

综 述

二氧化碳与环氧化合物共聚催化剂研究进展

卜站伟^{1,2}, 曹少魁^{1*}

(1 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052;

2 河南大学化学化工学院, 开封 475001)

摘要:二氧化碳是一种廉价、低毒、资源丰富的可用于有机合成的理想原料。由二氧化碳和环氧化合物共聚合成的脂肪族聚碳酸酯具有生物可降解性。自 1969 年井上祥平等发现二氧化碳和环氧化合物通过共聚反应合成脂肪族聚碳酸酯以来, 利用二氧化碳制备高分子材料一直备受人们注目。该过程的关键是寻找具有高选择性的高效催化剂, 三十余年来通过各国科学家的不懈努力已取得了不少成果, 本文对其研究的最新进展进行了综述。

关键词:二氧化碳; 环氧化合物; 脂肪族聚碳酸酯; 共聚合

随着现代社会的发展, 有限的石油资源将会逐渐耗尽, 作为生物界赖以生存的二氧化碳, 广泛存在于自然界中, 是一种廉价而又丰富的基本碳资源。特别是人类社会进入工业化生产以来, 大气中二氧化碳浓度不断上升, 直接导致地球气温上升及气候异常, 控制二氧化碳的排放量并有效地利用廉价低毒的二氧化碳为人类服务已成为许多国家的战略性研究课题之一。尽管工业上已利用二氧化碳生产出了尿素、水杨酸、碳酸盐等产品, 但由于二氧化碳具有较高的热力学稳定性, 限制了它的应用。自 1969 年井上祥平等发现二氧化碳和环氧化合物通过共聚反应合成脂肪族聚碳酸酯以来, 利用二氧化碳制备高分子化合物一直备受人们注目^[1~3]。

近几十年人们先后研究了二氧化碳与多种含杂原子的环状化合物、不饱和化合物、二元胺、二元醇等的聚合反应, 到目前为止, 具有一定生产和应用价值的, 只有二氧化碳与环氧化合物的共聚反应^[3]。二氧化碳与环氧化合物开环共聚生成脂肪族聚碳酸酯的反应可用(图 1)表示。理想的共聚反应是环氧化合物与二氧化碳的交替共聚($X=1$), 但聚合反应中常伴随有不同程度的环氧化合物自聚($X>1$)。

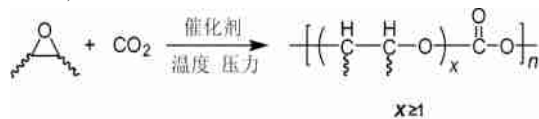


图 1 二氧化碳和环氧化合物交替共聚

Figure 1 Alternating copolymerization of epoxides with CO₂

在众多的环氧化合物与二氧化碳共聚生成脂肪族聚碳酸酯的反应中, 研究较多而且具有潜在应用的是环氧丙烷(PO)与二氧化碳(CO₂)共聚生成聚丙烯碳酸酯(PPC)及氧化环己烯(CHO)与二氧化碳(CO₂)共聚生成聚环己烯碳酸酯(PCHC)的反应(见图 2)^[3]。

虽然有些脂肪族聚碳酸酯具有生物可降解性, 是一种绿色化工产品, 但由于聚合反应催化剂催化效率低, 生产成本低, 限制了它的工业化生产。寻找催化二氧化碳与环氧化合物共聚的高效催化剂, 是降

基金项目:河南省高校新世纪优秀人才支持计划资助项目;

作者简介:卜站伟(1964-), 男, 副教授, 博士生, 从事有机合成与高分子材料合成研究;

* **联系人,** E-mail: caoshaokui@zzu.edu.cn, Tel: 0371-67763523.

低生产成本的关键,这将对开发绿色化学产品、促进人类社会的可持续发展具有积极的意义。三十余年来,通过各国科学家的不懈努力,已尝试了多种用于二氧化碳共聚的催化剂,并取得了很大进展。本文分类介绍二氧化碳共聚用催化剂主要品种的发展状况及优缺点,以利于寻找更加优良的催化剂品种。

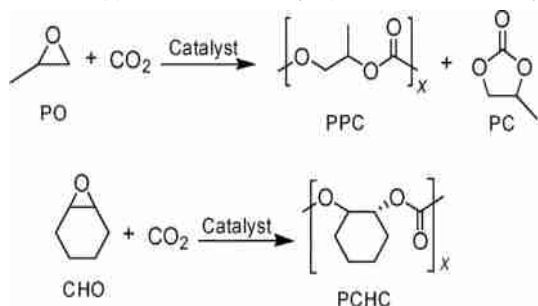


图 2 PO 和 CHO 与 CO₂ 交替共聚

Figure 2 Alternating copolymerization of PO and CHO with CO₂

1 早期的催化体系

1969 年井上祥平等研究发现,二氧化碳和环氧丙烷在二乙基锌-水(1:1)存在下可发生共聚反应生成聚碳酸酯,但催化效率很低,每克催化剂仅能获得 1.4~13.4 g 聚合物。在此基础上,人们开展了二乙基锌与其它助剂共同催化的研究,发现二乙基锌与某些含有两个或两个以上活泼氢的化合物(如 1,2,3-连苯三酚、间苯二酚、叔丁基邻苯二酚、伯胺、氨基酚、二元羧酸等)一起,具有不同程度的催化作用,催化效率为 0.5~15 g 聚合物/g 催化剂。该类催化体系效率偏低,催化剂对水分敏感,操作难度大,现已很少研究。

与之相似的还有对于 Zn(OAc)₂、Zn(OAc)₂/SiO₂、Zn(OAc)₂/MgO、Zn(OAc)₂/γ-Al₂O₃、Zn(OAc)₂/戊二酸、ZnCO₃/戊二酸、Zn(OOCC₇H₁₅)₂、Zn(OH)₂/己二酸、AlEt₃/苯三酚、AlEt₃/2,2'-联吡啶、CdEt₂/苯三酚、Co(OAc)₂/Co(OAc)₂/乙酸、Ni(OAc)₂、Sn(OAc)₂、Mg(OAc)₂、Cr(OAc)₃、Sn(OAc)₂ 等催化体系的研究,均表现出较低的催化效率^[1~3]。

2 典型的催化体系

2.1 羧酸锌催化体系

2.1.1 二元羧酸锌催化体系 二元羧酸锌催化体系是研究较早的二氧化碳与环氧化合物共聚催化体系之一,1981 年 Hattori 等以氢氧化锌和戊二酸为原料制备的催化体系[Zn(OH)₂/戊二酸]已具有相对较高的催化活性。1999 年 Ree 等报道,用氧化锌和戊二酸为原料制备的戊二酸锌催化体系具有更高的活性,该催化体系催化 CO₂ 与 PO 共聚制备 PPC,在 60 °C,2.6 MPa 二氧化碳(CO₂)压力下反应 40 h,催化效率为 70.0 g 聚合物/g 催化剂,TOF=3.4 h⁻¹(TOF 为每摩尔金属每小时可转化环氧化合物的摩尔数),得到 T_g=38 °C, M_n=21000 g/mol,分子量分布(PDI, M_w/M_n)为 1.3 的共聚物^[4]。随后 Ree 等对此类催化剂的微观结构及催化性能进行了深入的研究,为此类催化剂的进一步开发提供了理论基础^[5~7]。

2002 年 Meng 等采用氟化合物负载的戊二酸锌催化体系催化 CO₂ 与 PO 共聚,在 60 °C,5.0 MPa CO₂ 压力下反应 40 h,催化效率为 126 g 聚合物/g 催化剂,得到 T_g=46.46 °C, M_n=56100 g/mol, PDI=1.3 的共聚物^[12]。他们采用超声波制备的戊二酸锌催化剂也获得了较好的效果,催化效率为 160.4 g 聚合物/g 催化剂, M_n=26297 g/mol^[8~10]。

2004 年 Eberhardt 等将一定量的二氧化硫插入到由二乙基锌与戊二酸反应所得产物中(见图 3),得到的催化体系具有更高的活性。该催化剂催化 CO₂ 与 PO 共聚催化效率达到 299.7 g 聚合物/g 催化剂(反应在 60 °C 进行 40 h), M_w=175000 g/mol, PDI=2.8^[14]。二氧化硫的插入量不同催化体系活性不同。

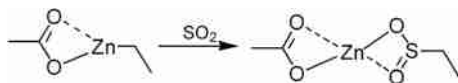
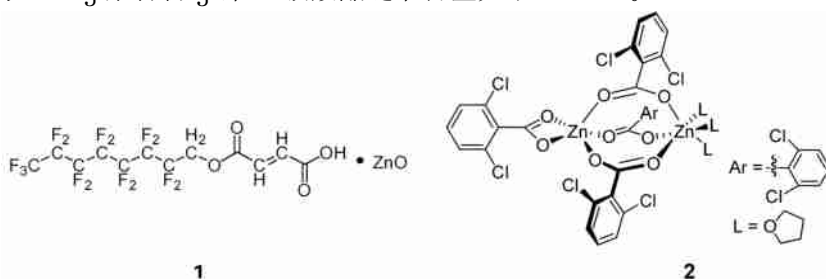


图3 二氧化硫插入反应

Figure 3 Synthetic route for ethylsulfate-containing zinc dicarboxylates

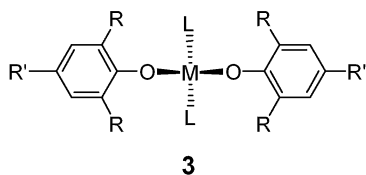
在研究戊二酸锌的同时,人们也开展了对庚二酸锌、己二酸锌等二元羧酸锌催化剂的研究。2003年Meng等研制的庚二酸锌催化体系催化 CO_2 与PO共聚得到 $T_g=44.27\text{ }^\circ\text{C}$, $M_n=39100\text{ g/mol}$ 的共聚物。反应在 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 5.3 MPa CO_2 压力下进行40 h, 催化效率为 $95.2\text{ g 聚合物/g 催化剂}^{[12]}$ 。

2.1.2 一元羧酸锌催化体系 增加催化剂在反应介质中的溶解性是改善催化剂性能的途径之一。Beckman等研究的可溶于超临界二氧化碳的催化剂具有较好的催化效果^[13,14]。如含氟催化剂**1**催化 CO_2 与CHO共聚制备共聚物PCHC, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 13.7 MPa CO_2 压力下反应24 h, $\text{PDI}=6.4$, $M_n=17000\text{ g/mol}$, 催化效率可达 400 g 聚合物/g 锌 , $\text{TOF}=8.8\text{ h}^{-1}$, 碳酸酯链节含量大于 $90\%^{[14]}$ 。Darensbourg等研究的可溶于反应介质的巴豆酸锌和安息香酸锌催化体系也具有一定的催化效果。巴豆酸锌催化 CO_2 和CHO共聚, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 5.6 MPa CO_2 压力下, 催化效率为 35 g 聚合物/g 锌/h , 碳酸酯链节含量为 $84\%^{[15]}$ 。安息香酸锌催化体系**2**催化效率为 16.7 g 聚合物/g 锌/h , 碳酸酯链节含量大于 $99\%^{[16]}$ 。

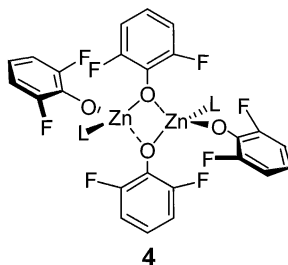


尽管羧酸锌体系活性不是很高,但它不使用有机金属化合物,催化聚合速度快,分子量高,可操作性好,有较好的工业应用前景,是值得进一步研究的催化体系。

2.2 苯氧基(铜)类催化体系



- 3a: $M = \text{Zn}$, $R = \text{Ph}$, $R' = \text{H}$, $L = \text{Et}_2\text{O}$
 3b: $M = \text{Zn}$, $R, R' = \text{tBu}$, $L = \text{THF}$
 3c: $M = \text{Zn}$, $R = \text{tBu}$, $R' = \text{H}$, $L = \text{THF}$
 3d: $M = \text{Zn}$, $R, R' = \text{Me}$, $L = \text{pyridine}$
 3e: $M = \text{Cd}$, $R = \text{Ph}$, $R' = \text{H}$, $L = \text{THF}$
 3f: $M = \text{Cd}$, $R = \text{tBu}$, $R' = \text{H}$, $L = \text{CHO}$



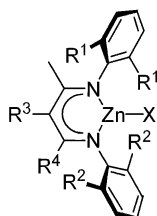
- 4a: $L = \text{THF}$
 4b: $L = \text{PCy}_3$

Darensbourg等先后报道的2,6-二苯氧基锌及其类似物与乙醚、THF等的配合物可催化二氧化碳和环氧化合物共聚,其部分结构如**3**、**4**所示。由于酚羟基邻位连有两个较大的取代基,该类催化剂活性中心具有一定的空间位阻,有利于二氧化碳和环氧化合物交替共聚,其某些品种具有较高的催化性能。如**3d**催化 CO_2 和CHO共聚反应,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 5.2 MPa CO_2 压力下,于300 mL高压釜中反应69 h,催化效率为 1441 g 聚合物/g 锌 。**4a**催化CHO与 CO_2 共聚制备PCHC, $\text{PDI}=6.0$, $M_n=42000\text{ g/mol}$, $\text{TOF}=7.6\text{ h}^{-1}$, 碳酸酯链节含量大于 $99\%^{[17,18]}$ 。

该类催化剂视苯环上取代基、金属原子及其它配体等结构形式的不同,其催化性能差别很大。尽管该类催化剂代表了二氧化碳共聚催化剂研究的一个阶段,使人们进一步考虑到高位阻单活性中心催化剂的设计,但其工业应用价值不高,目前研究渐少。

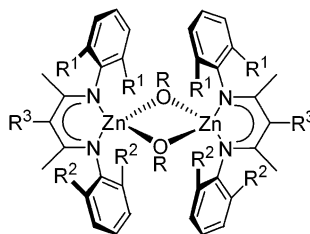
2.3 β -二亚胺锌催化体系

Cheng 等 1998 年报道了一种比 Darensbourg 的苯氧基锌活性更高的 β -二亚胺锌催化体系^[19], 使二氧化碳共聚催化剂研究进入了单活性中心高活性的阶段。1998 年至今, Cheng 和 Coates 等先后合成了多种此类催化剂, 并对其聚合反应机理以及结构对聚合反应的影响进行了研究, 为单活性中心催化剂的设计奠定了基础。其部分结构如 5、6 所示^[19~24]。



5

- 5a: $R^1 = iPr, R^2 = iPr, R^3 = H, R^4 = Me, X = OMe$
 5b: $R^1 = iPr, R^2 = iPr, R^3 = H, R^4 = Me, X = OAc$
 5c: $R^1 = iPr, R^2 = iPr, R^3 = H, R^4 = Me, X = N(SiMe_3)_2$
 5d: $R^1 = Et, R^2 = iPr, R^3 = H, R^4 = CF_3, X = OAc$
 5e: $R^1 = iPr, R^2 = Et, R^3 = H, R^4 = CN, X = OAc$



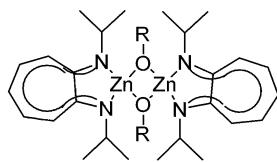
6

- 6a: $R^1 = iPr, R^2 = iPr, R^3 = H, R = Me$
 6b: $R^1 = Et, R^2 = Et, R^3 = H, R = Me$
 6c: $R^1 = iPr, R^2 = Et, R^3 = H, R = iPr$
 6d: $R^1 = iPr, R^2 = Et, R^3 = CN, R = Me$
 6e: $R^1 = iPr, R^2 = Me, R^3 = CN, R = Me$

该类催化体系对 CO_2 与 CHO 共聚有很好的催化效果, 但多数不能催化 CO_2 与 PO 共聚。如 6d 和 6e 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 MPa CO_2 压力下催化 CO_2 与 CHO 共聚, 得到分子量分布很窄的共聚物, $PDI = 1.09 \sim 1.11$, $M_n = 22000\text{ g/mol}$, $TOF = 2170 \sim 2290\text{ h}^{-1}$, 碳酸酯链节含量为 90% 。

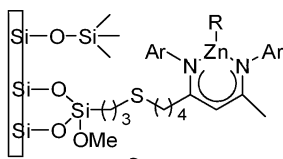
当 BDI 配体上有吸电子基和不同的芳基取代基时, 制备的某些不对称 β -二亚胺锌型催化剂在较低温度和压力下, 催化 CO_2 与 PO 共聚具有很好的效果。如 5d 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 MPa CO_2 压力下催化 CO_2 与 PO 共聚, $PDI = 1.13$, $M_n = 36700\text{ g/mol}$, $TOF = 235\text{ h}^{-1}$, 碳酸酯链节含量大于 99% , 所得产品性能与用戊二酸锌催化相当^[23]。2004 年 Coates 等还将此类催化剂成功用于氧化 1,8-萘二烯与二氧化碳共聚, 并取得良好效果^[24]。

β -二亚胺锌型催化剂催化的共聚反应是 CO_2 与 CHO 插入到催化剂的 $Zn-O$ 键进行反应, 催化剂的活性不仅取决于与氧相连的基团, 而且与配体的结构(立体结构、电子效应等)密切相关。2004 年 Hermann 等研制的类似 Coates 结构的催化剂 7, 由于配体结构不同, 活性很低^[25, 26]。



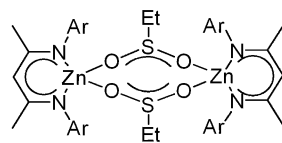
7

- 7a: $R = iPr$
 7b: $R = tBu$
 7c: $R = Ph$



8

- 8a: $R = OMe$
 8b: $R = N(SiMe_3)_2$

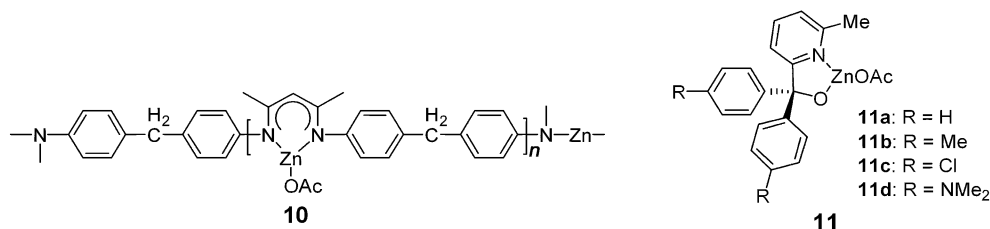


9

2003 年, Yu 等为研究此类催化剂的回收问题, 将催化剂负载到氧化硅载体上 8a, 得到中等活性的催化效果。 $PDI = 1.03 \sim 1.28$, $M_n = 8700 \sim 13300\text{ g/mol}$, $TOF = 60 \sim 110\text{ h}^{-1}$ ^[27], 碳酸酯链节含量大于 92% 。Eberhardt 等将 SO_2 插入到由二乙基锌与 β -二亚胺形成的 β -二亚胺锌型催化剂 9, 其催化活性与 Coates 的 β -二亚胺锌型催化剂相当^[28]。

张敏等以 α -二酮、 γ -二酮和苯胺为原料制备的 β -二亚胺锌型催化剂, 催化效率为 $16800\text{ g 聚合物/mol 催化剂}$ ^[29]; 具有聚合结构的 β -二亚胺锌型催化剂 10, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 MPa CO_2 压力下催化 CO_2 与 CHO 共聚反应 24 h , 催化效率为 128 g 聚合物/g 催化剂 ^[30]。

虽然 β -二亚胺锌催化体系催化 CO_2 共聚效率高, 但催化剂制备工艺复杂, 成本较高。如果能够进一步提高其催化活性或降低制备成本, 该类催化剂将会有较好的工业应用前景。目前, β -二亚胺锌催化体系是 CO_2 共聚催化体系研究中较为活跃的方向之一。



2.4 吡啶-锌催化体系

Kim 等曾报道 [(Pyridine)₂ZnBr₂] 在 100℃, 3.5 MPa CO₂ 压力下, 可有效催化 CO₂ 与 PO 反应生成环状碳酸酯(PC)。当吡啶环上有吸电子基时, 催化活性降低; 当吡啶环上有供电子基时, 催化活性提高。2003 年 Darensbourg 等研究发现, 2, 6-二甲氧基吡啶与卤化锌反应制备的 [Zn(2, 6-dimethoxypyridine)₄]²⁺ [Zn₂X₆]²⁻、3-三氟甲基吡啶与溴化锌反应制备的 [Zn(3-trifluoromethylpyridine)₂Br₂] 均可催化 CO₂ 与 CHO 反应生成聚碳酸酯和环状碳酸酯。此类催化剂在 80℃, 5.6 MPa CO₂ 压力下催化 CO₂ 与 CHO 共聚, TOF = 0.9~13.5 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 80%~91%^[31]。

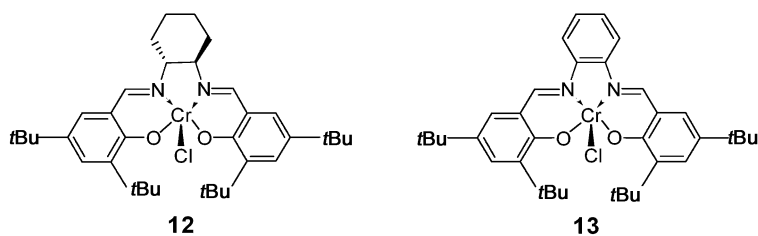
2004 年, Kim 等报道了用吡啶-醇与乙酸锌形成的配合物作催化剂 **11** 催化 CO₂ 与 CHO 共聚。研究发现, 当苯环上有吸电子基、吡啶环 6 位有供电子基时催化活性增加。**11c** 在 50℃, 0.68 MPa CO₂ 压力下催化 CO₂ 与 CHO 共聚, PDI = 2.5, M_n = 9500 g/mol, TOF = 153 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 63%^[32]。

吡啶类化合物作配体与锌形成的配合物结构复杂, 新型吡啶类配合物的合成及其催化二氧化碳与环氧化合物共聚反应的性能与机理仍需进一步探讨。

2.5 (salen)MX 催化体系

2.5.1 (salen)CrX 催化体系 自从 Jacobsen 等发现 [(salen)CrX] 催化环氧化合物的不对称开环反应之后, 人们逐渐开始了对 [(salen)CrX] 催化环氧化合物与二氧化碳共聚反应的研究。近几年 Darensbourg 等利用 (salen)CrX 催化体系研究了 CO₂ 与 CHO 共聚及其反应机理^[33]。催化剂 **12** 在 80℃, 5.9 MPa CO₂ 压力下催化 CO₂ 与 CHO 共聚, PDI = 1.2, M_n = 8900 g/mol, TOF = 10.4 h⁻¹, 碳酸酯链节含量近 100%^[34]。

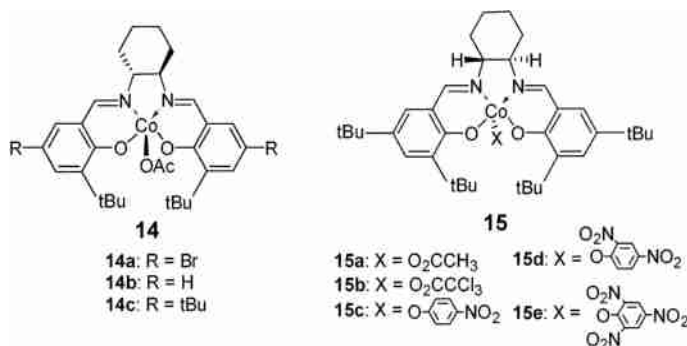
2003 年 Eberhardt 等利用 [(salen)CrCl] **13** 和 DMAP 复合催化剂催化 CO₂ 与 PO 共聚, 在 75℃, 3.5 MPa CO₂ 压力下, PDI = 1.38, M_n = 16700 g/mol, TOF = 160 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 98%^[35]。为研究 (salen)CrX 催化体系的重复回收利用, Alvaro 等分别将该催化剂溶于室温离子液体和负载于硅载体进行使用, 但仅得到环状碳酸酯^[36]。



2.5.2 (salen)CoX 催化体系 2003 年 Coates 等报道了 [(salen)CoOAc] **14** 催化 CO₂ 与 PO 共聚制备 PPC, 在 25℃, 5.6 MPa CO₂ 压力下反应 3 h, PDI = 1.22, M_n = 15300 g/mol, TOF = 81 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 95%^[37]。

2004 年 Lu 等研究了手性 [(salcy)CoX] **15** 和季铵盐 (*n*Bu₄NY) 复合催化体系。该催化体系在较温和的反应条件下催化 CO₂ 与 PO 交替共聚具有较高的活性和立体选择性。不同的 X 和 Y 分别在 25~40℃, 0.4~4.0 MPa CO₂ 压力下 3 h, PDI = 1.23~1.48, M_n = 18200~30400 g/mol, TOF = 167~371 h⁻¹, 碳酸酯链节含量大于 99%^[38]。

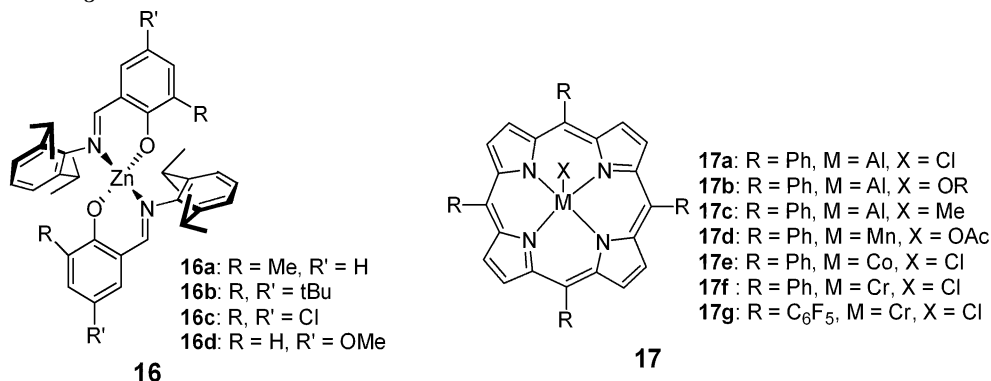
2.5.3 (salen)AlX 和 (salen)MnX 催化体系 近期 Sugimoto 等研究发现 (salen)AlMe 可催化 CO₂ 与 CHO 共



聚, PDI=1.5, $M_n=10000$ g/mol, 碳酸酯链节含量 94%。其它类型的(salen)AlX 和(salen)MnX 可催化二氧化碳与环氧化合物反应生成环状碳酸酯, 未发现可催化二氧化碳与环氧化合物共聚^[2]。Darensbourg 等制备的(salen)Ga(III)Cl、(salen)Ga(III)N₃ 等不能(或很弱的活性)催化二氧化碳与环氧化合物共聚^[33]。

(salen)MX 催化体系是近几年研究较多的催化剂类型, 可催化多种有机合成反应, 其在催化聚合反应方面的性能有待于进一步研究。

2.5.4 其它类似结构的西佛碱配体催化体系 Hample 等报道喹啉衍生物配体与锌的配合物催化 CO₂ 与 CHO 共聚有弱的活性; Shen 等报道联萘亚胺-salen 型锌(铜、钴)配合物催化 CO₂ 与 PO 共聚无活性, 只生成 PC^[3]。2001 年 Darensbourg 等报道的双水杨醛亚胺锌配合物 16 可催化 CO₂ 与 CHO 共聚。例如 16a 催化, $M_n=41000$ g/mol, TOF=6.9 h⁻¹, PDI=10.3, 碳酸酯链节含量大于 99%^[39]。



2.6 金属卟啉类及类卟啉催化体系

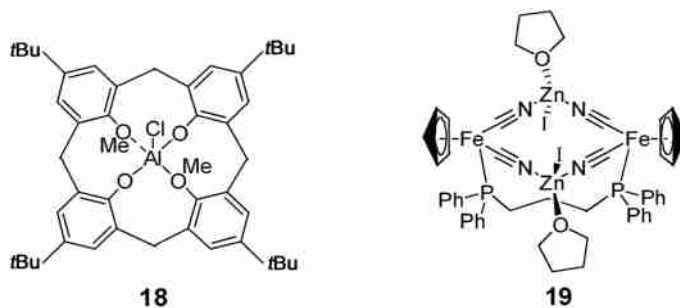
早在 1978 年, Inoue 等就开始研究具有单活性中心的金属卟啉催化剂[(tpp)MX] 17。Jung 等研究了其在超临界二氧化碳条件下的催化作用。该类催化剂与 Et₄NBr、EtPh₃PBr、DMAP 等合用催化效果较好^[3]。2000~2001 年 Holmes 等报道了[(tpp)CrCl] 与[(tfpp)CrCl] 催化体系催化 CHO 与 CO₂ 共聚。{[(tfpp)CrCl](17g)+DMAP} 催化体系在 110 °C, 22.8 MPa CO₂ 压力下反应 18 h, PDI=1.16, $M_n=3900$ g/mol, TOF=173 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 97%^[40,41]。

2003 年, Inoue 等采用[(tpp)M_nOAc] 催化剂 17d 催化 CHO 与 CO₂ 共聚, 在 80 °C, 5.1 MPa CO₂ 压力下反应 24 h, PDI=1.3, $M_n=6700$ g/mol, TOF=16.3 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 99%。用此催化剂在 80 °C, 1 atm 下催化 CHO 与 CO₂ 共聚, 反应 90 h, PDI=1.6, $M_n=3000$ g/mol, TOF=3.3 h⁻¹, 碳酸酯链节含量 95%。该催化体系不能催化 CO₂ 与 PO 交替共聚^[42]。

Kuran 等研究的类卟啉铝{25, 27-二甲基-对叔丁基杯芳烃-26, 28-二酚氯化铝[(dmcc)AlCl]} 18 催化剂可催化 CO₂ 与 PO 或 CHO 共聚, 但催化活性和碳酸酯链节含量较低^[43]。

卟啉类是一种独特的催化剂, 它是受叶绿素结构启发而开发的一类催化二氧化碳聚合的催化剂。虽然反应时间长、共聚物分子量低、价格高, 但分子量分布窄、催化效率较高。2004 年 Chisholm 等对金属卟

咪催化剂催化二氧化碳与环氧化合物共聚的反应机理进行了研究, 为该催化剂的结构改进和新型催化剂的结构设计提供了理论基础^[44]。



2.7 双金属氰化物(CMC)催化体系

早在 1983 年 Kruper 等曾报道用双金属氰化物催化二氧化碳与环氧化物共聚, 催化效率为 44 g 聚合物/g 催化剂。Darensbourg 等近几年研究了双金属氰化物催化体系 **19** 及催化反应机理^[45]。2004 年 Chen 等制备的 $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 催化剂具有较高的活性, 催化 CO_2 与 PO 共聚效率为 1000 g 聚合物/g 催化剂; 催化 CHO 与 CO_2 共聚, 在 90°C , 3.8 MPa CO_2 压力下反应 2 h, $\text{PDI} = 3.4$, $M_n = 13900$ g/mol, $\text{TOF} = 1605$ h⁻¹^[46,47]。陈立班等用聚合物负载锌铁或锌钴双金属体系(PBM)催化 CO_2 与 PO 共聚取得了较好的催化效果, 催化效率达 3×10^4 g 聚合物/mol 催化剂^[48]。

2004 年 Yi 等分别以 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 和 ZnCl_2 为原料制备了纳米级的双金属氰化物催化剂(NDMC); 以 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, YCl_3 和 ZnCl_2 为原料制备了纳米级的多金属氰化物催化剂(NMMC)。该类催化剂颗粒为 50~100 nm, 活性较高。用 NDMC 催化 CO_2 与 CHO 共聚, 在 80°C , 0.69 MPa CO_2 压力下反应 4 h, 活性为 41.6 g 聚合物/g 锌/h, $M_n = 5100$ g/mol, 碳酸酯链节含量为 57.8%^[49]。

双金属催化体系活性持久, 但聚合速度慢, 产物分子量低, 催化剂难以回收。

2.8 稀土催化体系

2.8.1 稀土烷基铝催化体系

沈之荃等曾报道稀土配位催化剂催化 CO_2 和 PO 共聚。该催化体系由稀土金属磷酸盐、烷基铝、甘油组成 $[\text{RE}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-R}(\text{OH})_n]$ (式中: $\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Eu}, \text{Nd}$; $\text{P}_{204} = (\text{RO})_2\text{POOH}$), 二氧六环为溶剂, 催化效率为 3000 g 聚合物/mol RE。2001 年郭锦棠等进一步研究了采用稀土磷酸酯盐和三异丁基铝组成的催化剂 $[\text{Y}(\text{P}_{204})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3]$ 催化 CO_2 与 ECH 共聚, 在 $50\sim 70^\circ\text{C}$, 1,4-二氧六环为溶剂, 反应 12~24 h, 催化剂活性超过 300 g 聚合物/mol Y/h, 共聚物的特征粘度为 40~93 mL/g^[50]。2004 年 Li 等的研究也取得了较好的效果^[51]。研究表明, 该类催化体系是二氧化碳和环氧氯丙烷共聚反应的高效催化剂。

2.8.2 稀土/二乙基锌/多元醇三元催化体系

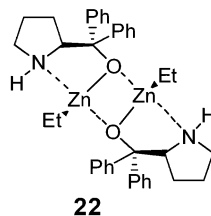
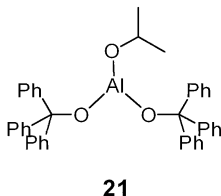
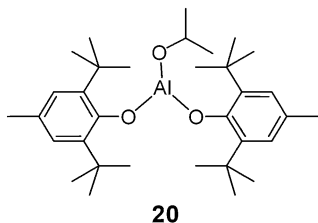
三元稀土配位催化剂由稀土化合物、二乙基锌、甘油或羟基苯甲酸等羟基化合物组成。Tan 等用三元稀土配位催化剂 $[\text{Y}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3/\text{Zn}(\text{Et})_2/\text{甘油}]$ 催化 CO_2 和 PO 共聚, 催化剂活性达 4200 g 聚合物/mol Y/h; 催化 CO_2 和 CHO 共聚, 在不同温度和 CO_2 压力下反应 12 h, $\text{PDI} = 3.5\sim 12.5$, $M_n = 19000\sim 330000$ g/mol, 碳酸酯链节含量达 100%, 催化剂活性最高可达到 310.4 g 聚合物/g 锌^[52]。

近几年, Liu 等先后报道了以[镧系氯化物/二乙基锌/多元醇]为催化剂催化二氧化碳和环氧化合物共聚^[53~55]。用 $[\text{Nd}(\text{CCl}_3\text{COO})_3/\text{ZnEt}_2/\text{甘油}]$ 催化 CO_2 与 PO 共聚, 在 90°C , 3.0 MPa CO_2 压力下反应 8 h, 催化效率可达 6875 g 聚合物/mol Nd/h^[53]。稀土催化体系具有较高的催化效率, 用其催化 PO 和 CO_2 共聚已投入批量生产^[56]。

3 其它催化体系

为增加催化剂的可溶性, 2004 年 Meng 等制备了含锌金属酞青的聚合物为催化剂催化 CO_2 和 PO 共

聚,活性为 30g 聚合物/g 催化剂^[57]。由烷基锌制备的多核锌催化剂^[58]及烷氧基铝^[59]**20, 21** 均具有不同程度的催化作用。Nozaki 等先后研究了 CO₂ 和 CHO 的不对称共聚,某些结构的催化剂 **22** 具有较好的催化作用^[60, 61]。



4 结束语

近几年二氧化碳与环氧化物共聚催化剂的研究相当活跃。研究目的在于寻找高效率、易于工业化的催化体系。高位阻单活性中心催化剂作为一种高效率、高选择性和窄分子量分布的催化剂引起广泛关注,羧酸锌类催化剂仍是值得研究的一类有工业应用前景的催化剂。虽然目前二氧化碳与环氧化合物共聚催化剂的催化效率较上世纪 80 年代有大幅度提高,但远远达不到像烯烃类单体聚合催化剂的效率水平。相信随着对催化机理的进一步探索和更多催化剂新品种的不断开发研制,不久的将来会在此领域取得较大突破。

参考文献:

- [1] Beckman E J. *Science*, 1999, 283 (5404); 946~947.
- [2] Hiroshi Sugimoto, Shohei Inoue. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42 (22); 5561~5573.
- [3] Coates G W, Moore D R. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43 (48); 6618~6639.
- [4] Ree M, Bae J Y, Jung J H, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37 (12); 1863~1876.
- [5] Kim J S, Ree M, Lee S W, et al. *J Catal*, 2003, 218 (2); 386~395.
- [6] Kim J S, Ree M, Shin T J, et al. *J Catal*, 2003, 218 (1); 209~219.
- [7] Kim J S, Kim H, Ree M. *Chem Mater*, 2004, 16 (16); 2981~2983.
- [8] Zhu Q, Meng Y Z, Tjong S C, et al. *Polym Int*, 2002, 51 (10); 1079~1085.
- [9] Wang S J, Du L C, Zhao X S, et al. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85 (11); 2327~2334.
- [10] Du L C, Meng Y Z, Wang S J, et al. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92 (3); 1840~1846.
- [11] Eberhardt R, Allmendinger M, Manuela Z, et al. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205 (1); 42~47.
- [12] Zhu Q, Meng Y Z, Tjong S C, et al. *Polym Int*, 2003, 52 (5); 799~804.
- [13] Super M, Berluche E, Costello C, Beckman E. *Macromolecules*, 1997, 30(3), 368~372.
- [14] Sarbu T, Beckman E J. *Macromolecules* 1999, 32(21), 6904~6912.
- [15] Darensbourg D J, Zimmer M S. *Macromolecules*, 1999, 32 (7); 2137~2140.
- [16] Darensbourg D J, Wildeson J R, Yarbrough J C. *Inorg Chem*, 2002, 41 (4); 973~980.
- [17] Darensbourg D J, Holtcamp M W, Struck G E, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, (1); 107~116.
- [18] Darensbourg D J, Wildeson J R, Yarbrough J C, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122 (50); 12487~12496.
- [19] Cheng M, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, (42); 11018~11019.
- [20] Cheng M, Moore D R, Reczek J J, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 (36); 8738~8749.
- [21] Moore D R, Cheng M, Lobkovsky E B, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(14); 2599~2602.
- [22] Moore D R, Cheng M, Lobkovsky E B, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (39); 11911~11924.
- [23] Allen S D, Moore D R, Lobkovsky E B, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 (48); 14284~14285.
- [24] Byrne C M, Allen S D, Lobkovsky E B, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (37); 11404~11405.
- [25] Hermann J S, Luinstra G A, Roesky P W. *J Organomet Chem*, 2004, 689 (16); 2720~2725.
- [26] Wang D R, Wurst K, Buchmeiser M R. *J Organomet Chem*, 2004, 689 (12); 2123~2130.
- [27] Yu K (Jones C W). *Organometallics*, 2003, 22 (13); 2571~2580.
- [28] Eberhardt R, Allmendinger M, Luinstra G A, Rieger B. *Organometallics*, 2003, 22 (1); 211~214.
- [29] 张敏, 陈立班, 秦刚, 等. *高分子学报*, 2001, 3; 422~424.

- [30] Zhang M, Chen, L B, Qin G, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 87 (7): 1123~1128.
- [31] Darensbourg D J, Lewis S J, Rodgers J L, et al. Inorg Chem, 2003, 42 (2): 581~589.
- [32] Kim I, Kim S M, Ha C S, et al. Macromol Rapid Commun, 2004, 25 (8): 888~893.
- [33] Darensbourg D J, Mackiewicz R M, Phelps A L, et al. Acc Chem Res, 2004, 37: 836~844.
- [34] Darensbourg D J, Yarbrough J C. J Am Chem Soc, 2002, 124 (22): 6335~6342.
- [35] Eberhardt R, Allmendinger M, Rieger B. Macromol Rapid Commun, 2003, 24 (2): 194~196.
- [36] Alvaro M, Baleizao C, Das D, et al. J Catal, 2004, 228 (1): 254~258.
- [37] Qin Z Q, Thomas C M, Lee S, et al. Angew Chem Int Ed, 2003, 42 (44): 5484~5487.
- [38] Lu X B, Wang Y. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 3574~3577.
- [39] Darensbourg D J, Rainey P, Yarbrough J. Inorg Chem, 2001, 40 (5): 986~993.
- [40] Mang S, Cooper A I, Colclough M E, et al. Macromolecules, 2000, 33 (2): 303~308.
- [41] Stamp L M, Mang S A, Holmes A B, et al. Chem Commun, 2001, 2502~2503.
- [42] Sugimoto H, Ohshima H, Inoue S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41, (22): 3549~3555.
- [43] Kuran W, Listos T, Abramczyk M, et al. J Macromol Sci Pure Appl Chem, 1998, A35 (3): 427~437.
- [44] Chisholm M H, Zhou Z. J Am Chem Soc, 2004, 126 (35): 11030~11039.
- [45] Darensbourg D J, Adams M J, Yarbrough J C, et al. Inorg Chem, 2003, 42 (24): 7809~7818.
- [46] Shang C, Zheng J H, Zhuo F, et al. Polymer, 2004, 45 (19): 6519~6524.
- [47] Shang C, Guo R Q, Zheng J H, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42 (20): 5284~5291.
- [48] 张敏, 陈立班, 秦刚, 等. 化学通报, 2002, 6: 391~395.
- [49] Yi M J, Byun S H, Ha C S, et al. Solid State Ion, 2004, 172: 139~144.
- [50] 郭锦棠, 王新英, 许涌深, 等. 现代化工, 2001, 1: 36~39.
- [51] Li W Z, Qin C G, Lv C S, et al. Catal Lett, 2004, 94 (1-2): 95~102.
- [52] Hsu T J, Tan C S. Polymer, 2001, 42 (12): 5143~5150.
- [53] Liu B Y, Zhao X J, Wang X H, et al. Polymer, 2003, 44 (6): 1803~1808.
- [54] Quan Z L, Wang X H, Zhao X J, et al. Polymer, 2003, 44 (19): 5605~5610.
- [55] Quan Z L, Min J D, Zhou Q H, et al. Macromol Symp, 2003, 195: 281~286.
- [56] 高建平, 向辉. 天然气化工, 2004, 29 (2): 55~57.
- [57] Meng Y Z, Wan W, Xiao M, et al. Green Chem, 2004, 6 (5): 249~253.
- [58] Dinger M B, Scott M J. Inorg Chem, 2001, 40 (5): 1029~1036.
- [59] Sarbu T, Styraneec T, Beckman E J. Nature, 2000, 405 (6783): 165~168.
- [60] Nakano K, Nozaki K, Hiyama T. J Am Chem Soc, 2003, 125 (18): 5501~5510.
- [61] Nozaki K. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42 (2): 215~221.

Progress in Catalyst Study for the Copolymerization of Carbon Dioxide with Epoxides

BU Zhan-wei^{1,2}, CAO Shao-kui¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Abstract: Carbon dioxide is an ideal synthetic feedstock for its non-flammability, relative non-toxicity, inexpensive, and abundance in nature. Also, aliphatic polycarbonates made from CO₂ and epoxides are biodegradable polymeric materials. Therefore, much attention has been paid to the copolymerization of carbon dioxide with epoxides to produce aliphatic polycarbonate. A significant amount of research has been directed toward the development of catalysts with improved activity and selectivity. The present paper gives an overview on the recent progress in the research of catalysts for such a copolymerization process.

Key words: Carbon dioxide; Epoxides; Copolymerization; Aliphatic polycarbonate