

知识介绍

超常价态过渡金属的氧化还原体系引发的自由基聚合

陈肖博, 吴蓉, 翟光群, 蒋必彪
(常州大学材料科学与工程系, 常州 213164)

摘要: 由于具有较强的氧化性, 超常价态过渡金属阳离子可与某些弱还原性基团构成氧化还原引发体系, 引发自由基聚合。本文首先介绍了常见的几种超常价态过渡金属阳离子的电子构型以及其配合物结构, 然后总结了超常价态过渡金属配合物与酰胺、醇羟基构成的氧化还原体系的引发机理, 最后介绍了利用超常价态过渡金属配合物构成的氧化还原引发过程在制备接枝共聚物、嵌段共聚物、超支化聚合物以及星形聚合物方面的应用。

关键词: 超常价态过渡金属; 氧化还原引发体系; 自由基聚合

引言

早在 20 世纪初, 人们就肯定了部分过渡金属存在超常氧化态化合物, 并成功制备和分离出某些纯净物^[1,2]。不同的金属, 其超常价态稳定存在的形式也不尽相同, 如 Cu(III)、Ag(III)、Ni(IV)是与某些配体络合而稳定地存在于碱性介质中, 而 Fe(VI)则是以高铁酸盐(如 FeO_4^{2-})的形式存在。

尽管对超常价态过渡金属配合物的研究已有一个世纪的历史^[3~9], 但将超常价态过渡金属配合物应用于氧化还原引发体系用于自由基聚合却少见报道, 在 1980 年之后出版的关于自由基氧化还原引发体系的几本综述^[7~12]中均少见类似文献报道。上世纪 80 年代, 我国河北大学的刘盈海教授独立进行了以超常价态过渡金属配合物构建的氧化还原自由基引发体系, 并取得了一系列结果。本文旨在介绍超常价态过渡金属配合物构建氧化还原引发体系的原理与应用。

表 1 不同价态 Cu、Ag、Ni 的外层电子构型

Table 1 Outer electronic structure of Cu, Ag and Ni in different valence states

金属名称	Ni	Cu	Ag
原子序数	29	30	47
常见价态	Ni: $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	Cu: $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	Ag: $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$
	Ni^{2+} : $3s^2 3p^6 3d^8$	Cu^+ : $3s^2 3p^6 3d^{10}$	Ag^+ : $4s^2 4p^6 4d^{10}$
	Ni^{3+} : $3s^2 3p^6 3d^7$	Cu^{2+} : $3s^2 3p^6 3d^9$	Ag^{2+} : $4s^2 4p^6 4d^9$
超常价态	Ni^{4+} : $3s^2 3p^6 3d^6$	Cu^{3+} : $3s^2 3p^6 3d^8$	Ag^{3+} : $4s^2 4p^6 4d^8$

1 超常价态过渡金属的结构

1.1 超常价态过渡金属的电子构型

超常价态过渡金属的电子构型与常见价态过渡金属的电子构型有着明显的区别。同过渡金属的普

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2008142), 教育部留学回国人员科研启动基金;

作者简介: 翟光群, 男, 研究员, 硕士生导师, 主要从事活性自由基聚合和支化聚合物的合成及性质的研究。E-mail: zhai_gq@cczu.edu.cn; Tel: 0519-86330362.

通价态阳离子往往只是失去最外层 s 电子不同, 超常价态过渡金属阳离子则是在失去最外层 s 电子之后进一步失去次外层 d 电子。一般情况下, 此类超常价态过渡金属阳离子无法稳定存在, 必须与多齿配体螯合形成配合物离子才能稳定存在^[13, 14]。几种过渡金属的常见价态与超常价态阳离子的外层电子构型如表 1 所示。

1.2 超常价态过渡金属配合物结构

由于超常价态过渡金属阳离子往往无法稳定存在, 因此一般均需与多齿配体螯合形成配合物离子。1937 年 Malaprade 成功分离出两种 Cu(III) 的钠盐, 证明它们与相应的多齿配体(如高碘酸根和碲酸根)以络合物的形式稳定存在的, 并设想其分子式为 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{Cu}^{\text{III}}(\text{IO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x+y=7$) 和 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{Cu}^{\text{III}}(\text{TeO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x+y=9$)^[15]。直到 1977 年, Balikungeri 通过红外光谱、化学分析及电导测定法确定了 Cu(III) 络合物的结构式为 $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ 和 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$ ^[16]。1994 年, 其分子构象被证实为平面四边形^[17], 如图 1 所示。 Ag(III) 配合物的结构与 Cu(III) 类似, 主要以二过碘酸合银(结构为 $[\text{Ag}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$)的形式存在。

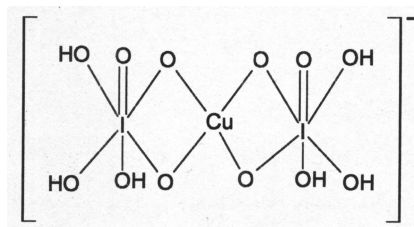


图 1 $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ 离子结构式

Scheme 1 Structure of $[\text{Cu}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$

1936 年, Nyholm 用对二甲胂基苯作配体得到能够稳定存在的 Ni(IV) 络合物离子; 1984 年, Mukherjee 通过光谱研究认为 Ni(IV) 化合物的中心金属原子与高碘酸根离子是八面体几何构型, 如图 2 所示^[18]。

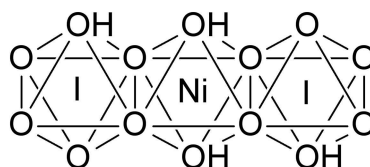


图 2 $[\text{Ni}(\text{HIO}_6)_2(\text{OH})_2]^{6-}$ 的结构

Scheme 2 Structure of $[\text{Ni}(\text{HIO}_6)_2(\text{OH})_2]^{6-}$

2 超常价态过渡金属构成的氧化还原引发体系

由于次外层 d 轨道与最外层 s 轨道均缺电子, 因此超常价态过渡金属化合物具有强氧化性。因此其可以与酰胺基、尿素、氨基、羟基、乙酰丙酮等还原性基团构成氧化还原引发体系, 通过电子转移产生自由基^[19~21]。

2.1 超常价态过渡金属-酰胺氧化还原引发体系

刘盈海用二过碘酸合铜(III)等为氧化剂, 选择不同的酰胺基团为还原剂, 组成氧化还原体系, 成功引发了丙烯酸酯、丙烯酰胺等具有吸电子取代基的缺电子乙烯基单体的聚合^[22], 并认为 $\text{Cu(III)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ 是一个单电子转移(single electron transfer, SET)过程, 其先将酰胺氮原子氧化成酰胺阳离子自由基, 后者在碱性溶液中发生质子转移反应, 形成酰胺氮原子自由基, 引发缺电子乙烯基单体的聚合, 反应机理如图 3 所示。

刘盈海也成功进行了 Ni(IV) -酰胺引发的自由基聚合^[23, 24], 并据此提出, 碱性条件下, Ni(IV) 发生两

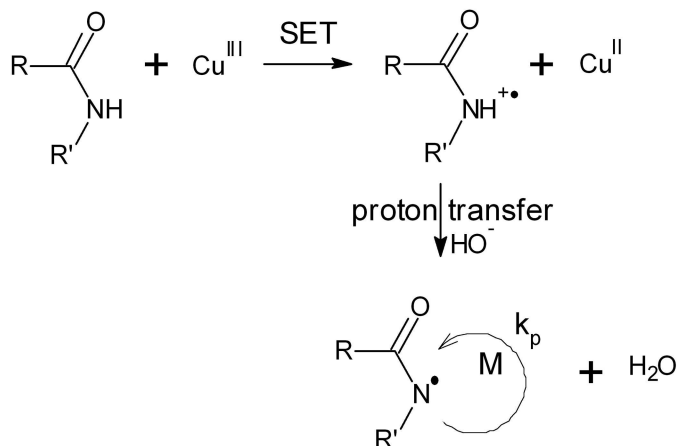


图 3 Cu(III)络合物阳离子-酰胺氧化还原引发原理

Scheme 3 Cu(III)-Amide Redox Initiation

次 SET 过程并最终形成 Ni(II) 离子, 首先 Ni(IV) 夺取酰胺基氮原子上的一個未共用电子, 使其成为氮阳离子自由基, 然后该阳离子自由基在碱性介质中进行质子转移反应转变为酰胺基氮自由基, 而 Ni(IV) 自身则被还原为 Ni(III) 阳离子; 随后, Ni(III) 又可同另一酰胺基团构成氧化还原引发体系, 形成稳定的 Ni(II) 和另一分子酰胺基氮自由基, 该过程如图 4 所示。通过实验发现, Ag(III)-酰胺氧化还原引发机理与 Ni(IV)-酰胺氧化还原引发过程类似, 通过与 2 分子酰胺基团发生两次 SET 过程, 形成两分子酰胺基氮自由基和稳定的 Ag(I)。

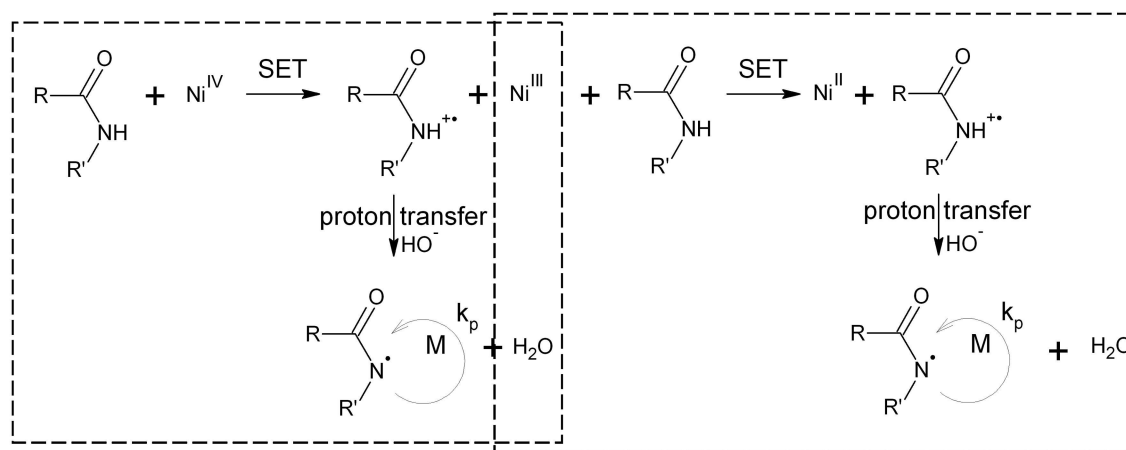


图 4 Ni(IV)络合物阳离子-酰胺氧化还原引发原理

Scheme 4 Ni(IV)-amide Redox Initiation

2.2 超常价态过渡金属-醇氧化还原引发体系

伯醇是另一类可与超常价态过渡金属构成氧化还原自由基引发体系的常见还原剂。在 Ni(IV)-醇氧化还原引发反应中, Ni(IV) 也发生连续两次 SET 过程, 即 Ni(IV) 先将醇中氧原子氧化成氧自由基, 而自身被还原为 Ni(III), 而 Ni(III) 则继续将另一分子醇构成氧化还原引发体系, 最终形成稳定的 Ni(II) 和另一分子氧自由基, 反应机理如图 5 所示^[29]。Ag(III)-醇氧化还原引发机理与 Ni(IV)-醇氧化还原引发过程类似, 通过与两分子醇基团发生两次 SET 过程, 形成两分子氧自由基和稳定的 Ag(I)。

类似地, Cu(III)-伯醇也可构成氧化还原引发体系, Cu(III) 将伯醇中氧原子氧化为氧阳离子自由基, 而自身被还原为 Cu(II); 氧阳离子自由基则在碱性溶液中通过质子转移过程形成氧自由基, 后者可以引发缺电子类乙烯基单体的聚合。

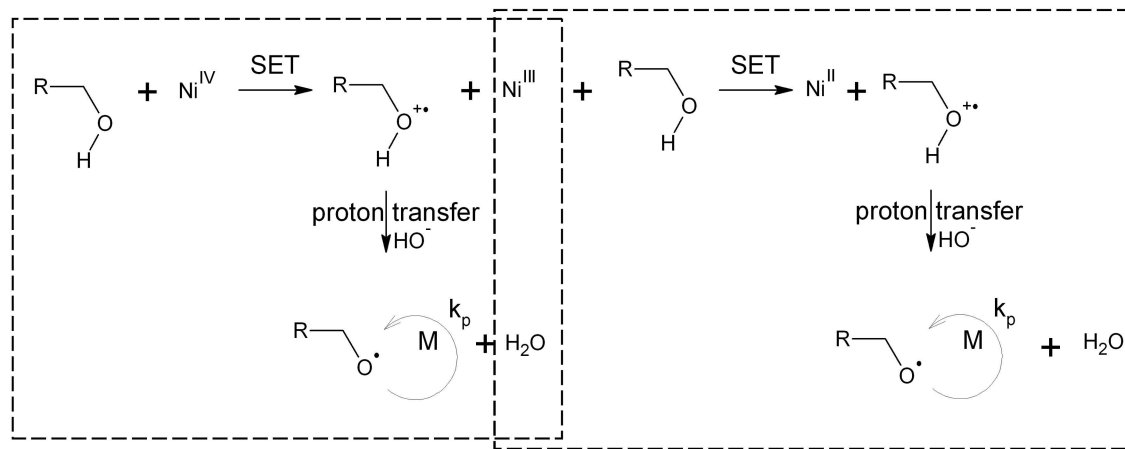


图5 Ni(IV)-醇氧化还原引发机理

Scheme 5 Ni(IV)-Alcohol Redox Initiation

3 超常价态过渡金属氧化还原引发体系制备接枝聚合物

3.1 超常价态过渡金属氧化还原引发聚酰胺接枝共聚合

由于过氧化物等常见氧化物无法将酰胺氧化成自由基,因此由聚酰胺进行接枝共聚合往往需要多步反应引入引发剂基团。而利用超常价态过渡金属-酰胺构成的氧化还原引发体系则可方便地进行接枝共聚合,在聚酰胺主链中引入功能性侧链的同时,还不会产生游离的均聚物。刘盈海使用二过碘酸合铜(Ⅱ)钾作为氧化剂,与聚己内酰胺(尼龙6)组成氧化还原体系,在后者主链产生酰胺基氮自由基,并引发丙烯酸甲酯(MA)的自由基接枝共聚合,以得到尼龙6-接枝-聚丙烯酸甲酯,取得了良好的效果^[26],该过程如图6所示。

聚丙烯酰胺(PAAm)是另一类侧基含有酰胺基团的聚合物,刘盈海以二羟基二过碘酸合镍(Ⅳ)钾作为氧化剂与之构成氧化还原引发体系,在PAAm侧基产生酰胺基氮自由基,成功引发了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在聚丙烯酰胺上的接枝共聚合反应^[27],反应过程如图7所示。此外,刘盈海还利用Cu(Ⅱ)与Ni(Ⅳ)等对含酰胺基的其它高分子化合物,如淀粉、大豆蛋白等进行了类似工作;结果表明,Cu(Ⅱ)与Ni(Ⅳ)不仅能引发接枝共聚合反应,而且在最佳反应条件下,可获得较高的接枝率,使聚合物的性能得到了有效的改善^[28,29]。Zohuriaan 则将Cu(Ⅱ)和Ni(Ⅳ)用于壳聚糖的接枝改性^[30],作者认为Cu(Ⅱ)或Ni(Ⅳ)与壳聚糖上的酰胺基构成氧化还原引发体系,在碱性条件下引发MA的自由基接枝共聚合。具体反应过程与前类似,不再赘述。

3.2 超常价态过渡金属氧化还原引发聚乙烯醇接枝共聚合

由于超常价态过渡金属可与醇类构成氧化还原引发体系,刘盈海研究了Ag(Ⅲ)能否与聚乙烯醇(PVA)构成氧化还原体系引发自由基接枝共聚合。他用二过碘酸合银(Ⅲ)钾与聚乙烯醇构成氧化还原引发体系,成功地将MA接枝于PVA上^[31],反应过程如图8所示。此外,同时,刘盈海还进行了Cu(Ⅱ)引发接枝共聚合反应的研究^[32]。他使用二过碘酸合铜(Ⅲ)钾-藻朊酸钠构成氧化还原引发体系,成功地将MA接枝到藻朊酸钠链,反应过程与Ag(Ⅲ)引发接枝共聚合反应过程类似。

3.3 超常价态过渡金属氧化还原引发聚酯接枝共聚合

以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为代表的聚酯类材料因为高结晶性、高光学透明性与优异的力学性质而有着广泛的应用。但是由于其主链中均为较稳定的苯环、烷基与酯基等基团,因此常见改性方法往往是利用其端基的扩链等,虽然对PET进行表面接枝改性已有不少文献,但对其本体进行接枝改性的报道尚不多见。

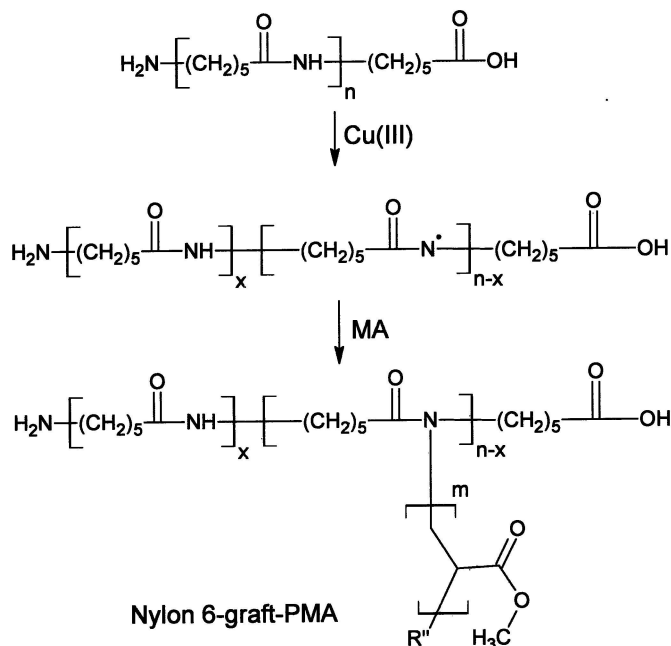


图 6 Cu(III)催化尼龙 6 的自由基接枝聚合

Scheme 6 Cu(III)-catalyzed Radical Graft Polymerization from Nylon 6

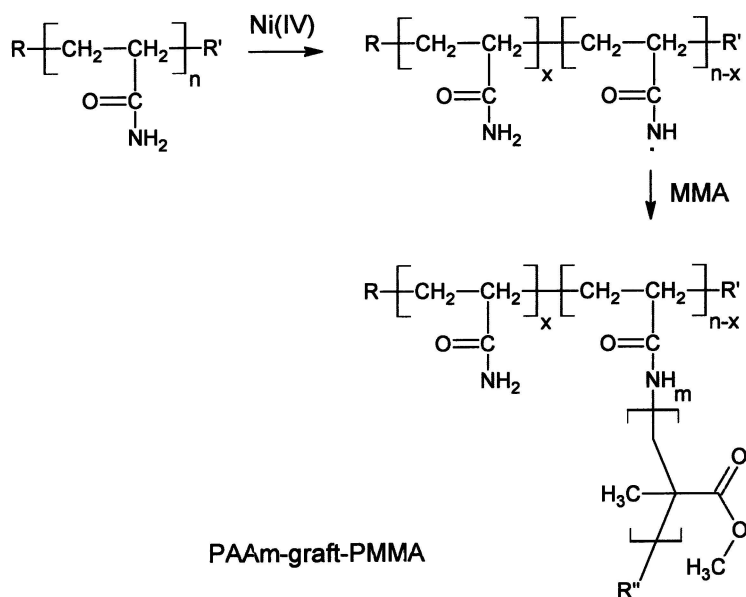


图 7 Ni(IV)催化 PAAm 的自由基接枝聚合

Scheme 7 Ni(IV)-catalyzed Radical Graft Polymerization from PAAm

李胜贤使用二过碘酸合铜(III)钾或二过碘酸合镍(IV)钾与 PET 组成氧化还原引发体系,在 PET 主链上产生碳自由基,成功地引发 MA 或 MMA 的自由基接枝共聚,并最终得到 PET-g-PMA 或 PET-g-PMMA^[33],二过碘酸合铜(III)钾引发聚酯接枝丙烯酸酯反应过程如图 9 所示。这一方法实现了聚酯进行本体接枝改性。

4 超常价态过渡金属氧化还原引发体系制备嵌段聚合物

由于超常价态过渡金属可以与醇类构成氧化还原引发体系,因此某些以醇羟基封端的聚合物链,如聚

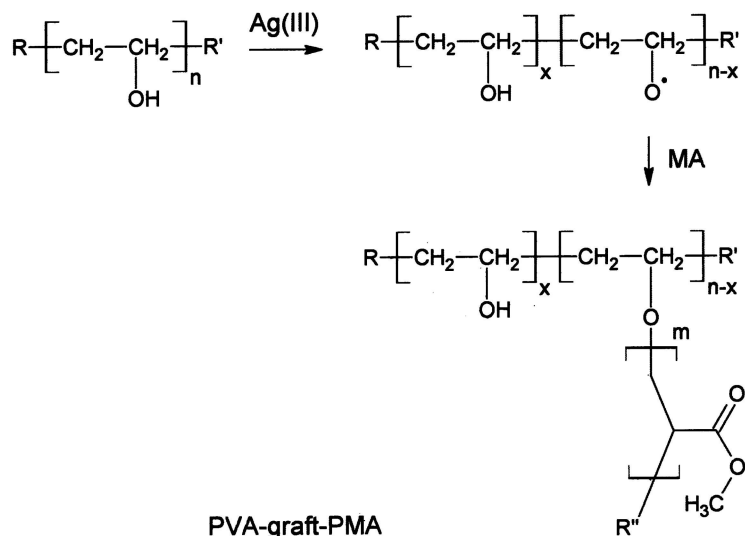


图8 Ag(III)催化PVA的自由基接枝聚合

Scheme 8 Ag(III)-catalyzed Radical Graft Polymerization from PVA

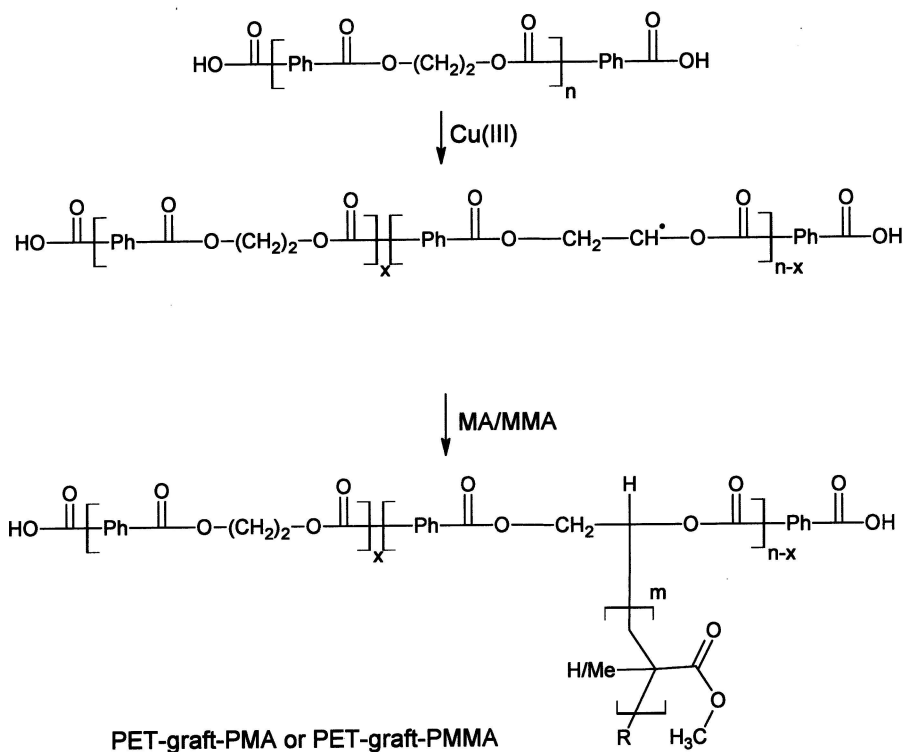


图9 Cu(III)-催化PET的自由基接枝聚合

Scheme 9 Cu(III)-catalyzed Radical Graft Polymerization from PET

乙二醇(PEG), 则可以直接通过超常价态过渡金属催化的缺电子类乙烯基单体的自由基聚合制备得到嵌段共聚物。刘盈海用二羟基二过碘酸合镍(IV)钾为催化剂, 在碱性介质中将PEG链端伯醇羟基氧化成氧自由基, 后者引发MA的自由基共聚合, 得到三嵌段共聚物PMA-*b*-PEG-*b*-PMA^[34], 反应过程如图10所示。

5 超常价态过渡金属氧化还原引发体系制备超支化聚合物

超支化聚合物是一种具有高度支化结构的聚合物, 常见的制备方法包括引发型单体的自缩合乙烯基

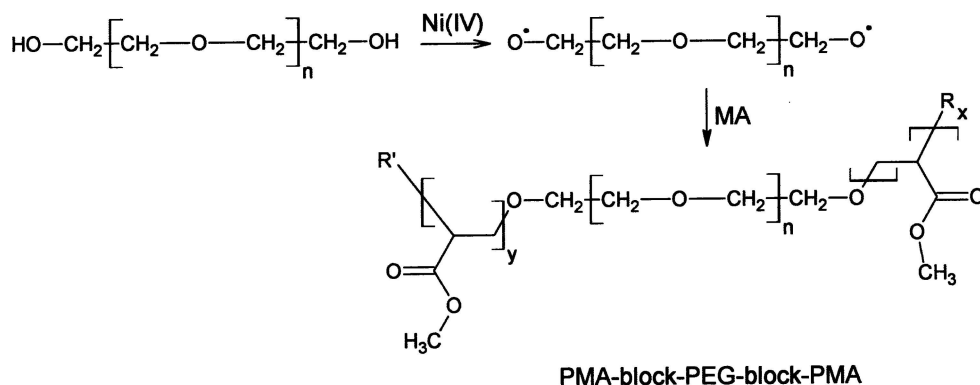


图 10 Ni(IV)催化 PEG 的自由基嵌段聚合

Scheme 10 Ni(IV)-catalyzed Radical Block Polymerization from PEG

聚合、AB_x 型单体的自缩聚, 以及某些特殊环状单体的自缩合开环聚合^[35~38]。由于超常价态过渡金属可与酰胺构成氧化还原引发体系, 因此丙烯酰胺(AAm)在超常价态过渡金属催化下可起到引发型单体的作用, 产生超支化结构。习复与刘盈海分别进行了利用 Cu(III)催化 AAm 的自缩合乙烯基聚合, 合成超支化聚合物, 获得了成功^[39, 40]。反应过程如图 11 所示。

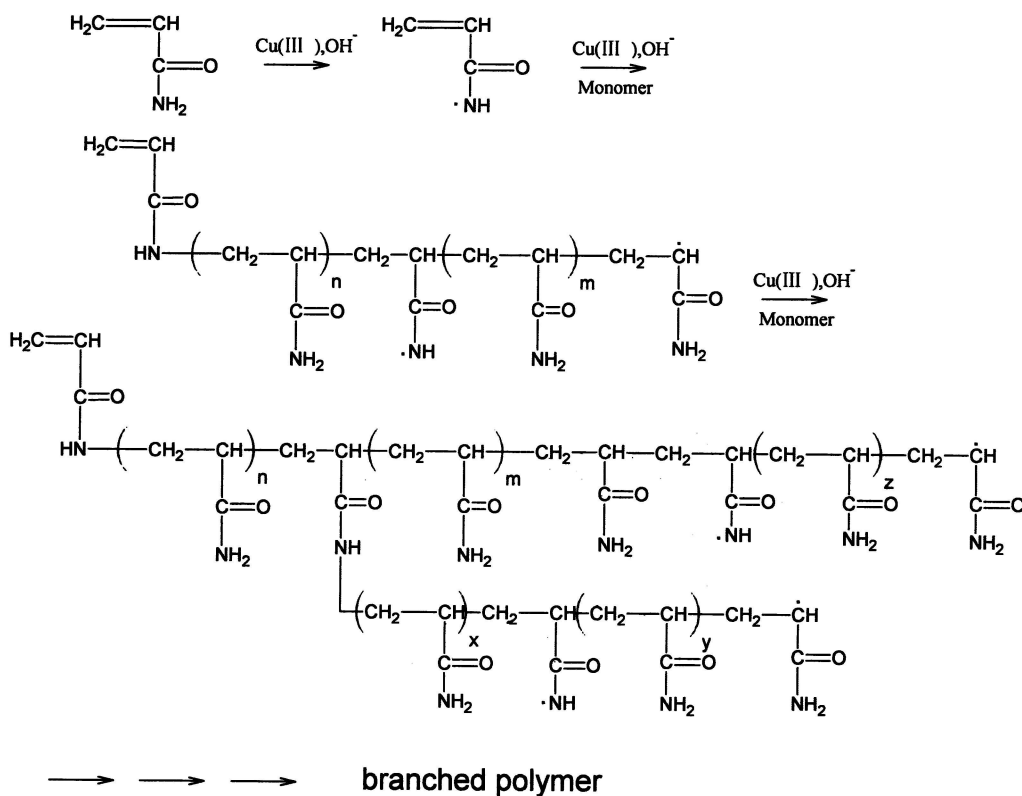


图 11 Cu(III)催化 AAm 的自缩合乙烯基聚合制备超支化 PAAm

Scheme 11 Synthesis of Hyperbranched PAAm by Cu(III)-catalyzed SCVP of AAm

需要强调的是, 以上反应由于缺乏可逆链终止与可逆链转移步骤, 并非任何意义上的活性或可控自由基, 只是一个普通自由基聚合。由于普通自由基聚合具有的慢引发、快增长特点, 体系中一旦产生一个自由基后, 即迅速链增长为长链, 并通过双基终止成为死链; 然后, 该聚合物作为大分子量多官能度链引发剂的形式被氧化剂再次氧化, 形成接枝聚合物, 如此循环, 直至氧化剂完全消耗, 最终得到超支化聚合物。由此可见, 此聚合过程中, 在聚合初期即得到高分子量线型聚合物, 随后此聚合物再次链引发, 得到

有更高分子量和一定支化度的聚合物。因此只有在聚合后期或者所得聚合物中的高分子量组分才具有超支化结构。

6 超常价态过渡金属氧化还原引发体系制备星形聚合物

星形聚合物是指三个以上的线形大分子链连接在同一核上所形成的多臂聚合物。刘盈海用季戊四醇为核,利用其二羟基二过碘酸合铜(III)钾-醇组成氧化还原体系,于碱性介质中引发丙烯酸钠(NaAAc)的自由基聚合,得到四臂星形聚丙烯酸钠(NaPAAc)^[49]。反应中,Cu(III)将端羟基氧原子氧化成氧阳离子自由基后,然后在碱性介质中通过质子转移转变为氧自由基,引发NaAAc的自由基聚合,生成星形聚丙烯酸钠,该过程如图12所示。

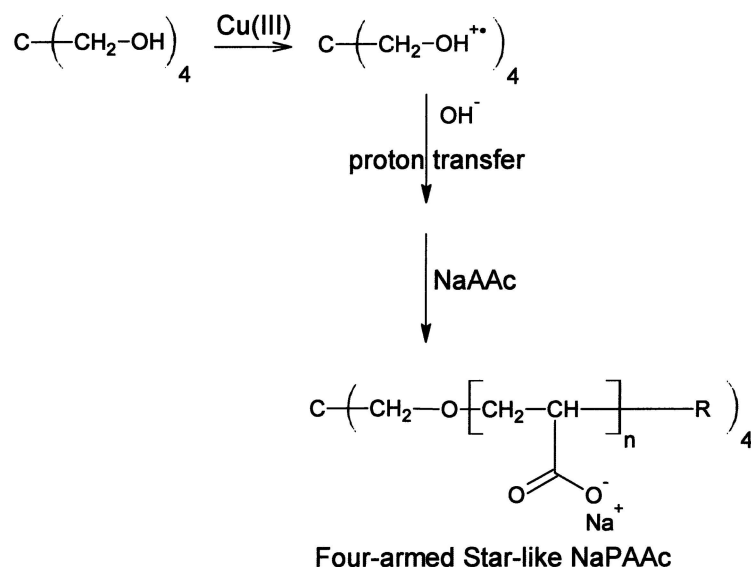


图12 Cu(III)催化季戊四醇引发NaAAc的自由基聚合制备星形NaPAAc
Scheme 12 Cu(III)-catalyzed Pentaerythritol-initiated Radical Polymerization of NaAAc to prepare Star-shaped NaPAAc

7 小结与展望

由于较强的氧化性,超常价态过渡金属可以与弱还原性物质构成氧化还原体系,引发缺电子类单体的自由基聚合。该方法要求简单、适用面较广,可用于制备接枝、嵌段、星状与超支化聚合物。

参考文献:

- [1] 吴明姆, 苏锵, 胡宁海, 任玉芳. 无机化学学报, 1993, 9: 48~52.
- [2] 吴明姆, 苏锵, 胡宁海, 任玉芳. 应用化学, 1992, 9: 65~69.
- [3] Balikungeri A, Pelletier M, Monnier D. Inorg Chem Acta, 1997, 5: 557~560.
- [4] Chandraiah U, Khan J A, Murthy C P, Kandlikar S. India J Chem, 1987, 26: 481~483.
- [5] Khan J A, Chandraiah U, Kumar B K. Chem Soc Jpn, 1989, 62: 1300~1303.
- [6] Siddiqui M, Kumar C S, Chandraiah U, Kandlikar S. India J Chem, 1991, 30: 849~854.
- [7] Misra G S, Bajpai U D N. Prog Polym Sci, 1982, 8: 61~131.
- [8] Sarac A S. Prog Polym Sci, 1999, 24: 1149~1204.
- [9] Denisov E T, Denisova T G, Pokidova T S. Handbook of Free Radical Initiators, John Wiley & Sons, Inc New Jersey, 2003, 421~654.
- [10] Matyjaszewski K, Davis T P. Handbook of Radical Polymerization, John Wiley & Sons, Inc New Jersey, 2002, 77~116.
- [11] Moad G, Solomon D H. The Chemistry of Radical Polymerization, 2nd ed. Elsevier Science, Oxford, 2006.

- [12] Bamford CH, Redox initiators in Comprehensive Polymer Science Vol. 3, ed by Eastmond GC, Ledwith A, Russo S and Sigwalt P, Pergamon Press, pp 123 ~ 140 (1989)
- [13] 王莉, 单金缓, 孙汉文. 河北大学学报(自然科学版), 2002, 22: 92 ~ 96.
- [14] 王立平, 单金缓, 孙汉文. 河北大学学报(自然科学版), 2004, 24: 320 ~ 325.
- [15] Malaprade L. Compt Rend, 1937, 204: 979 ~ 981.
- [16] Balikungeri A, Pelletier M, Monnier D. Inorg Chem Acta, 1977, 22: 7 ~ 14.
- [17] Wu M W, Su Q, Hu G, Ren Y F. J Solid State Chem, 1995, 115: 208 ~ 213.
- [18] Muhherjee H G, Mandal B. India J Chem, 1984, 23: 426 ~ 428.
- [19] Liu Y H, Song X R, Shi H M, Xu L L. Chem J Chinese Univ 1990, 11: 328 ~ 330.
- [20] 刘盈海, 刘卫宏, 于同利, 范志涛, 王逢利, 王兰芬. 分子科学学报, 1997, 13: 41 ~ 44.
- [21] 刘盈海, 张劲松, 李卫平. 河北大学学报(自然科学版), 2001, 21: 57 ~ 60.
- [22] 刘盈海, 李军波, 杨兰英, 史增谦. 2003 年全国高分子学术论文报告会, A ~ 234 ~ 235.
- [23] 商亚娟, 刘盈海, 邓奎林, 李卫平. 河北大学学报(自然科学版), 1999, 19: 356 ~ 360.
- [24] 刘盈海, 商亚娟, 李卫平, 王辰红, 邓奎林. 高分子学报, 2000(2): 235 ~ 239.
- [25] 刘盈海, 周玮琪, 白利斌, 刘元伟. 精细石油化工进展, 2006, 7: 1 ~ 4.
- [26] 刘盈海, 李胜贤, 周玮琪, 张建平, 张荣月, 邓奎林. 高分子材料科学与工程, 2006, 22: 39 ~ 42.
- [27] 刘盈海, 刘元伟, 李艳香, 白利斌, 刘超. 精细石油化工进展, 2004, 5: 1 ~ 4.
- [28] 刘盈海, 杨兰英, 刘晓辉, 李艳香. 精细化工, 2004, 21: 288 ~ 291.
- [29] 刘盈海, 周玮琪, 白利斌, 孙晓飞, 刘建飞. 精细石油化工进展, 2005, 6: 1 ~ 4.
- [30] Zohuriaan M J. Iran Polym J, 2005, 14: 235 ~ 265.
- [31] 刘盈海, 张劲松, 李卫平. 2001 年全国高分子学术论文报告会, A-51 ~ 52.
- [32] Liu Y H, Li Y X, Yang L Y, Liu Y W, Bai L B. Iran Polym J, 2005, 14: 457 ~ 463.
- [33] 李胜贤. 超常价态过渡金属引发聚酯接枝共聚反应的研究. 河北: 河北大学, 2006.
- [34] 刘盈海, 刘元伟, 张建平, 白利斌, 李艳香. 合成树脂及塑料, 2005, 22: 23 ~ 26.
- [35] Kim Y H. Adv Mater, 1992, 4: 764 ~ 766.
- [36] Kim Y H, Webster O W. Macromolecules, 1992, 25: 5561 ~ 5572.
- [37] Kim Y H, Beckerbauer R. Macromolecules, 1994, 27: 1968 ~ 1971.
- [38] Gao C, Yan D Y. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275.
- [39] Zhang X, Liu W H, Chen Y M, Gong A J, Chen C F, Xi F. Polym Bull, 1999, 43: 29 ~ 34.
- [40] Liu Y H, Li J B, Yang L Y, Shi Z Q. J Macromol Sci-Pure Appl Chem, 2003, 40: 1107 ~ 1117.
- [41] Liu Y H, Li W B, Deng K L. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 2641 ~ 2651.

Supernormal-valence Transition Metal-catalyzed Redox-initiated Radical Polymerization

CHEN Xiao-bo, WU Rong, ZHAI Guang-qun^{*}, JIANG Bi-biao

(Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Due to the strong oxidizing ability, supernormal-valence transition metal cations could form redox initiating systems with various reducing agents for the radical polymerization. This review covers (1) the electronic configuration and complex structure of commonly used supernormal-valence transition metal cations; (2) the redox initiation mechanism of supernormal-valence transition metal cations with amides and alcohols; (3) the tailor-made synthesis of graft, block, hyperbranched and star-shaped polymers based on the supernormal-valence transition metal cations-catalyzed redox initiation.

Key words: Supernormal-valence transition metals; Redox initiation; Radical polymerization