

文章编号: 1000-5013(2010)03-0292-05

稀土催化 CO_2 和环氧丙烷的共聚合() 配体对活性中心缺电性及聚合反应的影响

全志龙^{1,2}, 王献红², 赵晓江², 王佛松²

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021;

2. 中国科学院 长春应用化学研究所 高分子国家重点实验室, 吉林 长春 130021)

摘要: 将不同配位方式的稀土羧酸盐/稀土磺酸盐-甘油-二乙基锌两类稀土催化剂用于 CO_2 -PO 的共聚合反应, 探讨中心金属 Y^{3+} 或 Zn^{2+} 的缺电子性与催化剂活性的关系. 结果表明, 磺酸类稀土三元催化体系的活性高于相应的羧酸类稀土催化体系, 所得聚合物的相对分子质量分布较宽 (11.2 ~ 20.6). $^1\text{H-NMR}$ 表明, 蔡磺酸钪催化聚合产物中碳酸酯单元含量减少近 6%; UV-vis 和 XPS 能谱显示, 缺电性增强的中心金属 Y^{3+} 或 Zn^{2+} 有利于环氧丙烷 (PO) 和单体的配位活化, 产物收率提高 30%. 此外, 配体与中心金属间配位隙孔也是影响催化活性的重要因素, 由此推断稀土催化 CO_2 -PO 的共聚反应可能是双活性中心过程.

关键词: 二氧化碳; 聚丙撑碳酸酯; 缺电性; 稀土催化剂

中图分类号: O 621.25; O 643.36

文献标识码: A

1969 年, Inoue 等^[1]首次采用二乙基锌/甘油 (ZnEt_2 /glycerin) 催化实现了 CO_2 -PO 的共聚合, 制备了脂肪族聚碳酸酯. 40 年来, 催化剂设计和产物规整性研究已经成为了研究的热点^[2-3]. 典型的催化剂有非均相的二乙基锌/助催化剂^[1]、戊二酸盐^[4], 均相的 ZnEt_2 /连苯三酚^[5], 高分子负载的双金属催化体系^[6], 以及含有大体积、高位阻配体的酚锌盐^[7], -二亚胺锌盐^[8]和稀土/烷基金属化合物等^[9-12]. 采用稀土羧酸盐/甘油/二乙基锌 (L_3Ln /glycerin/ ZnEt_2) 三元催化体系催化 CO_2 -PO 的共聚合, 显示出很高的共聚合催化活性. 但是, 有关稀土配合物 (L_3Ln) 的引入及其配位体的变化对活性中心缺电性的影响未见报道. 本文考察稀土羧酸/磺酸配合物-甘油-二乙基锌两类催化体系催化 CO_2 -PO 的共聚合反应, 以及配体对活性中心缺电性及聚合反应的影响.

1 实验部分

1.1 药品的纯化与结构表征

环氧丙烷 (PO)、1, 4-二氧六环 (DOX)、甘油 (glycerin) 均为分析纯, 在高纯 N_2 的保护下, 加入氯化钙及少量的氢氧化钾, 经回流 48 h 蒸出, 分子筛干燥后使用. 二氧化碳 (CO_2) 为纯度大于 99.9% 的工业气体, 直接使用. 稀土配合物 (L_3Y)^[13-14] 及二乙基锌 (ZnEt_2)^[15] 按照文献方法合成.

采用 Vgescalab MK 型光电子谱仪测定原子的内层电子结合能, 发射源为 Mg 靶 ($K = 1\,253.6$ eV), 以 C_{1s} (286.4 eV) 为相对标准. UV-vis 光谱在 Shimadzu UV-2401PC 型光谱仪上记录, 测定波长范围是 200 ~ 600 nm. $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 的测定采用 Bruker AV-300MHz 核磁共振仪, 溶剂为氘代氯仿, 选用 TMS 作内标. FTIR 光谱采用 TENSOR 型傅里叶红外光谱仪, 扫描范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} , 样品经 KBr 片涂膜后测试.

1.2 CO_2 -PO 共聚合反应过程^[16]

将催化剂和 PO 加入到经过无水/无氧处理的高压釜中, 充入 CO_2 并调整到预定的温度和压力反

收稿日期: 2009-04-21

通信作者: 王献红 (1966-), 男, 研究员, 主要从事二氧化碳固定的研究. E-mail: xhwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20225414)

应一段时间后,用体积分数约为 0.01 % 的盐酸溶液终止反应. 产物切成 0.5 ~ 1.0 g 左右的碎片,浸洗过夜后用水洗至中性,于 45 ℃ 真空干燥至恒重得到粗产物.将粗产物在二氯甲烷中溶解并通过 G₆ 的砂芯漏斗过滤,然后用两倍体积的甲醇将聚合产物从滤液中重新沉淀,烘干备用.

2 结果与讨论

2.1 配体稀土催化剂对 CO₂-PO 共聚合反应的影响

通常认为活性中心某种独特结构和适宜的配位隙孔是提高催化剂催化效率、控制聚合物组成和微结构的必要条件.为此,在反应压力为 3.0 MPa,聚合时间为 8 h, ZnEt₂ 为 1.88 mL, Zn 和 glycerin 的量比为 2, Zn 和 Y 的量比为 20, 溶剂为 40 mL, PO 为 50 mL 的反应条件下,对磺酸类/羧酸类稀土三元催化剂下 CO₂-PO 的共聚合反应进行了比较,结果如表 1 所示.表 1 中: η_{in} 为每摩尔 Zn 的聚合物收率; N_i 为数均分子质量; x (酯单元) 为酯单元分数; x (H-T) 为头-尾结构分数.

从表 1 可知,不同取代基的稀土催化剂的每摩尔 Zn 的聚合物收率大小顺序: 萘磺酸钪三元催化剂 (2 290.6 g · mol⁻¹) > 苯磺酸钪三元催化剂 (2 149.2 g · mol⁻¹) > 苯甲酸钪三元催化剂 (2 083.2 g · mol⁻¹) > 三氯醋酸钪三元催化剂 (1 810.8 g · mol⁻¹); 而取代磺酸类稀土三元催化剂 > 相应的取代羧酸类稀土三元催化剂.但是,不同配体稀土催化剂对聚合产物中碳酸酯单元的头-尾(H-T)结构含量的影响不大.

磺酸类稀土催化体系催化所得聚合物的相对分子质量分布(11.2 ~ 20.6)高于相对应的羧酸类催化所得聚合物(5.4 ~ 14.3),可能是由以下两方面因素导致了其分子量分布变宽的. (1) 配体中的活泼氢促使链转移/终止反应的发生,并有可能在催化剂制备的过程中影响 glycerin/ ZnEt₂ 的配比; (2) 稀土羧酸盐和磺酸盐的配位方式不同^[8],磺酸类稀土配合物中存在着非离子键合作的配离子,在聚合反应的过程中外界配离子可能促使链转移反应的发生.

表 1 配体对二氧化碳-环氧丙烷共聚合反应的影响

Tab. 1 Influence of the ligands on the copolymerization of CO₂ and epoxide

序数	稀土化合物的配体	$\eta_{\text{in}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$N_i \times 10^{-4}$	相对分子质量分布	$x(\text{酯单元}) / \%$	$x(\text{H-T}) / \%$
r_0	-	1 677.6	10.5	8.8	91.2	68.8
r_1	CCl ₃ COO ⁻	1 810.8	9.7	5.4	96.9	71.2
r_2	C ₆ H ₅ COO ⁻	2 083.2	9.6	5.7	98.2	72.9
r_3	<i>nr</i> HOC ₆ H ₄ COO ⁻	2 017.0	9.6	9.6	97.8	72.6
r_4	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COO ⁻	1 726.8	5.9	7.1	98.1	73.6
r_5	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ COO ⁻	1 744.8	9.7	12.8	98.2	72.0
r_6	<i>nr</i> H ₂ NC ₆ H ₄ COO ⁻	2 028.0	5.6	14.3	94.6	72.2
r_7	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	2 149.2	6.8	13.8	93.5	72.1
r_8	2-C ₁₀ H ₇ SO ₃ ⁻	2 290.6	6.0	20.6	92.3	71.8
r_9	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	1 837.2	5.3	12.7	95.1	70.9
r_{10}	<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	2 097.6	6.9	16.9	94.2	71.2
r_{11}	<i>nr</i> H ₂ NC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	2 218.8	6.6	17.2	93.7	72.6

共聚产物的 IR, ¹H-NMR 谱图及其特征峰如图 1, 2 所示.从图 1 可知,位于 1 745, 1 250 cm⁻¹ 的强吸收为酯单元(CU)中的 C=O 和 C-O 的伸缩振动峰.从图 2 讯号峰可知,共聚产物酯单元 CH(= 5.0), CH₂(= 4.2), CH₃(= 5.0); 均聚物醚段 CH 和 CH₂(= 3.3 ~ 3.8), CH₃(= 1.2). 当以磺酸类稀土三元催化剂替代羧酸类稀土催化剂时,醚段的特征峰呈增强趋势, a, b, c 酯结构单元的分 数分别下降 92.3 %, 93.5 %, 98.2 %. 其中: a, b, c 分别是 r_8 , r_7 , r_2 的产物. 表明,在磺酸类稀土催化体系中,反应单体与活性中心的配位选择性下降,产物中醚段的含量增加.

2.2 溶剂对 CO₂-PO 共聚合反应的影响

溶剂的溶剂化能力、极性及与活性中心的配位作用,对单体的竞聚率有很大的影响.在[*nr*(HO)C₆H₄COO]₃ Y-glycerin- ZnEt₂ 催化剂下,溶剂极性对 CO₂-PO 共聚合反应的影响,如表 2 所示.表 2 中: D 为偶极常数; η_{in} 为每摩尔 Zn 的催化活性;其反应条件与表 1 的反应条件相同,相对分子质量及其

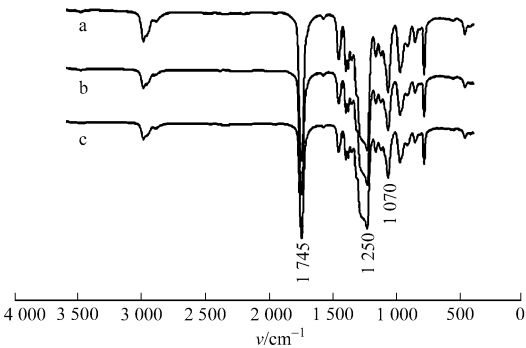


图 1 CO₂-PO 共聚物树脂的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of the CO₂-PO copolymers

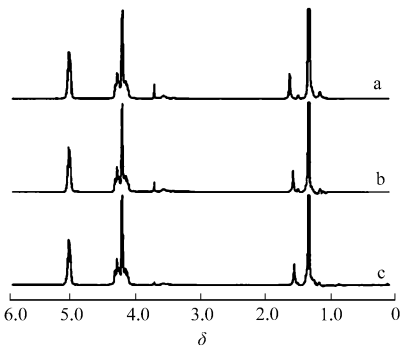


图 2 CO₂-PO 共聚物树脂的¹H-NMR 谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of the CO₂-PO copolymers

分布采用凝胶渗透色谱仪测定.

从表 2 可看出,反应体系的极性对共聚产物的规整性影响不大. 聚合物收率由高到低的顺序:1, 4-二氧六环>乙酸乙酯>氯仿;吡啶体系中无聚合产物生成. 在乙酸乙酯为介质的反应体系中,聚合产物的分子量较低且分布较宽. 这可能是由于溶剂分子与聚合产物间的酯交换作用引起的.

表 2 溶剂极性对 CO₂-PO 共聚合反应的影响

Tab. 2 Influence of the solvent on the couple reaction of CO₂-PO

次序	溶剂	<i>D</i>	$/\text{g}\cdot(\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$	$M_r\times10^{-4}$	分子量分布	$x(\text{H-T})/\%$
<i>s</i> ₁	1, 4-二氧杂环己烷	0	251.5	10.20	9.49	72.3
<i>s</i> ₂	乙酸乙酯	1.8	221.5	3.01	11.40	72.2
<i>s</i> ₃	氯仿	1.9	65.4	2.19	0.57	71.8
<i>s</i> ₄	吡啶	2.2	无聚合产物	-	-	-

在不同极性溶剂中, $[nr(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]_3\text{Y/glycerin/ZnEt}_2$ 稀土三元催化剂的紫外-可见吸收(UV-vis)光谱,如图 3 所示. 从图 3 可以发现,在极性相近的氯仿和乙酸乙酯中,稀土三元催化剂的 UV-vis 吸收曲线的峰形非常相似. 在偶极常数小 0.1 的乙酸乙酯介质中,最大吸收波长 λ_{max} 由 241 nm 红移了 10 nm;而对于非极性介质 1,4-二氧六环,除了位于 247 nm 的吸收峰外,还在 303 nm 处出现了一个新的吸收峰. 在吡啶介质中,紫外的最大吸收波长 λ_{max} 红移到 318 nm,且在 240~255 nm 的范围内没有吸收峰,也没有聚合产物生成. 因此,240~255 nm 处的 UV-vis 吸收峰可能是催化活性中心的特征峰.

根据 LMCT(Ligand Metal Charge Transfer) 理论^[17]可知,弱的给电子配体被更强的给电子体取代,将导致化合物紫外吸收波长的蓝移. 即紫外吸收的红移与中心金属的缺电性相对应. 在不同极性溶剂中,弱极性的溶剂分子与活性中心的配位能力差,活性中心表现为较强的缺电性. 在不同极性溶剂中,最大吸收波长 λ_{max} 排序:吡啶>1, 4-二氧六环>乙酸乙酯>氯仿. λ_{max} 的大小排序与聚合物收率的高低变化一致(吡啶除外). 结果表明,缺电性强的稀土催化剂便于富电子单体环氧丙烷和二氧化碳的配位活化,聚合产物的收率提高.

2.3 稀土催化体系的 XPS 能谱^[18]

不含取代基的磺酸类/羧酸类稀土催化体系的 XPS 能谱,如表 3 所示. 表 3 中: $E_{\text{Zn}_{2p_{3/2}}}$ 为相对于二元催化体系 $\text{ZnEt}_2/\text{glycerin}$ 中 $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ 内层电子结合能的差值. 从表 3 可知,在 $\text{L}_3\text{Y/glycerin/ZnEt}_2$ 组成的三元催化剂中,锌的内层电子结合能 $E_{\text{Zn}_{2p_{3/2}}}$ 与 glycerin/ZnEt_2 二元催化体系相比明显增大, $E_{\text{Zn}_{2p_{3/2}}}$ 为 0.3~1.0 eV.

锌的内层电子结合能 $E_{\text{Zn}_{2p_{3/2}}}$ 的增加,说明稀土三元催化剂中的 Zn^{2+} 离子较二元催化体系中的

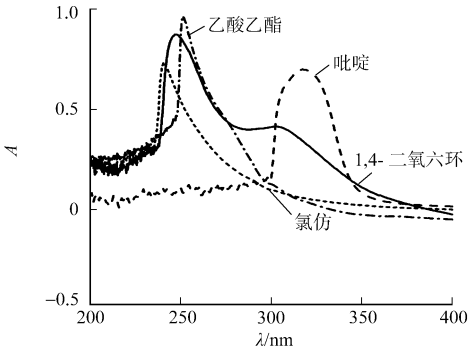


图 3 三元催化体系的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-vis spectra of three-way catalytic system

Zn²⁺ 离子有更多的正电性,即中心金属锌的氧化态增加(缺电性增强). 稀土三元催化剂中金属离子内层电子结合能的变化表明,在催化剂的配制和陈化过程中,稀土化合物的结构发生了变化,钇和锌之间存在着相互作用.

另外,在不同配体的稀土催化体系中,锌的内层电子结合能 $E_{Zn_{2p3/2}}$ 以如下顺序递减:苯磺酸钇催化体系 > 苯甲酸钇催化体系 > 萘磺酸钇催化体系 > 三氯醋酸钇催化体系 > 二元催化体系.

与表 1 中对应的催化活性相比,可以发现除了萘磺酸钇催化体系之外,催化剂活性从高到低的顺序与各体系中锌的内层电子结合能 $E_{Zn_{2p3/2}}$ 的大小顺序一致. 萘磺酸钇催化剂下较高的聚合物收率可能是由于配体-金属间存在着较大的配位隙孔,加快了环氧单体向活性中心的扩散及配位活化过程.

基于 UV-vis 和 XPS 能谱分析的结果,可以推断稀土催化 CO₂-PO 的共聚反应过程为双活性中心的过程. 随着活性中心锌或钇的氧化态的增加(缺电性增强),带有孤对电子的环氧单体和含有离域电子的 CO₂ 更容易与缺电性的稀土催化活性中心发生配位活化,因而加快了聚合反应的速率,提高了稀土催化剂的活性.

3 结束语

磺酸类稀土三元催化体系的活性高于相应的羧酸类稀土催化体系,但所得聚合物的相对分子质量分布较宽,且萘磺酸钇催化聚合产物中酯单元含量减少近 6 %. UV-vis 和 XPS 能谱研究表明,稀土三元催化体系中心金属的缺电性及配体与中心金属间较大的配位隙孔,有利于单体的配位活化,致使产物收率提高.

参考文献:

[1] INOUE S, KOINUMA H, TSURUTA T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. J Polym Sci (Part B): Polym Lett, 1969, 7: 287-292.

[2] LU Xiao-bing, LEI Shi, WANG Yi-ming, et al. Design of highly active binary catalyst systems for CO₂/epoxide copolymerization: Polymer selectivity, enantioselectivity, and stereochemistry control[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128 (5): 1664-1674.

[3] COATES G W, MOORE D R. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization CO₂ and epoxides: Discovery, reactivity, optimization, and mechanism[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43 (48): 6618-6639.

[4] SOGA K, IMAI E, HATTORI I. Copolymerization of CO₂ and propylene oxide with the catalysts prepared from Zn (OH)₂ and various dicarboxylic acids[J]. Polym J, 1981, 13 (4): 407-410.

[5] ROKICKI A, KURAN H. The application of carbon dioxide as a direct material for polymer synthesis in polymerization and polycondensation reaction[J]. J Macromol Sci: Rev Macromol Chem, 1981, C21 (1): 135-186.

[6] 萧红戟, 杨淑英, 陈立班. 二氧化碳和环氧丙烷、(甲基)丙烯酸酯类的三元共聚[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11 (4): 32-36.

[7] DARENSBOURGD J, HOLTCAMP M W. Catalytic activity of zinc() phenoxides which possess readily accessible coordination sites: Copolymerization and terpolymerization of epoxides and carbon dioxide[J]. Macromolecules, 1995, 28 (22): 7577-7579.

[8] CHENG Ming, LOBKOVSKY EB, COATES G W. Catalytic reaction involving C1 feedstocks: New high-activity Zn ()-based catalysts for the alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxides[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120 (42): 11019.

[9] CHEN Xian-hai, SHEN Zhi-quan, ZHANG Yi-feng. New catalytic systems for the fixation of carbon dioxide (): Copolymerization of CO₂ and propylene oxide with new rare-earth catalysts RE (P₂O₄)₃-Al (i-Bu)₃-R (OH)_n [J].

Macromolecules, 1991, 24(19): 5305-5308.

- [10] TAN C S, HSU T J. Alternating copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide with a rare-earth metal coordination catalyst[J]. Macromolecules, 1997, 30(11): 3147-3150.
- [11] QUAN Zhi-long, WANG Xian-hong, ZHAO Xiao-jiang, et al. Copolymerization of CO₂ and propylene oxide under rare earth ternary catalyst: Design of ligand in yttrium complex[J]. Polymer, 2003, 24(19): 5605-5610.
- [12] TAO You-hua, WANG Xian-hong, ZHAO Xiao-jiang. Double propagation based on diepoxide, a facile route to high molecular weight poly(propylene carbonate)[J]. Polymer, 2006, 47(21): 7368-7373.
- [13] TAYLOR M D, CARTER C P, WYNTER C L. The infra-red spectra and structure of the rare-earth benzoates[J]. J Inorg Nucl Chem, 1968, 30: 1503-1511.
- [14] OHKI Y, SUZUKI Y, TAKEUCHI T, et al. Syntheses and crystal and molecular structure of [hexaaquabis-(2-naphthalenesulfonato) lanthanoid ()] 2-naphthalenesulfonate trihydrate, [Ln(C₁₀H₇SO₃)₂(H₂O)₆](C₁₀H₇SO₃)₃·H₂O (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, and Yb) [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1985, 58(10): 2968-2974.
- [15] NOLLER C R. Diethyl zinc[J]. Organic Syntheses, 1932, 12(2): 86-89.
- [16] 赵晓江, 刘宾元, 王献红, 等. 稀土配合物组合催化剂的制备方法: 中国: 98125654. 6[P]. 1998-12-24.
- [17] MÄWLÄN I, KNUNTTILA H R. Activation of racemic ethylene-bridged bis(indenyl)-type siloxy-substituted zirconocenes with methylaluminumoxane: A combined UV/vis spectroscopic and ab initio hartree-fock study[J]. Macromolecules, 2002, 35(9): 3395-3401.
- [18] 王殿勋, 周砚珠, 江英彦, 等. 聚甲基苯基硅氮硅氧烷-钪络合物结构的 X-射线光电子能谱(XPS)研究[J]. 分子通讯, 1982(1): 78-80.

Copolymerization of CO₂ and Propylene Oxide under Rare-Earth Ternary Catalyst ()

Influence of the Ligands on the Electron Density of the Active Species and Reaction Mechanism

QUAN Zhi-long^{1,2}, WANG Xian-hong²,
ZHAO Xiao-jiang², WANG Fo-song²

- (1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;
2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Sulfonate and carbonate yttrium-based ternary catalysts were employed for the copolymerization of CO₂ and epoxide. It has been found that the catalytic activity of sulfonate yttrium-based ternary catalyst is higher than that of the corresponding carbonate ones, and the molecular weight distribution of the copolymers obtained from sulfonate yttrium-based ternary catalyst is broader (11.2 ~ 20.6). ¹H-NMR spectra shows that the ether unit in the resulting copolymer obtained from the carbonate yttrium-based ternary catalyst is 6% high than of sulfonate yttrium-based ternary catalyst. Based on the ultraviolet visible spectra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique, it seems that the electron deficient of the central metal Y³⁺ or Zn²⁺, as well as the thicker leap between the central metal and ligand are beneficial to facilitate the insertion of propylene oxide and CO₂ to produce polycarbonate, leading a 30% increase of the catalytic activity. A bimetallic active species mode was proposed to interpret this phenomenon.

Keywords: carbon dioxide; poly(propylene carbonate); electronic deficient; rare-earth catalyst

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 陈国华)