大连理工联合中国科大团队实现C1资源制备聚酮高分子

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/14622.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

大连理工联合中国科大团队实现C1资源制备聚酮高分子。近日，大连理工大学精细化工国家重点实验室刘野教授与中国科学技术大学陈昶乐教授合作，开发了一系列富电子的一氧化二磷氮烷（PNPO）型钯配合物，首次采用阳离子钯催化体系实现了乙烯与一氧化碳非交替聚合反应。尤其是配合物Pd-12，其在三价膦和芳胺上具有强给电子作用的取代基，可以高活性地催化乙烯/一氧化碳的非交替聚合。该研究成果以Synthesis of Nonalternating Polyketones Using Cationic Diphosphazane Monoxide-Palladium Complexes为题，于2021年7月8日发表在J. Am. Chem. Soc上。

利用C1资源合成高附加值的合成高分子对我国实现碳中和的目标具有重要的意义。烯烃和一氧化碳聚合制备的聚酮是一种环保型特种工程塑料。早在90年代，此反应在Shell实现工业化，进入21世纪，韩国HYOSUNG公司开发出各种牌号的聚酮产品，是能够用于汽车燃油输送管路、内外部装修材料、电子电器部件、气体阻隔包装材料、管子等多种用途的高分子材料。与尼龙相比，聚酮的抗冲击力要强3倍，对化学物质的稳定性也要强1.4~2.5倍，并且它比现在最硬的材料聚缩醛（polyacetal，POM）还要硬14倍以上。乙烯是最简单和廉价的烯烃，其和一氧化碳共聚制备的聚酮是工业广泛研究的对象。然而，此类聚酮在常规溶剂溶解度低，其完美的交替结构导致其熔融温度高（Tm　260 °C），且接近于其分解温度，使其加工非常困难。

工业上使用的聚酮（Carilon，Ketonex）实际上加入了除乙烯外的端位烯烃，如丙烯和1-丁烯等，此三元共聚物可以降低聚酮的熔点到~220 °C，但同时带来了成本增加以及活性降低的问题。而通过乙烯与一氧化碳的非交替聚酮是一种非常有前景的方法，额外的乙烯片段的插入可以很好地解决完美交替聚酮加工性差的问题。然而，受到反应动力学和热力学的限制，到目前为止，除了中性的膦磺酸钯体系以外，其他的催化剂均不能实现乙烯/一氧化碳非交替聚合反应，尤其是亲电性更强的阳离子钯体系。因此，设计并开发新的催化体系以及对非交替聚酮结构进行系统性研究具有重要的意义，但也具有极大的挑战性。

近日，大连理工大学精细化工国家重点实验室刘野教授与中国科学技术大学陈昶乐教授合作，开发了一系列富电子的一氧化二磷氮烷（PNPO）型钯配合物，首次采用阳离子钯催化体系实现了乙烯与一氧化碳非交替聚合反应。尤其是配合物Pd-12，其在三价膦和芳胺上具有强给电子作用的取代基，可以高活性地催化乙烯/一氧化碳的非交替聚合。研究表明，增加C2H4/CO混合气比例可以有效地降低聚酮的羰基含量及其材料的熔融温度（Tm），从而极大地拓宽加工温度窗口。高达24.2%的额外乙烯插入比使得聚酮的熔融温度降低至147和165 °C，并进一步提高了所得材料的热稳定性（Td　339 °C）。

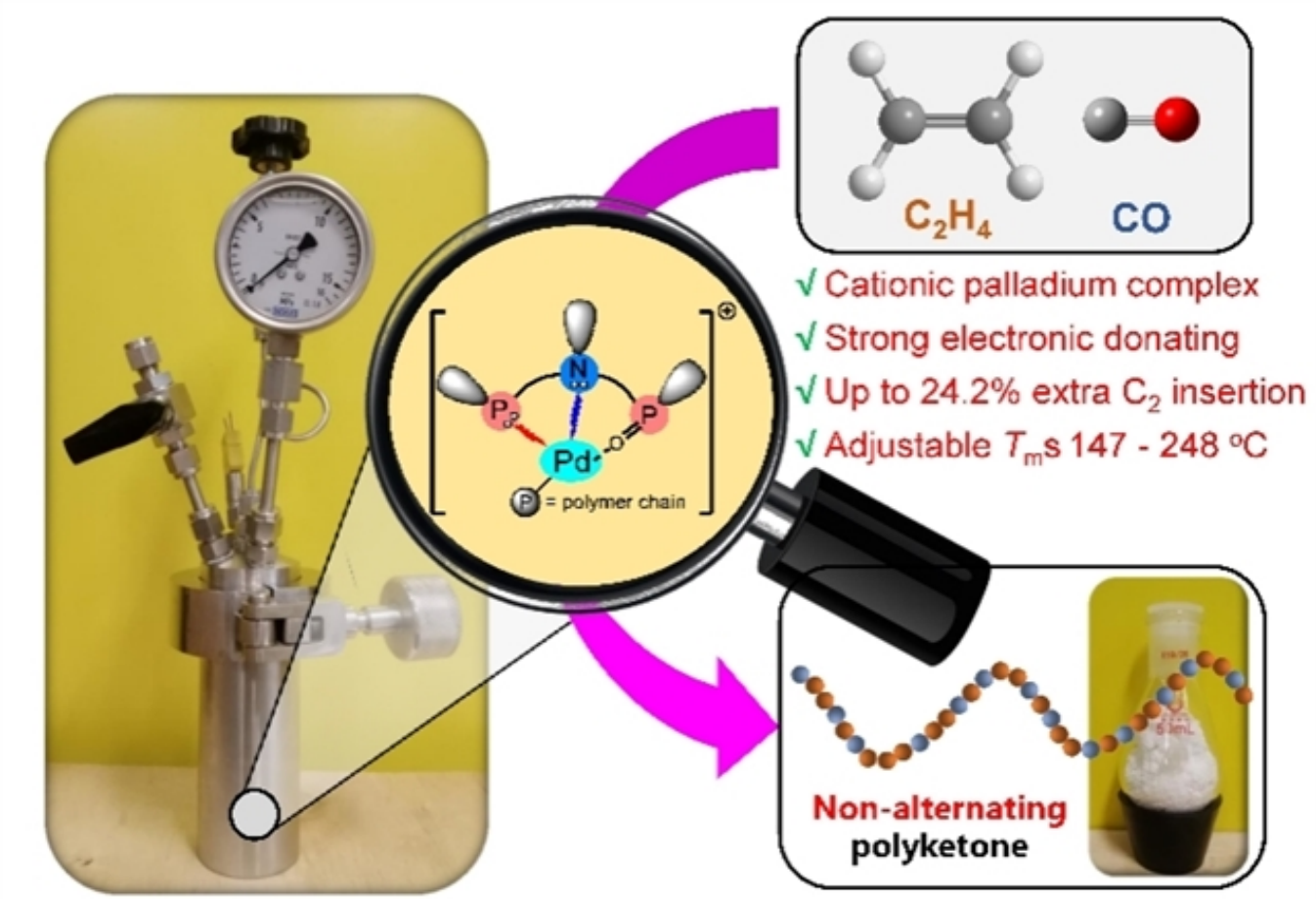


图1：离子型PNPO型钯配合物催化乙烯/一氧化碳非交替共聚

此外，阳离子PNPO型钯催化剂对有机溶剂具有广泛的耐受性，表现出比经典的膦磺酸钯体系更高的反应活性和乙烯额外插入率以及更低的熔点。例如，反应以甲苯为溶剂，PNPO型钯催化剂的活性高达70.6 g mmol-1 h-1，得到聚酮的乙烯额外插入率为17.7%，熔点为186 °C，而相同条件下，经典的膦磺酸催化剂的活性为43 g mmol-1 h-1，乙烯额外插入率仅为6.6%，熔点则升高到219 °C。这也是继膦磺酸体系之后，目前唯一一例能够实现乙烯和一氧化碳非交替共聚的催化体系。

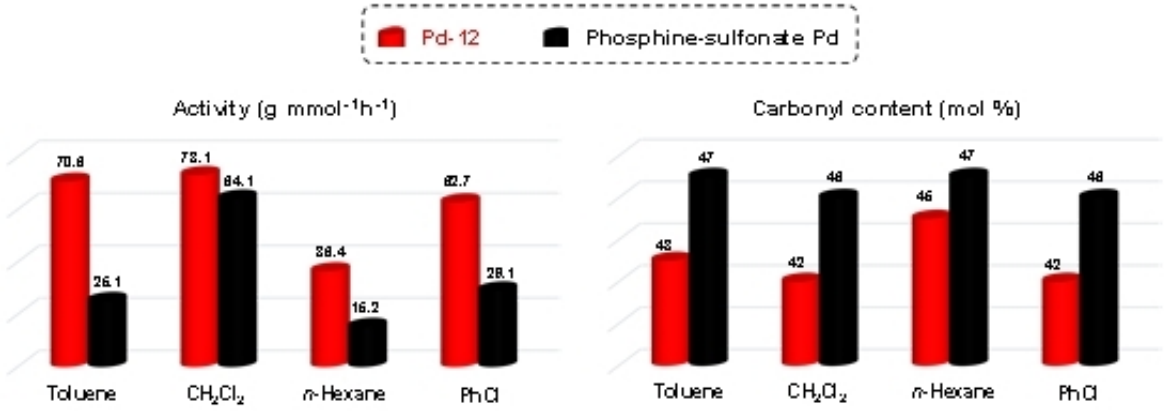


图2：反应溶剂对聚合活性（左）和所得聚酮的羰基含量（右）的影响

论文的第一作者是大连理工大学化工学院博士陈世瑜，通讯作者是大连理工大学精细化工国家重点实验室刘野教授和中国科学技术大学微尺度物质科学国家重点实验室陈昶乐教授。该项目得到了国家自然科学基金（NSFC, Grants 22071016, 21690073, 52025031,
U1904212）和教育部奖励计划（Q2018046）的支持。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1021/jacs.1c04964

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“ 来源 ”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费等事宜，请与我们接洽。
作者：刘野等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发