

• 综述 •

过渡金属催化乙烯/一氧化碳非交替共聚的研究进展

高佳蕾^{1,2}, 罗志^{1*}, 宋洪赞², 李倩¹, 李化毅¹, 胡友良¹

(1. 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 工程塑料重点实验室, 北京 100190;

2. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002)

摘要: 乙烯/一氧化碳交替共聚产物由于熔点高、溶解性差, 在材料加工和应用上存在较大困难。通过催化剂的设计可以实现乙烯/一氧化碳的非交替共聚, 降低聚合物中羰基含量, 从而改善材料的加工性能。本文综合评述了中性过渡金属催化剂、阳离子过渡金属催化剂以及金属羰基化合物在应用于乙烯/一氧化碳非交替共聚的研究进展, 最后还对新型可光降解塑料的研究前景进行了展望。

关键词: 乙烯/一氧化碳共聚; 过渡金属催化; 非交替聚酮; 可光降解塑料

Progress of Transition Metal Catalyzed Non-alternating Ethylene/Carbon Monoxide Copolymerization

GAO Jia-lei^{1,2}, LUO Zhi^{1*}, SONG Hong-zan², LI Qian¹, LI Hua-yi¹, HU You-liang¹

(1. *Beijing National Laboratory for Molecular Science, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China*)

Abstract: Due to the high melting point and poor solubility of ethylene/carbon monoxide alternating copolymerization products, there are great difficulties in material processing and application. The catalyst design can realize the non-alternating copolymerization of ethylene/carbon monoxide, reduce the carbonyl content in the copolymer and improve the processability of the material. This paper reviews the progress of neutral transition metal catalysts, cationic transition metal catalysts and metal carbonyl compounds in the non-alternating copolymerization of ethylene and carbon monoxide. Finally, the research of new photodegradable plastics is prospected.

Keywords: Ethylene/Carbon monoxide copolymerization; Transition metal catalysts; Non-alternating polyketone; Photodegradable plastics

自从 2002 年首例报道关于膦-磺酸钨(II)催化乙烯/一氧化碳非交替共聚^[1]的研究到现在, 过渡金属催化制备非交替聚酮的研究已经发展了近二十年。这不管是在催化机理研究还是实际应用均有重大进展, 而且非交替聚酮还有望从聚合物分子设计上解决废弃塑料的“白色污染”问题^[2,3]。本文将重点介绍过渡金属催化乙烯/一氧化碳的非交替共聚研究的发展历程, 包括催化剂的开发、

聚合机理的推导以及聚合物的结构表征和应用。

1 乙烯/一氧化碳的共聚合

在合适的聚合条件下, 乙烯(C_2H_4)和一氧化碳(CO)共聚可得到热塑性环境友好型工程塑料聚酮^[4,5]。聚酮具有熔点高, 机械性能好, 优良的耐磨性、耐化学药剂性、耐热性和气体阻隔性等特点^[6~8]。其主链上的羰基可以进行氢化、氧化、胺

收稿: 2022-06-24; 修回: 2022-07-29

作者简介: 高佳蕾(1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事烯烃聚合催化剂方面的研究工作

* 通讯联系人: 罗志, E-mail: luozhi@iccas.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.001

化等多种化学反应(图 1),进而将聚酮转化为聚醇、聚酯、聚酰胺等二十余种功能高分子材料;另外,由于羰基的光敏性(最大吸收波长范围为 280~290 nm),在自然条件下吸收紫外光进行 Norrish I 和 Norrish II 光解反应,聚酮的废弃物在自然条件最终可以降解为一氧化碳和烯烃等小分子化合物,降低了对环境的危害程度^[9]。

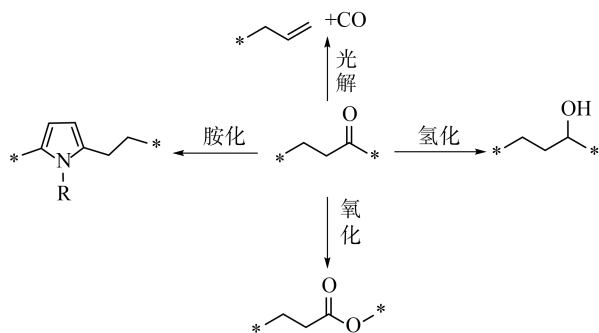


图 1 聚酮的转化及光分解反应

Figure 1 Transformation and photolysis of polyketone

对于大多数过渡金属催化的乙烯和一氧化碳共聚反应^[10]不会发生“错误插入”或者是“额外插入”的现象,即获得的聚合物呈现严格的一氧化碳和乙烯交替插入^[11]。其主要原因是:相比于乙烯单体,一氧化碳具有更强的路易斯碱性,更有利于与路易斯酸性的中心金属结合,因而抑制了双乙烯单体插入的发生;同时由于链羰基结构热力学上的不稳定性,也不会有双一氧化碳单体插入的发生^[12]。交替聚酮的羰基含量高达 50 mol%,分子间强大的偶极作用使该共聚物具有很高的熔融温度(熔融温度接近 260 ℃)和极差的溶解性(几乎不溶解于常规溶剂)。Shell 公司在 1996 年

就实现了交替聚酮(图 2)的工业化生产(商品名为 Carilon)^[13],但是仅四年之后就关停了该项目,部分原因可能就是因为该产品的加工难度过大,无法获得市场接纳。

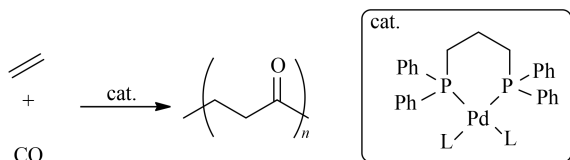


图 2 交替聚酮的合成及常用催化剂结构

Figure 2 Synthesis of the alternating polyketones and the common catalyst structure

最初期望采用提高聚合体系中烯烃与一氧化碳的分压比来促进烯烃单体的“额外插入”,以降低聚合物中羰基的摩尔分数实现非交替聚酮的制备,但是由于一氧化碳与过渡金属强大的结合能力,即使是在很高的分压比下获得的聚合物依然呈现严格的交替结构(图 3)^[12]。过渡金属催化非交替聚酮的制备在很长一段时间内都是学术界和工业界的难题。

事实上,非交替聚酮的合成研究报道远早于交替聚酮。早在 20 世纪中期,Bayer 和 Ballauf 等^[14]就先后通过自由基共聚的方法进行乙烯和一氧化碳的共聚研究,实现了非交替聚酮的制备,聚合反应需要在 230 ℃和 200 MPa 下进行。随后,Takizawa 和 Colombo 等采用 γ 射线诱导自由基共聚的方法,进一步实现了一氧化碳和乙烯及其他烯烃的无规共聚,聚合条件也得到了一定程度的改善(反应温度为 130 ℃,聚合压力为 20 MPa)。尽管自由基引发一氧化碳/乙烯共聚制备聚酮目

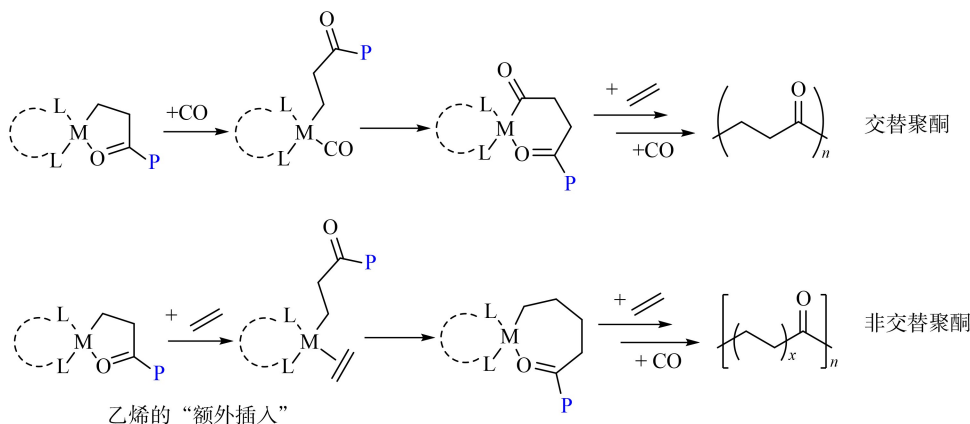


图 3 乙烯/一氧化碳交替插入与非交替共聚过程

Figure 3 Alternating and non-alternating copolymerization of ethylene with CO

前在国外已经实现了工业化,但是依然存在尚未解决的技术难题:(1)极其苛刻的聚合条件;(2)聚合物的结构可控性差,而且机械性能相比于交替聚酮相差甚远。近年来,虽然也有一些关于自由基共聚制备非交替聚酮的文献报道^[15],但是该技术依然尚未取得实质性进展,因此高品质的非交替聚酮材料仍需要通过过渡金属催化来获取。

2 中性过渡金属配合物催化乙烯/一氧化碳非交替共聚

1984 年 Shell 公司在乙烯/一氧化碳催化共聚方面取得突破性进展,开发出高效 Pd(II)-双膦-强酸催化剂体系,特别适合用于制备高分子量、高结晶度的交替聚酮^[16]。采用该催化体系,无法通过提高乙烯与一氧化碳的摩尔比获得非交替聚酮产物,主要原因是下一个单体插入到如图 4A 所示的阳离子钯配合物时,在动力学上一氧化碳的插入相比于乙烯是更有利的^[16,17]。

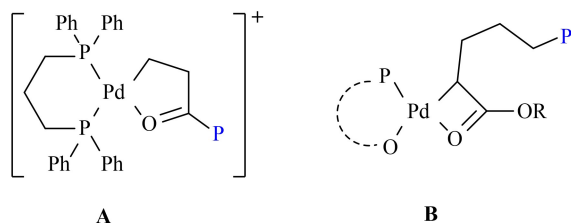


图 4 阳离子钯-烷基氧螯合物 A 和中性钯-烷基氧螯合物 B
Figure 4 Cationic Pd-alkyl oxo-chelate A and neutral Pd-alkyl oxo-chelate B

Pugh 课题组采用中性[P—O] Pd 催化剂进行乙烯和丙烯酸酯共聚时发现,获得的聚合物中丙烯酸酯被插入到线性聚乙烯中^[18]。聚合机理表明,在进行中性钯-烷基氧螯合物(图 4B)插入时,乙烯相比于极性的丙烯酸酯单体在动力学上是更有利的。受此现象启发,该课题组研究了中性钯配合物催化乙烯/一氧化碳共聚行为。设计合成 3 种不同取代结构的邻(双苯基膦)苯磺酸作为配体,原位与醋酸钯络合,进行催化乙烯/一氧化碳共聚实验。所获得的共聚物是具备高分子量(分子量 $>3 \times 10^4$)的非交替聚酮;聚合活性相比于阳离子钯催化体系明显下降(一般为 10^5 g/mol Pd)。通过调控聚合反应的乙烯与一氧化碳的分压比和选取不同催化剂的配体,可以获得非交替乙烯链段含量为 2.4%~18.3%的共聚物^[1]。

通过对聚合物的核磁共振谱分析,配体邻(双苯

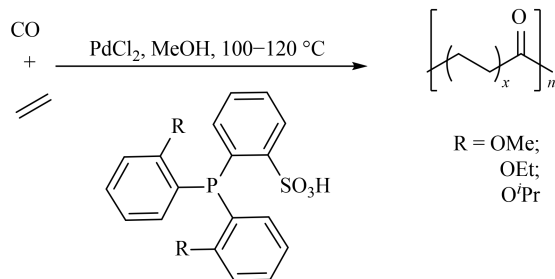


图 5 中性钯(II)配合物催化乙烯/一氧化碳的非交替共聚

Figure 5 Non-alternating copolymerization of ethylene/carbon monoxide catalyzed by neutral Pd(II)-based complex

基膦)苯磺酸上取代基 R 的位阻对乙烯的多重插入有着重大关联:R 基团位阻越大,对于乙烯单体的双重、三重甚至更多重的插入越有利。对所获得的非交替共聚物的热分析表明,共聚物中非交替乙烯链段含量越高,共聚物的熔融温度越低;当共聚物中非交替乙烯链段含量为 18.3%时,共聚物的熔融温度仅为 229 °C。

许多钯配合物都可以催化乙烯二聚获得 1-丁烯^[19],该聚合体系中也可能会存在中间产物 1-丁烯的生成。为了证明所获得的非交替单元是以乙烯单体多重插入的形式获得的,作者设计对照实验进行乙烯/一氧化碳/1-丁烯三元共聚,对比分析所获得的三元聚合物和乙烯/一氧化碳二元共聚物的核磁共振谱,可以明显观察到两种聚合物不同的信号峰,基本排除了非交替单元是由 1-丁烯的插入形成的这一假设。乙烯单体能够进行多重插入的原因,作者认为,这种中性钯催化剂(图 5)存在立体电子去稳定化作用,其结果是使得乙烯单体在下次插入时具备与一氧化碳单体同等竞争力。

Rieger 团队^[20]采用两当量的邻(双苯基膦)苯磺酸配体与醋酸钯反应首次获得了该配体类型的金属钯配合物(图 6A)的单晶,并通过单晶衍射确定其真实结构。然而,当采用该钯配合物催化乙烯/一氧化碳共聚时,却主要获得交替共聚产物。研究表明,在聚合时该钯配合物在单体加入后形成了两种配合物:一种是阳离子双膦 Pd(II)络合物(图 6B),这种结构易于催化共聚得到完全交替的共聚产物;另一种是中性的膦-磺酸钯(II)配合物(图 6C),该配合物虽然能够催化非交替共聚,但是催化活性较低。

为了提高共聚催化活性及非交替片段含量,作者在催化剂结构 **A** 的基础上增加了烷氧基双环戊二烯配体,合成了新型中性 Pd 配合物(图 7)。采用该催化剂进行催化聚合,加入 2 wt% $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 为共聚活化剂^[21],可以制得分子量高达 3.7×10^5

的共聚物,活性最高可达 $292 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 。核磁数据表明共聚产物实现了最高 30% 的额外乙烯插入。共聚产物 DSC 分析表明,聚合物的熔点从 $260 \sim 270 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右(完全交替)最低可以降低到 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

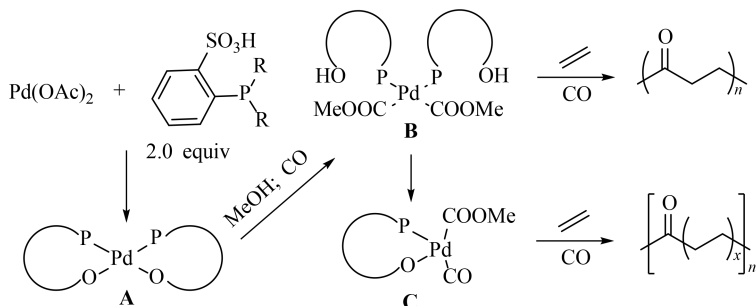


图 6 中性钯(II)配合物 **A** 催化乙烯/一氧化碳的共聚^[20]

Figure 6 Copolymerization of ethylene/carbon monoxide catalyzed by neutral Pd(II)-based complex **A**^[20]

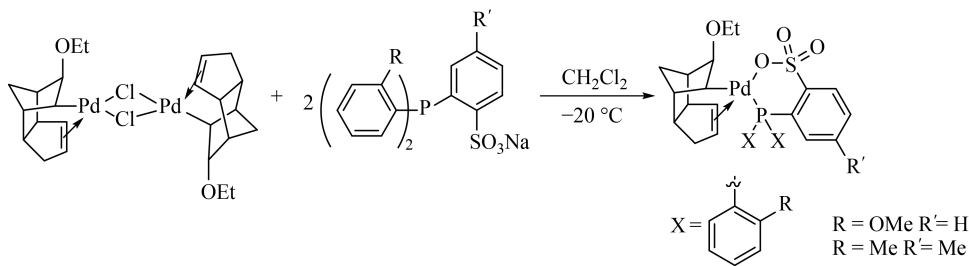


图 7 新型中性钯(II)催化剂的合成^[20]

Figure 7 Synthesis of new neutral Pd(II)-based complex^[20]

当前催化非交替共聚催化剂催化活性与交替共聚相比相差近两个数量级,为进一步研究影响非交替共聚过程的因素,提高非交替共聚催化活性, Oberhauser 等^[22]研究了配体结构对中性钯催化剂催化乙烯/一氧化碳共聚活性及聚合物组成的影响,比较了苯磺酸-膦配体(L-a)与乙磺酸-膦配体(L-b)共聚过程的不同。如图 8 所示,从结构上看,苯磺酸-膦配体刚性结构更强,乙磺酸-膦配体空间结构更灵活、自由度更高。从催化剂稳定性角度看,随着共聚过程温度的升高,刚性结构更强的苯磺酸-膦配体催化剂更稳定,而乙磺酸-膦配体催化剂在高温易发生分解。

将这两种催化剂进行乙烯与一氧化碳催化共聚,结果发现,无论在什么条件下,配体 L-a 催化剂比配体 L-b 催化剂活性高得多(前者为 $607 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{h})$,后者为 $5.4 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{h})$),并且共聚产物分子量也高得多(前者为 $30 \text{ kg}/\text{mol}$,后者为 $8.4 \text{ kg}/\text{mol}$)。一般而言,以 Pd(II)为催化剂的催化反应中,通常都会不可逆地形成钯黑(单

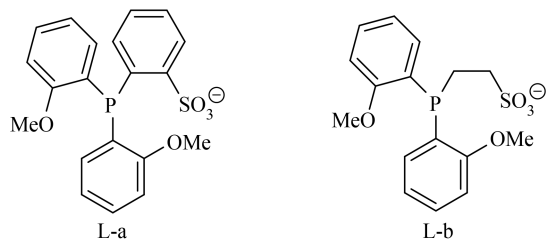


图 8 苯磺酸-膦配体(L-a)与乙磺酸-膦配体(L-b)

Figure 8 Bis(o-methoxyphenyl) phosphinophenylsulfonate ligand (L-a) and bis(o-methoxyphenyl)-phosphinoethylenesulfonate ligand (L-b)

质钯的团聚物),而 L-b 所在催化体系中此现象更为显著。值得注意的是,对两种催化共聚体系所得到的产物进行¹³C-NMR 分析时发现,配体 L-a 的催化剂能够促进乙烯的三重插入,而在用配体 L-b 的催化剂获得的产物中只发现了乙烯双重插入。因此,在相同的实验条件下,配体 L-a 的催化剂比配体 L-b 的催化剂具有更多重的乙烯插入趋势。

Ziegler 和 Sen 等^[23~25]通过设计控制实验和理论计算等方法对乙烯/一氧化碳共聚进行了解释,非交替链段的形成主要依赖金属与单体的亲和力、脱羰基作用和异构化这三个方面的因素。

(1)金属与单体的亲和力。过渡金属催化乙烯/一氧化碳聚合中,将催化剂暴露在一氧化碳中,立即形成 Pd-羰基复合物,再向体系中充入乙烯气体,乙烯会缓慢插入 Pd-羰基键中,形成一个较稳定的五元螯合环。由于一氧化碳具有较强的配位能力,使得金属中心附近一氧化碳浓度更高,更容易插入聚合链中。中性 Pd 复合物对于乙烯与一氧化碳的亲系数为 $\sim 50:1$ (25 °C),阳离子 Pd 复合物亲系数为 $\sim 10^4:1$ (25 °C),这表明中性 Pd 催化剂对乙烯和一氧化碳的结合亲和力差异很小,并且中性 Pd 催化剂稳定性相较于阳离子 Pd 催化体系差,使得阳离子体系乙烯插入需要克服更高的能垒。

(2)脱羰基作用。脱羰基过程会通过一氧化碳与乙烯单体的交换来影响聚合生长链中各单体的组成。实际上阳离子 Pd 体系脱羰基速率比中性 Pd 体系更快,但阳离子 Pd 体系倾向于形成更

稳定的六元螯合环,而膦-磺酸钯(II)催化剂的电中性和大空间位阻,使其难以与不断增长的聚酮链形成六元环螯合物(图 9)。脱羰基过程显现了一氧化碳插入的可逆性,通过理论计算发现,脱羰基发生后更容易进行乙烯单体的配位和插入,使得一氧化碳插入过程减少。脱羰基过程主要是针对一氧化碳插入 Pd-烷基键形成的酰基物质与金属中心形成的螯合结构,羰基脱去会破坏螯合结构,使体系缺少 Pd—O 键,而 Pd—O 键的缺失有利于乙烯单体顺利插入到聚合链中。

(3)异构化。从结构上来看(图 10),由于膦配体强烈的反位效应,在生长的聚合物链中 Pd—C 键处于膦的顺式时,络合物是最稳定的。然而, Pd—C 键处于膦的反式位置时,单体插入的能量势垒是最低的。因此,聚合会有这一系列的过程:(a)Pd—C 键处于膦反式位置与单体配位;(b)异构化为 Pd—C 键膦顺式位置;(c)Pd—C 键处于膦反式位置单体迁移插入聚合链重新形成络合物。中性[P—O] Pd 体系中磺酸基可以通过多个氧进行配位,有助于过程中异构化的形成。

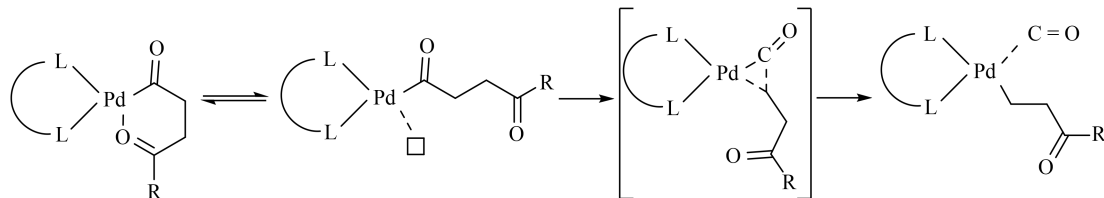


图 9 共聚链的脱羰基过程^[24]

Figure 9 Decarbonylation of a copolymer chain^[24]

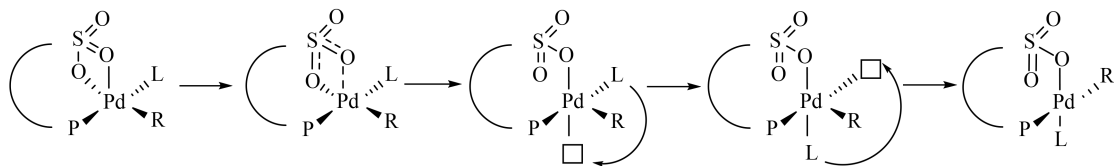


图 10 催化剂物种异构化可能机理^[24]

Figure 10 Possible mechanism for the isomerization of the catalytic species^[24]

2014 年, Müller 等^[26]采用膦-磺酸钯(II)催化剂制备了一系列不同羰基含量的乙烯/一氧化碳共聚物,用于研究共聚物中羰基含量对聚合物性能的影响。乙烯/一氧化碳共聚物的物理化学性质受一级结构(羰基含量、分子量和支化程度)和由此形成的二级结构(孤立羰基片段、非交替共聚片段和交替共聚片段)的控制。研究表明,非交替片段的聚酮呈现出良好的热稳定性;羰基含量

越高,熔点就越高;聚合物链中交替共聚部分含量越高,玻璃化转变温度越低。

此外,在不同羰基含量的聚合物链中,具有相似分子量的低聚物聚乙烯链段的熔融焓和链长之间存在明显的线性依赖关系。这表明熔融转变主要由这些聚合物中的聚乙烯特性主导,与羰基之间的相互作用没有直接关联。羰基含量相近的聚合物,熔体粘度随分子量降低呈现指数型下降。

而羰基含量不同相对分子量相近的聚合产物,羰基含量增加,熔体粘度只略有增加。因此,熔体粘度主要由聚合物的分子量决定。

总的来说,乙烯/一氧化碳非交替共聚产物的物理化学性质可以追溯到聚酮的微观结构,聚合链上具有三个不同的化学部分:孤立羰基片段、非交替共聚片段和交替共聚片段,它们的特征是沿着聚合物长链拥有特定的局部羰基基团密度。高密度羰基段会形成具有强分子间偶极相互作用的结构域,这主要影响了产物的相变行为,而熔体粘度随着分子量的降低而迅速下降。由于乙烯链段的结晶性优于聚酮链段,所以乙烯/一氧化碳共聚物的结晶度与聚乙烯链段的长度直接相关。此外,支化结构的存在会导致结晶度降低,进而降低了熔融焓,使得聚合产物加工更加便利。

目前广泛研究的中性磷-磺酸钯(II)催化剂^[27],在催化乙烯/一氧化碳共聚时获得的非交替共聚物中羰基含量大于 30 mol%,聚合物在性能上更接近于聚酮树脂,非交替结构(孤立的羰基)对聚酮树脂的性能有一定程度的改善,特别是对于聚合物的稳定性有明显提升。进一步降低共聚物中羰基含量能够获得性能接近于聚乙烯的非交替聚酮材料——羰基改性聚乙烯材料^[28,29]。2021 年,Mecking 等^[15]研发了中性[P—O] Ni(II)催化剂(图 11),该催化体系配体中的磷-苯酚基团与金属形成较强的金属-磷键,可以抵消催化剂的不可逆失活,并通过增强中心金属的电子云密度降低金属中心对一氧化碳的配位偏好。在这种催化共聚体系中,一氧化碳的存在有效阻碍了链转移以及支化的发生,使得生成的共聚物具有比乙烯均聚物更高的分子量,并且聚合链中没有支化结构的存在。将聚合产物用核磁共振进行定量分析,产物中仅有约 1%的一氧化碳插入,而且大多数羰基以非交替的形式存在(孤立羰基)。

聚合产物性能分析发现,使用该催化体系进行乙烯/一氧化碳共聚可以使产物既能保留聚乙烯优良的性能,又可以引入羰基,从而改善聚乙烯的化学惰性。聚合产物的广角 X 射线衍射图几乎与高密度聚乙烯(HDPE)相同,证实了共聚产物具备与 HDPE 的相同的相结构,熔点和结晶度也几乎没有改变。此外,聚合生成的链内羰基改性聚乙烯拥有较高的分子量($M_n \sim 2.2 \times 10^5$ g/mol)。

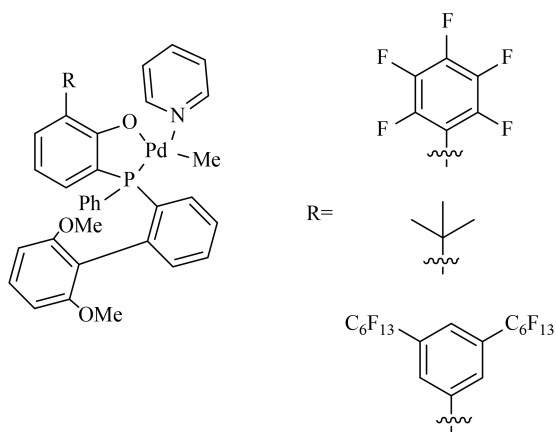


图 11 中性 P,O 配位苯酚磷 Ni(II) 催化剂

Figure 11 Neutral P,O-coordinated phosphinophenolato Ni(II) catalysts

拉伸试验也显示出共聚产物与商业高密度聚乙烯相当的延展性。在热塑性加工过程中,商用聚酮树脂羰基交联一直是一个亟待解决的问题。经实际测试表明该产物中的羰基并未妨碍熔体的加工过程。把羰基改性聚乙烯薄膜暴露在模拟阳光下,一段时间后,薄膜开始脆化,重量开始减轻,证实了其具有良好的光降解性。

3 阳离子过渡金属配合物催化乙烯/一氧化碳非交替共聚

大部分非交替聚酮的合成主要采用中性过渡金属(钯和镍)催化剂。由于阳离子过渡金属配合物具有更强的亲电性,在催化乙烯和一氧化碳的共聚时更倾向于获得严格的交替结构,所以过去人们一度认为阳离子过渡金属配合物无法实现乙烯/一氧化碳的非交替共聚。

2018 年,陈昶乐课题组^[30]开发了一类新型电子不对称的 PNPO 型配体,如图 12 所示,这种 PNPO 型配体同时具备强 σ 给电子能力的磷基团和弱 σ 给电子能力的磷氧基团,采用该配体与金属镍或者钯进行配位,获得的催化剂在催化乙烯与极性单体共聚方面展现出优异的性能。

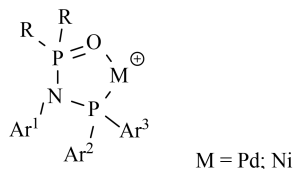


图 12 PNPO 型配体过渡金属催化剂

Figure 12 PNPO ligand transition metal catalysts

延续该策略,通过调控配体上取代基基团的大小及给电子能力,获得的新催化剂(图 13)表现出优异的催化乙烯/一氧化碳的非交替共聚能力。苯胺基团和芳基膦基团上引入的给电子基团能够有效地提升催化剂活性,相比于膦-磺酸钯催化剂,同等条件下活性能够提升 2~3 倍。在乙烯和一氧化碳的分压比为 20:1 时,所获得的聚合物中乙烯的额外插入量高达 24.2%,聚合物的熔融温度可以降低至 147 °C,而且该聚合物具有优异的热稳定性(热分解温度 $T_d \sim 339$ °C)。另外,该类型的阳离子钯催化剂相比于中性膦-磺酸钯催化剂具有更为优异的有机溶剂耐受性^[31]。

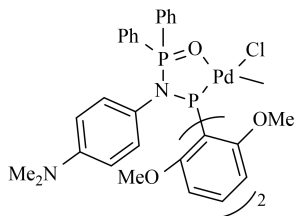
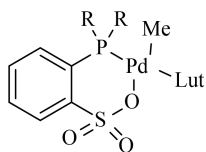


图 13 PNPO 型钯阳离子催化剂

Figure 13 PNPO type cationic palladium complexes



R = 2-OMeC₆H₅; ⁱPr; Cy; Men

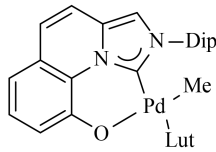


图 14 中性和阳离子 Pd(II) 催化剂结构^[34]

Figure 14 Structures of neutral and cationic Pd(II) complexes^[34]

(孤立羰基与交替羰基的摩尔比>99:1)。

同等聚合条件下,相比于乙烯/一氧化碳共聚,采用金属羰基化合物作为反应物获得的聚合物具有更高的非交替羰基结构含量,催化剂的活性处于同一数量级,而且聚合物的分子量能提高一个数量级。与传统的乙烯/一氧化碳共聚不同,该聚合体系具有优异的非交替共聚选择性。获得的聚合物较大程度地保留了高密度聚乙烯的力学性能,同时由于羰基的插入,该共聚物在紫外光的照射下快速地发生降解。因此,该合成材料有望作为比传统聚乙烯材料更环保的替代塑料。

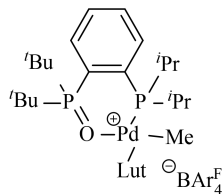
5 总结与展望

乙烯和一氧化碳都是廉价的石油化工和煤化工产品,采用乙烯和一氧化碳作为原料实现高附加值的产品或材料的开发具有重大社会意义和经

4 金属羰基化合物参与的乙烯/一氧化碳的非交替共聚

无论是采用中性过渡金属催化剂还是阳离子过渡金属催化剂(图 14),在进行乙烯/一氧化碳的非交替共聚时,为了提高乙烯的额外插入量,通常需要在聚合时提高乙烯与一氧化碳的分压比。由此带来的不利结果是催化剂活性和聚合物的分子量会大幅度的降低。

在过渡金属催化的羰基化反应^[32,33]中,金属羰基化合物是一种常用的一氧化碳替代品。相比于无色无味的一氧化碳气体,金属羰基化合物通常是固体或者液体。因此,采用金属羰基化合物替代一氧化碳与乙烯共聚,反应更加安全,操作上更为简单。Nozaki 课题组^[34]以 Fe₂(CO)₉、Fe(CO)₅ 和 Mn₂(CO)₁₀ 等金属羰基化合物作为一氧化碳源进行与乙烯的催化共聚,无论是选取中性钯催化剂还是阳离子钯催化剂均能获得非交替共聚物,而且聚合物链段中的羰基几乎均以孤立的羰基存在



济价值。乙烯和一氧化碳的非交替共聚产物相比于传统的交替聚酮具备较好的加工性能,更加优异的光降解能力。目前采用膦-磺酸钯(II)中性催化剂、膦-氧镍(II)中性催化剂和 PNPO 型钯(II)阳离子催化剂均能够实现乙烯/一氧化碳的非交替共聚;金属羰基化合物作为一种一氧化碳的传递媒介,应用于乙烯/一氧化碳共聚,能够有效地改善聚合条件。获得的新型非交替聚酮材料既有传统聚酮材料良好的机械性能,又有优异的热稳定性和可加工性;获得的羰基功能化聚乙烯材料保留了传统聚乙烯材料的力学性能,并赋予了良好的光降解性能。

尽管乙烯/一氧化碳的非交替共聚研究目前已取得了重大进展,但是,在以下几个方面仍需要更加深入的研究:(1)新型催化剂的研发。结构更简单、催化效率更高、非交替共聚选择性更好的

催化剂有待进一步研发。(2)聚合机理研究。采用更为多样化的技术手段,对聚合过程进行监测,获得更为全面的数据,提出更为完善的理论模型,对聚合机理进行解释并用于新催化剂的研发指导。(3)丙烯等其他烯烃与一氧化碳的非交替共聚。丙烯均聚物也存在着低极性和难以降解等缺陷,实现不同烯烃与一氧化碳的非交替共聚,克服现有聚烯烃材料的缺陷。

参考文献:

- [1] Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. The first example of palladium catalysed non-perfectly alternating copolymerisation of ethene and carbon monoxide. *Chem. Commun. (Camb)*, **2002**, (9), 964-965.
- [2] Sobkowicz, M. J. Polymer design for the circular economy. *Science*, **2021**, 374(6567), 540.
- [3] de Souza Machado, A. A.; Lau, C. W.; Till, J.; Kloas, W.; Lehmann, A.; Becker, R.; Rillig, M. C. Impacts of microplastics on the soil biophysical environment. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(17), 9656-9665.
- [4] Drent, E.; Budzelaar, P. H. M. Palladium-catalyzed alternating copolymerization of alkenes and carbon monoxide. *Chem. Rev.*, **1996**, 96(2), 663-682.
- [5] Sommazzi, A.; Garbassi, F. Olefin-carbon monoxide copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22(8), 1547-1605.
- [6] Chien, J. C. W.; Zhao, A. X.; Xu, F. Alternating copolymerization of carbon monoxide and α -olefins. *Polym. Bull.*, **1992**, 28(3), 315-318.
- [7] García Suárez, E. J.; Godard, C.; Ruiz, A.; Claver, C. Alternating and non-alternating Pd-catalysed Co- and terpolymerisation of carbon monoxide and alkenes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, (18), 2582-2593.
- [8] Brulé, E.; Guo, J.; Coates, G. W.; Thomas, C. M. Metal-catalyzed synthesis of alternating copolymers. *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**, 32(2), 169-185.
- [9] Gooden, R.; Hellman, M. Y.; Hutton, R. S.; Winslow, F. H. Solid-state photochemistry of poly(ethylene-co-carbon monoxide). Model studies of polyethylene photochemistry. *Macromolecules*, **1984**, 17(12), 2830-2837.
- [10] Jia, X. F.; Zhang, M. R.; Li, M. H.; Pan, F.; Ding, K. L.; Jia, L.; Crandall, L. A.; Engle, J. T.; Ziegler, C. J. Zwitterionic nickel(II) catalysts for CO-ethylene alternating copolymerization. *Organometallics*, **2017**, 36(6), 1122-1132.
- [11] Rix, F. C.; Brookhart, M.; White, P. S. Mechanistic studies of the palladium(II)-catalyzed copolymerization of ethylene with carbon monoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(20), 4746-4764.
- [12] Chen, J. T.; Sen, A. Mechanism of transition-metal-catalyzed double carbonylation reactions. Synthesis and reactivity of benzoylformyl complexes of palladium(II) and platinum(II). *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106(5), 1506-1507.
- [13] Park, J. H.; Oh, K. H.; Kim, S. H.; Cyriac, A.; Varghese, J. K.; Hwang, M. W.; Lee, B. Y. Morphology control of polymer particles in ethylene/carbon monoxide copolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2011**, 50(46), 10932-10935.
- [14] Brubaker, M. M.; Coffman, D. D.; Hoehn, H. H. Synthesis and characterization of ethylene/carbon monoxide copolymers, a new class of polyketones. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74(6), 1509-1515.
- [15] Morgen, T. O.; Baur, M.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. Photodegradable branched polyethylenes from carbon monoxide copolymerization under benign conditions. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 3693.
- [16] 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.
- [17] Dekker, G. P. C. M.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeek, C. F. Influence of ligands and anions on the insertion of alkenes into palladium-acyl and palladium-carbomethoxy bonds in the neutral complex (dppp)Pd(C(O)CH₃)Cl and the ionic complexes [(P-P)PdR(L)]⁺SO₃CF₃⁻ (P-P = dppe, dppp, dppb; R = C(O)CH₃, L = CH₃CN, PPh₃; R = C(O)OCH₃, L = PPh₃). *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 430(3), 357-372.
- [18] Drent, E.; van Dijk, R.; van Ginkel, R.; van Oort, B.; Pugh, R. I. Palladium catalysed copolymerisation of ethene with alkylacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain.

- Chem. Commun. (Camb)*, **2002**, (7), 744-745.
- [19] Drent, E. Opportunities in homogeneous catalysis. *Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62(4), 661-669.
- [20] Hearley, A. K.; Nowack, R. J.; Rieger, B. New single-site palladium catalysts for the nonalternating copolymerization of ethylene and carbon monoxide. *Organometallics*, **2005**, 24(11), 2755-2763.
- [21] Barlow, G. K.; Boyle, J. D.; Cooley, N. A.; Ghaffar, T.; Wass, D. F. Mechanistic studies of alkene/CO polymerization with palladium complexes promoted by $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. *Organometallics*, **2000**, 19(8), 1470-1476.
- [22] Bettucci, L.; Bianchini, C.; Claver, C.; Suarez, E. J.; Ruiz, A.; Meli, A.; Oberhauser, W. Ligand effects in the non-alternating CO-ethylene copolymerization by palladium(II) catalysis. *Dalton Trans.*, **2007**, (47), 5590-5602.
- [23] Haras, A.; Michalak, A.; Rieger, B.; Ziegler, T. Comparative study on catalytic systems for the alternating and nonalternating CO/ethene copolymerization. *Organometallics*, **2006**, 25(4), 946-953.
- [24] Luo, R.; Newsham, D. K.; Sen, A. Palladium-catalyzed nonalternating copolymerization of ethene and carbon monoxide: scope and mechanism. *Organometallics*, **2009**, 28(24), 6994-7000.
- [25] Haras, A.; Michalak, A.; Rieger, B.; Ziegler, T. Theoretical analysis of factors controlling the nonalternating CO/ C_2H_4 copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(24), 8765-8774.
- [26] Soomro, S. S.; Cozzula, D.; Leitner, W.; Vogt, H.; Müller, T. E. The microstructure and melt properties of CO-ethylene copolymers with remarkably low CO content. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(12), 3831-3837.
- [27] Chen, C.; Anselment, T. M. J.; Fröhlich, R.; Rieger, B.; Kehr, G.; Erker, G. O-diarylphosphinoferrocene sulfonate palladium systems for nonalternating ethene-carbon monoxide copolymerization. *Organometallics*, **2011**, 30(19), 5248-5257.
- [28] Bunesco, A.; Lee, S.; Li, Q.; Hartwig, J. F. Catalytic hydroxylation of polyethylenes. *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3(8), 895-903.
- [29] Chen, L. Y.; Malollari, K. G.; Uliana, A.; Sanchez, D.; Messersmith, P. B.; Hartwig, J. F. Selective, catalytic oxidations of C—H bonds in polyethylenes produce functional materials with enhanced adhesion. *Chem*, **2021**, 7(1), 137-145.
- [30] Chen, M.; Chen, C. L. A versatile ligand platform for palladium-and nickel-catalyzed ethylene copolymerization with polar monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(12), 3094-3098.
- [31] Chen, S. Y.; Pan, R. C.; Chen, M.; Liu, Y.; Chen, C. L.; Lu, X. B. Synthesis of nonalternating polyketones using cationic diphosphazane monoxide-palladium complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(28), 10743-10750.
- [32] Nordeman, P.; Odell, L. R.; Larhed, M. Aminocarbonylations employing $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and a bridged two-vial system: allowing the use of nitro group substituted aryl iodides and aryl bromides. *J. Org. Chem.*, **2012**, 77(24), 11393-11398.
- [33] Joseph, J. T.; Sajith, A. M.; Ningegowda, R. C.; Shashikanth, S. Room temperature carbonylation of (hetero) aryl pentafluorobenzenesulfonates and triflates using palladium-cobalt bimetallic catalyst: dual role of cobalt carbonyl. *Adv. Synth. Catal.*, **2017**, 359(3), 419-425.
- [34] Tang, S.; Seidel, F. W.; Nozaki, K. High density polyethylenes bearing isolated in-chain carbonyls. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(51), 26506-26510.