

稀土三元催化剂对二氧化碳/环氧化合物 共聚反应的催化机理研究*

闵加栋^{1,2} 张亚明¹ 陈玉岩¹ 王献红^{1**} 赵晓江¹ 王佛松¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 采用 X 射线光电子能谱(XPS)技术研究了二氧化碳与环氧丙烷共聚反应的稀土三元催化剂,探讨了中心金属的 X 射线光电子能谱与催化活性间的关系,指出稀土三元催化剂的活性中心在于配位活化后的锌氧键,稀土盐通过与烷基锌形成双金属桥键,改变了活性中心的电子云分布,从而提高了反应活性.

关键词 二氧化碳, 共聚, 稀土, X 射线光电子能谱, 机理

1969 年日本科学家 Inoue 首先发现二乙基锌-水(1:1)体系能够催化二氧化碳和环氧丙烷共聚形成高分子量的聚碳酸(1,2-丙二酯)^[1]. 随后二乙基锌与含活泼氢化合物的二元催化体系被大量报道,其中最典型的是二乙基锌-联苯三酚体系^[2~5]. 此类催化剂多属于非均相催化剂,难以从结构上进行详尽表征,因此很难得到进一步改进或修饰催化体系的信息,导致相关工作逐渐陷入停滞状态. 近 20 年来,二氧化碳共聚反应催化剂的研究热点转向均相高活性的金属有机配合物催化体系,如二亚胺金属配合物^[6,7]、金属席夫碱配合物^[8]等. 然而,传统非均相催化体系与新型均相催化体系相比,仍具有合成简单、价格相对便宜、共聚产物分子量较高等独特优势. 我们通过在传统二乙基锌-活泼氢助剂二元催化体系中引入稀土盐^[9~12],能够提高催化活性,缩短反应诱导期,利用该催化体系的工艺合成路线正在进行工业化. 本文试图采用 XPS 技术分析催化剂中金属元素的结合能随催化剂组成的变化,尤其是三元催化体系与传统二元催化体系的差别,提出稀土配合物提高催化活性的可能机理.

1 实验部分

1.1 原料

甘油、二氧五环、环氧丙烷均为分析纯. 二氧五环、环氧丙烷经氢化钙回流后蒸馏,然后用 0.4

nm 分子筛深度脱水,经微量水分测定仪测定水分小于 20×10^{-6} . 甘油经减压蒸馏后直接使用. 二乙基锌系本组合成并经过精馏提纯,活性锌含量 > 99%. 稀土配合物系本组自行合成.

1.2 催化剂合成

所有操作均在氮气保护下进行. 计算量的稀土配合物分散于二氧五环中,加入甘油,振荡使其溶解. 然后在振荡下缓慢滴加入计算量的二乙基锌. 在 60℃ 恒温水浴振荡器中振荡陈化 2 h.

1.3 催化剂的能谱测定

配制好的催化剂在缓慢氮气流保护下减压抽干成粉末状,在手套箱中转移至能谱仪样品台上,随后在氮气保护下转移入能谱仪中进行分析测定.

1.4 催化剂对二氧化碳-环氧丙烷共聚体系的催化活性评价

配制好的催化剂与计算量的环氧丙烷加入到事先处理至无水无氧的 500 mL 高压聚合反应釜中,开动搅拌,恒定温度下通入二氧化碳至指定压力. 反应连续进行 10 h 后,释放二氧化碳压力,注入含 1% 盐酸的甲醇溶液终止反应,使共聚物全部析出. 所获得共聚物经甲醇洗至中性后,在 40℃ 真空干燥至恒重,计算反应收率和催化效率. 聚合物再用二氯甲烷-甲醇体系精制,真空干燥后用于结构分析和分子量测定.

2 结果与讨论

2.1 二乙基锌-甘油催化体系的活性中心实质

二乙基锌-甘油间的主要反应是二乙基锌中的锌碳键受到甘油羟基上活泼氢的进攻,脱除乙烷同时形成锌氧键的过程,其反应历程与甲基铝氧烷(MAO)的形成过程相似^[13].该反应属于 2 官能度和 3 官能度体系间的缩合反应,由于二乙基锌的两个锌碳键与羟基反应的活性非常高,可以看成对甘油具有均等的反应活性,但是甘油的 3 个羟基可能在一定程度上存在活性差别.与此同时,由于烷氧基锌化合物中的氧具有较强的给电子能力,而锌的配位数不饱和,容易通过形成 $\text{—Zn—O(R)—} \rightarrow \text{Zn—O(R')} \text{—}$ 的配位键发生缔合^[14].综合以上原因,甘油与二乙基锌(1:2)反应所形成催化剂是由甘油残基为骨架,锌氧键为桥联,并通过锌与临近氧的配位缔合形成复杂的烷氧基锌聚集体,难以用单分子模型来进行描述.通常认为,配位锌氧键是该类催化剂的活性中心,二

氧化碳与环氧化物通过交替插入配位锌氧键中形成聚碳酸酯^[15],共聚合反应属于负离子配位机理.

根据文献报道,单纯 ZnO 中 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 的表面结合能为 $1021.8 \sim 1022.5 \text{ eV}$ ^[16],ZnO 中晶格氧的 $\text{O}1\text{s}$ 表面结合能约为 530.4 eV ^[17].甘油/二乙基锌(1:2)二元催化剂的 XPS 谱图如图 1 所示, $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能为 1021.7 eV , $\text{O}1\text{s}$ 的结合能为 531.0 eV ,这说明催化剂中锌的化学形态与氧化锌相似.但催化剂中 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能较 ZnO 略有减小,而 $\text{O}1\text{s}$ 的结合能增加了约 0.6 eV ,表明氧原子上连接有电负性强于 Zn^{2+} 的烷基基团的影响,使其氧化态增高.而 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 结合能的减小,表明了未完全参与反应的锌碳键的影响,即催化剂中还存在 —ZnEt 的残基,可能有利于环氧丙烷和二氧化碳的插入.甘油/二乙基锌(2:1)催化体系对二氧化碳/环氧丙烷共聚合反应的活性达到 $455.6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{Zn} \cdot \text{h})$.

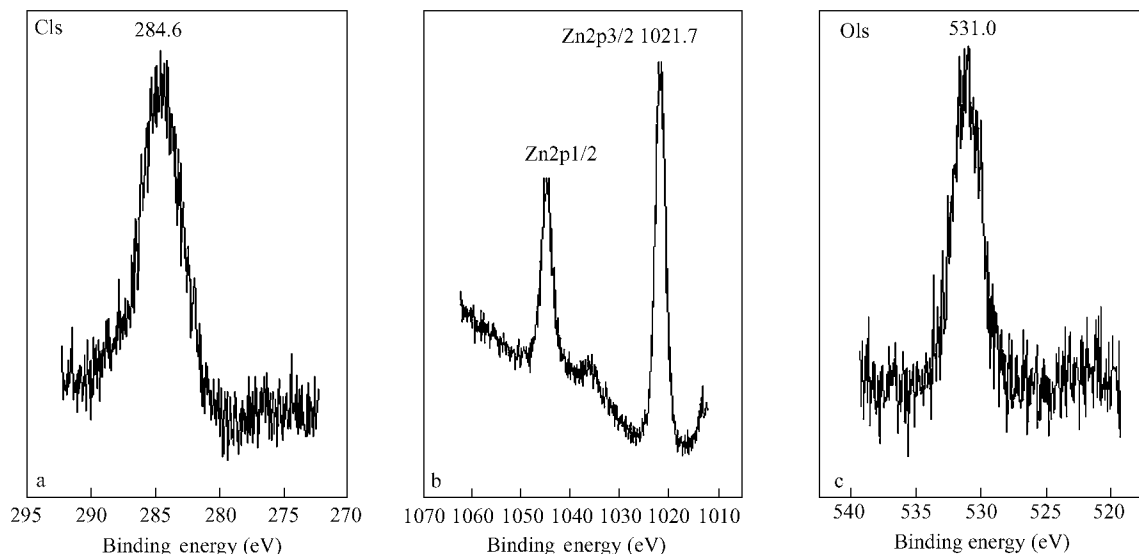


Fig. 1 XPS spectra of glycerin-diethylzinc (1:2) system

2.2 三氯乙酸钇-甘油-二乙基锌催化体系中三氯醋酸钇的作用

图 2 和图 3 分别给出了三氯乙酸钇和三氯乙酸钇/甘油/二乙基锌(1:10:20)三元催化剂的 XPS 谱图.与图 1 相比较可以看出,三元催化剂中 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 结合能比甘油/二乙基锌(1:2)二元催化剂的 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 结合能高出 0.3 eV , $\text{O}1\text{s}$ 的结合能比二元催化剂的高出 0.4 eV ;而三元催化剂中 $\text{Y}3\text{d}_{5/2}$ 的结合能比三氯乙酸钇中的 $\text{Y}3\text{d}_{5/2}$ 降低

1.4 eV , $\text{Cl}2\text{p}$ 的结合能则降低了 1.6 eV .这说明所加入的稀土配合物已经与二元催化剂中的锌发生络合,稀土元素较强的吸电子能力和配位络合能力使得 Zn(电负性 1.65)的电子通过络合形成的双金属桥键部分流向了 Y(电负性 1.22)^[18],可能形成如图 4 所示的双金属桥键结构.因 Zn 原子的电子云密度减小,缺电子程度增加,导致表面结合能增加.Zn 原子电正性的增加,使其路易斯酸性增加,从而更易于受到二氧化碳和环氧丙烷的连

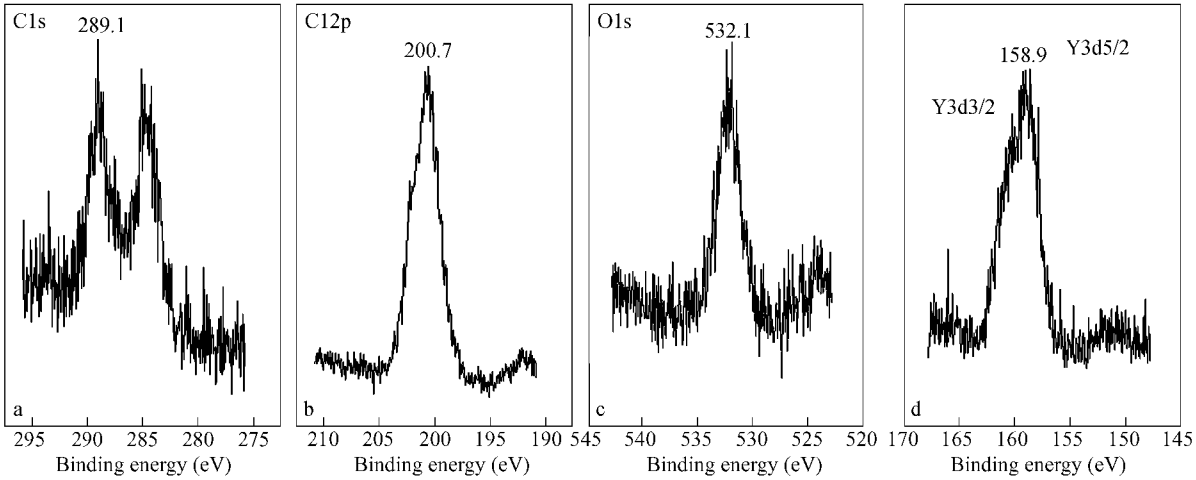


Fig. 2 XPS spectra of $Y(CCl_3COO)_3$

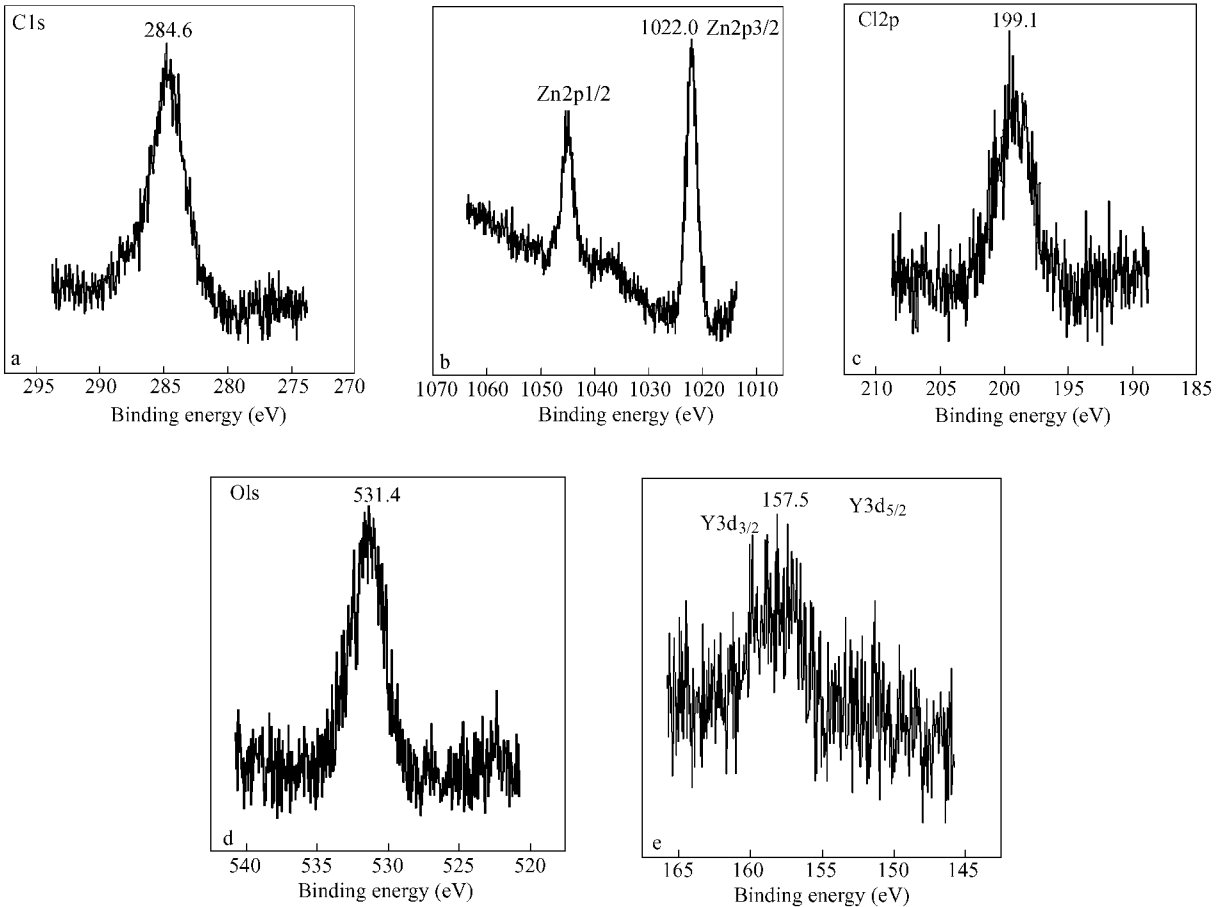


Fig. 3 XPS spectra of $Y(CCl_3COO)_3$ -glycerin-diethylzinc(1:10:2) system

续进攻,形成聚合物活性中心.三氯乙酸钇/甘油/二乙基锌催化体系对二氧化碳/环氧丙烷共聚合的活性能达到 $563.0\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{Zn}\cdot\text{h})$,比没有加入稀土配合物的二元催化体系的活性提高了 23.6% .

2.3 不同稀土盐负离子基团对活性中心的影响

图5列出了三氯乙酸钇、二氯乙酸钇和一氯乙酸钇所形成的稀土三元催化剂中 Zn_{2p} 的 XPS 图.由图可知, $Zn_{2p_{3/2}}$ 由一氯乙酸钇的 1021.6 eV 相继增大至三氯乙酸钇的 1022.0 eV ,即稀土盐配

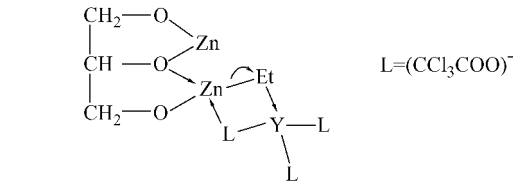


Fig. 4 The sketch map of double-metal-bridge structure

体 pK_a 的增加(对应共轭酸 pK_a 的降低,见表 1),使得其对中心金属的配位能力增强.这也证实了上文推测的双金属桥键的存在.

2.4 催化剂对二氧化碳-环氧丙烷共聚活性评价

不同稀土盐对二氧化碳-环氧丙烷共聚的影响如表 1 所示.随着稀土盐的阴离子配体酸性的增强,催化剂的催化活性逐渐增大.一氯乙酸铈的活性明显较低,可能是由于一氯乙酸铈与甘油的络合能力较差,导致配制的催化剂在溶剂中溶解性很差,影响了催化剂在反应体系中的分散.从表 1 还可以看出,不同稀土盐的三元催化剂所得聚合产物都具有传统二乙基锌—活泼氢助剂催化二氧化碳共聚的高分子量和宽分布的特征,二氯盐

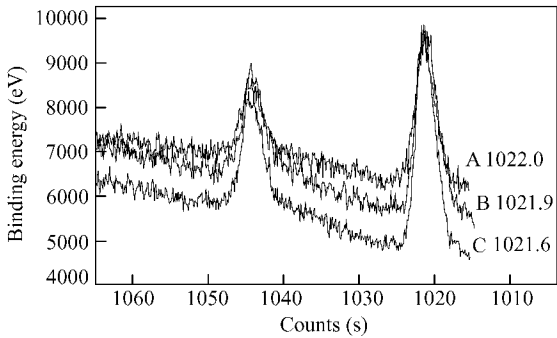


Fig. 5 Zn2p spectra of ternary catalysts with various RE compound (A) $Y(CCl_3COO)_3$; (B) $Y(CHCl_2COO)_3$; (C) $Y(CH_2ClCOO)_3$

和一氯盐所得到的聚合物分子量分布更宽,可能是由于它们与活性中心的络合能力相对较差,所形成催化剂在反应介质中的溶解性较差,使得活性中心化学环境的不均一性增加.另外,不同稀土盐所得产物的组成结构(碳酸酯含量 96.4% ~ 98.9%)没有显著差异,这也表明稀土盐的加入只是通过络合影响了锌氧键活性中心的电子云分布,没有对活性中心的本质造成改变.

Table 1 Influence of various rare earth(RE) compound on the catalytic activities of copolymerization						
RE compound	Ligand	$pK_a^{[19]}$	Yiel(g/(mol Zn·h)) ^a	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n^b	CU% ^c
—	—	—	455.6	10.2	3.1	98.3
A	CCl_3COOH	0.52	563.0	11.4	2.8	98.9
B	$CHCl_2COOH$	1.26	465.7	12.6	4.1	98.6
C	$CH_2ClCOOH$	2.87	312.2	15.2	4.6	96.4

^a $n(Y):n(C):n(ZnEt_2) = 1:10:20$, $V(AnEt_2):V(PO) = 1:100$, $P_{CO_2} = 4.0\text{ MPa}$, 70°C , 10 h ; ^b Tested by GPC; ^c Carborate unit(CO):

Determined by means of $^1\text{H-NMR}$ analysis

3 结论

稀土三元催化剂的 X 射线光电子能谱显示,中心金属 $Zn2p_{3/2}$ 结合能与 $O1s$ 的结合能比甘油/二乙基锌(1:2)二元催化剂中相对应的分别高出 0.3 eV 和 0.4 eV 而三元催化剂中 $Y3d_{5/2}$ 与 $Cl2p$ 的结合能则比三氯乙酸铈中相对应的分别降低 1.4 eV 和 1.6 eV.证明了稀土配合物与二元催化

剂中的锌氧键发生了络合,形成双金属桥键. Zn 的电子通过络合部分流向了 Y 使得 Zn 原子的电子云密度减小,路易斯酸性增加,从而更易于受到二氧化碳和环氧丙烷的连续进攻,使其对二氧化碳/环氧丙烷共聚的催化活性提高了 23.6%,达到 563.0 g/(mol·Zn·h).稀土盐配体 pK_a 的增加使得其对中心金属的配位能力增强,其对中心金属电子结合能的影响与催化活性的变化相一致.

REFERENCES

1 Koinuma H,Tsuruta T,Inoue S.J Polym Sci,Part B Polym Lett,1969,7 287 ~ 292

2 Koinuma H,Tsuruta T,Inoue S.Die Makromolekulare Chemie,1972,155 61 ~ 73

3 Kuran W,Istrok J S.Die Makromolekulare Chemie,1976,177 1283 ~ 1292

4 Kuran W,Pasynkiewicz S,Skapinska J.Die Makromolekulare Chemie,1977,178 2149 ~ 2158

5 Soga K,Hyakkoku K,Izumi K,Ikeda S.J Polym Sci Part A Polym Chem,1978,16 2149 ~ 2158

6 Cheng M,Lobkovsky E B,Coates G W.J Am Chem Soc,1998,120 11018 ~ 11019

7 You Jinxiu(尤金秀),Cui Qi(崔奇),Zhang Min(张敏),Liu Baohua(刘保华),Chen Liban(陈立班),Zhang Songwei(张松伟). Acta Polymerica

- Sinica(高分子学报),2005,(4) 481 ~ 483
- 8 Xie D,Wang X H,Zhao X J,Wang F S. Chinese J Polym Sci,2005,23(6) 671 ~ 674
- 9 Darensbourg D J,Yarbrough J C. J Am Chem Soc,2002,124 6335 ~ 6342
- 10 Liu B Y,Zhao X J,Wang X H,Wang F S. J Polym Sci Polym Chem,2001,39 2751 ~ 2754
- 11 Liu B Y,Zhao X J,Wang X H,Wang F S. Polymer,2003,44 1803 ~ 1808
- 12 Quan Z L,Wang X H,Zhao X J,Wang F S. Polymer,2003,44 5605 ~ 5610
- 13 Chen E Y X,Marks T J. Chem Rev,2000,100 1391 ~ 1434
- 14 Turova N Y,Turevskaya E P,Kessler V G,Yanovskaya M I. The Chemistry of Metal Alkoxides. Dordrecht :Kluwer Academic Publishers,2002. 31
- 15 Kuran W,Listos T. Macromol Chem Phys,1994,195 977 ~ 984
- 16 Moulder J F,Stickle W F,Bomben K D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie :Perki Elmer Corp,1992
- 17 Wu Chunhua(吴春华),Zhao Qianrong(赵黔榕),An Xinnan(安鑫南),Zhang Jiayan(张加研),Jiang Jianxin(蒋建新). Chemistry(化学通报),2005,68 1 ~ 6
- 18 Speight J G. Lange 's Handbook of Chemistry,16th ed. Amsterdam :McGraw-Hill,2005. 1. 145
- 19 Gokel G W. Dean 's Handbook of Organic Chemistry,2nd ed. New York :McGraw-Hill,2004. 8. 2 :Table 8. 1

CATALYTIC MECHANISM OF TERNARY RARE-EARTH-MATAL COORDINATION CATALYSTS IN THE COPOLYMERIZATION OF CARBON DIOXIDE AND EPOXIDE

MIN Jiadong^{1,2}, ZHANG Yaming¹, CHEN Yuyan¹, WANG Xianhong¹, ZHAO Xiaojiang¹, WANG Fosong¹

(¹ Polymer Material and Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

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

Abstract Ternary rare earth metal coordination catalysts prepared from $Y(CCl_3COO)_3$, glycerin, and $ZnEt_2$ were confirmed to be effective for the copolymerization of carbon dioxide and various epoxides. Whereas their precise modification was hampered by the lack of insight into active centers. Here an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique was employed to study the interaction of various components, especially the central metal atoms in these catalysts. Copolymerization experiments with typical conditions were also carried out to investigate the correlation between the binding energy (BE) of central metals and the catalytic activity. The BE of $Zn2p_{3/2}$ in $Y(CCl_3COO)_3$ -glycerin- $ZnEt_2$ ternary catalyst was tested to be 0.3 eV higher than that in glycerin- $ZnEt_2$ binary catalyst, while the BE of O1s increased by 0.4 eV; On the contrary, the BE of $Y3d_{5/2}$ in the ternary catalyst system decreased by 1.4 eV than that in $Y(CCl_3COO)_3$, while Cl2p decreased by 1.6 eV. The BE shifts showed that the rare-earth-metal compound has assuredly coordinated with zinc-oxygen bond in the ternary catalyst. Active center for the copolymerization is the coordinating activated zinc-oxygen bond, and rare-earth-metal compounds shift the electron distribution of active center by a conjectured "double metal bridged coordinating" mode. Electrons around Zn partially flow to Y via coordinating, resulting in decrease of electron cloud density and increase of the Lewis acidity around catalytic centre. That makes the activated zinc-oxygen bond more liable to be attacked by carbon dioxide and epoxide monomer, thereby it enhances the catalytic activity. As a result, the activity of $Y(CCl_3COO)_3$ based ternary catalyst reached 563.0 g polymer/(mol Zn h) in the copolymerization, which is 23.6% higher than the activity of the binary catalyst system without rare-earth-metal compounds. Yttrium compounds with various anionic groups were also investigated to study the influences of Lewis acidity on central site. A consistent relationship was found among the pK_a of ligands in yttrium compounds, BE of the coordinated catalysts and catalytic activities.

Keywords Carbon dioxide, Copolymerization, Rare-earth-metal, XPS, Mechanism