-1} , 1568cm^{-1} ; $\nu_{(COOC_2H_5)} = 1737\text{cm}^{-1}$.

物质名称: 4,4'-二氯-2,2'-联吡啶

¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 8.47$ (d, 1H, -N=CH-); $\delta = 8.32$ (s, 1H, -N=CH-CH-); $\delta = 7.28$ (d, 1H, -N=CH-CH-). IR: $\nu_{(-CH_2)} = 3082\text{cm}^{-1}$ cm^{-1} , 1947cm^{-1} , 1605cm^{-1} ; $\nu_{(-Cl)} = 785\text{cm}^{-1}$.

4.3.2 2,2'-联吡啶类衍生物的元素分析表证

表 4-2 双齿氮配体 (N-N') 的元素分析结果

Tab. 4-2 Element analysis of bidentate nitrogen ligands (N-N')

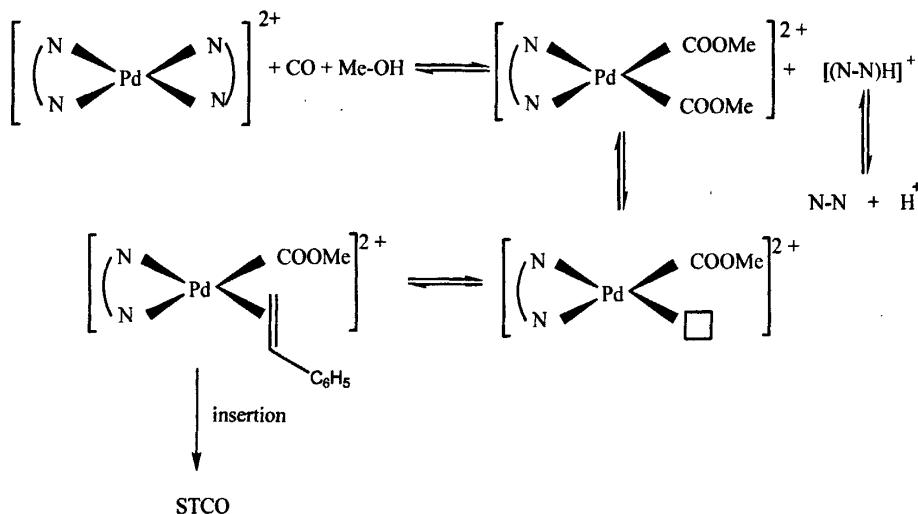
Sample	Mass fraction (%)		
	C (%)	H (%)	N (%)
4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶 ^a	78.26	6.52	15.22
4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶	78.54	6.05	15.21
4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶 ^a	59.00	3.30	11.48
4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶	58.83	3.63	11.50
2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物 ^a	63.81	4.29	14.89
2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物	62.96	4.49	14.84
4,4'-二硝基-2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物 ^a	43.16	2.17	20.15
4,4'-二硝基-2,2'-联吡啶-1,1'-二氧化物	42.12	2.26	19.44
4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶 ^a	63.98	5.37	9.33
4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶	63.21	5.39	9.36
4,4'-二氯-2,2'-联吡啶 ^a	53.57	2.70	12.50
4,4'-二氯-2,2'-联吡啶	53.21	2.46	12.45

^a Calculated values

本文将合成出的双齿氮配体 (N-N') 及其中间产物分别进行了 C, N, H 元素分析, 结果见表 4-2。从元素分析的结果来看, 实测值与理论计算值基本吻合, 这也证明了所合成产物即为产物。

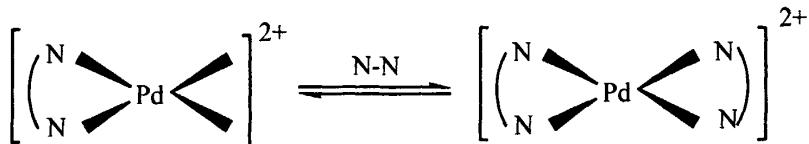
4.3.3 双齿氮配体的作用机理

根据 Drent 等人提出的 CO/C₂H₄ 钯催化共聚合成聚酮的反应机理^[11], 我们不难推断出双齿氮配体在 CO/苯乙烯聚合反应中的作用, 见 Scheme 4-7。其中 N-N 代表双齿氮配体, 可以连接酸根离子, 方块代表空位。双齿氮配体 (N-N) 与 [(N-N)H]⁺ 之间存在着一个平衡, 由此也可以看出双齿氮配体上的 N-N 显示碱性。随着苯乙烯和一氧化碳的交替插入, 就合成了具有线性交替结构的聚酮, 这也从机理上解释了钯催化一氧化碳/苯乙烯体系生成聚酮的过程。



Scheme 4-7

此外在一氧化碳/苯乙烯共聚催化体系中, 双齿氮配体与二价钯离子的比例都大于 1, 其主要原因在于, 双齿氮与钯配位后多以两种状态存在 (Scheme 4-8), 且两者间存在互变关系。



Scheme 4-8

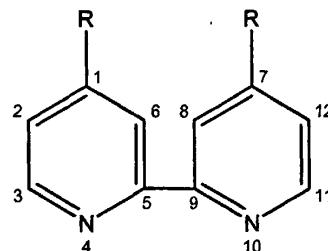
一般认为二价钯离子只有四个空位可以进行配位,为了保证聚合反应的正常进行,二价钯离子不能与两个双齿氮配体同时进行配位。但是随着反应的进行,不免会有一部分双齿氮被分解,此时上述平衡会向左移动,从而保持中心钯离子仍然具有催化活性,所以双环螯合物虽无催化活性,但它的存在无疑会提高催化剂的效率,延长催化剂的使用寿命。

虽然我们可以利用 Scheme 4-7 和 Scheme 4-8 对双齿氮配体在 CO/苯乙烯聚合反应中的作用进行解释,但由于催化剂用量极少且聚合中间产物难于获取,目前尚未直接分离出聚合中间过渡态物种,大都是从聚合物主链及端基的结构、反应现象等间接推测,因此共聚机理仍处于进一步探索阶段。

4.3.4 利用分子模拟对双齿氮配体的研究

4.3.4.1 几何构型

利用 Gaussian 98 对上述 2,2'-联吡啶衍生物类配体进行了分子计算以及几何优化。计算时对分子中的原子均进行了编号,如 Scheme 4-9 所示:



Scheme 4-9

这里我们分别对几种联吡啶类配体分子的键长和键角进行了计算,在表 4-3 中我们仅列出吡啶环主体上各个原子的具体数值。从表中可以看出碳氮键的键长比同分子中相应的碳碳键的键长要短,这说明这几种联吡啶类的配体分子中的氮原子都有较强的成键配位能力。

表 4-3 配体分子的几何构型

Tab. 4-3 Geometrical configuration of ligands

键长和键角 ^a	Bipy ^b	-CH ₃ ^c	-COOH ^d	-COOC ₂ H ₅ ^e	-Cl ^f
C(1)-C(2)	1.415	1.417	1.416	1.415	1.416
C(1)-C(6)	1.418	1.419	1.418	1.419	1.419

C(2)-C(3)	1.419	1.418	1.419	1.420	1.418
C(3)-N(4)	1.335	1.334	1.334	1.333	1.334
N(4)-C(5)	1.343	1.342	1.342	1.343	1.343
C(5)-C(6)	1.426	1.425	1.426	1.424	1.426
C(5)-C(9)	1.469	1.469	1.468	1.468	1.469
C(7)-C(8)	1.418	1.420	1.419	1.418	1.419
C(7)-C(12)	1.415	1.417	1.416	1.416	1.416
C(8)-C(9)	1.426	1.426	1.425	1.426	1.426
C(9)-N(10)	1.343	1.343	1.343	1.342	1.343
N(10)-C(11)	1.335	1.334	1.333	1.334	1.334
C(11)-C(12)	1.419	1.418	1.420	1.419	1.418
∠C(2)-C(1)-C(6)	118.594	117.970	118.184	118.128	118.409
∠C(1)-C(2)-C(3)	118.330	118.667	118.515	118.565	118.454
∠C(2)-C(3)-N(4)	120.909	120.932	120.972	120.928	120.890
∠C(3)-N(4)-C(5)	123.589	123.481	123.453	123.454	123.578
∠N(4)-C(5)-C(6)	118.564	118.546	118.592	118.610	118.626
∠N(4)-C(5)-C(9)	118.063	117.917	118.279	118.217	117.762
∠C(6)-C(5)-C(9)	123.372	123.536	123.129	123.132	123.612
∠C(1)-C(6)-C(5)	120.014	120.403	120.284	120.280	120.042
∠C(8)-C(7)-C(12)	118.592	117.956	118.159	118.253	118.407
∠C(7)-C(8)-C(9)	120.018	120.325	120.307	120.200	120.046
∠C(5)-C(9)-C(8)	123.372	123.510	123.192	123.389	123.602
∠C(5)-C(9)-N(10)	118.061	117.869	118.220	117.988	117.773
∠C(8)-C(9)-N(10)	118.566	118.621	118.588	118.594	118.625
∠C(9)-N(10)-C(11)	123.589	123.477	123.445	123.495	123.578
∠N(10)-C(11)-C(12)	120.910	120.859	120.985	120.948	120.892
∠C(7)-C(12)-C(11)	118.324	118.762	118.516	118.498	118.453

a 表中键长的单位是: pm; 键角的单位是: 度。

b 2,2'-联吡啶; c 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶; d 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶; e 4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶; f 4,4'-二氯-2,2'-联吡啶

2,2'-联吡啶及其衍生物存在两种构象, 配体分子的能量最低状态是处于反式构象, 而顺式构象的能量要高于反式构象。然而从反式构象经过 C2-C2' (σ - σ) 单键旋转变化到顺式构象时, 必须经过一个 9-10Kcal/mol 的势垒。而且当分子以反式构象为主存在时, 就会导致共聚反应的催化活性极低。分子的构象与其原子之

间的键长和键角有关,但是同种双齿配体的顺式和反式构象的键长和键角极为相似,因此仅从此表很难解释双齿配体的催化活性问题。

4.3.4.2 净电荷分布

双齿配体中的氮原子可以和二价钯离子形成配位键,此外,双齿配体分子中的净电荷和二价钯离子有静电相互作用。因此,分子的净电荷分布是影响双齿氮配体催化活性的重要因素。从 Mulliken 布居分析给出的原子净电荷分布数据(表 4-4)可见,几种吡啶环上氮原子的净电荷虽然都在-0.23 左右,但是可以看出所带的净电荷不尽相同,4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶的吡啶环上的 N 原子的净电荷要比其他几种联吡啶衍生物上 N 原子的净电荷高一些。

表 4-4 配体分子的净电荷分布

Tab. 4-4 Net charge profiles of ligands

Net charges	Bipy ^a	-CH ₃ ^b	-COOH ^c	-COOC ₂ H ₅ ^d	-Cl ^e
C (1)	0.004811	-0.071440	-0.049458	-0.017081	0.036545
C (2)	0.112648	-0.039910	0.041150	-0.066551	0.132250
C (3)	0.098365	0.097869	0.097637	0.038783	0.105928
N (4)	-0.233045	-0.237775	-0.224531	-0.226022	-0.226112
C (5)	-0.001730	-0.072499	-0.055069	0.097000	0.026856
C (6)	0.018958	0.019843	-0.012788	-0.050727	0.039481
C (7)	-0.001732	-0.071653	-0.052529	-0.050773	0.026863
C (8)	0.098314	0.097735	0.098682	0.097057	0.105585
C (9)	0.112643	0.039945	0.040199	0.038794	0.132287
N (10)	-0.233011	-0.237756	-0.224658	-0.226062	-0.225997
C (11)	0.004807	-0.072224	-0.052864	-0.066597	0.036536
C (12)	0.018973	0.019702	-0.012974	-0.016987	0.039488

a 2,2'-联吡啶; b 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶; c 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶; d 4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶; e 4,4'-二氯-2,2'-联吡啶

一般认为吡啶环上的净电荷与 N, N 位的电子云密度有关。吡啶环的 4, 4' 位取代基的供电性越强, N, N 位的电子云密度越大, 吡啶环上的净电荷就越高。在这种情况下, 吡啶环上的 N, N 位与二价钯离子的配位能力就越强, 催化体系的稳定性也就越高, 催化体系对 CO 与苯乙烯聚合的催化活性就越高。因此从净电荷分布角度来看, 配体催化活性从大到小依次应为: 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶, 2,2'-联吡啶, 4,4'-二氯基-2,2'-联吡啶, 4,4'-二甲酸乙酯基-2,2'-联吡啶, 以及 4,4'-

二羧基-2,2'-联吡啶。

为了对上述理论推算进行证明, 我们从上述配体中挑选出在结构上具有代表性的三种配体对 CO 与苯乙烯体系进行了催化, 并对其产物分子量及其催化活性进行了比较 (见表 4-5)。

表 4-5 配体对产物催化活性及相对分子质量的影响

Tab. 4-5 Influence of ligands on catalytic activity and molecular weight of polyketone

配体种类	M_n^a	M_w^a	PDI ^b	Ca^c
2,2'-联吡啶	3960	6325	1.60	829
4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶	6780	10620	1.57	1284
4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶	3711	5700	1.54	733

^a Determined by GPC relative to PS.

^b PDI is polydispersity index (M_w/M_n)

^c (Ca) Catalytic activity defined as g STCO/ (g·Pd·h)

Reaction conditions: methanol/styrene (V/V)=0.75, BQ/Pd²⁺ (mol/mol)=100, 2,2'-bipyridine homologue/Pd²⁺ (mol/mol)=2, Reaction time=2 hours, P_{CO} =2MPa, temperature=80℃

由上表可以看出, 对于三种吡啶配体而言, 采用含有两个甲基取代基的 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶作为配体时, 催化剂的催化活性比 2,2'-联吡啶和 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶的高, 这是因为具有供电性取代基的配体能够增大 Pd(II) 上的电子云密度, 有利于 Pd(II) 和一氧化碳形成π酸络合物或者与苯乙烯配位形成π络合物, 因此供电性取代基的引入可提高催化体系的催化活性。此外, 当我们选用不同联吡啶衍生物为配体时, 配体结构的不同对产物的分子量同样存在影响。从表中可以清楚的看到产物分子量大小的顺序与体系催化活性的顺序一致, 依次为: 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶 > 2,2'-联吡啶 > 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶。这种结果不仅验证了我们利用分子模拟对配体结构进行计算的合理性, 同时也进一步验证了人们对双齿氮配体在一氧化碳和苯乙烯共聚反应中作用机理的假设。

综上所述, 几何构型和净电荷分布对双齿配体的催化活性都有很大的影响, 但在具体实验中必须综合分析这些因素, 并结合双齿配体在反应体系中的溶解性等其他因素综合考虑, 才能达到提升 CO 与苯乙烯聚合催化活性的目的。

4.3.5 利用 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶进行聚酮合成的工艺研究

虽然配体的种类与结构对 CO/苯乙烯聚合时催化体系的影响很大, 但若想将其催化作用发挥到最大, 还应考察其在体系中与其它催化活性成分的相互配比, 以及体系环境 (温度、压力等) 对其在催化活性上的影响。这里, 我们选择对 CO/苯乙烯共聚反应体系催化活性和产物分子量均有较好促进作用的 4,4'-二甲基

-2,2'-联吡啶为例, 对这种新型吡啶配体在该体系中应用的各种影响因素进行探讨。

4.3.5.1 配体对催化活性的影响

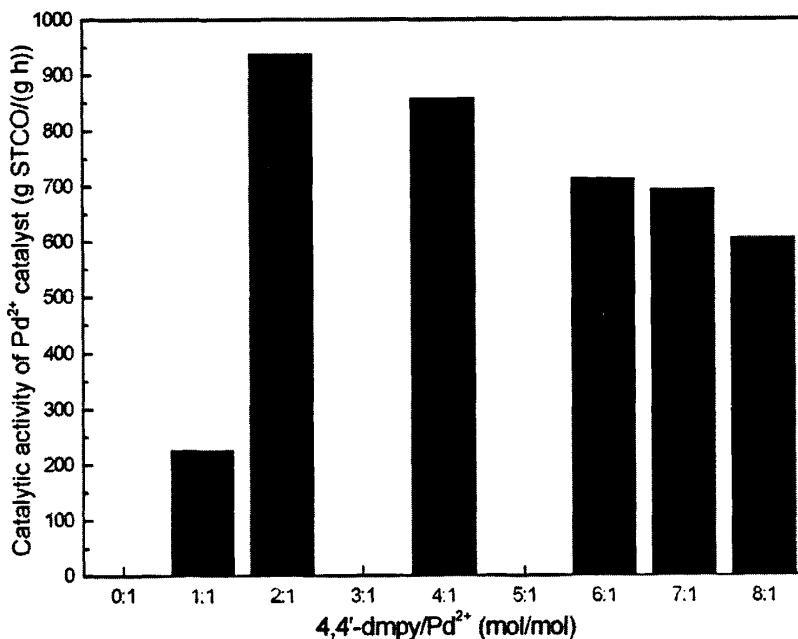


图 4-1 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶/乙酸钯摩尔比对催化活性的影响

Fig. 4-1 Effect of 4,4'-dmpy/Pd²⁺ molar ratio on catalytic activity

Reaction conditions: methanol/styrene (V/V)=0.75, BQ/Pd²⁺ (mol/mol)=100, Reaction time=2 hours, P_{CO}=2MPa, temperature=80 °C

在 CO/苯乙烯共聚反应体系中双齿配体的用量对共聚反应的影响很大, 双齿配体与钯加入量之间的比值还直接关系到催化活性中心的活性与稳定性。图 4-1 就考察了 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶的用量对体系催化活性的影响。当一氧化碳和苯乙烯的催化体系中没有双齿配体加入时, 无聚合产物生成, 这说明当体系中的钯离子若不与配体生成钯配位结构, 则不能对 CO/苯乙烯聚合进行催化。当 4,4'-dmpy/Pd²⁺ 之值小于 2 时, 所得共聚产物颜色呈深灰色, 说明在聚酮产物中混有部分 0 价钯。这是因为体系中没有足够的 4,4'-dmpy 与钯离子配位, 而未经配位的钯离子热稳定性较差, 极易因分解而失活成为 0 价钯, 从而导致聚酮的产量较低。

随着 4,4'-dmpy 用量的增加, 共聚产物的颜色变白, 产量也随之提高, 当

4,4'-dmpy/Pd²⁺等于2时,体系的催化活性最高,达到939 g STCO/g Pd·h。而后随着4,4'-dmpy用量的进一步加大,体系的催化活性反而降低。这一现象可以解释为根据配位化学理论,增加配体用量有利于形成Pd²⁺的螯合配位结构,使Pd²⁺中心原子趋于更加稳定。但催化剂的稳定结构与催化活性之间是一对相互矛盾、相互制约的因素,当配体用量适当时,它与Pd²⁺中心原子可形成单环螯合的配位结构。而钯中心原子上的另两个配位点处于与聚合物增长链和单体的配位状态,使该活性中心既稳定又具有较高的活性。但当配体用量继续增大时,体系中的配体将与单体竞争配位点,并与钯形成双环螯合的配位结构L₂PdL₂,并直接表现为催化活性的降低。

4.3.5.2 对苯醌对催化活性的影响

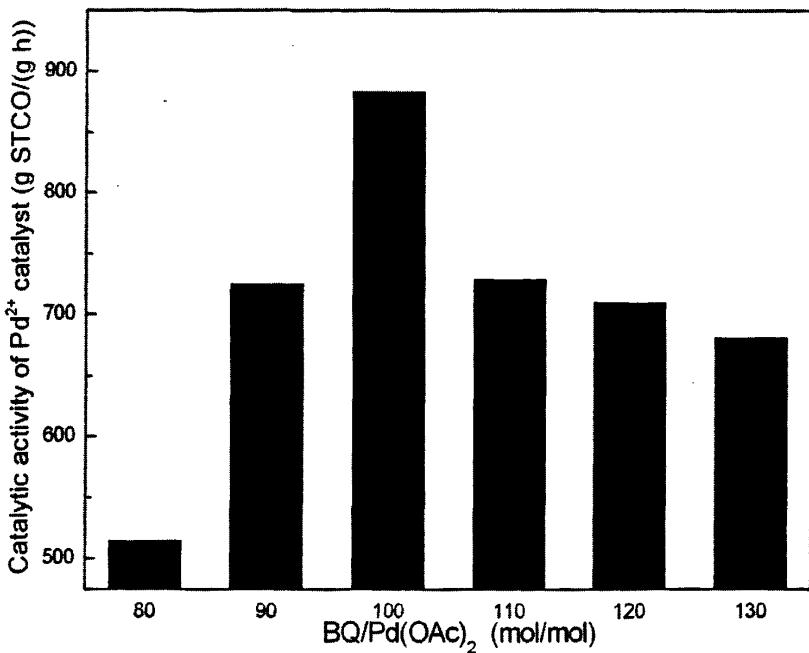


图 4-2 对苯醌/乙酸钯摩尔比对催化活性的影响

Fig. 4-2 Effect of *p*-benzoquinone/Pd²⁺ molar ratio on catalytic activity

Reaction conditions: methanol/styrene (V/V)=0.75, 2,2'-bipyridine homologue/Pd²⁺ (mol/mol)=2,

Reaction time=2 hours, P_{CO}=2MPa, temperature=80℃

在一氧化碳和苯乙烯的共聚反应中,对苯醌/乙酸钯摩尔比对催化活性的影响如图4-2所示。从图中可以看出,对苯醌用量较少时,生成少量产物且产物为灰色。这是因为催化剂由于缺少必要量的氧化保护,较易分解从而失去催化活性。随着对苯醌用量的增大,体系的催化活性增加且产物为白色粉末。当对苯醌的用

量过大时, 产物为棕色粉末且产量较低, 这是因为体系中的对苯醌不能完全溶解, 反应体系变为非均相, 从而影响了催化活性。在本实验条件下合适的用量是对苯醌/乙酸钯摩尔比为 100, 此时的催化活性为 884 gSTCO/gPd·h。

4.3.5.3 CO 压力对催化活性的影响

在一氧化碳和苯乙烯的共聚反应中, CO 的压力变化对体系的催化活性有较大的影响。图 4-3 表示的是不同压力下体系催化活性的变化。

从图 4-3 可知, 随着一氧化碳压力的增加, 体系的催化活性也随之增加。在此催化体系下, 当一氧化碳压力为 2MPa 时, 体系的催化活性达到最高, 为 876 gSTCO/gPd·h, 而进一步增加体系中一氧化碳的压力, 体系的催化活性并没有升高。这是因为当苯乙烯中溶解的一氧化碳达到一定浓度时, 体系的催化活性将转由其它影响因素控制, 所以当体系内 CO 的压力达到一定水平以后, 增加一氧化碳的压力对聚合反应的促进作用将不再明显。

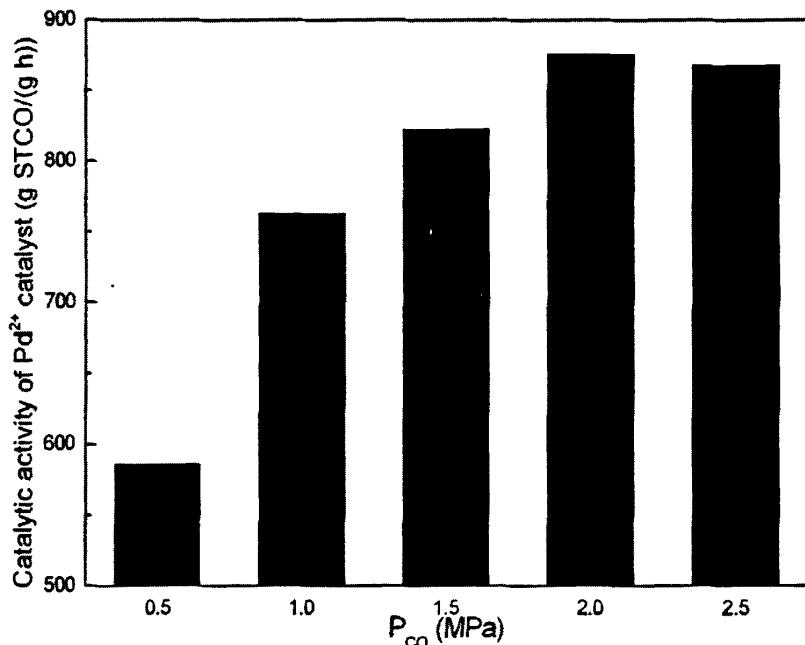


图 4-3 CO 压力对催化活性的影响

Fig. 4-3 Effect of CO pressure on catalytic activity

Reaction conditions: methanol/styrene (V/V) = 0.75, BQ/Pd²⁺ (mol/mol) = 100, 2,2'-bipyridine homologue/Pd²⁺ (mol/mol) = 2, Reaction time = 2 hours, temperature = 80 °C

4.3.5.4 溶剂对催化活性的影响

溶剂的选择对催化活性的影响很大,除离子液体外,在CO与苯乙烯体系中更多选用极性弱配位溶剂,目前主要采用醇类溶剂,例如:甲醇,三氟乙醇等。醇类溶剂的加入既可促进各催化剂溶解,形成活性较高的均相催化体系,又参与链引发反应,形成活性物种引发聚合,还可作为链转移剂参与链终止反应。本实验所采用的溶剂是甲醇,图4-4即为4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶体系中催化活性随甲醇用量的变化。

从图中可以看出,当甲醇用量过少时,体系催化活性不高,这主要由于催化剂不能完全溶解,尤其是双齿配体不能溶解于反应体系,导致体系难以均相化,限制了体系的催化作用。但当甲醇用量过多时,聚酮产量与催化剂的催化活性也均有不同程度下降。这是因为随甲醇加入量的不断增加,不仅降低了催化剂和苯乙烯的浓度,不利于反应进行,过量的甲醇还可能导致聚酮高分子链增长的提前终止。在该体系中,甲醇/苯乙烯体积比为0.75时体系的催化活性达到最高。

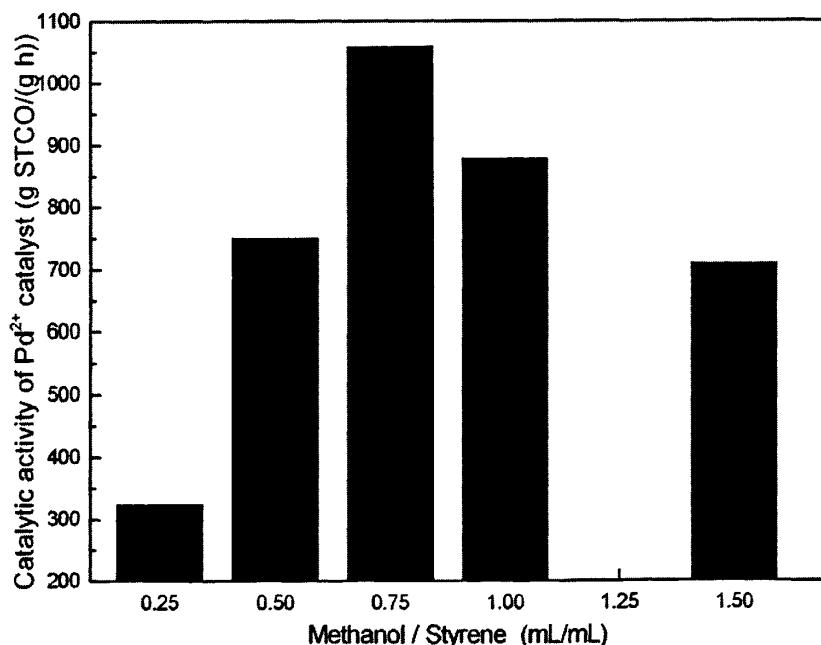


图4-4 甲醇/苯乙烯体积比对催化活性的影响

Fig. 4-4 Effect of methanol/styrene volume ratio on catalytic activity

Reaction conditions: BQ/Pd^{2+} (mol/mol)=100, 2,2'-bipyridine homologue/ Pd^{2+} (mol/mol)=2,

Reaction time=2 hours, $\text{P}_{\text{CO}}=2\text{ MPa}$, temperature=80°C

4.3.5.5 反应温度对催化活性的影响

图 4-5 即为 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶体系中催化活性随反应温度的变化。从图中可以看出, 反应温度过高或过低, 对反应均存在不利影响, 当反应温度为 80 °C 时, 体系的催化活性达到最高, 为 1284 gSTCO/gPd·h。其原因在于共聚反应在较低温度时, 体系主要受反应活化能的控制, 催化剂的催化作用不能很好的发挥, 从而导致催化活性降低。而在较高温度时, CO 在液相中的溶解度逐渐降低, 且可能由于体系温度过高造成催化剂的热分解, 导致了催化活性降低。

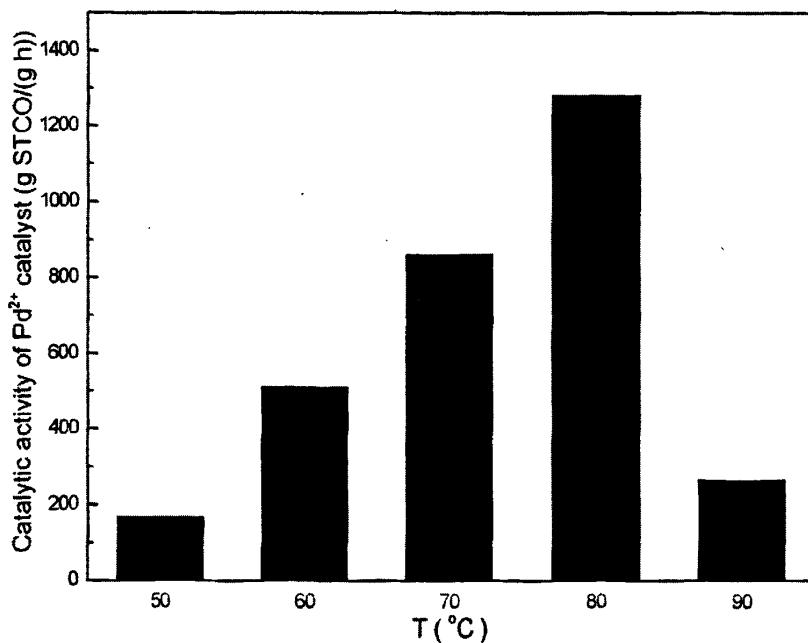


图 4-5 反应温度对体系催化活性的影响

Fig. 4-5 Effect of reaction temperature on catalytic activity

Reaction conditions: methanol/styrene (V/V)=0.75, BQ/Pd²⁺ (mol/mol)=100, 2,2'-bipyridine

homologue/Pd²⁺ (mol/mol)=2, Reaction time=2 hours, P_{CO}=2MPa

4.4 小结

1. 合成了一系列2,2'-联吡啶衍生物, 分别对所得产物进行了熔点、红外、核磁和元素分析等测试证明了产物即为目标产物。并以催化活性最高的4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶为配体应用于CO与苯乙烯共聚体系中, 考察了体系其他因素对聚合反应的影响, 在该体系下其各项影响因素最优工艺条件为80 °C, 2 MPa, 甲醇/

苯乙烯体积比为0.75, 对苯醌/钯摩尔比为100, 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶/乙酸钯摩尔比为2。

2. 利用Gaussian 98对2,2'-联吡啶及其衍生物进行了分子计算以及几何优化。通过对其几何结构和净电荷分布的考察, 从理论上得出联吡啶配体4, 4位取代基的供电性越强, 配体的催化活性越大的假设。经过4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶, 2,2'-联吡啶, 以及4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶3种具有代表性结构配体的实际检验, 证明该假设成立, 且在实验中所得聚酮产物的相对分子质量也随4, 4'位上取代基供电性的增强呈而增大。

第五章 树脂负载钯催化剂在聚酮合成中的应用

5.1 引言

作为降低聚酮合成成本的方法之一，在聚合过程中实现催化剂的回收与再利用一直是国内外科研工作者研究的重点和热点。随着催化技术的迅速发展，以及人们对聚合反应机理研究的不断深入，使得人们将催化剂进行负载化制备负载型催化剂并用于聚酮合成，特别是应用于 CO 与苯乙烯的聚合成为可能。

与传统型催化剂相比，负载型催化剂在保持了催化剂原有催化能力的基础上，还具有如下优越性能。首先，负载型催化剂可使产物的后处理及精制过程的操作大大简化，并且极大的减少了产物分离过程中产生废液对于环境的污染；其次，负载催化剂经简单回收处理后，甚至不经任何处理便可直接使用，有效的降低了成本，提高了工作效率，特别是对于某些利用贵金属（如 Pt, Pd, Au 等）进行负载化的催化体系，降低成本的好处尤为突出；最后，在工业生产上，使用负载催化剂对设备和管道的腐蚀较小，大大延长了生产设备的使用寿命，降低了企业的折旧费用。

目前，负载型催化剂正逐步取代传统催化剂并应用于多种有机化工合成反应^[170, 171]。其催化剂负载化的途径也是多种多样，较为常见的有利用高比表面载体物理吸附负载催化剂，利用高分子载体化学键合负载催化剂，利用无机材料表面枝接（锚定）金属有机配合物，利用溶胶—凝胶（Sol-gel）法负载金属有机配合物等方法。其中，以利用高分子载体化学键合负载催化剂这一方法应用得最为广泛，特别是将其应用于催化加氢等小分子反应时均取得了不错的效果。

在本章中，我们分别以苯乙烯和丙烯晴两种单体为原料制备成交联微球状的高分子载体颗粒，通过对所得高分子微球的表面改性，利用其表面的化学键与钯实现键合，制备出高分子负载催化剂。同时，分别将两种树脂微球负载催化剂应用于 CO 与苯乙烯聚合催化体系，对比考察反应过程中其它组分加入量和反应条件等因素对催化体系的影响。

5.2 实验部分

5.2.1 实验原料

表 5-1 主要原料及试剂

Tab. 5-1 Main chemical materials and reagents

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
丙烯腈	C ₃ H ₃ N	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
二乙烯苯	C ₆ H ₄	分析纯	上海群力化工厂
聚乙烯醇	(CH ₂ CH(OH)) _n	分析纯	天津市科威试剂公司
偶氮二异丁腈 (AIBN)	C ₈ H ₁₂ N ₄	分析纯	天津市光复化工研究所
氮气	N ₂	>99.99%	北京氮普气体有限公司
一氧化碳	CO	>99.99%	北京氮普气体有限公司
苯乙烯	C ₈ H ₈	分析纯	天津市科威试剂公司
乙酸钯	Pd(OAc) ₂	分析纯	ACROS Organics
2,2'-联吡啶	C ₁₀ N ₂ H ₈	分析纯	北京石鹰化工厂
1,4-对苯二醌	C ₆ O ₂ H ₂	化学纯	天津市光复化工研究所
对甲苯磺酸	C ₇ H ₈ SO ₃	分析纯	天津市科威试剂公司
氧化铜	CuO	分析纯	天津市光复化工研究所
无水甲醇	CH ₃ OH	分析纯	天津市科威试剂公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	天津市南分试剂厂
四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	分析纯	天津科威试剂公司
丙酮	C ₃ H ₆ O	分析纯	天津科威试剂公司
苯	C ₆ H ₆	分析纯	天津科威试剂公司
无水三氯化铁	FeCl ₃	分析纯	天津光复化工研究所
溴素	Br ₂	分析纯	天津科锐思化工公司
正丁基锂溶液	nBuLi	分析纯	北京燕山石化公司

5.2.2 聚丙烯腈树脂负载钯催化剂

5.2.2.1 聚丙烯腈微球制备

将聚乙烯醇和 50 mL 去离子水加入 250 mL 三颈瓶中, 升温至 90 °C, 待聚乙烯醇完全溶解后降温至 60 °C, 通氮气保护。将丙烯腈、二乙烯苯混合后依次

加入 AIBN 和 80 mL 去离子水, 搅拌。收集反应生成的固体微球, 用大量去离子水洗涤, 真空抽滤, 干燥。乙醇抽提, 干燥后得到聚丙烯腈树脂小球。

5.2.2.2 树脂负载催化剂的制备^[172, 173]

将聚丙烯腈树脂小球, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 及甲醇依次加入 250 mL 锥形瓶中, 在恒温摇床内振荡 24 h。收集反应后的小球, 用乙醇洗涤, 干燥, 得到负载有钯催化剂的聚丙烯腈树脂小球。具体反应如下图所示。

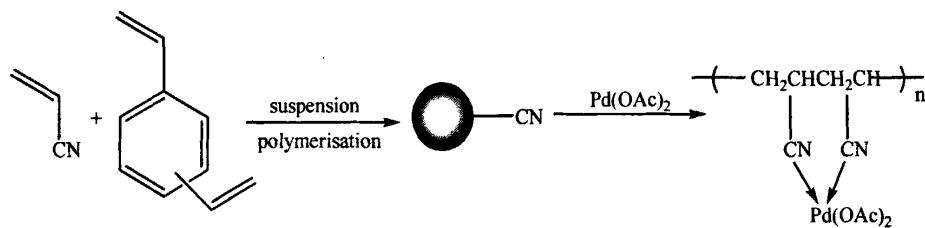


图 5-1 聚丙烯腈树脂负载 Pd^{2+} 催化剂的合成示意图

Fig. 5-1 Synthesis of PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst

如上图所示, 乙酸钯中的 2 价钯原子可与聚丙烯腈中相邻的 2 个氮原子形成较稳定的双齿配体, 从而将钯催化剂负载在树脂微球上, 形成高分子负载催化剂。

5.2.3 聚苯乙烯树脂负载钯催化剂

5.2.3.1 聚苯乙烯树脂微球的制备

将聚乙烯醇 1 g 与 120 mL 去离子水加入 250 mL 三颈瓶, 加热至 90 °C, 待聚乙烯醇完全溶解后降温至 60 °C。将 20 g 苯乙烯、0.9 g 二乙烯苯混合后加入过氧化苯甲酰 0.2 g, 迅速升温至 80 °C, 搅拌 1 h 后, 升温至 90-95 °C, 恒温反应 45 min。收集反应生成的微球, 用去离子水反复洗涤后, 抽滤, 干燥。将所得微球用乙醇抽提, 干燥备用。

5.2.3.2 溴化聚苯乙烯树脂的制备

将 6 g 干燥交联聚苯乙烯树脂, 50 mL 四氯化碳依次加入 100 mL 三颈瓶中, 室温下搅拌 30 min 后, 加入无水三氯化铁 0.15 g, 避光条件下于室温滴加溴素 3 mL, 70 °C 条件下反应 3 h。过滤, 将分离出的树脂用大量丙酮和乙醇洗涤, 真空干燥 10 h 以上, 得红褐色溴化聚苯乙烯树脂。

5.2.3.3 锂化聚苯乙烯树脂的制备

取5 g干燥溴化树脂及20 mL苯依次加入100 mL三颈瓶中，氮气保护，磁力搅拌。30 min后冰水浴降温至0 °C，加入20 mL正丁基锂溶液。升温，在60-70 °C条件下继续反应1 h后，停止反应。过滤，将分离出的树脂用四氢呋喃洗涤，真空干燥，可得桔红色锂化聚苯乙烯树脂。

5.2.3.4 锂化聚苯乙烯树脂接枝2,2'-联吡啶

依次将5 g锂化聚苯乙烯树脂，20 mL四氢呋喃移入100 mL三颈瓶，冰浴冷却至0 °C。将溶有1.75 g 2,2'-联吡啶的四氢呋喃20 mL，缓慢滴加入瓶中，搅拌1 h，升温至70 °C，回流3 h，终止反应。分离出树脂，用大量丙酮冲洗，真空干燥，可得到金黄色树脂微球。

5.2.3.5 树脂负载催化剂的制备^[174]

依次向250 mL锥形瓶中加入接枝联吡啶后的树脂微球，Pd(OAc)₂及适量甲醇，在恒温摇床内振荡24 h。收集反应后的微球，用乙醇洗涤，干燥后即得目标产物。

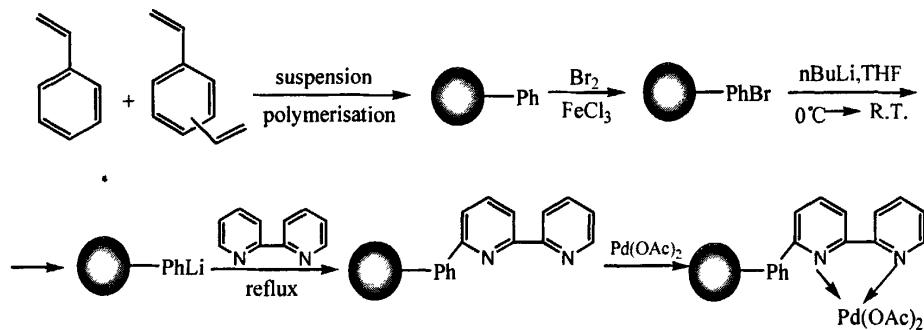


图 5-2 聚苯乙烯树脂负载 Pd²⁺ 催化剂的合成示意图

Fig. 5-2 Synthesis of polystyrene resin-supported Pd²⁺ catalyst

5.2.4 共聚反应

在100 mL带电磁搅拌的不锈钢釜中，按一定比例分别加入对苯醌，对甲苯磺酸，甲醇，苯乙烯和负载有钯催化剂的树脂（当选用聚丙烯腈树脂时还需加入适量2,2'-联吡啶），通入一氧化碳维持2 MPa压力恒定，60 °C水浴条件下反应。反应结束后，冷却反应釜，将未反应的一氧化碳放空，用乙醇终止反应，移出沉

淀产物，过滤，洗涤，干燥，即得白色粉末状聚酮产物 STCO。

5.2.5 表征

采用 Bio-Rad FTS 3000 型红外光谱仪和溴化钾压片法测定溴化后树脂微球与共聚产物的红外光谱。

采用德国 NetzschDSC 204 F1 型热分析仪对聚酮进行示差扫描量热分析 (DSC)。升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 为载气，气体流速 $10\text{ mL}/\text{min}$ 。采用日本岛津 TGA-50 型热分析仪对聚酮进行热重量分析 (TG)。升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 为载气，气体流速 $10\text{ mL}/\text{min}$ 。

采用日立 X-650 扫描电镜 (SEM)，将树脂微球样品固定于导电纸后，经离子溅射仪喷金，观察其表面及截面形态，以及对经过改性的树脂微球表面进行能谱分析，加速电压为 20 kV 。

5.3 结果与讨论

5.3.1 聚丙烯腈树脂的表征

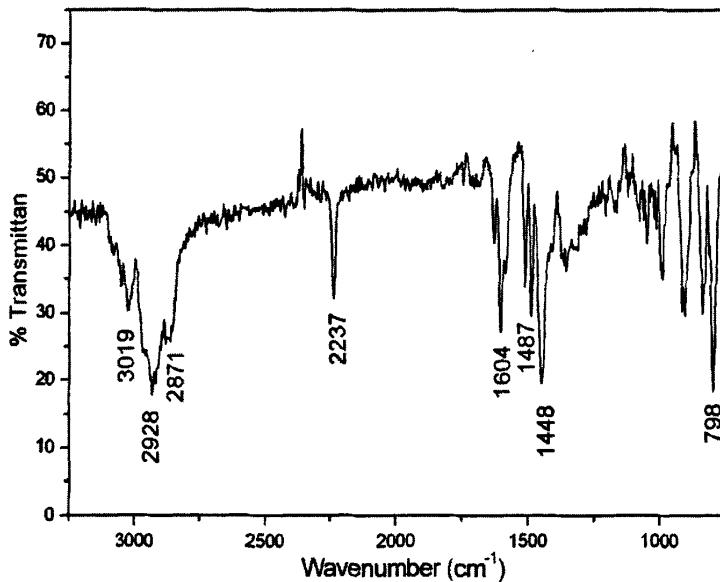


图 5-3 聚丙烯腈树脂红外光谱图

Fig. 5-3 FT-IR spectrum of PAN resin

图 5-3 是聚丙烯腈树脂的红外谱图, 图中 $1604, 1487, 1448\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰是苯环共轭 C=C 双键的吸收峰; 798 cm^{-1} 处吸收峰是苯环结构上 C-H 键叠加的吸收峰; $3019, 2928, 2871\text{ cm}^{-1}$ 是丙烯腈上 C-H 键的吸收峰; 而 2237 cm^{-1} 是 C≡N 的特征吸收峰。红外光谱分析结果表明树脂小球中含有来自丙烯腈与二乙烯基苯的分子结构, 证明该小球确为丙烯腈交联二乙烯基苯生成。

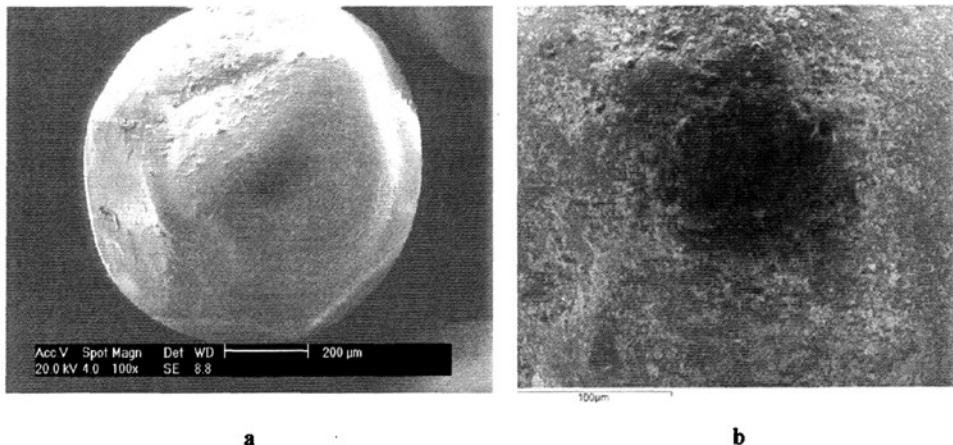


图 5-4 负载催化剂扫描电镜图 (a 负载催化剂表面扫描电镜 b 负载催化剂切面扫描电镜图)

Fig. 5-4 SEM of resin-supported catalyst (a SEM of the surface of resin-supported catalyst b SEM of section of resin-supported catalyst)

图 5-4 是负载催化剂扫描电镜图, 图 5-4a 是聚丙烯腈负载钯催化剂微球的表面扫描图, 而图 5-4b 是聚丙烯腈负载钯催化剂微球的切面扫描图。从图 5-4a 中可以看出树脂微球具有规则的球型形貌。微球的电子能谱分析结果表明, 树脂微球表面除 Au 元素外 (来自样品处理), 主要为 Pd 元素, 这定性的说明在树脂表面上已经负载了一定数量的乙酸钯。而在小球的切面上, 能谱仪未探测到钯元素的存在, 说明钯元素仅负载于树脂小球的表面, 而难以负载在树脂小球的内部。

5.3.2 聚苯乙烯树脂的表征

从图 5-5 中可知 696 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环结构上 C-H 同位相面外弯曲振动吸收峰, $1451, 1493, 1601\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是苯环共轭 C=C 双键的伸缩振动吸收峰; $2852, 2930, 3025\text{ cm}^{-1}$ 时苯环上的 C-H 键伸缩振动吸收峰。红外光谱的表征结果表明树脂微球中含有二乙烯苯和苯乙烯的分子结构, 说明树脂是两者交联所得。

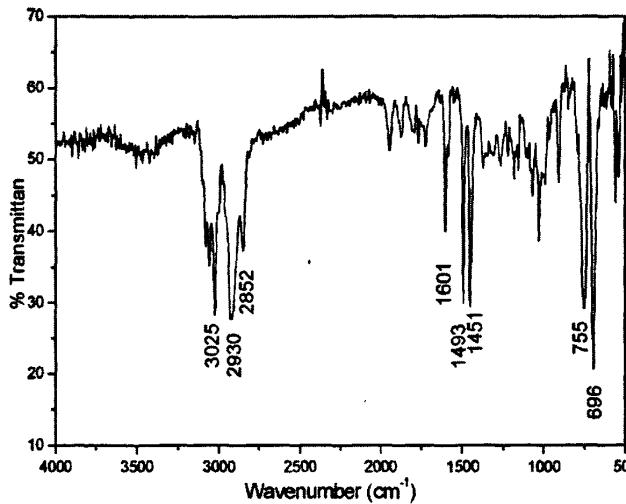


图 5-5 聚苯乙烯树脂红外谱图
Fig. 5-5 FT-IR spectrum of polystyrene resin

图5-6为溴化聚苯乙烯树脂的红外谱图。从图中可知 1589 , 1485 , 1450 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环共轭C=C双键的吸收峰, 696 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环结构上C-H键叠加的吸收峰, 3023 , 2925 , 2851 cm^{-1} 时苯环上的C-H键伸缩振动吸收峰, 在 1009 , 1073 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环上C-Br键的吸收峰。红外光谱分析结果表明树脂微球中既含有来自苯乙烯的分子结构, 也具有溴化生成的C-Br键结构。

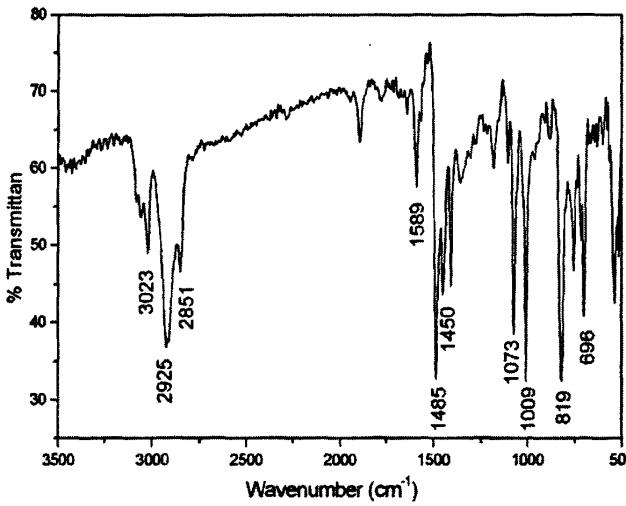


图 5-6 溴化聚苯乙烯树脂的红外光谱图
Fig. 5-6 FT-IR spectrum of bromination polystyrene resin

通过比较苯乙烯树脂微球进行溴化反应前 (图5-7a) 后 (图5-7b) 的电子能

谱, 我们不难发现经过对树脂微球表面的改性, 在微球表面确实有溴元素存在, 这也从另一方面证实了红外分析的结果, 实现了溴化聚苯乙烯树脂的制备。图 5-7c 和图 5-7d 分别为络合 2,2'-联吡啶后的树脂微球和负载乙酸钯树脂微球的表面扫描电镜能谱图, 从图 5-7c 中可以明显看出, 微球表面有氮元素存在, 这从一定程度上说明树脂表面已接枝有双齿氮配体。在能谱图 5-7d 中可以看到除含有氮元素外, 还有钯元素的存在, 这定性的说明在树脂表面已经负载了一定数量的乙酸钯。

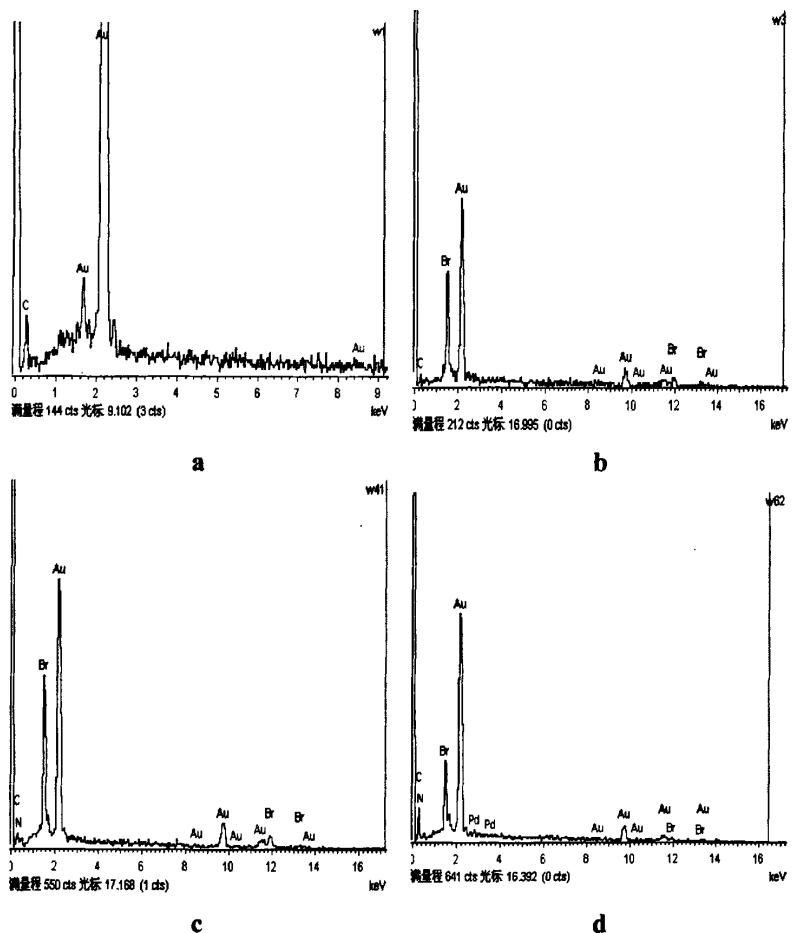


图 5-7 树脂负载催化剂的 SEM 能谱图 (a 白球树脂表面 SEM 能谱图; b 溴化树脂微球表面 SEM 能谱图; c 接枝双齿氮的树脂表面 SEM 能谱图; d 负载乙酸钯树脂的表面 SEM 能谱图)

Fig. 5-7 SEM spectra of resin (a SEM spectra of surface of polystyrene; b SEM spectra of surface of bromination polystyrene; c SEM spectra of surface of polymer-bound bipyridine; d SEM spectra of surface of resin-supported catalyst)

5.3.3 共聚物的表征

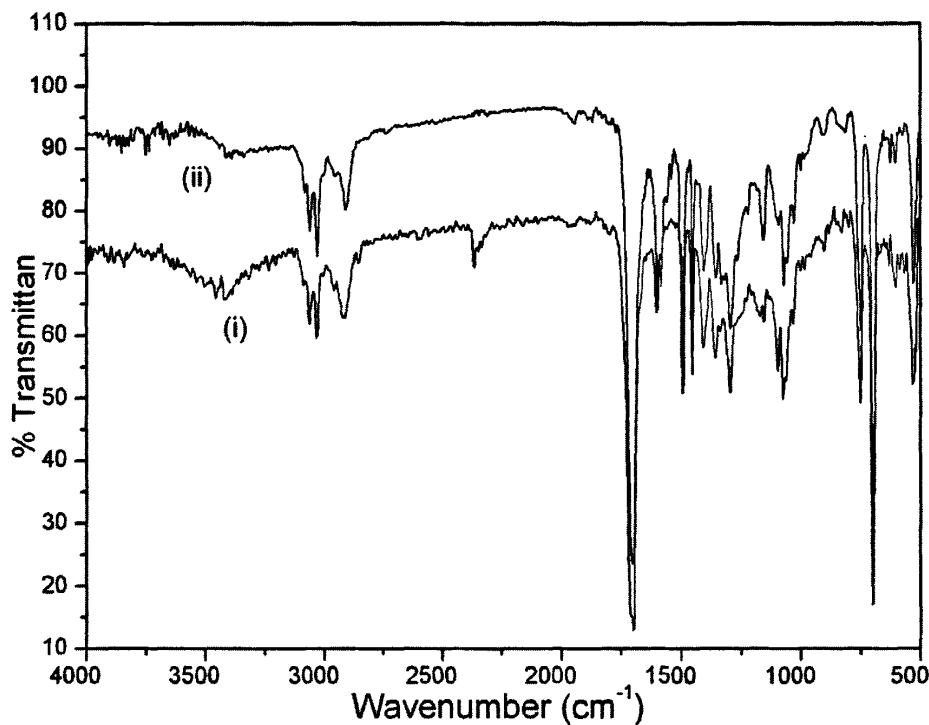


图 5-8 聚 (1-氧代-2-苯基丙撑) 的红外比较图 (i 聚丙烯腈树脂负载 Pd^{2+} ; ii 聚苯乙烯树脂负载 Pd^{2+})

Fig. 5-8 Comparison of FT-IR spectrum of poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene) (i PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst;
ii polystyrene resin-supported Pd^{2+} catalyst)

图 5-8 将利用两种树脂催化所得聚酮的红外光谱进行了比较。从上图不难看出树脂类型对所得聚合产物的化学结构并无明显影响。与以往结构一样, 图中在 1705 cm^{-1} 附近存在羰基的强特征吸收峰; 在 697 cm^{-1} 附近和 750 cm^{-1} 附近吸收峰为苯环上的 $=\text{CH}$ 面外弯曲振动引起, 它是苯环单取代的特征吸收谱带; 从 1453 cm^{-1} 到 1600 cm^{-1} 的几个吸收峰, 是苯环骨架振动引起的苯环特征吸收峰。以上的这些特征吸收峰均说明共聚物中含有来源于一氧化碳和苯乙烯的结构成分。

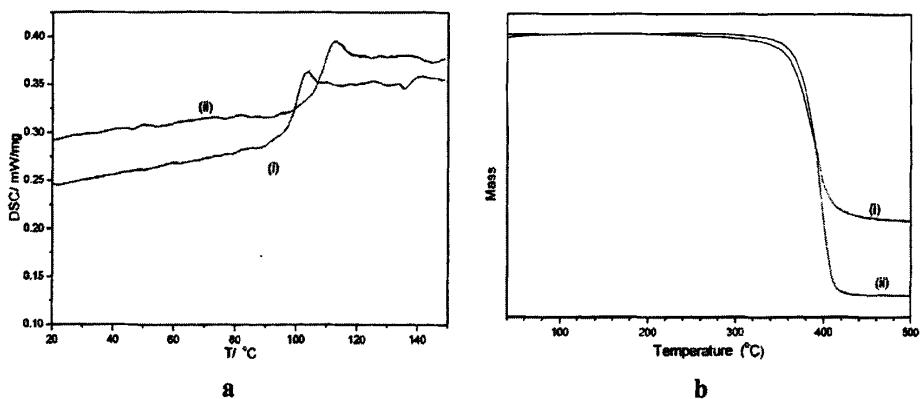


图 5-9 聚酮的 DSC 分析曲线及 TG 分析曲线 (其中 i 为以苯乙烯树脂负载催化剂所得聚酮; ii 为以丙烯腈树脂负载催化剂所得聚酮)

Fig. 5-9 Differential scanning calorimetry curve (a) and thermogravimetry curve (b) of polyketone (i PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst; ii polystyrene resin-supported Pd^{2+} catalyst)

图 5-9 对利用两种树脂所得聚酮产物分别进行了示差扫描量热分析 (DSC) 和热失重分析 (TG) 测试。由于聚酮的熔融态、高弹态与玻璃态的比热容有较大的差别, 因而在曲线上呈现出玻璃化、熔融与分解的热量吸收峰。由于聚酮属于结晶高分子, 所以玻璃化温度的测定上, 我们采取 2 次升温对其进行表征。从图中可以看出, 在反应中采用不同树脂进行催化对聚酮的热力学性能影响不大, 由两种树脂负载钯催化剂所制得的聚酮玻璃化温度依次为 102 °C 和 108 °C, 分解温度依次为 325 °C 和 335 °C。

5.3.4 树脂负载钯催化体系的催化效果研究

5.3.4.1 树脂负载量对共聚反应产量的影响

这里使用不同用量的微球树脂来负载等量的乙酸钯 (11.2 mg), 通过观察这些负载催化剂树脂在聚酮合成中的情况, 分别考察了两种树脂对乙酸钯的负载能力。

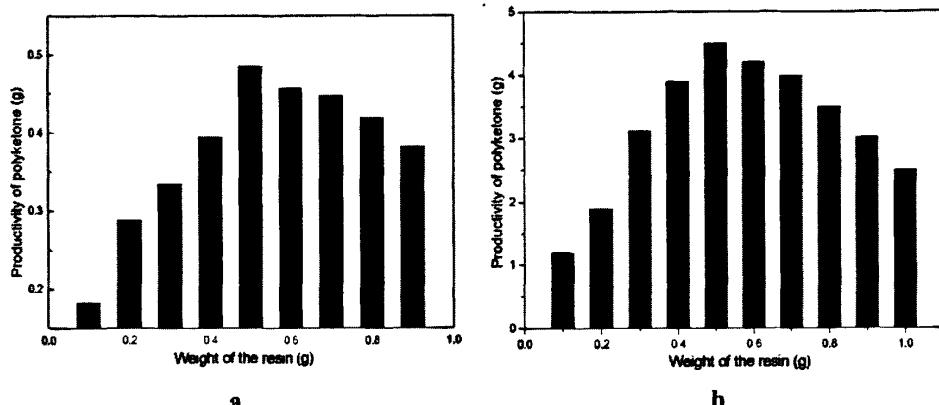


图 5-10 树脂负载量对产物产量的影响 (a 聚丙烯腈树脂负载 Pd^{2+} ; b 聚苯乙烯树脂负载 Pd^{2+})

Fig. 5-10 Effect of resin-supported catalyst on productivity (a PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst; b polystyrene resin-supported Pd^{2+} catalyst)

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, *p*-toluensulfonic acid=0.1 mmol, BQ=4 mmol, 2,2'-bipyridine=0.1 mmol, Reaction time=2 hours

由图 5-10 可以看出, 两种树脂的用量均对产量产生较大影响。当树脂用量较低时, 只有少量钯负载在树脂上, 反应体系中钯含量较低, 导致聚酮产量相对较低。随着树脂用量的上升, 树脂所负载的钯含量总体逐渐增大, 所以聚酮产量相应增大。当树脂用量在 0.5 g 左右时, 聚酮产量达到最高, 此时钯已经最大限度的负载于树脂表面。继续增加树脂用量后, 聚酮产量反而降低, 原因是随着树脂用量的持续增大, 使得体系内难以形成均匀、有效的活性中心, 导致反应不能充分进行。与此同时, 活性中心在反应体系中的不均匀分布使得苯乙烯与一氧化碳与其碰撞几率大为降低, 从而影响了反应的催化, 降低了产量。通过以上实验, 还能清楚地看到当两种树脂的使用量均为 0.5 g 时, 聚酮产量分别达到其各自的最大值, 此时的聚酮产量二者相差接近 10 倍。可见, 使用钯负载聚苯乙烯树脂对聚酮进行催化时的催化效果要明显优于钯负载聚丙烯腈树脂。

5.3.4.2 负载钯树脂体系加入量对共聚反应产量的影响

当树脂负载了最大量的催化剂对体系进行催化时, 其在体系中的加入量也并非越多越好。图 5-11 就以聚丙烯腈树脂负载催化剂体系为例, 考察了负载催化剂后的树脂用量对聚酮产量的影响。

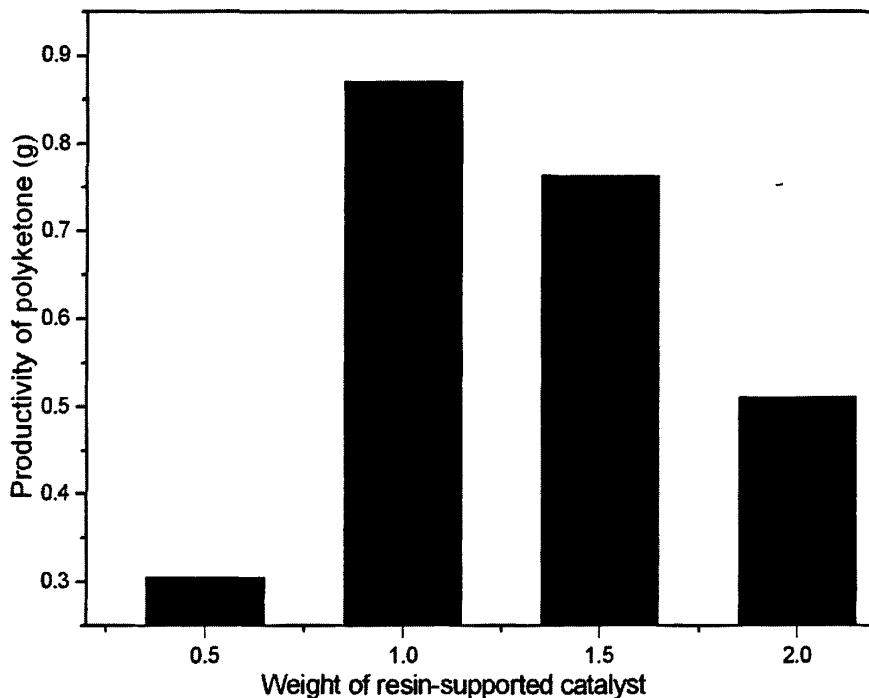


图 5-11 树脂用量对产物产量的影响

Fig. 5-11 Effect of resin amount on productivity

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, *p*-toluensulfonic acid=0.1 mmol, BQ=4 mmol, 2,2'-bipyridine=0.1 mmol, Reaction time=2 hours

由图 5-11 中可以看出, 树脂用量对产量具有较大的影响。随着树脂用量的逐渐增加, 产物产量呈现出先升高后下降的趋势。当树脂用量为 1.0 g 时, 聚酮产量达到最高为 0.8742 g。与传统的均相催化体系相比, 树脂负载催化剂活性中心在反应体系中的分布相对不均匀。由于体系中有效的活性中心大都集中在树脂表面, 当树脂用量较少时, 必然造成相当大的反应空间内无催化活性中心存在, 从而导致催化活性较低。当树脂量增加时, 高压反应釜中固体含量的不断增加, 使树脂在反应中不能充分的搅拌, 难以在反应体系中形成均匀的、有效的活性中心, 从而使得反应的催化活性降低, 影响了聚酮产量。

5.3.4.3 对甲苯磺酸用量对共聚反应产量的影响

在一氧化碳和苯乙烯的共聚反应中, 与钯离子弱配位的强酸可作为共聚反应的共催化剂。对甲苯磺酸作为一种强酸, 它所提供的对甲苯磺酸根阴离子可对 Pd^{2+} 中心产生较弱作用的配位, 取代强配体 CH_3COO^- 离子, 形成亲电的 Pd^{2+} 阳离子配位中心, 利于反应的顺利进行。随着对甲苯磺酸用量的增加, 共聚反应催化

体系催化活性的变化趋势如图 5-12 所示：

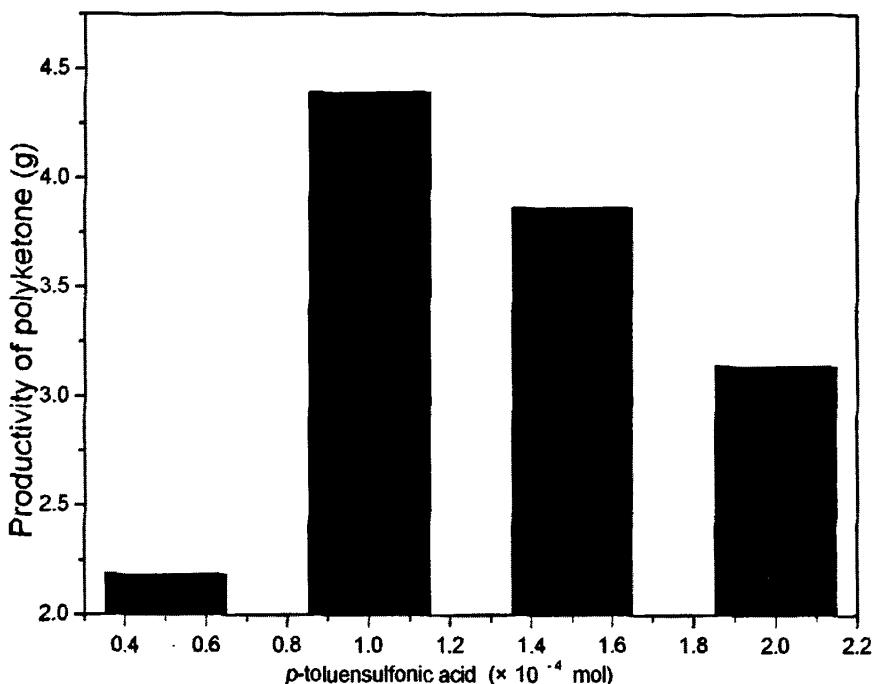


图 5-12 对甲苯磺酸用量对产物产量的影响

Fig. 5-12 Effect of *p*-toluenesulfonic acid on productivity

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, BQ=4 mmol, 2,2'-bipyridine=0.1 mmol,

Reaction time=2 hours, Weight of resin =1.0 g

随着对甲苯磺酸量的增加，聚酮产量有明显的提高，当对甲苯磺酸为 1.0×10^{-4} mol 时，产量达到最大。但甲苯磺酸量继续增大时，产量随着对甲苯磺酸用量的增加呈下降趋势。这主要是由于对甲苯磺酸用量过大时，部分对甲苯磺酸取代乙酸钯与呈碱性的联吡啶发生反应，导致 Pd^{2+} 的催化活性降低。

5.3.4.4 2,2'-联吡啶用量对聚酮产量的影响

在聚丙烯腈负载钯催化一氧化碳和苯乙烯的共聚反应中，往往还要向体系中加入双齿氮配体（2,2'-联吡啶），使其与乙酸钯形成配位结构，更好的促进树脂负载催化剂的催化能力。双齿氮配体的种类与用量对共聚反应的影响很大，其直接关系到催化活性中心的稳定性与活性。因此实验中考察了 2,2'-联吡啶用量对聚酮产量的影响，结果见图 5-13。

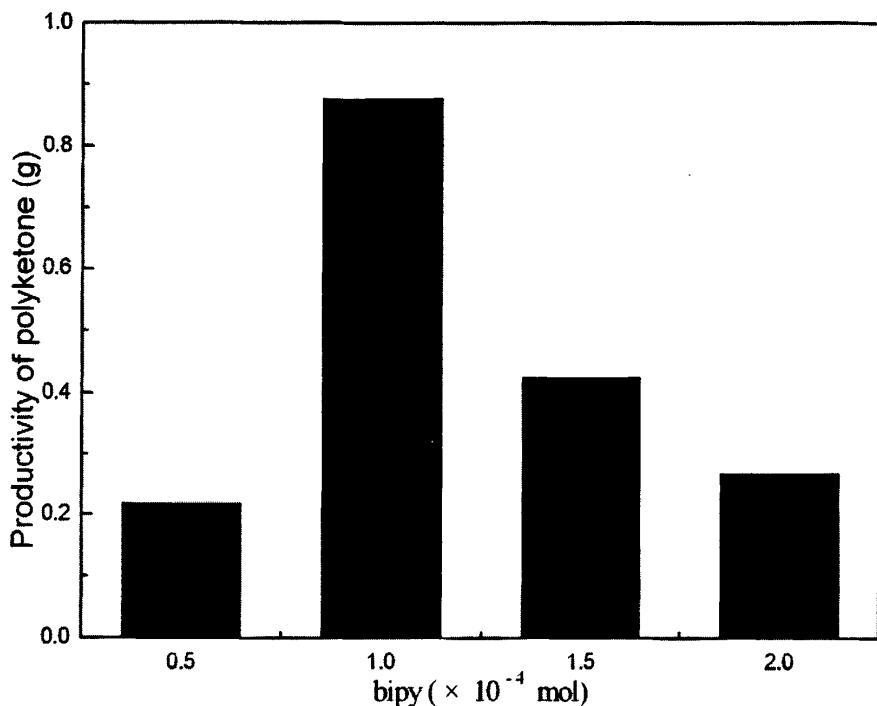


图 5-13 2,2'-联吡啶用量对产物产量的影响

Fig. 5-13 Effect of 2,2'-bipyridyl on productivity

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, *p*-toluensulfonic acid=0.1 mmol, BQ=4 mmol, Reaction time=2 hours, Weight of resin =1.0 g

按照配位化学理论, 增加 2,2'-联吡啶用量有利于形成 Pd^{2+} 的鳌合配位结构, 使 Pd^{2+} 中心原子趋于更加稳定。催化剂的稳定结构与催化活性之间是一对相互矛盾、相互制约的因素, 当 2,2'-联吡啶用量适当时, 它与 Pd^{2+} 中心原子形成单环鳌合的配位结构, 而另外两个配位点是处于与聚合物增长链和单体的配位状态, 使它既稳定又具有较高的活性; 而当 2,2'-联吡啶用量继续增大时, 体系中的 2,2'-联吡啶将与单体竞争反应空位, 与 Pd^{2+} 形成双环鳌合的配位结构 L_2PdL_2 , 使得树脂表面负载的钯逐渐丧失催化活性。

5.3.4.5 对苯醌的用量对体系催化活性的影响

在一氧化碳与苯乙烯的聚合反应中, 1,4-对苯醌的加入可以明显提高 $\text{Pd}(\text{II})$ 的催化活性。其主要起到以下 3 方面作用: ① 强氧化剂, 阻止 $\text{Pd}(\text{II})$ 的还原; ② 作为一种有效的阻聚剂, 防止苯乙烯的均聚; ③ 在反应中与 $\text{Pd}(\text{0})$ 形成配位络合物, 经与溶剂或其他离子交换而使钯重新进入催化体系。图 5-14 为对苯醌用量对催化活性的影响。对苯醌用量较少时, 催化剂较易分解失去催化活性,

生成少量产物。当对苯醌的用量过大时, 产物为白色粉末但是产量较低, 这是因为体系中的对苯醌难以完全溶解, 从而影响了 Pd^{2+} 催化活性。在本实验条件下对苯醌的最佳用量为 $40 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。

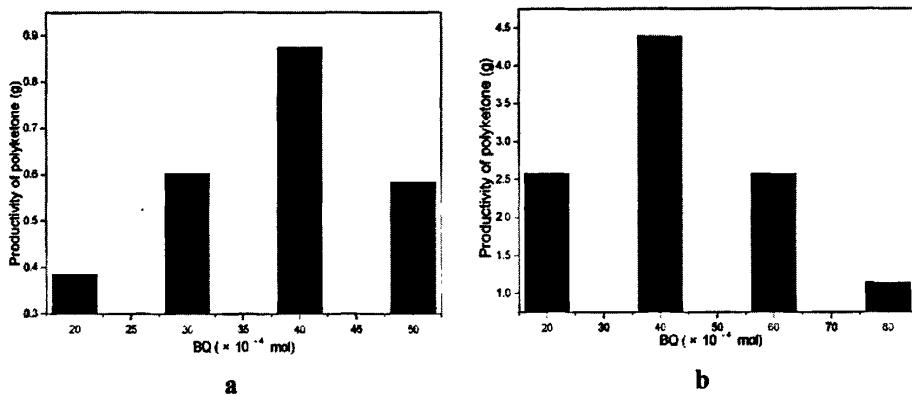


图 5-14 对苯醌用量对产物产量的影响 (a 聚丙烯腈树脂负载 Pd^{2+} ; b 聚苯乙烯树脂负载 Pd^{2+})

Fig. 5-14 Effect of *p*-benzoquinone amount on productivity (a PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst; b polystyrene resin-supported Pd^{2+} catalyst)

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, *p*-toluensulfonic acid=0.1 mmol, 2,2'-bipyridine=0.1 mmol, Reaction time=2 hours, Weight of resin =1.0 g

5.3.4.6 反应时间对聚合的影响

反应时间是考察树脂负载催化剂催化寿命的重要因素之一, 所以找出最佳反应时间对聚合反应具有重要意义。从图 5-15 可以看出, 随着反应时间的增加, 产物产量呈现出先增加后稳定的趋势, 当反应时间控制在 2 h 至 10 h 范围内, 反应产物产量明显增加。当反应时间在 10 h 左右时, 产量基本达到峰值, 继续延长反应时间, 产量未见大幅提升。虽然长时间反应可以促使反应充分进行, 但这也需结合生产实际情况综合考虑。此外, 随着反应时间的增加, 终止反应后所得乙醇滤液明显变红, 其原因是随反应时间的增加, 钯逐渐从树脂表面脱落而引发的催化剂流失所导致的。所以在增加树脂重复使用次数的同时, 还需对反应体系的反应时间做进一步控制。

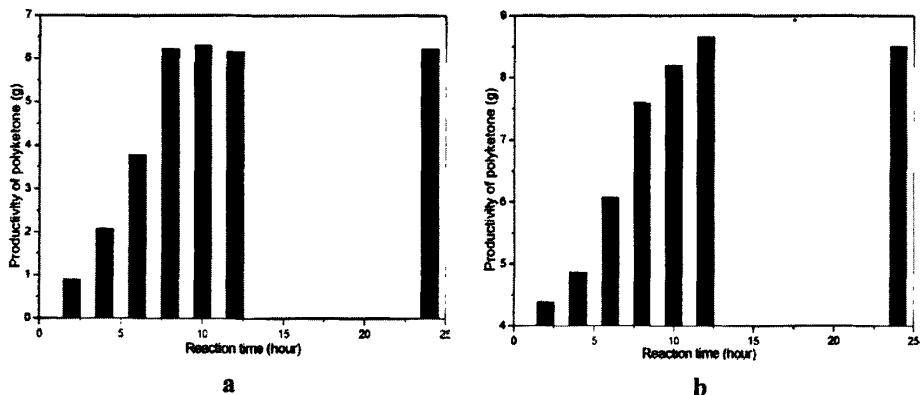


图 5-15 反应时间对产物产量的影响 (a 聚丙烯腈树脂负载 Pd^{2+} ; b 聚苯乙烯树脂负载 Pd^{2+})

Fig. 5-15 Effect of reaction time on yield of STCO (a PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst; b polystyrene resin-supported Pd^{2+} catalyst)

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, *p*-toluensulfonic acid=0.1 mmol, BQ=4 mmol, 2,2'-bipyridine=0.1 mmol, Weight of resin =1.0 g

5.3.4.7 树脂负载钯催化体系的重复使用性研究

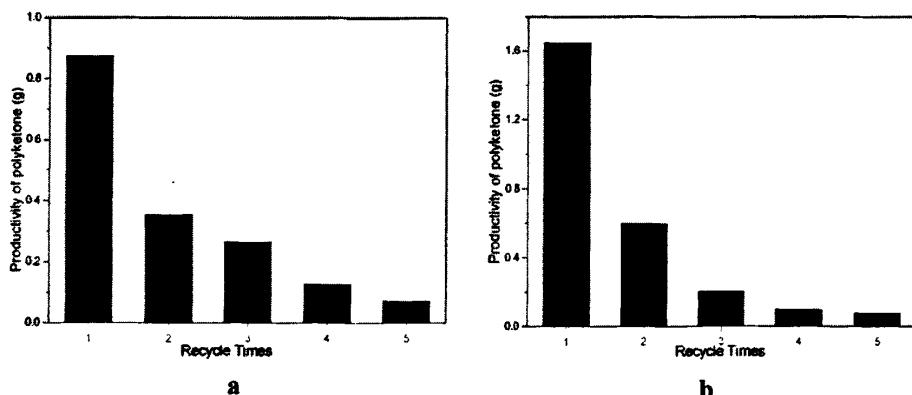


图 5-16 树脂负载钯催化剂的重复使用性 (a 聚丙烯腈树脂负载 Pd^{2+} ; b 聚苯乙烯树脂负载 Pd^{2+})

Fig. 5-16 Recyclability of resin-supported Pd^{2+} catalyst (a PAN resin-supported Pd^{2+} catalyst; b polystyrene resin-supported Pd^{2+} catalyst)

Reaction conditions: styrene/methanol (V/V)=2.5, *p*-toluensulfonic acid=0.1 mmol, BQ=4 mmol, 2,2'-bipyridine=0.1 mmol, Weight of resin =1.0 g (a), Weight of resin =0.25 g (b), Reaction time=2 hours

重复使用性是反映树脂负载型催化剂性能的重要因素。在实验(图5-16)中发现,树脂在第2次使用时,产物产量明显降低,这说明钯已经开始流失。随着树脂使用次数的增加,产物产量也在逐渐减少,树脂在重复使用5次以后,体系仅具有微量催化活性,这表明树脂负载钯催化剂中的钯存在严重流失的现象。造成树脂负载催化剂流失的主要因素就是树脂表面与Pd²⁺结合的较弱,致使负载在树脂上的乙酸钯容易脱落,从而限制了负载催化剂的重复使用。选择合适的物质与钯形成较强的配位是解决这一问题的关键,这也将是我们课题组后续工作中研究的主要内容。

5.3.5 树脂负载钯催化体系主成分分析

由于在树脂负载钯催化体系中,能够对最终产量造成影响的因素众多,这使得人们很难对反应的最佳条件做出判断。即便是通过大量对比实验寻找出该反应的最佳条件,人们在实验过程中仍无法获知可以改变反应收率的决定性影响因素是什么,以及各影响因素间潜在的相互关系是怎样的。主成分分析法(Principal Component Analysis)的出现使这一困扰人们的难题有望得到解决。这里,我们以聚丙烯腈负载钯催化体系为例,在遵循科学性、合理性、可比性和可操作性的原则下,根据已知实验数据利用美国SPSS公司的SPSS(Statistical Product and Service Solutions)15.0软件对该催化体系进行主成分分析。

所谓主成分分析是设法将原来众多具有一定相关性的P个指标,重新组合成一组新的互相关的综合指标来代替。通常数学上的处理就是将原来P个指标作线性组合,最经典的做法就是用F₁(选取的第一个线性组合,即第一个综合指标)的方差来表达,即Var(F₁)越大,表示F₁包含的信息越多。因此在所有的线性组合中选取的F₁应该是方差最大的,故称F₁为第一主成分。如果第一主成分不足以代表原来P个指标的信息,再考虑选取F₂即选第二个线性组合,为了有效地反映原来信息,F₁已有的信息就不需要再出现在F₂中,用数学语言表达就是要求Cov(F₁, F₂)=0,则称F₂为第二主成分,依此类推可以构造出第三、第四,直至第P个主成分。其数学模型为:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{p1}X_p \\ F_2 = a_{12}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{p2}X_p \\ \dots \\ \dots \\ F_p = a_{1m}X_1 + a_{2m}X_2 + \dots + a_{pm}X_p \end{array} \right. \quad \text{Eq. (5-1)}$$

其中 $a_{1i}, a_{2i}, \dots, a_{pi}$ ($i=1, \dots, m$) 为 X 的协方差阵 Σ 的特征值所对应的特征向量, X_1, X_2, \dots, X_p 是原始变量经过标准化处理的值, 因为在实际应用中, 往往存在指标的量纲不同, 所以在计算之前须先消除量纲的影响, 将原始数据标准化。 $A=(a_{ij})_{p \times m}=(a_1, a_2, \dots, a_m)$, $Ra_i=\lambda_i a_i$, R 为相关系数矩阵, λ_i 、 a_i 是相应的特征值和单位特征向量, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p \geq 0$ 。

本次实验中, 共从可以描述催化体系变化的主要指标中选取了 6 个指标, 它们依次是:

x_1 ——聚酮产量	x_2 ——树脂钯负载量
x_3 ——钯负载树脂加入量	x_4 ——反应时间
x_5 ——联吡啶加入量	x_6 ——对苯醌加入量

依次将上述 6 个指标的实验数据录入由 SPSS 统计分析软件自动建立的表单后, 对其进行主成分分析, 可得各个成分的特征根、贡献率及累计贡献率。由于 SPSS 会自动对原始数据进行标准化处理, 所以在得到计算结果后指的变量都是指经过标准化处理后的变量 (见表 5-2)。

表 5-2 方差分解主成分提取分析表
Tab. 5-2 Data of total variance explained by principal component analysis

Component	Initial Eigenvalues		
	Total	% of Variance	Cumulative %
1	1.885	31.419	31.419
2	1.025	17.090	48.509
3	1.025	17.089	65.597
4	1.003	16.725	82.322
5	0.913	15.210	97.532
6	0.148	2.468	100.000

Extraction Method: Principal Component Analysis.

主成分个数提取原则为主成分对应的特征值大于 1 的前 m 个主成分。特征值在某种程度上可以被看成是表示主成分影响力大小的指标, 如果特征值小于 1, 说明该主成分的解释力度还不如直接引入一个原变量的平均解释力度大, 因此一般可以用特征值大于 1 作为纳入标准。表 5-2 可知, 第一至第四主成分的累积贡献率已达到 82.322%, 按照累计贡献率大于 80% 的原则, 能比较全面地反映

所有信息, 故只需要求出第一至第四主成分 $F1$ 、 $F2$ 、 $F3$ 、 $F4$ 即可。特别是第一主成分, 它的特征根是 1.885, 其解释力度达 31.419%。具体来说, 第一主成分与聚酮产量及反应时间密切相关, 第二主成分与钯负载树脂加入量密切相关, 第三主成分与联吡啶加入量及对苯醌加入量密切相关, 而第四主成分则与树脂钯负载量密切相关 (见表 5-3)。

表 5-3 前四个主成分的初始因子载荷矩阵

Tab. 5-3 Data of component matrix of first four principal components

	$F1$	$F2$	$F3$	$F4$
x_1	0.956	0.003	-2.25×10^{-16}	-0.003
x_2	-0.031	0.002	6.05×10^{-15}	0.980
x_3	-0.127	0.840	0.051	-0.117
x_4	0.952	-0.021	0.000	-0.020
x_5	-0.157	-0.442	0.689	-0.121
x_6	0.155	0.353	0.740	0.121

在表 5-3 的基础上, SPSS 还可计算出第一至第四主成分在催化体系中每个指标的得分。再按照 4 个主成分的贡献率即可得出在聚丙烯腈负载钯催化体系下每一指标的综合主成分得分, 结果见表 5-4。

表 5-4 综合主成分分值表

Tab. 5-4 Component score coefficient matrix by PCA analysis

	第一主成分得分	第二主成分得分	第三主成分得分	第四主成分得分	综合得分
x_1	0.507	0.003	0.000	-0.003	15.93
x_2	-0.017	0.002	0.000	0.976	15.82
x_3	-0.067	0.819	0.050	-0.117	10.79
x_4	0.505	-0.021	0.000	-0.020	15.17
x_5	-0.083	-0.431	0.672	-0.121	-0.51
x_6	0.082	0.344	0.722	0.121	22.85

Extraction Method: Principal Component Analysis.

通过综合主成分得分结果, 我们可以看到在该催化体系下所选的几个指标中, 对苯醌加入量 (x_6) 对该体系的影响最为显著, 而通过改变联吡啶的加入量 (x_5) 对体系所带来的影响相比其他几个影响因素几乎可以忽略不计。至于其

它几个指标变化对体系所带来的影响，从数据上分析则基本相同。

虽然主成分分析方法可以对整个催化系统中各指标对体系的影响在数学上作出明确的定义，但在生产实际中我们仍应该用实际结果、经验与原始数据三者相结合对所得出的综合主成分（评价）值进行判断和检验。对于存在争议的结果，仍要用原始数据来做进一步判别分析。

5.4 小结

1. 实验中分别合成了聚丙烯腈树脂负载催化剂微球，以及聚苯乙烯树脂负载催化剂微球，并通过红外光谱 (IR)，扫描电镜 (SEM) 等手段对树脂微球物理和化学结构进行了表征。
2. 分别将两种树脂负载催化剂微球应用于聚酮催化体系，考察了反应过程中 2,2'-联吡啶，对甲苯磺酸，对苯醌，反应时间等因素对催化体系的影响，并对两种树脂进行了比较，实验证明聚苯乙烯树脂负载催化剂更适合 CO 与苯乙烯聚合体系。在树脂负载钯催化剂重复使用性能的考察中，两种树脂在重复使用 5 次后仍具有少量催化活性。
3. 通过对体系进行主成分分析发现，改变对苯醌加入量 (x_6) 对该体系的影响最为显著，而通过改变联吡啶的加入量 (x_5) 对体系所带来的影响相比其他几个影响因素几乎可以忽略不计。至于其他几个指标（树脂钯负载量，钯负载树脂加入量，反应时间）的变化对体系所带来的影响，从数据上分析基本相同。

第六章 结 论

1. 以离子液体为溶剂, 利用磷酸酯稀土盐与复配催化剂组成催化体系对一氧化碳和苯乙烯共聚进行催化并合成了聚(1-氧代-2-苯基丙撑)。通过 NMR, IR, XPS, TEM 等手段表征证明所得聚(1-氧代-2-苯基丙撑)为高结晶线型严格交替共聚物。在简单对产物进行分离后, 该催化体系可进行循环重复使用 4 次以上, 且四次催化活性分别不少于第一次的 40%。
2. 通过对比 $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ 复配催化剂, $[Pd(N-N)_2][BF_4]_2$ 复配催化剂, 以及由原位法组成的乙酸钯催化体系这 3 种钯催化体系对聚合反应的影响, 结果表明在 CO 与苯乙烯聚合体系中, 使用 $[Pd(N-N)_2][PF_6]_2$ 复配催化剂时的体系的催化效果最优。
3. 研究了离子液体用量、钯复配催化剂用量以及反应时间等多种因素对聚合反应的影响, 利用十二烷醇替代甲醇作为聚合反应终止剂, 通过 ^{13}C NMR 定性的考察了由离子液体制备 CO/苯乙烯共聚物的端基终止形式, 证明当以离子液体为反应介质时, 在该催化体系下所得聚酮共聚物长链上仅带有“酮型”端基, 为进一步探询离子液体在聚合过程中的催化机理打下一定基础。
4. 通过用微波加热方法合成了多种可用于聚酮体系的离子液体, 并以其为反应介质, 进行了一氧化碳与苯乙烯的共聚反应。利用核磁共振及红外光谱分析等多种分析手段对离子液体及共聚产物进行了表征, 证明所得各物质均为目标产物。
5. 通过比较常规方法和微波方法在制备离子液体过程中的不同, 研究了微波功率等因素在离子液体制备过程中的影响。实验结果表明, 当微波功率为 300W 时, 用微波的方法制备离子液体不但缩短反应时间为原来的 1/20, 更能有效提高反应产率。
6. 考察了不同结构的离子液体对 CO 与苯乙烯共聚体系催化活性的影响。实验结果表明, 虽然多种离子液体均可以代替传统溶剂充当反应介质, 但其阴、阳离子组成, 阳离子上烷基取代链的长短等因素均对体系中催化剂的重复使用性, 以及体系最终的催化活性有较大影响。其中, 以丁基吡啶六氟磷酸盐的催化效果最佳可达 $464 \text{ gSTCO}/(\text{gPd}\cdot\text{h})$ 。
7. 合成了一系列 2,2'-联吡啶衍生物, 分别对所得产物进行了熔点、红外、

核磁和元素分析等测试证明了产物即为目标产物。并以催化活性最高的 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶为配体应用于 CO 与苯乙烯共聚体系中, 考察了体系其他因素对聚合反应的影响, 在该体系下其各项影响因素最优工艺条件为 80℃, 2MPa, 甲醇/苯乙烯体积比为 0.75, 对苯醌/钯摩尔比为 100, 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶/乙酸钯摩尔比为 2。

8. 利用 Gaussian 98 对 2,2'-联吡啶及其衍生物进行了分子计算以及几何优化。通过对其几何结构和净电荷分布的考察, 表明联吡啶配体的 4, 4 位取代基的供电性越强, 配体的催化活性越大。通过 4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶, 2,2'-联吡啶, 以及 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶 3 种具有代表性结构配体的实际检验, 证明了增强联吡啶配体 4, 4 位取代基的供电性, 不但有助于体系催化活性的越高, 而且可以增加所得聚酮产物的相对分子质量。

9. 实验中分别合成了聚丙烯腈树脂负载催化剂微球, 以及聚苯乙烯树脂负载催化剂微球, 并通过红外光谱 (IR), 扫描电镜 (SEM) 等手段对树脂微球物理和化学结构进行了表征。分别将两种树脂负载催化剂微球应用于聚酮催化体系, 考察了反应过程中 2,2'-联吡啶, 对甲苯磺酸, 对苯醌, 反应时间等因素对催化体系的影响。对树脂负载钯催化剂重复使用性的研究表明两种树脂均可重复使用 5 次以上。通过综合对比表明聚苯乙烯树脂负载催化剂更适合 CO 与苯乙烯聚合体系。

10. 通过对体系进行主成分分析表明, 改变对苯醌加入量 (x_6) 对该体系的影响最为显著, 而通过改变联吡啶的加入量 (x_5) 对体系所带来的影响相比其他几个影响因素几乎可以忽略不计。至于其他几个指标 (树脂钯负载量, 钯负载树脂加入量, 反应时间) 的变化对体系所带来的影响, 从数据上分析基本相同。

参考文献

- [1] Belov G. P., Novikova E. V., Polyketones as alternating copolymers of carbon monoxide, Russia. Chem. Rev., 2004, 73(3): 267-291.
- [2] Fenton D. M., Ethylene-carbon monoxide copolymers, US4076911, 1978-02-28.
- [3] Nozaki K., Process for preparing interpolymers of carbon monoxide and ethylenically unsaturated compounds, US3835123, 1974-09-10.
- [4] Sen A., Lai T. W., Novel palladium(II)-catalyzed copolymerization of carbon monoxide with olefins, J. Am. Chem. Soc., 1982, 104(12): 3520-3522.
- [5] Drent E., Process for the preparation of polyketones, EP0121965, 1984-10-17.
- [6] Luo H. K., Kou Y., Wang X. W., et al., Studies on palladium-bisphosphine catalyzed alternating copolymerization of CO and ethylene, J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, 151(1-2): 91-113.
- [7] Van Broekhoven J. A., Wife R. L., Polyketone polymer preparation, EP0319083, 1989-06-07.
- [8] Drent E., Van Leeuwen P. W., Catalyst compositions and olefin/CO-copolymerization process, EP0263564, 1988-04-13.
- [9] Van Broekhoven J. A., Wife R. L., Polymer preparation, EP0301664, 1989-02-01.
- [10] Zhao A. X., Chien J. C. W., Palladium catalyzed ethylene-carbon monoxide alternating copolymerization, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 1992, 30(13): 2735 -2747.
- [11] Drent E., Van Broekhoven J. A. M., Doyle M. J., Efficient palladium catalysts for the copolymerization of carbon monoxide with olefins to produce perfectly alternating polyketones, J. Organomet. Chem., 1991, 417(1-2): 235-251.
- [12] Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G., et al., Highly active $[Pd(AcO)_2(dppp)]$ catalyst for the $CO-C_2H_4$ copolymerization in H_2O-CH_3COOH solvent [$dppp = 1,3\text{-bis(diphenylphosphino)propane}$], J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, 204-205: 295-303.
- [13] Lu C. C., Peters J. C., Catalytic copolymerization of CO and ethylene with a charge neutral palladium (II) zwitterions, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124(19): 5272-5273.

- [14] Milani B., Alessio E., Mestroni G., et al., Synthesis and characterization of monochelated carboxylatopalladium(II) complexes with nitrogen-donor chelating ligands. Crystal structures of diacetato(1,10-phenanthroline)- and diacetato (2,9-dimethyl-1,10- phenanthroline)- palladium(II), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 13: 1903-1911.
- [15] Milani B., Alessio E., Mestroni G., et al., New atropisomeric bidentate nitrogen-donor compounds as potential stereocontrollers in mild CO-styrene copolymerisation catalysed by palladium(II) salts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 6: 1021-1029.
- [16] Schwarz J., Herdtweck E., Herrmann W. A., et al, Highly efficient monocationic palladacycles of chelating diphosphines in C_2H_4/CO copolymerization, *Organometallics*, 2000, 19(16): 3154-3160.
- [17] Koide Y., Barron A. R., Polyketone polymers prepared using a palladium/alumoxane catalyst system, *Macromolecules*, 1996, 29(4): 1110-1118.
- [18] Koide, Y., Bott S. G., Barron A. R., Alumoxanes as cocatalysts in the palladium-catalyzed copolymerization of carbon monoxide and ethylene: genesis of a structure-activity relationship, *Organometallics*, 1996, 15(9): 2213-2226.
- [19] Gardiner M. G., Herrmann W. A., Reisinger C. P., et al., Dicationic chelating N-heterocyclic carbene complexes of palladium: new catalysts for the copolymerisation of C_2H_4 and CO, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 572(2): 239-247.
- [20] Doherty S., Eastham G. R., Tooze R. P., et al., Palladium complexes of C2-, C3-, and C4-Bridged bis(phospholyl) ligands: remarkably active catalysts for the copolymerization of ethylene and carbon monoxide, *Organometallics*, 1999, 18(18): 3558-3560.
- [21] Brassat I., Keim W., Killat S., et al., Synthesis and catalytic activity of allyl, methallyl and methyl complexes of nickel(II) and palladium(II) with biphenophosphine monoxide ligands: oligomerization of ethylene and copolymerization of ethylene and carbon monoxide, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 157(1-2): 41-58.
- [22] Gusev O. V., Kalsin A. M., Peterleitner M. G., et al., Palladium(II) complexes with 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocenes $[Fe(\eta^5-C_5R_4PPh_2)_2]^{n+}$ (dppf, R = H, n = 0; dppomf, R = Me, n = 0; dppomf^t, R = Me, n = 1). Synthesis, characterization, and catalytic activity in ethene methoxycarbonylation, *Organometallics*, 2002, 21(17): 3637-3649.
- [23] Klabunde U., Tulip T. H., Roe D. C., et al., Reaction of nickel polymerization catalysts with carbon monoxide, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 334(1-2): 141-156.
- [24] Kläui W., Bongards J., Reib G. J., Novel nickel(II) complexes for the catalytic copolymerization of ethylene and carbon monoxide: polyketone synthesis in supercritical carbon dioxide, *Angew. Chem.*, 2000, 39(21): 3894-3896.

- [25] Domhöver B., Kläui W., Kremer-Aach A., et al., Catalytic copolymerization of ethene and carbon monoxide on nickel complexes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37(21): 3050-3052.
- [26] Verspui G., Catalytic conversions in water. Part 9. High activity of the Pd/dpppr-s/Bronsted acid system in the alternating copolymerization of ethene and carbon monoxide {dpppr-s = $C_3H_6-1,3-[P(C_6H_4-m-SO_3Na)_2]_2$ }, *Chem. Commun.*, 1998, 401-402.
- [27] Batistini A., Consiglio G., Mechanistic aspects of the alternating copolymerization of carbon monoxide with olefins catalyzed by cationic palladium complexes, *Organometallics*, 1992, 11(5): 1766-1769.
- [28] Drent E., Keijsper J. J., Vapor phase polymerization of CO/olefin with palladium compound, Lewis acid and bidentate ligand, US5245123, 1993-09-14.
- [29] Keijsper J. J., Gas phase polymerization of CO/olefin with particular catalyst support, US5227464, 1993-07-13.
- [30] Keijsper J. J., Polymerization of CO/olefin with catalyst chemically bound to particles of support, US5237047, 1993-08-17.
- [31] Bradford A. M., Buys A., Gas phase process for the copolymerization of carbon monoxide and ethylenically unsaturated compounds, EP0702045, 1996-03-20.
- [32] Gautier P. A., Keijsper J. J., Wijngaarden R. J., Continuous gas phase polymerization of CO/olefin with palladium and metal fluoride Lewis acid catalyst, US5243026, 1993-09-07.
- [33] Hanna P. K., Cheron T. M., Gas phase process for forming polyketones, US 5331083, 1994-07-19.
- [34] Hanna P. K., Cheron T. M., Gas phase process for forming polyketones, US 5567801, 1996-10-22.
- [35] Keijsper J. J., Process for the preparation of polymers of carbon monoxide and olefinically unsaturated compounds, EP0572087, 1993-12-01.
- [36] Sommazzi A., Lugli G., Preparation of alternating olefin/carbon monoxide copolymers by means of a heterogeneous supported catalyst, EP0559288, 1993-09-08.
- [37] Gautier P. A., Wijngaarden R. J., Process for the preparation of polymers of carbon monoxide with olefinically unsaturated compounds, EP0534570, 1993-03-31.
- [38] Keijsper J. J., Process for the preparation of polymers of carbon monoxide and olefinically unsaturated compounds, EP0520584, 1986-05-14.
- [39] Drent E., Process for the preparation of polyketones, EP0181014, 1986-05-14.
- [40] Wong P. K., Van Doorn J. A., Drent E., et al., Palladium-catalyzed alternating copolymerization of propylene and carbon monoxide. Formation of poly(spiroketal/ketone), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32(5): 986-988.

- [41] Jiang Z., Sen A., Palladium(II)-catalyzed isospecific alternating copolymerization of aliphatic α -olefins with carbon monoxide and isospecific alternating isomerization cooligomerization of a 1,2-disubstituted olefin with carbon monoxide. *Synthesis of novel, optically active, isotactic 1,4- and 1,5-polyketones*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(16): 4455-4467.
- [42] de Vos S. C., Huhn W., Rieger B., et al., Novel blends of alternating propene-carbon monoxide copolymers and styrenic copolymers, *Polym. Bull.*, 1999, 42(5): 611-618.
- [43] Jiang Z., Sen A., Water-soluble palladium(II) compounds as catalysts for the alternating copolymerization of olefins with carbon monoxide in an aqueous medium, *Macromolecules*, 1994, 27(24): 7215-7216.
- [44] Klusener P. A. A., Snel J. J. M., Catalyst compositions, EP0489473, 1992-06-10.
- [45] Bronco S., Consiglio G., Regio- and stereoregular copolymerisation of propene with carbon monoxide catalysed by palladium complexes containing atropisomeric diphosphine ligands, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197(1): 355-365.
- [46] Jiang Z., Dahlen G. M., Houseknecht K., et al., Palladium(II)-catalyzed alternating copolymerization of carbon monoxide with α -olefins: synthetic and mechanistic aspects, *Macromolecules*, 1992, 25(11): 2999-3001.
- [47] Drent E., Budzelaar P. H. M., Palladium-catalyzed alternating copolymerization of alkenes and carbon monoxide, *Chem. Rev.*, 1996, 96(2): 663-682.
- [48] Verspui G., Feiken J., Papadogianakis G., et al., Catalytic conversions in water: Part 11: Highly active water-soluble palladium-catalysts in the hydrocarboxylation of olefins and the alternating copolymerization of CO and olefins in water, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 146(1-2): 299-307.
- [49] Bianchini C., Lee H. M., Meli A., et al., Water-soluble palladium(II) catalysts for the alternating co- and terpolymerization of CO and olefins in aqueous phase, *Macromolecules*, 1999, 32(12): 3859-3866.
- [50] Milani B., Anzilutti A., Vicentini L., et al., Bis-chelated palladium(II) complexes with nitrogen-donor chelating ligands are efficient catalyst precursors for the CO/Styrene copolymerization reaction, *Organometallics*, 1997, 16(23): 5064-5075.
- [51] Milani B., Scarel A., Mestroni G., et al., Very stable palladium(II)-(N-N) catalysts for the synthesis of high-molecular-weight CO/Styrene polyketones, *Organometallics*, 2002, 21(7): 1323-1325.
- [52] Stoccoro S., Alessio G., Cinelli M. A., et al., New complexes of palladium(II) with chelating heterocyclic nitrogen ligands.: haracterization and catalytic activity in CO-styrene copolymerization. Crystal structure of $[Pd(bipy)_2][BAr'4]_2$, $Ar'=[3,5-(CF3)2C6H3]$, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 664(1-2): 77-84.

- [53] Aeby A., Consiglio G., Enantioselective alternating terpolymerization of styrene and ethene with carbon monoxide. preliminary communication, *Helv. Chim. Acta*, 1998, 81(1): 35-39.
- [54] Aeby A., Consiglio G., Ethene and styrene insertion into the Pd-acyl bond of $[\text{Pd}(\text{COMe})(\text{PN})(\text{solv})]\text{O}_3\text{SCF}_3$ and its role in the copolymerisation of olefins with carbon monoxide, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 655-656.
- [55] Kacker S., Sissano J. A., Schulz D. N., Synthesis and properties of copolymers of ethylene/carbon monoxide with styrene/carbon monoxide, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2000, 38(4): 752-757.
- [56] Aeby A., Gsponer A., Consiglio G., et al., From Regiospecific to regioirregular alternating styrene-carbon monoxide copolymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(42): 11000-11001.
- [57] Santi R., Romano A. M., Garrone R., et al., Copolymerization of styrene with CO catalysed by palladium-substituted 1,10-phenanthroline bis(methoxycarbonyl) complexes $[\text{Pd}(\text{L-L})(\text{COOMe})_2]$, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, 200(1): 25-30.
- [58] Sen A., Jiang Z., Palladium(II)-catalyzed alternating copolymerization and terpolymerization of carbon monoxide with α -olefins: formation of syndiotactic copolymers as well as terpolymers with both syndiotactic and atactic segments, *Macromolecules*, 1993, 26(5): 911-915.
- [59] Feng Y., Sun J., Zhu Y., et al., Alternating copolymerizations of styrene derivatives and carbon monoxide in the presence of a palladium (II) catalyst, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, 35(7): 1283-1291.
- [60] Brookhart M., Wagner M. I., Synthesis of a stereoblock polyketone through ancillary ligand exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118(30): 7219-7220.
- [61] Bartolini S., Carfagna C., Musco A., Enantioselective isotactic alternating copolymerization of styrene and 4-methylstyrene with carbon monoxide catalyzed by a cationic bioxazoline Pd(II) complex, *Macromol. Rapid Commun.*, 1995, 16(1): 9-14.
- [62] Baar C. R., Jennings M. C., Puddephatt R. J., Electrophilic binuclear methylpalladium(II) complexes: copolymerization of alkenes and carbon monoxide, *Organometallics*, 2001, 20(16): 3459-3465.
- [63] Bastero A., Ruiz A., Reina J. A., et al., New catalysts for the alternating copolymerization of 4-tert-butylstyrene/CO, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 619(1-2): 287-292.
- [64] Bastero A., Ruiz A., Claver C., et al., Influence of pyridine-imidazoline ligands on the reactivity of palladium-methyl complexes with carbon monoxide, *Organometallics*, 2002, 21(26): 5820-5829.

- [65] Amevor E., Bürli R., Consiglio G., Copolymerization of cyclopentene and carbon monoxide with palladium catalysts, *J. Organomet. Chem.*, 1995, 497(1-2): 81-89.
- [66] Abu-Surrah A. S., Lappalainen K., Kettunen M., et al., Homo- and copolymerization of strained cyclic olefins with new palladium(II) complexes bearing ethylene-bridged heterodonor ligands, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202(5): 599-603.
- [67] Drent E., Novel catalyst compositions and process for the copolymerization of ethene with carbon monoxide, EP0229408, 1987-07-22.
- [68] Drent E., Polymers of carbon monoxide with olefinically unsaturated compounds, EP0399617, 1990-11-28.
- [69] Drent E., Carbon monoxide/norbornene copolymer having spiroketal structural units, US5106952, 1992-04-21.
- [70] Drent E., Polymerization of CO/norbornene compound with molar ratio of N ligand to anion greater than 4, US5177184, 1993-01-05.
- [71] Brinkmann P. H. P., Luinstra G. A., Effects of phosphine substituents on CO and norbornene insertion rates into (P, N)-Pd-alkyl and -acyl bonds, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 572(2): 193-205.
- [72] Liaw D. J., Lay B. F., Copolymerization of carbon monoxide and norbornene with a palladium catalyst, *Polym. J.*, 1996, 28 (3): 266-271.
- [73] Kacker S., Sen A., Nonterminating alternating copolymerization of ethene with carbon monoxide and the synthesis of graft polymers with alt-ethene-carbon monoxide blocks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(42): 10591-10592.
- [74] Liaw D. J., Tsai J. S., Sang H. C., Copolymerization of carbon monoxide and norbornene derivatives with ester groups by palladium catalyst, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1998, 36(11): 1785-1790.
- [75] Drent E., Breed A. J., Preparation of polymers and polymer mixtures of carbon monoxide with one or more olefinically unsaturated compounds, linear block copolymers and polymer mixtures, EP0429105, 1991-05-29.
- [76] Liaw D. J., Copolymerization of carbon monoxide with 1,3-cyclopentadiene by palladium complexes *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, 31(2): 309-316.
- [77] Kawaguchi T., Kanno M., Yanagihara T., et al., Reaction of carbon monoxide with strained alkenes catalyzed by a cationic palladium(II) complex, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 143(1-3), 253-262.
- [78] Safir A. L., Novak B. M., Living CO/Olefin alternating copolymerizations of electron-poor bicyclic olefins initiated by neutral palladium(II) alkyl complexes: a route to the perfectly alternating copolymer of CO and acetylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120(4): 643-650.

- [79] Kacker S., Jiang Z., Sen A., Alternating copolymers of functional alkenes with carbon monoxide, *Macromolecular*, 1996, 29(18): 5852-5858.
- [80] Klok H. A., Eibeck P., Schmid M., et al., Novel benzo-15-crown-5 functionalized -olefin/CO terpolymers for membrane applications, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198(9): 2759-2768.
- [81] Lee J. T., Thomas P. J., Alper H., Synthesis of -lactones by the regioselective, cobalt and lewis acid catalyzed carbonylation of simple and functionalized epoxides, *J. Org. Chem.*, 2001, 66(16): 5424-5426.
- [82] Allmendinger M., Eberhardt R., Luinstra G., et al., The Cobalt-catalyzed alternating copolymerization of epoxides and carbon monoxide: A novel approach to polyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(20): 5646-5647.
- [83] Takeuchi D., Sakaguchi Y., Osakada K., Alternating copolymerization of propylene oxide with carbon monoxide catalyzed by Co complex and Co/Ru complexes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40(24): 4530-4537.
- [84] Lee J. T., Alper H., Copolymers of vinyl epoxides with carbon monoxide, *Chem. Commun.*, 2000, 2189-2190.
- [85] Kacker S., Kim J. S., Sen A., Insertion of imines into palladium-acyl bonds: towards metal-catalyzed alternating copolymerization of imines with carbon monoxide to form polypeptides, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37(9): 1251-1253.
- [86] Dghaym R. D., Yaccato K. J., Arndtsen B. A., The Novel insertion of imines into a late-metal-carbon-bond: developing a palladium-mediated route to polypeptides. *Organometallics*, 1998, 17(1): 4-6.
- [87] Jia L., Ding E., Anderson W. R., Copolymerization of carbon monoxide and aziridine, *Chem. Commun.*, 2001, 1436-1437.
- [88] Moineau C., Mele G., Alper H., Palladium-catalyzed alternating copolymerization of carbon monoxide with olefins bearing carbamate and amide functionalities, *Can. J. Chem.*, 2001, 79: 587-592.
- [89] Kim S., Takeuchi D., Osakada K., Pd-catalyzed ring-opening copolymerization of 2-aryl-1-methylenecyclopropanes with CO to afford polyketones via alternating insertion of the two monomers and C-C Bond activation of the three-membered ring, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(5): 762-763.
- [90] 熊玉兵, 稀土催化剂在离子液体及反向ATRP中的应用研究: [博士学位论文], 杭州; 浙江大学, 2006.
- [91] Quinn B. M., Ding Z., Moulton R., et al., Novel electrochemical studies of ionic liquids, *Langmuir*, 2002, 18(5): 1734-1742.

- [92] Dietz M. L., Dzielawa J. A., Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the greenness of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction, *Chem. Commun.*, 2001, 20: 2124-2125.
- [93] Kumar A., Salt effects on diels-alder reaction kinetics, *Chem. Rev.*, 2001, 101(1): 1-20.
- [94] Peng J., Deng Y., Catalytic Beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42(3): 403-405.
- [95] Handy S. T., Zhang X., Organic synthesis in ionic liquids: The stille coupling, *Org. Lett.*, 2001, 3(2): 233-236.
- [96] Dupont J., Fonseca G. S., Umpierre A. P., et al., Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124: 4228-4229.
- [97] Ley S. V., Ramarao C., Smith M. D., Tetra-N-propylammonium perruthenate: a case study in catalyst recovery and re-use involving tetraalkylammonium salts, *Chem. Commun.*, 2001, 21: 2278-2279.
- [98] Mizushima E., Hayashi T., Tanaka M., Palladium-catalysed carbonylation of aryl halides in ionic liquid media: high catalyst stability and significant rate-enhancement in alkoxy carbonylation, *Green Chem.*, 2001, 2: 76-79
- [99] Xu L. J., Chen W. P., Xiao J. L., Heck reaction in ionic liquids and the in situ identification of n-heterocyclic carbene complexes of palladium, *Organometallics*, 2000, 19: 1123-1127.
- [100] Hong K. L., Zhang H. W., Mays J. W., et al., Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: A green approach to commodity polymers with practical advantages, *Chem. Commun.*, 2002, 13: 1368-1369.
- [101] Zhang H. W., Hong K. L., Mays J. W., Synthesis of block copolymers of styrene and methylmethacrylate by conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids, *Macromolecules*, 2002, 35(15): 5738-5741.
- [102] Zhang H. W., Hong K. L., Mays J. W., Statistical radical: copolymerization of styrene and methyl methacrylate in a room temperature ionic liquid, *Chem. Commun.*, 2003, 12: 1356-1357.
- [103] Cheng L., Zhang Y., Zhao T., et al., Free radical polymerization of acrylonitrile in green ionic liquids, *Macromol. Symp.*, 2004, 216(1): 9-16.
- [104] Strehmel V., Laschewsky A., Wetzel H., et al., Free Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate in Ionic Liquids, *Macromolecules*, 2006, 39(3): 923-930.
- [105] Carlin R. T., Osteryoung R. A., Wilkes J. S., et al., Studies of titanium(IV) chloride in a strongly Lewis acidic molten salt: electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 1990, 29(16):3003-3009.

- [106] Carlin R. T., Wilkes J. S., Complexation of Cp_2MCl_2 in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis, *J. Mol. Catal.*, 1990, 63(2): 125-129.
- [107] Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I., Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts, *Chem. Commun.*, 1990, (23): 1715-1716.
- [108] Chauvin Y., Olivier H., Wyrvalscki C. N., Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids, *J. Catal.*, 1997, 165(2): 275-278.
- [109] Einloft S., Dietrich F. K., Dupont J., Selective two-phase catalytic ethylene dimerization by Ni complexes/ AlEtCl_2 dissolved in ionic liquids, *Polyhedron*, 1996, 15(19): 3257-3259.
- [110] Trzeciak A. M., Ziolkowski J. J., Polymerization of phenylacetylene catalyzed by $\text{RhTp}(\text{cod})$ and $\text{RhBp}(\text{cod})$ in ionic liquids: effect of alcohols and of tetraammonium halides, *Appl. Organomet. Chem.*, 2004, 18(3): 124-129.
- [111] Vijayaraghavan R., Macfarlane D. R., Living cationic polymerisation of styrene in an ionic liquid, *Chem. Commun.*, 2004, (6): 700-701.
- [112] Kadokawa J. I., Iwasaki Y., Tagaya H., Ring-opening polymerization of ethylene carbonate catalyzed with ionic liquids: imidazolium chloroaluminate and chlorostannate melts, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, 23(13): 757-760.
- [113] Biedron T., Bednarek M., Kubisa E., Cationic polymerization of 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane in an ionic liquid, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, 25(8): 878-881.
- [114] Yoshizawa M., Ohno H., Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity, *Electrochim. Acta*, 2001, 46(10-11): 1723-1728.
- [115] Harrisson S., Mackenzie S. R., Haddleton D. M., Pulsed laser polymerization in an ionic liquid: strong solvent effects on propagation and termination of methyl methacrylate, *Macromolecules*, 2003, 36(14): 5072-5075.
- [116] Harrisson S., Mackenzie S. R., Haddleton D. M., Unprecedented solvent-induced acceleration of free-radical propagation of methyl methacrylate in ionic liquids, *Chem. Commun.*, 2002, (23): 2850-2851.
- [117] Gao H. X., Jiang T., Han B. X., et al., Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles, *Polym.*, 2004, 45(9): 3017-3019.
- [118] Csihony S., Fischmeister C., Bruneau C., et al., First ring-opening metathesis polymerization in ionic liquid. Efficient recycling of a catalyst generated from a cationic ruthenium alenylidene complex, *New J. Chem.*, 2002, 26(11): 1667-1670.

- [119] Goldenberg I. M., Osteryoung R. A., Benzene polymerization in 1-ethyl-3-methyl chloride-AlCl₃, *Synth. Met.*, 1994, 64(1): 63-68.
- [120] Amautov S. A., Electrochemical synthesis of polyphenylene in a new ionic liquid, *Synth. Met.*, 1997, 84(1-3): 295-296.
- [121] Shi J. H., Sun X., Yang C. H., et al., Electrochemical synthesis of polythiophene in an ionic liquid, *Chin. Chem. Lett.*, 2002, 13(4): 306-307.
- [122] Sekiguchi K., Atobe M., Fuchigami T., Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid, *Electrochem. Commun.*, 2002, 4(11): 881-885.
- [123] Naudin E., Ho H. A., Branchaud S., et al., Electrochemical polymerization and characterization of poly(3-(4-fluorophenyl) thiophene) in pure ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(41): 10585-10593.
- [124] Elabedin S. Z., Borissenko N., Endres F., Electropolymerization of benzene in a room temperature ionic liquid, *Electrochem. Commun.*, 2004, 6(4): 422-426.
- [125] Durand J., Milani B., The role of nitrogen-donor ligands in the palladium-catalyzed polyketones synthesis, *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, 250: 542-560.
- [126] Barsacchi M., Consiglio G., Medici L., et al., Syndiotactic poly(1-oxo-2-phenyltrimethylene): On the mode of the chain growth under palladium catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30(8): 989-991.
- [127] Liaw D. J., Tsai J. S., Copolymerization of carbon monoxide and norbornadiene with a palladium catalyst, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, 35(7): 1157-1166.
- [128] Brookhart M., Rix F. C., DeSimone J. M., et al., Palladium(II) catalysts for living alternating copolymerization of olefins and carbon monoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114(14): 5894-5895.
- [129] Brookhart M., Wagner M. I., Balavoine G. G. A., et al., Polymers with main-chain chirality. Synthesis of highly isotactic, optically active poly(4-tert-butylstyrene-alt-CO) Using Pd(II) catalysts based on C2-symmetric bisoxazoline ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116(8): 3641-3642.
- [130] Clauti G., Zassinovich G., Mestroni G., Carbonyl complexes of Rh(I), Ir(I) and Mo(0) containing substituted derivatives of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine, *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 112(2): 103-106.
- [131] Scarel A., Milani B., Zangrando E., et al., Palladium complexes with 3-alkyl-substituted-1,10-phenanthrolines: Effect of the remote alkyl substituent on the CO/Olefin copolymerization reactions, *Organometallics*, 2004, 23(23): 5593-5605.

- [132] Soro B., Stoccoro S., Cinelli M. A., et al., Effect of 5-Me substituent(s) on the catalytic activity of palladium(II) 2,2'-bipyridine complexes in CO/4-tert-butylstyrene copolymerization, *J. Organomet. Chem.*, 2004, 689(9): 1521-1529.
- [133] Bianchini C., Lee H. M., Barbara P., et al., Copolymerization of carbon monoxide with ethene catalyzed by bis-chelated palladium(II) complexes containing diphosphine and dinitrogen ligands, *New J. Chem.*, 1999, 9: 929-938.
- [134] Binotti B., Carfagna C., Gatti G., et al., Mechanistic aspects of isotactic CO/styrene copolymerization catalyzed by oxazoline palladium(II) complexes, *Organometallics*, 2003, 22(5): 1115-1123.
- [135] Gsponer A., Milani B., Consiglio G., The control of the stereochemistry in the palladium-catalyzed alternating styrene/carbon monoxide copolymerization: Effect of the chirality of the ligand and of the ligand-to-palladium ratio, preliminary communication, *Helv. Chim. Acta*, 2002, 85(11): 4074-4078.
- [136] Aeby A., Consiglio G., P-N versus N-N ligands for the palladium-catalyzed alternating copolymerization of styrene and carbon monoxide, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, 296(1): 45-51.
- [137] Bastero A., Ruiz A., Claver C., et al., New pyridine-imidazoline ligands for palladium-catalyzed copolymerization of carbon monoxide and styrene, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2001(12): 3009-3011.
- [138] Bastero A., Claver C., Ruiz A., et al., Insights into CO/styrene copolymerization by using Pd^{II} catalysts containing modular pyridine-imidazoline ligands, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10(15): 3747-3760.
- [139] Jiang Z., Adams S. E., Sen A., Stereo- and enantioselective alternating copolymerization of α -olefins with carbon monoxide. synthesis of chiral polymers, *Macromolecules*, 1994, 27(10): 2694-2700.
- [140] Liaw D. J., Tsai J. S., Copolymerization of carbon monoxide and 4-vinylcyclohexene with a palladium catalyst, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1997, 35(13): 2759-2768.
- [141] Reetz M. T., Haderlein G., Angermund K., Chiral diketimines as ligands in Pd-catalyzed reactions: Prediction of catalyst activity by the AMS model, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(5): 996-997.
- [142] Carfagna C., Quantitative formation of the intermediate of alkene insertion in the copolymerization of p-methylstyrene and carbon monoxide catalyzed by $[(\text{PriDAB})\text{Pd}(\text{Me})(\text{NCMe})]^+\text{BAr}_4^-$, *Chem. Commun.*, 1998, 10: 1113-1114.
- [143] Carfagna C., Gatti G., Martini D., et al., Syndiotactic CO/styrene copolymerization catalyzed by -dijimine Pd(II) complexes: regio- and stereochemical control, *Organometallics*, 2001, 20(11): 2175-2182.

- [144] Bellachioma G., Binotti B., Cardaci G., et al., Solution structure investigations of olefin Pd(II) and Pt(II) complex ion pairs bearing α -diimine ligands by ^{19}F , ^1H -HOESY NMR, *Inorg. Chim. Acta.*, 2002, 330(1): 44-51.
- [145] Macchioni A., Bellachioma G., Cardaci G., et al., Counterion effect on co/styrene copolymerization catalyzed by cationic palladium(II) organometallic complexes: An interionic structural and dynamic investigation based on NMR spectroscopy, *Organometallics*, 1999, 18(16): 3061-3069.
- [146] Kim S., Takeuchi D., Osakada K., Ring-opening copolymerization of 2-aryl-1-methylenecyclopropanes with carbon monoxide initiated by Pd-bipy complexes, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, 204(4): 666-673.
- [147] Takeuchi D., Yasuda A., Osakada K., Pd complex-catalyzed copolymerization of a bicyclic methylenecyclopropane with carbon monoxide to afford a new polyketone, *Dalton Trans.*, 2003, 10: 2029-2035.
- [148] Kläui W., Turkowski B., Chenskaya T. B., Kohlenmonoxid/olefin-copolymerisation an einem organopalladium(II)-komplex des tp-liganden: langsame CO-insertion, langsame norbornadien-insertion, rasche polyketonbildung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, 627(12): 2609-2614.
- [149] Jiang L., Shen Z., Zhang Y., Polymerization of methyl methacrylate with a new rare-earth coordination catalyst, *Eur. Polym. J.*, 2000, 36(11): 2513-2516.
- [150] Zhang L., Shen Z., Yu C., et al., Ring-opening polymerization of D,L-lactide by rare earth 2,6-dimethylaryloxide, *Polym. Int.*, 2004, 53(8): 1013-1016.
- [151] Liu B., Zhao X., Wang X., et al., Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with neodymium trichloroacetate-based coordination catalyst, *Polym.*, 2003, 44(6): 1803-1808.
- [152] Yasuda H., Tamai H., Characteristics of rare earth systems as polymerization initiators, *Prog. Polym. Sci.*, 1993, 18(6): 1097-1139.
- [153] 欧阳钧, 沈之荃, 稀土催化合成橡胶文集, 科学出版社, 1980, 1-392.
- [154] Bianchini C., Meli A., Alternating copolymerization of carbon monoxide and olefins by single-site metal catalyst, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, 225(1-2): 35-66.
- [155] Kumelan J., Kamps A. P. S., Tuma D., et al., Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF₆], *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 228-229: 207-211.
- [156] Park S., Kazlauskas R. J., Improved preparation and use of room-temperature ionic liquids in lipase-catalyzed enantio- and regioselective acylations, *J. Org. Chem.*, 2001, 66: 8395-8401.
- [157] Suarez P. A. Z., Dullius J. E. L., Einloft S., et al., The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes, *Polyhedron*, 1996, 15(7): 1217-1219.

- [158] Gedy R. N., Wei J. B., Rate enhancement of organic reactions by microwave at atmospheric pressure, *Can. J. Chem.*, 1998, 76(5): 525-528.
- [159] Bremberg V., Lutaenko S., Kaiser N. F., et al., Rapid and stereoselective C-C, C-O, C-N and C-S coupling via microwave palladium catalyzed allylic substitutions, *Synth.*, 2000, 7: 1004-1008.
- [160] Bashilov A. V., Kuznim N. M., Runov V. K., Complexation of ruthenium (iv) with 1,10-phenanthroline under microwave radiation, *J. Anal. Chem.*, 1998, 53(7): 649-653.
- [161] Zhou J., Research on the technology and the mechanical properties of the microwave processing of polymer, *J. Mater. Process. Technol.*, 2003, 13: 7156-7158.
- [162] Andre L., Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry, *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7(2): 103-112.
- [163] Klingshirn M. A., Broker G. A., Holbrey J. D., et al., Polar, non-coordinating ionic liquids as solvents for the alternating copolymerization of styrene and CO catalyzed by cationic palladium catalysts, *Chem. Commun.*, 2002, 1394-1395.
- [164] Hardacre C., Holbrey J. D., Katdarea S. P., et al., Alternating copolymerization of styrene and carbon monoxide in ionic liquids, *Green Chem.*, 2002, 4: 143-146.
- [165] Hu J. P., Gong X. Q., Su J. G., et al., Study on the molecular mechanism of inhibiting HIV-1 integrase by EBR28 peptide via molecular modeling approach, *Biophys. Chem.*, 2008, 132(2-3): 69-80.
- [166] Das K., Xiong X., Yang H., et al., Molecular modeling and biochemical characterization reveal the mechanism of hepatitis B virus polymerase resistance to lamivudine (3TC) and emtricitabine (FTC), *J. Virol.*, 2001, 75(10): 4771-4779.
- [167] Johann P., Erich S., Vincenzo B., Functionalization of 2,2'-bipyridine in their 4 and 5 positions. synthesis of 5-ethynyl-2,2'-bipyridine, *Synthesis*, 1998, 3: 321-324.
- [168] Claudio L. D., Daniel H. M., Leda L. C., et al., Synthesis of the novel 4,4'- and 6,6'- dihydroxamic-2,2'-bipyridines and improved routes to 4,4'- and 6,6'-substituted 2,2'-bipyridines and mono-n-oxide-2,2'-bipyridine, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998, 9(5): 455-460.
- [169] Kavanagh P., Leech D., Improved synthesis of 4,4'-diamino-2,2'-bipyridine from 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45: 121-123
- [170] Warrass R., Wieruszkeski J. M., Lippens G., Efficient suppression of solvent resonances in HR-MAS of resin-supported molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121(15): 3787-3792.
- [171] Uozumi Y., Watanabe T., Green catalysis: hydroxycarbonylation of aryl halides in water catalyzed by an amphiphilic resin-supported phosphine-palladium complex, *J. Org. Chem.*, 1999, 64(18): 6921-6923.

- [172] Sherrington D. C., Tang H. G., Polymer-supported Pd (II) wacker-type catalysts, *Macromol. Symp.*, 1994, 80: 193-213.
- [173] Tang H. G., Sherrington D. C., Polymer-supported Pd (II) wacker-type catalysts: 1. synthesis and characterization of the catalysts. *Polymer*, 1993, 34(13): 2821-2829.
- [174] Jean F., Jean M. J., Bromination and lithiation: two important steps in the functionalization of polystyrene resins, *J. Organomet. Chem.*, 1976, 41(24): 3877-3882.

发表论文和科研情况说明

发表论文：

1. **Jing Tian, Jin-Tang Guo***, Xin Zhang, Cheng-Cai Zhu, Yong-Shen Xu, Influences of different components in Pd^{2+} /rare earth catalytic system on synthesis of polyketone, *Iranian Polymer Journal*, 2007, 16(7): 495-503.
2. **Jing Tian, Jin-Tang Guo***, Cheng-Cai Zhu, Xin Zhang, Yong-Shen Xu, Synthesis of polyketone catalyzed by multiplex catalyst, *Fibers and Polymers*, 2007, 8(6): 586-590.
3. **Jing Tian, Jin-Tang Guo***, Cheng-Cai Zhu, Xin Zhang, Young-Shen Xu, Pd^{2+}/Cu^{2+} /rare earth catalytic system for the synthesis of polyketone, *Journal of Polymer Engineering*, 2008. (Accepted)
4. **Jing Tian, Jin-Tang Guo***, Cheng-Cai Zhu, Xin Zhang, Yong-Shen Xu, Pd (II) catalyzed copolymerization of ST and CO in quaternary ammonium ionic liquids, *Macromolecular Research*, 2008. (Accepted)
5. 田晶, 郭锦棠*, 朱成才, 张欣, 许湧深, 离子液体作用下 CO 与苯乙烯的交替共聚反应, *天津大学学报*, 2007, 40(6): 683-687.
6. **Tian Jing, Guo Jin-Tang***, Zhang Xue-Mei, Zhang Xin, Xu Yong-Shen, The use of ionic liquids in the recycle of palladium catalysts for synthesis of polyketone, *Transactions Of Tianjin University*, 2008 (Accepted)
7. 田晶, 郭锦棠*, 张欣, 陈志坤, 赵海洋, 许湧深, 离子液体中利用钯-稀土催化剂进行聚酮合成反应, 2007 年全国高分子学术论文报告会论文集

注：以上论文均为本人在博士期间以第一作者发表的与博士论文相关的论文，含接受和正在出版之中的论文。

申请专利:

1. 田晶, 郭锦棠*, 朱成才, 张欣, 许涌深, 在咪唑型离子液体中重复利用催化剂制备聚酮的方法, 专利申请号: 200610129506.8

参与并负责主要工作的科研项目:

1. 国家自然科学基金资助项目: 可控溶解钯/稀土复合催化剂及催化 CO 和烯烃共聚的研究 (20476080)
2. 天津市自然科学基金资助项目: 离子液体的微波合成及其对 CO 和烯烃的可控聚合研究 (07JCYBJC00600)

致 谢

时光荏苒，岁月如梭，在即将完成博士学业之际，我要深深地感谢恩师许湧深教授和郭锦棠副教授。在整个求学过程中，无论是学业上还是生活上，他们都给了我无微不至的悉心关爱和谆谆教诲。正是他们亦师亦友般的鼓励和支持，让我充满信心，持之以恒，坚持不懈，学有所成。

读博期间，两位老师国际化的视野，追求真理的科学精神，前沿而精髓的学术造诣，严谨勤奋而又充满人文关怀的治学风格，无不让我永生难忘，这也必将深刻影响着我日后的工作和生活。两位恩师不仅给我传授了诸多知识、方法和理念，更为我提供了学术科研和生产实际紧密结合的广阔舞台，这使我在论文选题和构思过程中能够始终立足于实践，并将理论和实践有机的相结合。论文能够如此顺利完成，无不得益于两位导师的精心指导，从论文的构思、选题、开题、实验、撰写和修改，也无不倾注着两位老师的大量心血。

真诚地感谢南开大学元素有机化学国家重点实验室的黄积涛教授，正是黄教授在百忙之中，不厌其烦，和我一起探讨交流，给了我很多有益地启发，使我论文的理论构思更趋完善。求学期间，同样让我难以忘怀的是冯亚凯教授如兄长般的关爱，那充满温暖和鼓励的关心与问候，使我在充满艰辛的求学征途中，重新焕发了自信，并敦促我不断取得进步。

必须感谢天津大学化工学院的邓联东老师、姚方莲老师、郭睿威老师、董岸杰老师以及南开大学化学系的何尚锦老师，在理论构思、实验设计和数据处理方面的热情帮助。还要感谢诸位同窗好友，刘超博士、谭秀民博士、翟英雷博士、靳凤明博士、周利民博士等人在论文撰写过程中给予我的诸多宝贵建议。

同样感谢天津大学化工学院的硕士生赵海洋、陈志坤、张欣、张玉、孙巍、岳金龙、李鹏、吕振辉、叶雅琴，及已经毕业的朱成才、张鸿信、李丽娜、王博、提岩、赵美华、徐亮、徐向奎、郑勇辉、林芳茜、朱君利、赵志超、王丽丽和张世峰等人。和他们在一起的快乐时光令我终身难忘，正是他们营造的积极向上、乐于讨论和团结友爱的学习氛围，才使我能够全身心投入到论文的研究中去。

我还要真心地感谢我的家人，正是他们默默的关爱和支持给了我不懈努力、勇往直前的无穷动力。论文的点滴无不凝聚着他们的心血和期望，希望本文的完成能够给他们带去那满怀期待的喜悦，成为献给他们最好的新春礼物。

2007年12月24日晚于天津大学11楼423室