

·研究简报·

SalenAl(OPr)催化 CO₂ 和氧化环己烯共聚反应*

崔 奇^{1,2} 张 敏^{1*} 徐守萍^{1,2} 刘保华¹ 陈立班¹

(¹ 中国科学院广州化学研究所 广州 510650) (² 中国科学院研究生院 北京 100039)

关键词 CO₂, 氧化环己烯, 共聚, SalenAl(OPr), 催化剂

从 1969 年 Inoue^[1]发现 ZnEt₂-H₂O 催化 CO₂ 和环氧丙烷共聚以来, CO₂ 共聚催化剂经过了 30 多年的发展, 取得了显著的进步. 比较重要的催化体系有 Et₂Zn-助剂; 羧酸锌; 双金属; 卟啉铝; 稀土; 高位阻二亚胺和 SalenMX 等. SalenMX 是 2000 年以来发展起来的新型催化体系, 与卟啉铝和二亚胺体系一样, 它也具有由金属和 N/O 等原子的螯合结构和较高的位阻. 但与卟啉铝相比, 它制备更加容易, 共聚反应时间也大大缩短; 与二亚胺相比, 它在空气中稳定, 对水分也不敏感. 同时也保留了二亚胺体系催化效率高, 产物分子量分布窄的特点. 如果能在在此基础上加以改进, 将会发展成为一种较有前途的二氧化碳共聚工业催化剂.

目前 SalenMX 中研究得较多的是 SalenCrX 体系^[2], 催化 CO₂ 和氧化环己烯(CHO)共聚最高催化效率达到 512 g/g (TOF 为 1150 h⁻¹); 但催化剂制备中采用了较为昂贵的带叔丁基和甲氧基的 SalenH₂ 配体、NaN₃ 及对水份十分敏感的 CrCl₂, 成本高; 且 Cr 为有毒的重金属, 它在产物中的脱除也会给后处理增加困难.

SalenAlX 与卟啉铝十分相似, 与铬相比, 铝具有价格低、毒性小的优点. 2005 年 Darensbourg^[3]用 SalenH₂ 和 AlEt₃ (或者 AlEt₂Cl) 制备了 SalenAlX 催化剂, 成功进行 CO₂ 与 CHO 共聚, 催化效率为 73.5 g/g (TOF 为 35.4 h⁻¹). 但其制备 SalenAlX 的过程中使用了结构复杂的 SalenH₂ 配体和对水份极其敏感的有机金属化合物 AlEt₃, 成本较高. 本实验室曾用异丙醇铝、醋酸锌和二亚胺配位制备催化剂成功进行了 CO₂ 与氧化 CHO 共聚^[4], 所以本文尝试用廉价易得的异丙醇铝替代有机金属化

合物 AlEt₃, 与邻苯二胺和水杨醛缩合的 Salen 配体反应制备了 SalenAl(OPr) 催化剂, 用于 CO₂ 共聚反应, 取得了较好的结果.

1 试剂和仪器

水杨醛, 邻苯二胺, 溴化四正丁基铵 (Bu₄NBr), 国产分析化学纯试剂; 二氧化碳, 钢瓶装商用品; 二甲基胺基吡啶 (DMAP), *N*-甲基咪唑 (*N*-MeIm), 1, 8-二氮双环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 为 Aldrich 试剂, 未经处理直接使用. 异丙醇铝 (Al(OPr)₃) 按文献 [5] 方法自制, 真空蒸馏提纯; 氧化环己烯为 ACROS 试剂, 经 CaH₂ 干燥后使用. 乙醇, 甲醇, 四氢呋喃 (THF), 二氯甲烷等溶剂使用前经分子筛干燥.

IR 光谱用 Analect 公司的 RFX-65A 型 FTIR 仪器测定; ¹H-NMR 用 DRX-400 谱仪测定; 质谱用岛津 GCMS-QP5050A 型质谱仪测定; 紫外光谱用岛津 UV-Vis2550 型紫外-可见分光光度计测定; 特性粘数 [η] 用氯仿做溶剂, 在 30℃ 下用乌氏粘度计测定.

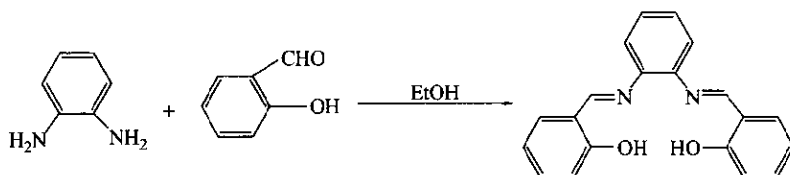
2 SalenH₂ 配体 *N, N'*-双水杨醛缩邻苯二胺的合成及其表征

在氮气保护下, 往 100 mL 的三口烧瓶中加入 4 g 水杨醛, 然后在磁力搅拌下慢慢加入 1.8 g 邻二苯胺, 体系开始变粘并放热. 搅拌一段时间后, 冷却到室温, 将析出晶体过滤后在乙醇中重结晶; 得到 4.6 g 黄色针状晶体, 为 SalenH₂ 配体 *N, N'*-双水杨醛缩邻苯二胺 (英文名 *N, N'*-Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine), 产率为 88%, 其熔点为 166℃ (文献值 168℃^[6]). IR (KBr, cm⁻¹): 3442 cm⁻¹ (ν_{ArO-H}); 3055 cm⁻¹ (ν_{Ar-H}); 1614

* 2005-11-29 收稿, 2005-12-16 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 20274053)、江苏省科技攻关项目 (项目号 BE2003080, BE2003112) 和广东省工业攻关项目 (项目号 2003B10505) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhangmin@gic.ac.cn

cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1277 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ar}-\text{O}}$), 1365 cm^{-1} ($\delta_{\text{O}-\text{H}}$); 760 cm^{-1} ($\delta_{\text{Ar}-\text{H}}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ): 13.02 (s, 2H, ArO—H); 8.61 (s, 2H, H—C =

N—); 6.90 ~ 7.37 (m, 12H, Ar—H). MS (70 eV), m/z : 316 (M^+), 299, 223, 210, 196, 77, 51.



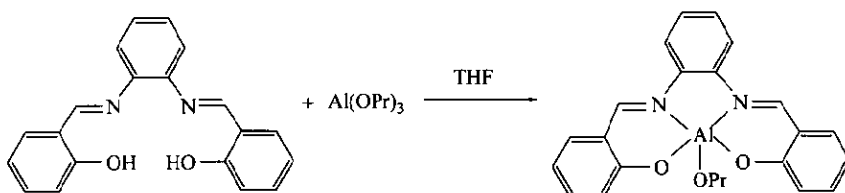
Scheme 1 Synthesis of SalenH₂

示意式 1 为 SalenH₂ 配体的反应方程式. 邻苯二胺的胺基与水杨醛的醛基缩合生成 C=N, 所以在 IR 中 1614 cm^{-1} 出现了 C=N 伸缩振动. 没有观察到 1700 cm^{-1} 左右的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 特征振动和 $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 间中等强度的 ν_{NH_2} 特征双峰, 说明胺基和醛基已完全反应. 而 MS 中 316 的分子离子峰也证明了 SalenH₂ 配体的生成.

3 SalenAl(OPr) 的制备及表征

取 0.948 g salenH₂ (3 mmol) 和 0.6732 g Al(O-

*i*Pr)₃ (3.3 mmol) 放入 N₂ 保护的 100 mL 的三口烧瓶内, 然后往三口瓶内加入四氢呋喃 (THF), N₂ 保护下室温搅拌一段时间. 蒸出溶剂, 80℃ 真空干燥 6 h. 最后得到产物 1.2 g, 产率为 77%. IR (KBr, cm^{-1}): 3059 cm^{-1} ($\nu_{\text{Ar}-\text{H}}$); 1618 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$); 1328.71 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ): 6.48 ~ 7.48 (m, 12H, Ar—H), 7.25 (s, 2H, H—C = N—).



Scheme 2 Synthesis of SalenAl(OPr)

示意式 2 为 SalenAl(OPr) 的合成. SalenH₂ 配体的酚羟基与异丙醇铝反应, 得到 SalenAl(OPr) 并同时生成异丙醇. 蒸出异丙醇后余下固体即为 SalenAl(OPr). 与 SalenH₂ 的 IR 光谱相比, 由于络合物中亚胺基的 N 原子和金属 Al 配位, 使 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 与 $\nu_{\text{Ar}-\text{O}}$ 向高波数方向移动, 这与文献报道的其它类型的 SalenMX 的 IR 结果相似^[7]. $^1\text{H-NMR}$ 中 $\delta = 13$ 处 ArOH 质子信号消失也说明了苯环上的羟基已经反应.

由紫外-可见分光光度计测定, 配体 SalenH₂ 在紫外光区 230 nm, 269 nm 和 332 nm 有 3 个吸收峰, 对应苯环的 E 带, B 带和与苯环共轭的 —C=N— 的 $n-\pi^*$ 跃迁. 与 Al 配位以后, 扩大了共平面共轭结构, 增加电子的离域程度, 使各个谱带发生相应的红移. 苯环的结构没有发生变化, 所以 E 带几乎没有红移; 而 B 带红移到 304 nm,

—C=N— 的 $n-\pi^*$ 跃迁移至 384 nm.

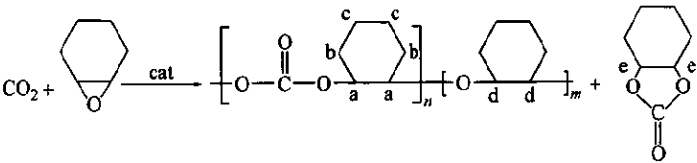
4 SalenAl(OPr) 催化二氧化碳和氧化环己烯的共聚

在 100 mL 的高压釜内, 加入 50 mg 催化剂和一定比例的共催化剂. 然后在 N₂ 保护下加入 8 mL CHO, 往高压釜充 8 g 高纯 CO₂ 气体, 磁力搅拌, 体系温度升到 80℃ 后压力为 4.5 MPa. 反应一段时间后, 压力下降至 3.4 MPa 左右. 得到 CO₂ 和 CHO 共聚产物. 产物用二氯甲烷溶解后加甲醇沉淀, 然后在 70℃ 下真空干燥 4 h.

CO₂ 和 CHO 共聚方程式如示意式 3 所示, 而共聚产物的 IR 及 $^1\text{H-NMR}$ 如图 1 和 2 所示. IR 中 1751 cm^{-1} 处为聚碳酸酯中的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, 1092 cm^{-1} 和 1232 cm^{-1} 为酯键的 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 振动, 1807 cm^{-1} 为少量环状碳酸酯的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. 而 $^1\text{H-NMR}$ 中相应峰均与方程式中各产物的不同质子对应. 其中醚键及酯键

在共聚物中的含量,二氧化碳在共聚物中的摩尔分率 f_c 和环状碳酸酯副产物的含量都可以用¹H-NMR 上相应峰的积分强度计算^[8].

表 1 为 SalenAl(OPr) 催化下,以 DMAP, *N*-MeIm, Bu₄NCl, Bu₄NBr, DBU 为共催化剂,CO₂ 和环氧化合物的共聚反应结果.



Scheme 3 Copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide

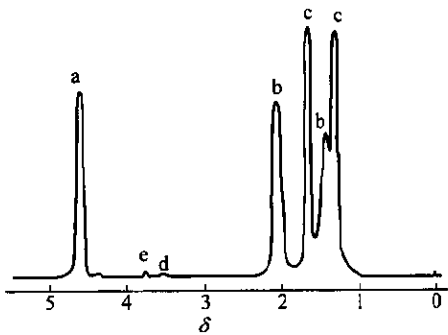


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of the resulted copolymer of CO₂ and CHO

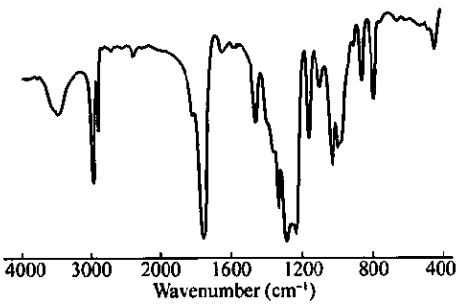


Fig. 2 IR spectrum of the resulted copolymer of CO₂ and CHO

Table 1 Copolymerization of CO₂ and epoxides using SalenAl(OPr) as a catalyst^a

Catalysts	Cocatalyst (ratio)	Comonomer (mL)	Reaction time (h)	Catalytic efficiency (g/g)	TOF ^b (h ⁻¹)	f_{cc}^c	Cyclic carbonate (%)	$[\eta]$
SalenAl(OPr)	—	CHO(8)	64	28.2	1.2	—	—	—
SalenAl(OPr)	DMAP(1)	CHO(8)	36	181	14.0	0.50	0.0	0.15 ^d
SalenAl(OPr)	DMAP(2)	CHO(8)	22	129	16.3	0.50	0.0	0.10
SalenAl(OPr)	DMAP(2.5)	CHO(8)	26	168	18.0	0.48	3.9	0.03
SalenAl(OPr)	DMAP(8)	CHO(8)	44	190	12.0	0.48	1.6	0.07
SalenAl(OPr)	<i>N</i> -MeIm(3)	CHO(8)	36	104	8.00	0.48	4.5	0.06
SalenAl(OPr)	Bu ₄ NCl(3)	CHO(8)	24	152	17.6	0.49	0.6	0.08
SalenAl(OPr)	Bu ₄ NBr(3)	CHO(8)	24	148	17.1	0.50	0.0	0.05
SalenAl(OPr)	DBU(3)	CHO(8)	27	93.4	9.60	0.47	4.4	0.05
SalenAl(OPr)	DMAP(2)	PO(10)	52	trace	—	—	—	—
(<i>t</i> Bu)(NO ₂)SalenAlCl ^e	Bu ₄ NCl(1)	CHO(8)	8	73.5	35.4	—	3.0	—

^a Reaction temperature: 80℃ (CHO), 55℃ (PO); CO₂: 8 g; ^b Turnover frequency; Mole of polymer per mole catalyst; ^c Molar fraction of CO₂ in copolymer calculated by ¹H-NMR, in alternative copolymer f_c is 0.5; ^d $M_w = 9600$, $M_n = 5000$, $d = 1.9$; ^e From Ref. [4]

从表 1 可以看出, SalenAl(OPr) 成功地催化 CO₂ 和 CHO 共聚. 在不加任何共催化剂的情况下, 催化效率很低, 仅 28.2 g/g; 而添加 DMAP, *N*-MeIm, Bu₄NCl, Bu₄NBr, DBU 为共催化剂, 催化效率显著提高, 且产物接近交替共聚. 用 DMAP 做共催化剂时, 催化效率最高达 190 g/g. 这是由于共催化剂为路易斯碱, 与金属配位后活性中心的电子云密度增加, 使引发的第一步氧化环己烯开环插入更容易. 弱碱性的 DMAP 和 *N*-MeIm 的引发时间长, 而离子型的 Bu₄NCl, Bu₄NBr 则可以缩短引发时间. 用 SalenAl(OPr) 催化共聚时间长但产物的分子量较低, 可能和引发时间长但链增长速度慢, 链转移速度快有关. SalenH₂ 配体的结构、共催化剂的比例和其它反应条件的也会对共聚产生较大影响, 下一步的工作将关注这些因素对链引发的影响, 围绕缩短引发时间展开.

REFERENCES

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Polymer Letters*, 1969, 7: 287 ~ 292
- 2 Darensbourg D J, Mackiewicz R M, Phelps A L, Billodeaux D R. *Acc Chem Res*, 2004, 37(11): 836 ~ 844
- 3 Darensbourg D J, Billodeaux D R. *Inorg Chem*, 2005, 44(5): 1433 ~ 1442
- 4 You Jinxiu(尤金秀), Zhang Min(张敏), Liu Baohua(刘保华), Chen Liban(陈立班), Wu Guofeng(吴国锋), Zhang Songwei(张松伟). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (5): 750 ~ 753
- 5 Zhang Min(张敏). Novel Catalysts for Copolymerization of CO₂ and Cyclohexene Oxide(二氧化碳与氧化环己烯共聚新型催化剂的研制). Doctoral Dissertation of Zhongshan University(中山大学博士学位论文), 2002
- 6 Baeckvall J E, Hopkin R B, Grennberg H, Mader M, Awasthi A K. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 5160 ~ 5166
- 7 Tang Haoliang(唐浩亮), Ding Hong(丁红), Meng Jianxin(孟建新), Liu Yingliang(刘应亮). *Chemical Research and Application*(化学研究与应用), 2003, 15(1): 99 ~ 100
- 8 Zhang Nanyan(张南燕), Chen Liban(陈立班), Yang Shuying(杨淑英), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (6): 741 ~ 745

SALENAl(OPr) CATALYST FOR THE COPOLYMERIZATION OF CO₂ AND CYCLOHEXENE OXIDE

CUI Qi^{1,2}, ZHANG Min¹, XU Shouping^{1,2}, LIU Baohua¹, CHEN Liban¹

(¹ Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

Abstract SalenMX has drawn much attention recently, because it is nonsensitive to moisture and effective for copolymerization of CO₂ and epoxides. However, usually expensive organic metal compounds were used. A low cost procedure of SalenMX preparation is described that SalenAl(OPr) can be obtained by using aluminium *iso*-propoxide reacted with SalenH₂ in tetrahydrofuran at room temperature overnight. The catalyst precursor Schiff-base SalenH₂ (*N, N'*-Bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine) was synthesized by refluxing 2 equiv salicylaldehyde and 1 equiv of 1,2-phenylenediamine in methanol for a period of time. SalenH₂ and SalenAl(OPr) were characterized by FT-IR, mass Spectroscopy, UV-Vis and ¹H-NMR. The copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide (CHO) was carried out at 80 °C for a certain period time using 50 mg SalenAl(OPr) as catalyst. SalenAl(OPr) had been shown to be an effective catalyst for the copolymerization of CO₂ and CHO along with a small quantity of byproduct cyclic carbonate. The addition of various cocatalysts, including DMAP, *N*-MeIm, DBU and Bu₄NCl or Bu₄NBr salts can greatly enhance the rate of copolymerization. The copolymers were produced with > 95 % carbonate linkages and < 5 % cyclic carbonates. The highest catalytic efficiency is 190 g copolymer per g catalyst.

Key words CO₂, Cyclohexene oxide, Copolymerization, SalenAl(OPr), Catalyst