Vol. 31, No. 6 Dec. 2017

文章编号: 1001-3555(2017)06-0575-19

二氧化碳与环氧化物共聚催化剂研究进展

韩微莉,王文珍*,蔺伟

(西安石油大学化学化工学院,陕西省西安市雁塔区电子二路18号,陕西西安710065)

摘要: 二氧化碳是主要的温室气体,也是最丰富的 C1 资源.利用二氧化碳与环氧化物共聚生成可生物降解的聚 碳酸酯是目前研究的热点之一.就目前的研究情况而言,二氧化碳与环氧化物共聚反应存在的主要问题是催化效 率低、催化剂成本高、反应条件苛刻、共聚物产率较低以及催化剂分离复杂等.我们分类综述了二氧化碳与环氧 化物共聚的新型催化体系,并探讨了各类催化体系的优缺点,对二氧化碳的资源化利用具有重要的应用价值.

关键词:二氧化碳;环氧化物;共聚;聚碳酸酯;催化剂

中图分类号: TQ203 文献标志码: A

随着工业化的不断发展,大气中二氧化碳浓度 的急剧增加对人类的生活、动植物的生存等造成了 诸多不利影响,因此实现 CO₂ 的催化转化至关重 要.目前二氧化碳与环氧化物共聚制备的聚碳酸酯 耐冲击性能好,折射率高,加工性能好且可生物降 解性强,这些优良性能使得聚碳酸酯广泛应用于各 个领域,其中玻璃装配业、汽车工业和电子、电器 工业3大领域应用最为广泛,其次还包括工业机械 零件、光盘、包装、计算机等办公室设备、医疗及 保健、薄膜、休闲和防护器材等^[1-3].

1969年, Inoue 等^[4-7]首次发现 CO₂ 和环氧化合物共聚合成脂肪族聚碳酸酯,此后利用 CO₂ 制备高分子化合物就一直备受关注.在众多的环氧化物与二氧化碳共聚生成聚碳酸酯的反应中,研究较多且具有实际应用价值的是环氧丙烷(PO)与 CO₂ 共聚生成聚丙烯碳酸酯(PPC)(式1)以及氧化环己烯



图式 1 CO₂ 和 PO 交替共聚反应 Scheme 1 Alternating copolymerization of CO₂ and PO

(CHO)与CO,共聚生成聚环己烯碳酸酯(PCHC)反

收稿日期: 2017-09-20;修回日期: 2017-10-10.

应(式2).其中共聚的基本机理主要包括二氧化碳



Scheme 2 Alternating copolymerization of CO₂ and CHO

插入金属烷氧化物和环氧化物插入金属碳酸酯,反 应过程中会生成一些副产物,例如醚链节、环状碳 酸酯以及重碳酸链节等,但大多情况下可通过改变 催化剂结构、调节反应温度或压力、环氧化物浓度 来避免副产物的产生^[8-9].

CO₂ 作为有机合成中可持续利用的 C1 资源已 受到全世界的广泛关注,然而 CO₂ 的利用依然面临 着高热力学稳定性和动力学惰性的挑战,因此仍需 开发较低温、较低 CO₂ 压力下的催化体系来实现二 氧化碳的催化转化^[10].目前关于二氧化碳合成有 机碳酸酯和聚碳酸酯的综述性文章主要倾向于合成 方法总结以及一些常见催化体系的分类综述^[11-12]. Ma 等^[13]在二氧化碳资源化利用研究领域开展的绿 色化学,尤其是在二氧化碳的化学转化方法学以及 环境友好介质中的催化反应等方面研究中取得了多 项创新性成果.通过 C—N 键的形成反应将二氧化

作者简介:韩微莉(1993-),女,硕士.催化剂开发与应用技术.Tel:15829088602(Han Wei-li(1993-), Female, Master. Catalyst Development and Application Technology.Tel:15829088602).

* 通讯联系人, 13389214744.

碳转化为碳酸酯、羧酸酯、脲类化合物以及含氮的 环状化合物等. Wang 等^[14]主要开展二氧化碳共聚 物的催化剂设计、聚合方法以及聚合物的成型加工 等方面的研究,近年来设计合成的不含重金属的双 功能铝卟啉配合物可催化 CO₂ 与环氧化物共聚生 成可生物降解的聚碳酸酯. 我们重点关注 SalenMX 催化体系、卟啉类催化体系以及功能化离子液体对 二氧化碳与环氧化物共聚过程研究, 2015 年, 王文 珍等^[15]对二氧化碳合成有机碳酸酯以及聚碳酸酯 的研究进展进行了分类综述,在聚碳酸酯研究进展 方面主要介绍了卟啉类催化体系以及 SalenMX 催化 体系. 而我主要侧重于多种新型催化体系的引入、 合成方法介绍以及催化性能测试分析,为寻找更优 良的催化剂提供参考依据.

1 共聚催化体系

由于二氧化碳热力学性质比较稳定,与其他物质直接发生反应较为困难,因此需要引入催化剂促进二氧化碳与环氧化物共聚反应.目前研究较多的催化体系包括锌催化体系、卟啉类催化体系、SalenMX类催化体系、稀土催化体系、双金属氰化物催化体系、负载型催化体系、其他催化体系等.

1.1 锌催化体系

1.1.1 早期的锌催化体系 由 Beckman 等^[16-18] 发现的早期锌催化体系是由 ZnEt₂ 与含有两个或两 个以上的活泼氢化合物反应得到的,即 ZnEt₂-多活 泼氢质子化合物体系.结果表明单质子源(醇、伯 胺等)和二羟基质子源(间苯二酚、二羧酸等)与 ZnEt₂ 可催化 CO₂ 与 PO 发生共聚反应.在此基础 上,Kuran 等^[19]发现三羟基酚(焦酚、4-溴焦酚)与 ZnEt₂ 在 35 ℃,6 MPa CO₂ 压力条件下可生成 PPC.通过进一步考察发现,单质子源与 ZnEt₂ 作 用只有碳酸丙烯酯(PC)生成,而含有两个或三个 质子的质子源的催化体系可生成 PPC^[20-21].



早期的锌催化体系虽然结构单一,催化效果一般,但对后期催化体系的发展奠定了基础,对二氧化碳与环氧化物共聚反应提供了理论依据.

1.1.2 羧酸锌催化体系 羧酸锌催化体系较之前 的 ZnEt, 催化体系而言催化活性有了较大的提高, 1999年, Ree 等^[22]在以氧化锌为锌源研发得到 Zn (OH),/戊二酸二元催化体系,该催化体系在羧酸 锌盐中表现出最高的催化活性,对于 PO-CO,共聚 反应转化频率可达到 3.4 h⁻¹. 在 60 ℃、2.5 MPa CO_2 压力条件下,得到的 PPC 数均分子量 M_n = 210 000 g/mol,分子量分布为1.3, Tg=38 ℃. 随后 高平等^[23]利用稀土氧化物 Ln₂O₃(Ln:La,Nd,Eu, Ho, Yb, Sm)对戊二酸锌进行改性处理得到新的催 化体系,温度在 80 ℃、压力 3.0~3.5 MPa 条件 下,该催化剂可催化 CO2 与 PO 共聚,反应 6.5~ 7.0 h 催化活性可达到 3.0~3.4 g polym. /(g cat. h),转化率为70.8%~79.7%,共聚物中碳酸酯单 元分数为48.4%且产品热分解温度为238.1℃.在 催化剂回收方面,如果按1g polym./40 mL CH,Cl, 的比例溶解催化剂,回收率小于 60%;按1g polym. /(40 mL CH,Cl,+ 20 mL C₆H₆)的比例溶解 时,催化剂回收率大于等于95%.结果表明,使用 混合溶剂催化剂回收率高,其不足之处是离心处理 量和溶剂回收量增大且混合溶剂需分类回收. Sarbu 等^[24]利用氧化锌与多氟取代的羧酸 1a 对 CHO 与 scCO, 进行交替共聚, 在 100 ℃, 13.7 MPa CO, 的条件下生成 PCHC, M_n=17 000 g/mol, TOF=8.8 h⁻¹. 在 90 ℃, 11 MPa CO, 的压力下, 基于 Zn^{II}的 可溶化合物 1b 催化生成 PCHC 的 M_n = 2 150 g/ mol, TOF = 1.2 h⁻¹ (见图 1). 随后 Darensbourg 等^[25]报道了巴豆酸锌在 80 ℃, 5.5 MPa CO, 压力 下催化 CO2 与 CHO 共聚制备的 PCHC 中碳酸酯链 节含量为 84%. TOF=16 h⁻¹.



1h



2014年, Wu 等^[26]采用戊二酸锌催化体系催化 CO2, PO 和 2-[[(2-硝基苯基)甲氧基]甲基]环氧 乙烷三元共聚(见图 2),在 60 ℃,3.0 MPa 压力下 反应 8 h 生成乙酰官能化 PPC 的 $M_n = 22700 \sim$

62 600 g/mol, PDI=3.1~3.9, 碳酸酯链节含量为 89%~93%,其中羟基-官能化的 PPC 具有更高的 Tg和更高的极性(见表1).



图 2 羟基官能化聚(碳酸亚丙酯)的合成:戊二酸锌催化剂 Fig. 2 Synthesis of hydroxyl-functionalized poly(propylene carbonate): zinc glutarate catalyst

	Table 1 Characterization Data of Coporymen Samples									
	A/PO	A/POa	Conv	Conv	Activity	Carbonate	$M_{ m n}$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$	$M_{ m n}$	$M_{_{ m w}}/M_{_{ m n}}$
Sample	feed	in polymer	А	РО	(g PPC g	$linkages^{c}$	PPC-ONB	PPC-	PPC-OH	PPC-
	/(mol%)	/(mol%)	/%	/%	ZnGlu $^{\rm h-1}$)	/%	$/(g\boldsymbol{\cdot}mol^{^{-1}})$	ONB	$/(g\boldsymbol{\cdot}mol^{^{-1}})$	OH
1	0	0	0	86.5	15.6	92	89 600	3.9	87 600	3.9
2	2.5	0.9	61.0	90.1	18.9	93	62 600	3.1	63 400	3.1
3	5.0	2.2	66.3	90.3	18.1	92	35 500	3.6	37 800	3.4
4	10	4.6	55.0	65.4	14.1	89	32 300	3.6	32 700	4.0
5	16	7.0	44.0	69.7	15.6	90	27 000	3.3	26 400	3.4
6	20	10.6	35.7	34.5	8.1	92	22 700	3.4	23 600	4.6
7	30	-	-	_	_	_	-	_	_	-

表1 共聚物样品的表征数据

Reaction conditions: Temperature 60 °C; Pressure 3. 0 MPa; Time 8 h

2016年, Mapudumo 等^[27]以3,5-二苯基吡唑或 3.5-二叔丁基吡唑,乙酸锌以及适量的苯羧酸为原 料合成了4种苯甲酸双(吡唑)锌(II)配合物(见图 3),分别是(双(3,5-二苯基吡唑)锌(II)苯甲酸酯 (2a),双(3,5-二苯基吡唑)锌(II)3,5-二硝基苯甲 酸酯(2b),二(3,5-二苯基吡唑)锌(II)4-羟基苯甲 酸酯(2c)和双(3,5-二-叔丁基吡唑)锌(II)2-氯苯 甲酸酯(2d)). 在温度 120 ℃, 压力 1 MPa 条件下 将4种配合物用于 CO, 和 CHO 共聚反应, 在无助 催剂条件下反应 16 h 得到共聚物 PCHC 的 M_n =

5 200~12 300 g/mol, PDI=1.19~2.50, 较之前的锌 系催化体系而言,此类锌系催化剂条件更为温和.

羧酸锌催化体系催化活性虽然不高,但不使用 活泼有机金属化合物,制备简单,经济安全,相对 分子质量高且聚合速度快,具有较高的工业应用价 值. 其不足之处主要是对水比较敏感容易失去活 性. 对于羧酸锌催化体系而言, 二氧化碳压力的改 变对产物的选择性、收率、PPC 的骨架结构、热稳 定性等有显著影响,因此在较低压力情况下开发催 化效果好且成本较低的催化体系至关重要.





1.1.3 酚氧锌催化体系 1995年, Darensbourg 等^[28]首次报道了离散型锌配合物,这是 CO₂ 和环 氧化合物共聚反应的一个较大突破.通过二苯基酚 和 Zn[N(SiMe)₂]₂ 合成的(二((2,6-二苯基)酚氧 基)锌)化合物在 80 ℃,5.5 MPa CO₂ 压力下得到 PCHC 的 PDI=4.5, M_n =38 000 g/mol, TOF=2.4 h⁻¹, 碳酸酯链节含量为 91%. 与此同时也实现了 CHO, PO 和 CO₂ 的三元共聚. 随后 Hampel 等^[29] 开发了酚氧基锌配合物 3a 和 3b(见图 4)并测试了 其对 CHO-CO₂ 催化效果. 经证实,在 80 ℃, 8 MPa



Fig. 4 Phenol-zinc complexes catalyzed CHO-CO₂ copolymerization

CO₂的压力条件下 3a 催化得到产物 PCHC 的 TOF=4.9 h⁻¹, M_n =13 500 g/mol, PDI=4.59, 碳酸 酯链节含量为97%.

由于苯环上取代基、金属原子以及配体结构形式的不同,该类催化体系的催化活性也存在显著差异.与此同时,考虑到其工业应用价值不高,所以 对此类催化体系的研究也越来越少.

1.1.4 β-二亚胺锌催化体系 1998 年, Cheng 等^[30]报道了一系列β-二亚胺锌催化剂,同时探索 了引发基团、空间位阻、电子效应等因素对 CO₂-环 氧化物共聚反应催化效率的影响.结果表明,乙酸 氨基(bdi)锌对 CHO 和 CO₂ 的共聚反应都有一定的 催化活性.从空间位阻的角度考虑,空间排布密集 的乙基以及异丙基取代基较空间位阻小的甲基取代 基具有更高的催化活性;从电子效应角度考虑,吸 电子的腈基催化活性最高.由此可见,空间位阻、 取代基类型以及电子效应对 β-二亚胺锌催化剂有 显著影响.

酯基、甲氧基、异丙氧基以及二(三氟甲氧硅烷基)

Bok 等^[31]研发的氟取代的双金属配合物 4(见 图 5)实现了 CO₂ 与 CHO 的共聚,研究发现 N-芳基 邻位取代基对反应的催化活性有很大影响. 当苯胺



	а	b	с	d	e	f	g	h	i
R	$i = \Pr$	$i = \Pr$	$i = \Pr$	Et	Et	Et	Me	Me	Me
R'	$i = \Pr$	$i = \Pr$	<i>i</i> = Pr	<i>i</i> =Pr	Et	Me	$i = \Pr$	Et	Me

图 5 多氟取代双核锌配合物 Fig. 5 Fluorine-substituted dinuclear zinc complex

环上连有大取代基(R'=*i*-Pr、Et)、环亚胺上连有 小取代基(R=Me、Et)(4d、4e、4g、4h)的配合物催 化活性较高.温度在80℃,压力1.4 MPa下4g的 催化活性最高,TON=1570,TOF=785 h⁻¹.这表明 在双核锌催化剂中引入氟取代基可减少环亚胺的碱 性,降低配合物对质子类杂质的敏感性.

2015 年, Kissling 等^[32]设计合成了一系列双核 锌催化剂(见图 6)并测试了其对 CHO 和 CO₂ 共聚 反应的催化效果. 从表 2 可以看出,在 100 °C, 3 MPa CO₂ 压力条件下,引入吸电子基团的催化剂 5d 减少了环氧环己烷开环的阻力,提高了反应聚 合的速率,产物 PCHC 碳酸酯链节含量为 88%, 转化率为 88%, M_n = 280 000 g/mol, PDI = 1.7, TOF = 155 000 h⁻¹.

2016 年, Marina 等^[33]着手研究 β-二亚胺 (BDI)锌基催化剂 BDI^{CF3}(1)ZnEt(6a)和 BDI^{CF3}(2) ZnEt(6b)((BDI^{CF3}(1))H=[CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-C₂H₅)₂]和(BDI^{CF3}(2))H=[CH(CCF₃NC₆H₄-2,6-CH-(CH₃)₂)₂])(见图 7). 在温度 50 °C, 压力 4 MPa下实现了环己烯氧化物和 α , ω -双(羟甲基) 聚(二甲基硅氧烷)共聚且产物中没有环状碳酸酯 生成. 其中 6a 制备的 ABA 嵌段共聚物 PDI=1.2, M_n =18 000 g/mol, 6b 得到的 ABA 共聚物 PDI= 1.3, M_n =18 300 g/mol.

2017 年, Sebastian 等^[34] 采用 BDI^{CF3}-Zn-N (SiMe₃)₂(7)(见图 8)实现了 CO₂、CHO 和(rac)- β -丁内酯(BBL)以及 CO₂、环氧乙烷(CPO)与 BBL 的 三元共聚.其中 BBL/CPO/CO₂ 三元共聚得到的产 物 TOF 高达 3 200 h⁻¹,碳酸酯链节含量为 99%.通 过探究 0.3 MPa、4 MPa CO₂ 压力下 BBL /CHO (CPO)/CO₂ 混合单体原料的 3 种不同三聚方式确 定了该反应的反应机理(见图 2.8).



下ig. 6 Dinuclear zinc catalyst for CO₂ and CHO copolymerization

				.,		···· · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Entry	Cat.	CO ₂ [bar]	TON [b]	$\begin{array}{c} \text{TOF} \\ \left[\begin{array}{c} h^{-1} \end{array} \right] \end{array}$	% PCHC	% Conve rsion	$M_{ m n}({ m g} \cdot { m mol}^{-1})$	$\mathrm{PDI}[M_{\mathrm{w}}/M_{\mathrm{n}}]$
1	5b	10	560	530	97	14	32 000	1.8
2	5b	30	890	830	99	22	114 000	1.3
3	5a	10	1 800	14 800	91	45	132 000	1.6
4	5a	30	3 000	23 300	95	74	228 000	1.5
5	5c	10	1 850	16 100	94	46	193 000	1.5
6	5d	10	2 800	41 000	70	70	103 000	1.7
7	5d	30	3 500	80 300	67	87	128 000	1.8
8	5d	40	3 700	85 500	83	90	207 000	1.8
9	5d	30	3 700	95 500	90	75	350 000	1.6
10	5d	10	4 720	29 600	81	59	278 000	1.6
11	5d	30	6 740	155 000	88	85	280 000	1.7

表 2 环氧环己烷和二氧化碳与催化剂 5a,5b,5c 和 5d 的共聚^[a]

Table 2 Copolymerization of cyclohexene oxide and CO_2 with catalyst 5a,5b,5c and $5d^{[a]}$

Reaction conditions: Temperature 100 $^{\circ}\!\mathrm{C}$; Pressure 1.0 ${\sim}4.$ 0 MPa





图 7 β -二亚胺锌催化剂





Fig. 8 Zinc catalyst



就早期的β-二亚胺锌催化体系而言,其催化活 性低,制备工艺复杂且催化剂生产成本较高.而新 型催化体系主要集中于三元共聚物,通过调节三元 共聚反应的压力、温度等条件提高了反应的催化活 性、选择性且降低了催化剂生产成本.与此同时, 在此类催化体系中引入吸电子基团也可减少环氧化 物开环的阻力,提高反应聚合速率.

 1.1.5 吡啶-锌催化体系
 Darensbourg 等^[35] 曾报

 道由 2,6-二甲氧基吡啶与卤代锌反应得到的[Zn

 (2,6-二甲氧基吡啶)₄]²⁺[Zn₂X₆]²⁻(8a-8c)和由 3

三氟甲基吡啶与溴化锌反应得到的(3-CF₃-吡 啶)₂ZnBr₂(见图 10)均能催化 CO₂ 与 CHO 发生共 聚和环化反应,结果显示前者比后者的催化活性 高.在 80 \mathbb{C} ,5.5 MPa CO₂ 压力下生成产物 PCHC 的分子量高达 44 000 g/mol 且分子量分布很宽,碳 酸酯链节含量为 80%~91%.



8a: X=Br 8b: X=Cl 8c: X=I

- 图 10 吡啶-锌配合物在 CHO-CO₂ 聚合反应中的应用
 - Fig. 10 Application of pyridine-zinc complex in CHO-CO₂ polymerization

吡啶-锌类催化体系相对于其他锌系催化体系 研究较少,主要是因为配合物结构复杂,机理研究 较为困难,因此开发新型吡啶-锌类催化体系对二 氧化碳与环氧化物共聚反应具有重要的研究意义.

1.2 卟啉类催化体系

1978年, Takeda 等^[36]首次合成了一系列基于 四苯基卟啉配体(tpp)骨架的单活性位点催化剂 (见图11,9a-9d),并将其用于CO₂与环氧化物





Fig. 11 Aluminum tetraphenylporphyrin catalyst

共聚反应.研究表明,在 20 ℃,0.8 MPa CO₂ 压力 条件下 9b 可催化 CO₂ 与 PO 发生共聚反应,经过 19 d 反应得到产物 PPC 的 M_n = 3 900 g/mol, PDI = 1.15,碳酸酯链节含量为 40%,虽然反应时间长但 对卟啉类催化体系的开发利用奠定了基础. 与此同 时通过在 9d 中加入铵盐或鏻盐可催化 CO₂ 与 PO 生成 PPC. 在 20 ℃, 4.8 MPa CO₂ 的条件下 9a 与 EtPh₃PBr 反应生成 PPC 的 M_n = 3 500 g/mol, PDI= 1.09, TOF = 0.18 h⁻¹, 碳酸酯链节含量高 达 99%.

2003 年, Sugimoto 等^[37]发现[(tpp)MnOAC]可 催化 CO₂ 与 CHO 发生共聚,在 80 ℃,5 MPa CO₂ 条件下得到产物 PCHC 的 M_n = 6 700 g/mol, TOF = 16.3 h⁻¹, PDI = 1.3,碳酸酯链节含量为 99%,当 反应体系加入助催剂 PPh₃、MeIm 或吡啶时并没有 促进反应进行,反而降低了反应聚合的速率和碳酸 酯链节含量.

杨海建等^[38]开发了一系列高效的四苯基卟啉 配合物 TPPCo^mX(见图 12)并以二甲氨基吡啶为助 催化剂催化CO₂与CHO共聚.表3结果表明在 80 ℃,



10a: X=Cl 10b: X=Br 10c: X=I 10d: X=OAc 图 12 钴四苯基卟啉催化剂 Fig. 12 Cobalt tetraphenylporphyrin catalyst

5 MPa,1 当量助催化剂条件下反应 6 h 得到了高选择性交替的 PCHC,其碳酸酯键含量超过 99%, M_n = 59 600 g/mol,是卟啉类催化体系中活性较好的.

	Table 3 The effect of solvent on the copolymerization of CHO and CO_2											
Entry	Solvent	Yield	TOF	Selctivity	Carbonate	M	$M_{\rm w}/M_{\rm p}$					
		/%	/h	/%	Linkages/%							
1	none	16	27	100	> 99	21 100	1. 28					
2	Trichloromethane	-	-	-	_	-	-					
3	Dimethylformamide	-	-	-	_	-	-					
4	Methylbenzene	5	8	100	> 99	6 200	1.08					
5	Dichloromethane	87	145	100	> 99	59 600	1.59					

表 3 溶剂对环氧环己烷和二氧化碳聚合的影响

Reaction conditions: $n(Co^{II} TPPCI) = 0.1 \text{ mmol}, \varphi(CHO : Co^{III} TPPCI : DMAP) = 1000 : 1 : 1, t = 6 h, \theta = 80^{\circ}, P(CO_2) = 7 MPa.$

2015年, Sheng 等^[39]着手研发了一系列双功能 铝卟啉配合物并测试了其对 PO 和 CO₂ 的共聚作 用.结果显示调节配体框架中甲氧基数以及季铵阳 离子中烷基链的长度可改变中心 Al 原子的电子环 境并对反应的催化性能进行优化.其中配体骨架中 含六个甲氧基的配合物为最佳催化剂.其在 80 ℃, 3 MPa 压力条件下 TOF = 1 320 h⁻¹, PPC 选择性为 93%, TOF 在 90 ℃和 3 MPa 时高达 2 824 h⁻¹ 且 PPC 选择性保持在 89%.

卟啉类催化体系相对于其他催化体系制备成本 较高,反应时间较长,但其最大的优势是可以得到 分子量分布较窄的共聚物.目前主要通过改变配体 结构、金属的电子云密度、金属类型来调节反应的 催化性能,同时也在尝试开发新型的稀土类卟啉配 合物,得到高应用价值的共聚物.

1.3 SalenMX 类催化体系

1979 年, Soga 等^[40] 报道的 Co(OAc)₂ 催化 PO 和 CO₂ 共聚反应, TOF = 0.6 h⁻¹. 随后 Qin 等^[41] 开 发的 Salen-钴配合物在 25 ℃, 5. 5 MPa 压力条件下 可催化 PO 和 CO₂ 共聚生成 PPC, 其压力要求较高且 反应没有环状副产物生成, 但与其他 Salen 铬催化体 系不同的是此催化体系不需要杂环类添加剂.

Wang 等^[42] 合成的 Salen (salen-H₂ = N, N-双 (3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-苯二胺) 钛(III) 配合 物在助催剂二(三苯基膦基)亚胺鎓氯化物 (PPNCl) 作用下可催化 CO₂和 CHO 共聚.与之前 报道的(Salalen) Ti(IV) Cl 相比, (Salen) Ti(III) Cl 制备更容易且显示出优异的催化活性和选择性.由于助催化剂的亲核试剂不引发共聚, (Salen) Ti (III) Cl/[PPN] Cl 在 120 ℃, 4 MPa 的条件下完全

583

交替,产生没有环状副产物的 PCHC.

2015 年, Antonello 等^[43]研究开发的 Yb(salen) 配合物 11(见图 13)/NBu₄Cl 在 70 ℃, 2 MPa CO₂



图 13 Salen-Yb 催化 CHO-CO₂ 共聚反应 Fig. 13 Salen-Yb catalyzed CHO-CO₂ copolymerization

压力条件下可催化 CHO 和 CO₂ 共聚得到 PCHC, 反应 18 h 之后得到 PCHC 的 TOF = 31 h⁻¹,转化率 为 57%, M_n = 10 200 g/mol, PDI = 1.54. 与其他过 渡金属/镧系元素盐配合物比较,新提出的催化剂 具有较好的活性和共聚选择性.

2016年, Cuesta - Aluja等^[44]研发的催化剂12

(见图 14)以及 Fe、Co、Cr 的相关配合物中,催化



图 14 Salen-Al 催化剂 Fig. 14 Salen-Al catalyst

剂 12 活性相对较高,可以与四丁基溴化铵(TBAB) 组合形成活性二元催化体系,在 80 ℃,1 MPa 压力 条件下可催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应,产物 TOF=120~3 434 h⁻¹(表4 所示),其中催化活性最 高的是 CO₂ 与 1-氯-2, 3-环氧丙烷环加成反应, TOF 值高达 3 434 h⁻¹ 且动力学实验表明此反应是 一级反应.此外,催化体系 12/PPNCl 可催化 CHO 和 CO₂ 反应得到 PCHC, M_n = 2 900 g/mol, PDI = 1.3(表5 所示).

表 4 催化体系 12 / TBAB 催化 1,2-环氧己烷和 CO₂ 的环加成 TOF(h⁻¹)值

Table 4 Optimization of TOF (h^{-1}) using catalytic system 12/TBAB in the cycloaddition of 1,2-epoxyhexane to CO,

Entry	12/TBAB(mol%)	T∕℃	P(bar)	t∕h	Conv/%	$TOF/(h^{-1})$	Y/%
1	0.1/0.5	80	10	1	53	531	50
2	0.1/0.5	45	10	1	9	90	9
3	0.1/0.5	80	1	1	27	267	21
4	0.05/0.25	80	10	0.5	20	800	19

Reaction conditions: 1,2-epoxyhexane: 24.86 mmol (3 mL), reactions were run in duplicate.

表 5 催化体	系 12/PPNCI	催化	CHO 和	CO ₂ 共聚
---------	------------	----	-------	--------------------

Table 5 Copolymerization of CHO and CO2 using catalytic system 12/PPNCl

Entry	T∕℃	P/(har)	t/h	Conv/%	Y/%, $(M_{\rm w} \cdot 10^3,$	/% CO ₂	PCHC/
2.11.1.7	1, Q	1, (bu)	0 11	00117770	$M_{\rm w}/M_{ m n}$)	content	CHC/%
1	80	50	18	66	41(1700, 1.3)	92	71/29
2	45	50	24	63	50(2100, 1.2)	96	82/18
3	25	50	90	58	45(2900, 1.3)	92	84/16
4	45	10	24	63	46(2100, 1.3)	85	79/21

Reaction conditions: Cyclohexene oxide: 29.70 mmol (3 mL); 12: 0.2mol% respect to the substrate: PPNCl: 0.2 mol% respect to the substrate, reactions were run in duplicate.

Si Gao-shan 等^[45]研究发现[OSSO]CrX 新型催 化剂13(见15所示)与路易斯碱或鎓盐组合在



90 ℃, 3 MPa 压力条件下催化 4-乙烯基环氧环己烷 (VCHO)/CO₂ 共聚合成 PCHC,催化性能分析见表 6、7 所示,结果表明乙烯桥连配体的铬配合物与轴 向阴离子CI⁻作用显示出较高的催化活性,得到产 物的 TOF = 134 h⁻¹(表 7),碳酸酯链节含量高于 95%,通过进一步研究对反应的可能机理进行了归 纳总结(见图 16 所示).



图 16 VCHO 与 CO₂ 共聚机理

Fig. 16 VCHO and CO2 copolymerization mechanism

表 6 [OSSO] CrX-PPNCI 二元催化体系催化 VCHO 与 CO₂的共聚反应

Table 6 Copolymerization of VCHO with CO2 under [OSSO]CrX-PPNCl binary catalyst

Entry	Complex	TOF	Select/%	Carbonate/%	$M_{\rm n}/({ m g} \cdot { m mol}^{-1})$	PDI
1	13a	74	73	97.5	15 000	1.30
2	13b	82	68	98.0	20 000	1.35
3	13c	78	71	99.0	19 000	1.27
4	13d	13	44	95.5	6 000	1.26

Reaction conditions: [VCHO] : Cr : PPNCl=1 000 : 1 : 2; VCHO=12.4 g (0.1 mol); 3.0 MPa, 90 °C, 6 h

表 7 13a-PPNCl 二元催化体系下 VCHO 与 CO₂ 的共聚

Table 7 Copolymerization of VCHO with CO2 under complex 13a-PPNCl binary catalyst

Б.	Р	Temp	Molar	Т	Select.	TOF	$M_{ m n}$	DDI	
Entry	MPa	∕°C	ratio	/h	/%	IOF	/(g $\boldsymbol{\cdot}$ mol $^{-1}$)	PDI	
1	3.0	80	1 000 : 1	6	74	54	10 000	1.26	
2	3.0	90	1 000 : 1	6	73	74	15 000	1.30	
3	3.0	100	1 000 : 1	6	61	57	14 700	1.30	
4	3.0	90	1 500 : 1	6	70	46	_	-	
5	3.0	90	800 : 1	6	72	69	_	-	
6	3.0	90	500 : 1	6	69	58	_	-	
7	3.0	90	1 000 : 1	3	71	93	9 000	1.48	
8	3.0	90	1 000 : 1	2	65	114	7 000	1.28	
9	3.0	90	500 : 1	2	79	134	9 800	1.21	
10	1.5	90	1 000 : 1	6	73	52	-	-	
11	1.01	90	1 000 : 1	6	68	25	6 000	1.26	

Reaction conditions: VCHO (12.4 g, 0.1 mol); complex 1: PPNCl=1:2 in neat VCHO.

2016 年, Wu 等^[46] 采用(salen)CoX(14)/ PPNTFA 二元催化剂体系(见图 17 所示)对 PO/



CO₂和 CHO/CO₂ 偶联反应中水的作用机理进行探究. IR和¹HNMR的机理研究表明, CO₂/环氧化物



图 17 Salen-Co/PPNTFA 催化剂 Fig. 17 Salen-Co / PPNTFA catalyst

共聚反应先水解形成二醇,因此在环氧化物/CO₂ 偶联反应期间水不是真正的链转移试剂,而是二醇 作为链转移试剂产生的 α,ω-二羟基封端聚碳酸 酯,所以 CO₂ 基三嵌段共聚物由 3 个催化反应组 成:水解, CO₂/环氧化物偶合反应和开环聚合.

SalenMX 催化体系是近年来研究较多的催化体 系,目前此类催化体系制备方法简单,对于反应的 温度、压力要求较为温和,生成的产物中碳酸酯链 节含量较高,分子量分布较窄并且可以催化多种反 应.目前研究较多的是 SalenCrX 和 SalenCoX 催化 体系,通过调节此类催化体系的配体结构以及轴向 阴离子类型以改变配合物结构得到新型的催化剂, 同时通过改变助催剂的类型也可以获得较高催化活 性.在此基础上也可以改变金属的类型,开发出经 济且实用价值更高的新型席夫碱催化体系.

1.4 稀土催化体系

2005年,谢东等^[47]研发的稀土三元催化剂 (三氯乙酸稀土配合物/二乙基锌/甘油)在60~65 ℃,3.5~4 MPa的CO₂压力条件下反应12h后实 现了CO₂、PO和CHO的三元共聚,催化结果表明 该催化剂对CO₂与CHO共聚的催化活性比CO₂与 PO共聚的高,与此同时增加反应单体中CHO的比 例也可以提高共聚物中环己烯碳酸酯的含量,大幅 度改善共聚物的耐热性能.

2008年, Zhang 等^[48]发现了几种基于稀土金属 的二烷基配合物,通过具有不同 N-芳基取代基的 β -二亚胺化合物(HL¹ = (2-CH₃O(C₆H₄))N = C (CH₃)CH=C(CH₃)NH(2-CH₃O(C₆H₄), HL² = (2, 4,6-(CH₃)₃(C₆H₂))N = C(CH₃)CH = C(CH₃)NH (2,4,6-(CH₃)), HL³ = PhN = C(CH₃) CH(CH₃) NHPh)用 Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂处理后可得到二 烷基配合物 L¹Ln(CH₂SiMe₃)₂(Ln = Y(15a), Lu (15b),Sc(15c)), L²Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)(Ln = Y (16a), Lu(16b))和 L³Lu(CH₂SiMe₃)₂(THF)(17) (见图 18 所示)并将其应用于 CHO 和 CO₂ 共聚反 应.结果表明,半径较大,空间较大的中心金属有 利于 CHO 和 CO₂ 的共聚.因此,甲氧基改性的 β-二亚氨基钇双(烷基)配合物 15a, L¹Y(CH₂SiMe₃)₂ 是 CHO 和 CO₂ 转化为聚碳酸酯的最佳催化剂.以 1,4-二氧六环为溶剂在 1.5 MPa 二氧化碳压力 (T_p=130 ℃)下,稀土金属催化剂达到最高催化活 性,产物中 TOF 为 47.4 h⁻¹, M_n =1.9×10⁴g/mol, 碳酸酯链节含量为 99%, PDI=1.7.

2012年,Lu等^[49]研发的以Y(CCl₃OO)₃-甘油-ZnEt₂为代表的稀土三元配位催化剂(见图 18(18) 所示)可催化CO₂和PO交替共聚以工业规模生产 PPC,但其催化活性较低,只有11.7%的活性中心 是有效的,猜测原因可能是活性中心在非均相催化 剂中的嵌入.而他们开发了各种Y(CCl₃OO)₃-甘 油-ZnEt₂催化剂并设计了两种不同负载方法.第一 种方法:首先将Y(CCl₃OO)₃-甘油与无机氧化物混 合,然后滴加ZnEt₂形成负载型催化剂,催化性能 分析见表8.另一种方法:首先制备Y(CCl₃OO)₃-甘油-ZnEt₂然后与无机氧化物混合,催化性能分析 见表9.从表中可以看出前者与相应的未负载的稀 土三元催化剂相比催化活性降低,而后者的催化活 性提高了16%~36%.然而通过两种负载催化剂制 备的PPC平均分子量均*M*。超过100 000 g/mol,碳



图 18 β-二亚胺化合物催化 CHO-CO₂ 共聚

Fig. 18 β -diimine compounds catalyzed CHO-CO₂ copolymerization

表 8 CO ₂ 与	PO	共聚催	化剂	影响
-----------------------	----	-----	----	----

Table 8	Influence of	f Supporting	Method of	on the	Copolymerization	of PO	and CO ₂
							/

No.	Catalyst	Catalyst Activity (g/(mol Zn h))	$M_{\rm n} \times 10^{-4}$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}$	CU (%)
1	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin-ZnEt ₂	630.8	10.8	3.20	97.2
2	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin/SiO ₂ /ZnEt ₂	389.8	12.2	3.25	97.9
3	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin/ γ -Al_2O_3/ZnEt_2	402.6	12.0	3.34	98.1
4	$Y(CCl_3OO)_3$ -Glycerin-ZnEt ₂ /SiO ₂	733.4	10.8	3.09	97.2
5	$Y(\text{CCl}_3\text{OO})_3\text{-}Glycerin\text{-}Zn\text{Et}_2/\gamma\text{-}Al_2O_3$	861.5	10.4	3.58	96.5

Reaction conditions: P_{co2} : 4.0 MPa; Reaction time: 10 h; Temperature: 70 °C; PO: 200 mL; Y(CCl₃COO)₃: Glycerin: ZnEt₂ = 1 : 10 : 20; ZnEt 2 = 2.0 mL; 1, 3-dioxolane: 40 mL. γ -Al₂O₃, calcined at 600 °C for 10 h, the amount used was 2.5 g.

表9 CO₂ 与 PO 共聚催化剂影响

Table 9 Influence of Supporting Method on the Copolymerization of PO and $\rm CO_2$								
No.	Support ^a	Catalyst Activity (g/(mol Zn h))	$M_{\rm n}^{\rm a} \times 10^{-4}$	$M_{\rm w}/M_{\rm n}^{\rm a}$	CU/(%) ^a			
1	_	630.8	10.8	3.20	97.2			
2	α -Al ₂ O ₃	625.6	10.2	3.89	97.0			
3	γ -Al ₂ O ₃	861.5	10.4	3.58	96.5			
4	SiO_2	733.3	10.8	3.09	97.2			
5	ZnO	717.9	11.5	3.01	96.7			
6	MgO	682.1	14.3	3.28	99.0			

Reaction conditions: P_{CO2} : 4.0 MPa; Reaction time: 10 h; Temperature: 70 °C; PO: 200 mL; Y(CCl₃COO)₃: Glycerin: ZnEt₂ = 1 : 10 : 20; ZnEt₂ = 2.0 mL; 1,3-dioxolane: 40 mL. a. Metal(mol) of Support/ZnEt₂(mol) = 1.25, calcined at 600 °C for 10 h.

酸酯链节含量均高于96%.研究表明负载催化剂的 催化活性显著依赖于载体,其按以下顺序增加: α -Al₂O₃< MgO < ZnO ~ SiO₂ < γ -Al₂O₃,其中 γ -Al₂O₃ 是稀土三元催化剂的最佳载体,催化活性相对于活 性中心为17%的未负载稀土三元催化剂而言提高 了36%.虽然 MgO 催化剂的催化活性仅提高了 8%,但 PPC 的 M_n 和碳酸酯链节含量提高到 143 000 g/mol 和99%,而普通稀土三元催化剂的 PPC 约为108 000 g/mol 和97%.

江艳华等^[50]报道的稀土三元催化剂(三氯乙酸 稀土配合物/ZnEt₂/glylerin)在70℃,4 MPa CO₂ 压 力条件下可催化正辛酸缩水甘油酯-CO₂-PO 三元共 聚,该催化体系具有催化活性高,聚合时间短且聚 合物分子量高等优点.与此同时 PO 环氧单体的引 入也可以提高 PPC 的脆性和耐低温性能.

稀土催化体系是近几年的研究热点,其在合成 碳酸酯和聚碳酸酯等方面有很大的发展空间.此类 催化体系催化效率高且选择性高,催化得到的产物 PPC分子量分布很宽且价格昂贵,目前的研究重点 侧重于三元催化体系开发以提高 PPC 脆性及耐低 温性能,实现 PPC 的工业化利用.

1.5 双金属氰化物催化体系

1985 年, Kruper 等^[51]报道了一系列分子式为: $M_a^{-1}(M^2(CNx))_b(a和b:1,2,3;x:4,5,6)$ 的双 金属氰化物对 CO, 和环氧化物的共聚作用, 其中六 氰合铁(Ⅲ)锌盐可以催化 EO、PO、1-丁烯环氧化 物和 CHO 生成聚碳酸酯,碳酸酯链节含量为 50%~95%, PDI=2~6, TOF=4 h⁻¹. 2009年, 吴 元祥等^[52]制备了基于 Zn₃ [Co(CN)₆], 的双金属氰 化配合物催化剂,探索了不同反应条件下 Zn₃ Co (CN)。],催化 PO/CO,共聚反应的催化性能以及反 应条件对产物组成的影响.结果表明:在80~130 ℃范围内催化效率随温度升高而增加,随压力增大 而下降,因此在较低温度和较高压力下反应10h有 利于 CO,转化为共聚物.李志锋等^[53]开发的双金 属氰化物/稀土配合物复合催化剂可催化 CO, 和 PO 共聚反应, 通过探究稀土的种类、稀土与锌的 比例、稀土配合物中酸根离子酸性、反应压力和时 间对催化反应的影响,表明Y(CCl₃COO),有利于 共聚反应进行, 且当n(Y)/n(Zn)=6, 聚合4h后 其催化活性比单纯的双金属氰化物提高了35%,得 到了 M_n 大于1.0×10⁵ g/mol 的聚合物,但聚合物的 碳酸酯含量并没有提高,说明稀土金属只起到活化

金属与环氧丙烷配位的作用,其反应机理仍遵循双 金属氰化物的共聚过程.

郑厚超等^[54]研究了双金属氰化配合物(DMC) 催化剂催化 CO₂ 与 PO 的共聚及 PO 均聚反应,探 究了 DMC 催化剂的诱导现象.结果表明,共聚时 DMC 催化的诱导期比均聚短,尤其是在低 CO₂ 压 力(1.0 MPa)下更明显,其诱导期由均聚时的 45 min 缩短为共聚时的 15 min. 共聚时诱导期随 CO₂ 压力升高而增加,当反应压力由 1.0 MPa 升高 至 7.0 MPa 时,诱导期由 15 增至 40 min. PO 与 CO₂ 共聚时的引发现象不同于 PO 均聚:共聚引发 时温度和压力突然异常升高并迅速降低至引发前的 状态,而均聚引发时温度突然升高后逐渐下降.由 此可知 CO,能促进 DMC 催化剂活化.

杨辉等^[55]开发了钴锌双金属氰化物/戊二酸锌 (DMC-P123/ZnGA)复合催化剂并用于 CO₂ 与 PO 共 聚反应. 当反应温度为 60 ℃,反应时间为 12 h 时, PO 的转化率达到 94%;所得共聚产物的 M_n 达到 6 万,碳酸酯链节含量大于 68%, CO₂ 固定率达到 30%.结果显示, DMC-P123 以更小粒径均匀分散到 ZnGA 中且该催化剂对于 CO₂ 与 PO 共聚反应有较高 的催化效率,并得到高相对分子质量的 PPC.

双金属氰化物催化体系相对于其他催化体系而 言有多个金属活性位点,催化效果较好,成本较 低,得到的产物相对分子质量较高,有很好的工业 应用价值.但催化剂结构较为复杂,催化机理等研 究也就较为艰难,与此同时其生成产物的选择性不 高,这也是阻碍其发展的重要因素.因此寻找结构 简单、催化活性高、分离简单、选择性高且聚合时 间短的复合催化体系成为研究的重点及难点.

1.6 负载型催化体系

徐守萍等^[56]将环氧树脂、酚醛树脂或聚氨酯 泡沫负载在 PBM 催化剂,结果表明聚氨酯泡沫负 载的 PBM 可成功催化 CO₂ 和 PO、EO 以及 CHO 共 聚反应,表 10 列出了各种负载催化剂催化下 CO₂ 共聚的实验结果.由表 10 看出,用环氧树脂、酚醛 树脂泡沫负载的 PBM 催化 PO 和 CO₂ 共聚得不到 产物.而用聚氨酯泡沫负载的 PBM 催化 CO₂ 与 PO、EO 和 CHO 均能得到共聚产物.尤其在催化 CO₂ 和 PO 的共聚中有较高的催化效率(28 g/g), 最重要的是负载催化剂循环使用 3 次后仍有催化活 性,有利于实现反应工艺的连续化且降低了反应的 成本.

Table To coposynchization of GO ₂ and eposities using rounds supported T bit as catalysis							
Type of Catalyst	Amount of Catalyst/amount of PBM/g	T∕°C	Type of Epoxides	Amount of Epoxides g	Yield g∕g	Carbonate /%	Cyclic Carbonate /%
1	3.0/0.88	60	РО	7.0	-	-	-
2	4.0/0.87	60	РО	7.0	-	-	-
3	1.6/0.51	60	PO	7.0	28	53	17
3	3.0/0.95	45	EO	13	23	18	15
3	2.2/0.69	60	СНО	8.0	1 rac	-	-

表 10 不同泡沫负载 PBM 催化剂的催化效果

Table 10 Copolymerization of CO₂ and enoxides using foams-supported PBM as catalysts

Reaction conditions: The amount of CO₂ in the reaction is 12 g; b.1 is the epoxy loaded PBM, 2 is the phenolic resin supported PBM; 3 is the polyurethane foam loaded PBM.

负载型催化体系在产物分离方面有较大进展. 此类催化体系实现了催化剂的循环利用,降低了催 化剂的生产成本,对聚碳酸酯的工业化有重要的应 用价值且为新型催化体系的发展提供了新方向.

1.7 其他催化体系

2014年, Chuang 等^[57]研发了一系列含有双-. 三-或四-BTP 配体(BTP =苯并三唑酚盐)的锆配合 物, 通过 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(2,4,4-三甲基 戊-2-基)苯酚(^{C8} BTP-H)或2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔丁基苯酚(^{*t*-Bu}BTP-H)处理Zr(O^{*i*}Pr)₄ (ⁱPrOH)得到产率较高的烷氧基锆[(^{cs}BTP)₂Zr (OⁱPr)₂]、[(^{i-Bu}BTP)₂Zr(OⁱPr)₂]. 通过相似的处 理方法得到了 [('-BuBTP)₂Zr (NMe₂)₂]、 $\left[\left({}^{C8}BTP\right)_{4}Zr\right]_{4}$ $\left[\left({}^{t-Bu}BTP\right)_{4}Zr\right]$ 和 $\left[\left({}^{t-Bu}BTP\right)_{3}Zr\right]_{4}$ (NMe₂)]等锆配合物.其中「(^{*i*-Bu}BTP)₃Zr(NMe₂)] 的固态结构揭示了具有 3 个^{*i*-Bu}BTP 配体和一个-NMe, 基团的单体 Zr(IV) 酰胺, BTP 部分与金属中



心的键合模式采用 N. O 二齿和 O-单齿型证明了结 合空间较小体积^{cs}BTP 配体的 Zr 配合物 [(^{cs}BTP)₂Zr(OⁱPr)₂]和[(^{cs}BTP)₄Zr]不仅能催化 环氧化物与 CO₂ 的共聚反应, 而且有助于丙交酯聚 合. 在 100 ℃, 4 MPa CO₂ 压力条件下 [(^{c8}BTP)₄Zr]催化 CHO 和 CO,反应可产生高分子 量的共聚物($M_n > 10\ 000\ g/mol$)和高的碳酸酯键(> 90%). 其中单点错烷氧化「(^{C8}BTP),Zr(OⁱPr),]是 这些配合物中活性丙交酯聚合最活泼的催化剂,可 以得到具有预期分子量和窄分子量分布(PDI≤ 1.25)的聚丙交酯.

2017年, Lee 等^[58]着手研究的双(NHC)-咔唑 盐前体 19a 和 19b 以及含有这种双碳烯配体的新乙 酸镍配合物 19c-19e(见图 19 所示),在没有助催剂 的情况下所有 Ni 配合物都可以用于 CHO 和 CO, 的 偶联反应. 表 11 的催化结果显示: 170 ℃, 0.1% 催 化剂负载条件下具有给电子取代基苄基("Bu)基团



图 19 乙酸镍配合物催化 CO2-CHO 共聚反应 Fig. 19 Nickel complexes catalyzed by CO2-CHO copolymerization

表 11 通过使用碳烯镍(II) 配合物催化 CHO 和 CO2 的偶联

Tab 11 Coupling of CHO and CO2 Catalyzed by Using Carbene Nickel(II) Complexes

Entry	Cat. (mol %)	pCO_2^{0} (psi)	Temp ∕℃	Time ∕h	% CHO conv	/% CHC [% trans]	TON	TOF∕ h ⁻¹	% Copolymer /% Carbonate	M_{n} [$M_{\mathrm{w}}/M_{\mathrm{n}}$]
1	19c(0.10)	500	130	24	9	>99[18]	90	3	<1	-
2	19d(0.10)	500	130	24	28	>99[8]	280	12	<1	_
3	19e(0.10)	500	130	24	41	>99[8]	410	17	<1	_
4	19c(0.10)	500	170	24	71	>99[4]	710	30	<1	-
5	19d(0.10)	500	170	24	99	>99[<1]	990	41	<1	-
6	19e(0.10)	500	170	24	73	>99 [2]	730	30	<1	-
7	19c(0.50)	500	130	24	54	39 [9]	108	5	61 [95]	2 500 [1.29]
8	19d(0.50)	500	130	24	95	98 [3]	190	8	2 [99]	-
9	19e(0.50)	500	130	24	84	65 [10]	168	7	35 [76]	1 700 [1.29]
10	19c(0.50)	500	130	48	90	50 [19]	180	4	50 [99]	3 600 [1.24]
11	19c(0.50)	500	110	48	81	38 [7]	162	3	62 [99]	4 300 [1.23]
12	19c(0.25)	500	110	72	39	36 [11]	156	2	64 [>99]	4 100 [1.29]
13	19c(0.25)	500	110	144	70	32 [10]	280	2	68 [>99]	6 700 [1.28]
14	f	500	170	24	-	-	-	-	trace ^g	-
15	19c (1.0)	500	110	48	93	33[<1]	93	2	67 [>99]	7 000 [1.28]
16	19c(1.0)	500	95	48	74	38 [<1]	74	2	62 [>99]	5 200 [1.23]
17	19c(0.50)	500	130	24	99	>99[<1]	198	8	<1	-

Reaction conditions: 50 mmol of CHO. 0.5% bis(triphenylphosphine) iminium chloride (PPNCl) was added.

的配合物 19d 能够有效地催化 CHO/CO₂ 环加成得 到顺式异构体选择性大于 99% 的环己烷碳酸酯.其 中 Ni 催化剂 19c 可用于 CHO 与 CO₂ 共聚反应,在 0.25% 催化剂负载和 110 ℃条件下,得到碳酸酯链 节含量大于 99% 的聚碳酸环己酯.这些结果表明通 过调节乙酸镍(II) 催化剂的浓度、偶联温度可进行 环加成或共聚反应的切换.

2017 年, Ma 等^[59] 开发了 N-碘代琥珀酰亚胺 (NIS) 和 DBU 组合的一种有效催化体系,在大气压 下将其用于 CO₂ 与环氧化物的的环加成反应并形

成了具有宽底物范围的高产率环状碳酸酯.一方面,在反应中 DBU 作为亲核启动子用于激活 NIS 以成为更亲电的碘物质且能够激活环氧化物.另一方面,NIS 提供的亲核氮物质可用于环氧化物开环的琥珀酰亚胺阴离子.希望通过后续的不断探索可以将此类催化体系运用在聚碳酸酯的合成加工方面.

2 共聚发展趋势

在 CO, 与环氧化物共聚的反应过程中运用较

多的是均相催化体系,此类催化体系与非均相催化体系相比催化效率高、选择性高且更有利于催化机理的研究.目前在催化剂研究过程中存在的主要问题是反应条件较为苛刻、分离过程复杂且催化剂重复利用欠佳.因此催化剂的发展趋势应侧重于成本低、反应条件温和、催化效率高、选择性高、分离过程简单且催化剂重复利用率高的新型催化体系.

3 结语

关于 CO₂ 与环氧化物的共聚反应研究已经取 得了很大进展. 然而现有的催化体系中只有 Cr、Co 和 Zn 催化体系对 CO₂ 与环氧化物共聚反应有较高 的催化活性,但反应过程中的较高温度、较高压力 条件以及高成本的催化体系一直阻碍着聚碳酸酯的 发展.目前通过加强对已有催化体系配体结构的设 计改造以及反应机理的进一步研究以极大提高催化 效率并实现工业化应用,与此同时也可以开发 Mn, Ni, Al, Ti 等新型催化体系. 相信随着反应机理的 深入探索,新型催化体系的开发以及生产工艺的改 进, CO₂ 与环氧化物的共聚反应将会带来更大的经 济效益和社会效益.

致谢:感谢蔺伟同学的帮助.

参考文献:

- [1] Pang Hao(庞浩), Liao Bing(廖兵), Huang Yusui(黄玉惠), et al. New advances in the application of poly (1,2-Propylene Carbonate)(聚(1,2-亚丙基碳酸酯)的应用研究新进展)[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 2001, 18(5): 347-350.
- [2] Bonini C, D' Auria M, Ferri R, et al. Graft copolymers of lignin with electron poor alkenes [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90(4): 1163-1171.
- [3] Tang Xia(唐 霞), Tong Liping(佟丽萍). Production technology and market prospect of polycarbonate at home and abroad(聚碳酸酯国内外生产技术及市场前景)
 [J]. Liaoning Chem Indus(辽宁化工),2007, 9:603-608.
- [4] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. Pol Sci, Part B: Polym Lett, 1969, 7(4): 287-292.
- [5] Beckman E J. Making polymers from carbon dioxide[J]. Science, 1999, 283(5404): 946-947.
- [6] Coates G W, Moore D R. Discrete metal-based catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism [J]. Angew

Chem Int Ed, 2004, 43(48): 6618-6639.

- [7] Kember M R, Buchard A, Williams C K. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerisation [J]. Chem Commun, 2011, 47(1): 141-163.
- [8] Kuran W, Listos T. Initiation and propagation reactions in the copolymerization of epoxide with carbon dioxide by catalysts based on diethylzinc and polyhydric phenol[J]. *Macro Chem Phys*, 1994, 195(3): 977-984.
- [9] Inoue S, Koinuma H, Yokoo Y, et al. Stereochemistry of copolymerization of carbon dioxide with epoxycyclohexane
 [J]. Makro Chem, 1971, 143(1): 97-104.
- [10] Yanyan Wang, Jingwei Fan, Donald J. Darensbourg. Construction of versatile and functional nanostructures derived from CO₂-based polycarbonates [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(35): 10206-10210.
- [11] Mei Yang(杨美), Xiang-hong Zhong(钟向宏), Qun Chen(陈群). Research progress on synthesis of cyclic carbonates by ionic liquid catalyzed carbon dioxide(离子 液体催化二氧化碳合成环状碳酸酯的研究进展)[J]. *Chem Ind & Eng Pro*(化工进展), 2017, 9(36): 3300-3308.
- [12] Qin Yu-Sheng(秦玉升), Gu Lin(顾林), Wang Xian-Hong(王献红). Functionalization of carbon dioxide aliphatic polycarbonates(二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的 功能化研究进展)[J]. Acta Polym Sin (高分子学 报), 2013, 5: 600-608.
- [13] Ma Ran, He Liang-nian, Zhou Yue-biao. An efficient and recyclable tetraoxo-coordinated zinc catalyst for the cycloaddition of epoxides with carbon dioxide at atmospheric pressure[J]. Green Chem, 2016, 18(1): 226-231.
- [14] Wang Yong, Qin Yu-sheng, Wang Xian-hong, et al. Trivalent titanium salen complex: Thermally robust and highly active catalyst for copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide[J]. Acs Catal, 2015, 5(1): 393-396.
- [15] Wang Wen-zhen(王文珍), Zhao Dan(赵丹), Jia Xingang(贾新刚), et al. Progess in synthesis of organic carbonates and polycarbonates from carbon dioxide(二氧化 碳合成有机碳酸酯和聚碳酸丙烯酯的研究进展)[J], Mod Chem Indus(现代化工), 2015, 35(7): 32-38.
- [16] Beckman E J. Polymer synthesis-Making polymers from carbon dioxide[J]. Science, 1999, 283: 946-947.
- [17] Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds[J]. *Makro Chem*, 1969, 130(1): 210-220.
- [18] Kobayashi M, Inoue S, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide by the dialkylzinc-carboxylic

acid system [J]. J Polym Sci: *Polym Chem Ed*, 1973, **11**(9): 2383-2385.

- [19] Kuran W, Pasynkiewicz S, Skupińska J, et al. Alternating copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide in the presence of organometallic catalysts [J]. Makro Chem, 1976, 177(1): 11-20.
- [20] Kuran W, Listos T. Initiation and propagation reactions in the copolymerization of epoxide with carbon dioxide by catalysts based on diethylzinc and polyhydric phenol[J]. *Macro Chem Phys*, 1994, 195(3): 977-984.
- [21] Hideshi K, Shuji M. Zinc-containing solid catalyst, process of preparing same and process for preparing polyalkylene carbonate: US[P]. 4981948, 1991.
- [22] Ree M, Bae J Y, Jung J H, et al. A new copolymerization process leading to poly(propylene carbonate) with a highly enhanced yield from carbon dioxide and propylene oxide[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37 (12): 1863-18876.
- [23] Gao Ping(高平), Ma Zu-fu(马祖福), Wang Xiao-lai (王晓来), et al. Study on rare earth modified zinc carboxylate catalyst copolymerized with carbon dioxide and propylene oxide (I) preparation of catalyst and evaluation of its activity(二氧化碳与环氧丙烷共聚稀土改性 羧酸锌催化剂的研究(I)催化剂的制备和活性评 价)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 1999, 13 (5): 378-382.
- [24] Sarbu T, Beckman E J. Homopolymerization and copolymerization of cyclohexene oxide with carbon dioxide using zinc and aluminum catalysts[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(21): 6904-6912.
- [25] Darensbourg D J, Zimmer M S. Copolymerization and terpolymerization of CO₂ and epoxides using a soluble zinc crotonate catalyst precursor [J]. Macromolecules, 1999, **32**(7): 2137-2140.
- [26] Wu Xiao-jun, Zhao Hui, Benjamin Nörnberg, et al. Synthesis and characterization of hydroxyl-functionalized poly(propylene carbonate) [J]. Macromolecules, 2014, 47(2): 492-497.
- [27] Mapudumo L Lephoto, Koji Nakano, Divambal Appavoo, et al. Pyrazole supported zinc(II) benzoates as catalysts for the ring opening copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide[J]. Catalysts, 2016, 6(1): 17.
- [28] Darensbourg D J, Holtcamp M W. Catalytic activity of Zinc(II) phenoxides which possess readily accessible coordination sites. Copolymerization and terpolymerization of epoxides and carbon dioxide [J]. *Macromolecules*, 1995, 28(22): 7577-7579.

- [29] Hampel O, Rode C, Walther D, et al. New derivatives of quinoxaline-syntheses, complex formation and their application as controlling ligands for zinc catalyzed epoxide-CO₂-copolymerization[J]. Z Naturforsch, B: Chem Sci, 2002, 57b(8): 946-956.
- [30] Cheng M, Lobkovsky E B, Coates G W. Catalytic reactions involving C1 feedstocks: New high-activity Zn(II)based catalysts for the alternating copolymerization of carbon dioxie and epoxides[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120 (42): 11018-11019.
- [31] Bok T, Yun H, Lee B Y. Bimetallic fluorine-substituted anilido-aldimine zinc complexes for CO₂/(cyclohexene oxide) copolymerization [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45 (10): 4228-4237.
- [32] Kissling S, Lehenmeier M W, Altenbuchner P T, et al. Dinuclear zinc catalysts with unprecedented activities for the copolymerization of cyclohexene oxide and CO₂[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(22): 4579-4582.
- [33] Marina Reiter, Alexander Kronast, Stefan Kissling, et al. In situ generated aba block copolymers from CO₂, cyclohexene oxide, and poly (dimethylsiloxane)s[J]. Acs Macro Lett, 2016, 5(3): 419-423.
- [34] Sebastian Kernbichl, Marina Reiter, Friederike Adams, et al. CO₂-controlled one-pot synthesis of AB, ABA Block, and statistical terpolymers from β-butyrolactone, epoxides, and CO₂ [J]. J Am Chem Soc, 2017, 139 (20): 6787-6790.
- [35] Darensbourg D J, Lewis S J, Rodgers J L, et al. Carbon dioxide/epoxide coupling reactions utilizing lewis base adducts of zinc halides as catalysts. Cyclic carbonate versus polycarbonate production[J]. Inorg Chem, 2002, 42 (2): 581-589.
- [36] Takeda N, Inoue S. Polymerization of 1,2-epoxypropane and copolymerization with carbon dioxide catalyzed by metalloporphyrins [J]. Makro Chem, 1978, 179 (5): 1377-1381.
- [37] Sugimoto H, Ohshima H, Inoue S. Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide by manganese porphyrin: The first example of polycarbonate synthesis from 1-atm carbon dioxide [J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41(22): 3549-3555.
- [38] Yang Hai-jian(杨海健), Zhang Long(张龙), Geng Yong-chao(耿永超), et al. Alternative copolymerization of cyclohexane with CO₂ by tetraphenylporphyrin cobalt complex(四苯基卟啉钴配合物催化环氧环己烷与 CO₂ 的交替共聚反应[J]). J Sou-Central Univ(Nat Sci) (中南民族大学学报(自然科学版)), 2015, (4): 7-

14.

- [39] Sheng Xing-feng, Wu Wei, Qin Yu-sheng, et al. Efficient synthesis and stabilization of poly-(propylene carbonate) from delicately designed bifunctional aluminum porphyrin complexes [J]. Polym Chem, 2015, 6(26): 4719-4724.
- [40] Soga K, Uenishi K, Ikeda S. Homopolymerization of propylene oxide and copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide with metal salts of acetic acid [J]. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1979, 17(2): 415-423.
- [41] Qin Z, Thomas C M, Lee S, et al. Cobalt-based complexes for the copolymerization of propylene oxide and CO₂: active and selective catalysts for polycarbonate synthesis [J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(44): 5484-5487.
- [42] Wang Yong, Qin Yu-sheng, Wang Xian-hong, et al. Trivalent titanium salen complex: Thermally robust and highly active catalyst for copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide [J]. ACS Catal, 2015, 5(1): 393-396.
- [43] Antonello Decortes, Robert M Haak, Carmen Martín, et al. Copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide mediated by Yb (salen)-based complexes [J]. Macromolecules, 2015, 48(22): 8197–8207.
- [44] Cuesta-Aluja L, Castilla J, Masdeu-Bultó A M. Aluminium salabza complexes for fixation of CO₂ to organic Carbonates[J]. Dalton Trans, 2016, 45(37): 14658-14667.
- [45] Si Gao-shan, Zhang Li, Han Bing, et al. Chromium complexes containing a tetradentate [OSSO]-type bisphenolate ligand as a novel family of catalysts for the copolymerization of carbon dioxide and 4-vinylcyclohexene oxide [J]. Rsc Adv, 2016, 6(27): 22821-22826.
- [46] Wu Guang-peng, Donald J. Darensbourg. Mechanistic insights into water-mediated tandem catalysis of metal-coordinating CO₂/epoxide copolymerization and organocatalytic ring-opening polymerization: One-Pot, Two Steps, and three catalysis cycles for triblock copolymers synthesis[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(3): 807-814.
- [47] Xie Dong(谢东), Quan Zhi-long(全志龙), Wang Xian-hong(王献红), et al. Study on ternary copolymerization of carbon dioxide / propylene oxide / epoxy cyclohexane catalyzed by rare earth ternary catalysts(稀土三 元催化剂催化二氧化碳/环氧丙烷/环氧环己烷的三 元共聚合研究)[J]. Chem J Chin Univer(高等学校化 学学报), 2005, 26(12): 2360-2362.
- [48] Zhang Z, Cui D, Liu X. Alternating copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide catalyzed by noncy-

clopentadienyl rare-earth metal bis (alkyl) complexes [J]. J Polym Chem, 2008, 46(20): 6810-6818.

- [49] Lu Hong-wei, Qin Yu-sheng, Wang Xian-hong. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide under inorganic oxide supported rare earth ternary catalyst[J]. *Part A: Polym Chem*, 2012, 49(17): 3797-3804.
- [50] Jiang Yan-hua(江艳华), Qin Yu-sheng(秦玉升), Qiao Li-jun(乔立军), et al. Study on ternary copolymerization of glyceryl ester-carbon dioxide-propylene oxide under the action of rare earth ternary catalysts(稀土 三元催化剂作用下正辛酸缩水甘油酯-二氧化碳-环 氧丙烷的三元共聚合研究)[J]. Chin J Appl Chem(应 用化学), 2009, 26(7): 770-774.
- [51] Kruper W J, Swart D J. Carbon dioxide oxiranecopolymers prepared using double metal cyanide complexes: US
 [P]. 4500704, 1985.
- [52] Wu Yuan-xian(吴元祥), Chen Shang(陈上), Wu Xian-ming(吴显明), et al. Catalytic synthesis of propylene oxide-carbon dioxide copolymer by Zn-Co DMC (Zn-Co DMC 催化合成环氧丙烷-二氧化碳共聚物)
 [J]. J Jilin U: Technol Ed(吉林大学学报), 2009, 30 (6): 87-90.
- [53] Li Zhi-feng(李志锋), Qin Yu-sheng(秦玉升), Zhao Xiao-jiang(赵晓江), et al. Bimetallic cyanide /rare earth complexes catalyze the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide(双金属氰化物/稀土配合 物催化二氧化碳和环氧丙烷的共聚合)[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 2012, (9): 985-989.
- [54] Zheng Hou-chao(郑厚超), Guo Zhong-yan(郭忠艳), Zhang Li(张莉), et al. Synthesis of carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by bimetallic cyanide(双金属 氰化物催化二氧化碳与环氧丙烷聚合)[J]. Chin J App. Chem(应用化学), 2010, 27(12): 1372-1375.
- [55] Yang Hui(杨 辉), Li Yan-ming(黎演明), Huang Kai (黄 慨), et al. Copolymerization of CO₂ with propylene oxide catalyzed by zinc-zinc bimetallic cyanide/zinc dioxide catalyst(钴锌双金属氰化物/戊二酸锌复合催化剂 催化 CO₂与环氧丙烷的共聚反应)[J]. High Pol Mater Sci & Eng(高分子材料科学与工程), 2014, 30 (6): 25-28.
- [56] Xu Shou-ping(徐守萍), Wu Guo-feng(吴国锋), Zhang Min(张敏), et al. Fluoride-supported PBM catalysts for copolymerization of CO₂ with epoxy compounds (CO₂ 与环氧化合物共聚用的泡沫负载 PBM 催化剂)
 [J]. Nat Gas Chem Indus(天然气化工), 2006, 31 (4): 24-27.
- [57] Chuang Hui-ju, Bao-Tsan Ko. Facilely synthesized

592

benzotriazole phenolate zirconium complexes as versatile catalysts for copolymerization of carbon dioxide with cyclohexene oxide and lactide polymerization. *Dalton. Transactions*, 2014, **44**(2); 598–607.

[58] Lee Ting-yu, Lin Yi-jin, Chang Yuan-zhen. Nickel-catalyzed coupling of carbon dioxide with cyclohexene oxide by well-characterized Bis(N-heterocyclic carbene) carbazolide complexes [J]. Organometallics, 2017, **36**(2): 291-297.

[59] Ma Ran, He Liang-nian, Liu Xiao-fang, et al. DBU as activator for the N-iodosuccinimide promoted chemical fixation of carbon dioxide with epoxides [J]. J CO₂ Util, 2017, **19**: 28-32.

Research Progress of Catalysts for Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides

HAN Wei-li, WANG Wen-zhen*, LIN Wei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi' an Shiyou University, Address 18 Dian-zi-er Road, Xi' an 710065, China)

Abstract: Carbon dioxide is the main greenhouse gas, which is the most abundant resources of C1. Using carbon dioxide and epoxide to produce biodegradable polycarbonate is one of the hot spots. In view of the current research situation, the main problems of carbon dioxide and epoxide copolymerization catalytic systems are low catalytic efficiency, high catalyst cost, harsh reaction conditions, low copolymer yield and complicated catalyst separation. This paper summarizes the latest catalytic systems for the copolymerization of carbon dioxide with epoxides in recent years, and studies the advantages and disadvantages of various catalytic systems, which are of great value for the application of carbon dioxide.

Key words: carbon dioxide; epoxides; copolymerization; polycarbonate; catalyst