



技术文库

双金属钴配合物催化二氧化碳 与内消旋环氧烷烃共聚

*Dinuclear Cobalt-Complex-Mediated
Copolymerization CO₂
with meso-Epoxides*

刘 野◇著



大连理工大学出版社 Dalian University of Technology Press

大连理工大学学术文库

双金属钴配合物催化 二氧化碳与内消旋 环氧烷烃共聚

Shuang Jinshu Gu Peihewu Cuihua Eryanghuatan yu
Neixiaoxuan Huanyangwanting Gongju

刘 野 著

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

双金属钴配合物催化二氧化碳与内消旋环氧烷烃共聚/
刘野著. — 大连: 大连理工大学出版社, 2018. 7
(大连理工大学学术文库)
ISBN 978-7-5685-1598-6

I. ①双… II. ①刘… III. ①二氧化碳—生物降解—
研究 IV. ①O613. 71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 150863 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

电话: 0411-84706041 邮购: 0411-84708943 传真: 0411-84706041

E-mail: dutp@dutp. cn URL: <http://www.dutp. cn>

大连金华光彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 155mm×230mm	印张: 13. 75	字数: 191 千字
2018 年 7 月第 1 版	2018 年 7 月第 1 次印刷	

责任编辑: 遆东敏 陈 玫	责任校对: 来庆妮
封面设计: 孙宝福	

ISBN 978-7-5685-1598-6

定 价: 45. 00 元

Dalian University of Technology Academic Series

**Dinuclear Cobalt-Complex-Mediated
Copolymerization CO₂ with *meso*-Epoxides**

Liu Ye

Dalian University of Technology Press

序

教育是国家和民族振兴发展的根本事业。决定中国未来发展的关键在人才,基础在教育。大学是培育创新人才的高地,是新知识、新思想、新科技诞生的摇篮,是人类生存与发展的精神家园。改革开放三十多年,我们国家积累了强大的发展力量,取得了举世瞩目的各项成就,教育也因此迎来了前所未有的发展机遇。国内很多高校都因此趁势而上,高等教育在全国呈现出欣欣向荣的发展态势。

在这大好形势下,我校本着“海纳百川、自强不息、厚德笃学、知行合一”的精神,长期以来在培养精英人才、促进科技进步、传承优秀文化等方面进行着孜孜不倦的追求。特别是在人才培养方面,学校上下同心协力,下足功夫,坚持不懈地认真抓好培养质量工作,营造创新型人才成长环境,全面提高学生的创新能力、创新意识和创新思维,一批批优秀人才脱颖而出,其成果令人欣慰。

优秀的学术成果需要传播。出版社作为文化生产者,一直肩负着“传播知识,传承文明”的历史使命,积极推进大学文化建设和大学学术文化传播是出版社的责任。我非常高兴地看到,我校出版社能够始终抱有这种高度的使命感,积极挖掘学校的学术出版资源,以充分展示学校的学术活力和学术实力。

在我校研究生院的积极支持和配合下,出版社精心策划和编辑出版的“大连理工大学学术文库”即将付梓面市,该套丛书也获得了大连市政府的重点资助。第一批出版的是获得“全国百优博士论文”称号的6篇博士论文。这6篇论文体现了化工、土木、计算力学等专业的学术培养成果,有学术创新,反映出我校近几年博士生培养的水平。

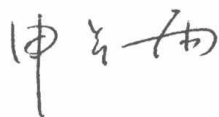
评选优秀学位论文是教育部贯彻落实《国家中长期教育改革和规划纲要》、实施辽宁省“研究生教育创新计划”的重要内

容,是提高研究生培养和学位授予质量,鼓励创新,促进高层次人才脱颖而出的重要举措。国务院学位办和省学位办从 1999 年开始首次评选,至今已开展 14 次。截至目前,我校已有 7 篇博士学位论文荣获全国优秀博士学位论文,30 篇博士学位论文获全国优秀博士学位论文提名论文,82 篇博士学位论文获辽宁省优秀博士学位论文。所有这些优秀博士学位论文都已被列入“大连理工大学学术文库”出版工程之中,在不久的将来,这些优秀论文会陆续出版。我相信,这些优秀论文的出版在传播学术文化和展示研究生培养成果的同时,一定会在全校范围内营造出一个在学术上争先创优的良好氛围,为进一步提高学校的人才培养质量做出重要贡献。

博士生是我们国家学术发展最重要的力量,在某种程度上代表了国家学术发展的未来。因此,这套丛书的出版必然会有助于孵化我校未来的学术精英,有效推动我校学术队伍的快速成长,意义极其深远。

高等学校承担着人才培养、科学研究、服务社会、文化传承与创新四大职能任务,人才培养作为高等教育的根本使命一直是重中之重。2012 年辽宁省启动了“大连理工大学领军型大学建设工程”,明确要求我们要大力实施“顶尖学科建设计划”和“高端人才支撑计划”,这给我校的人才培养提供了新的机遇。我相信,在全校师生的共同努力下,立足于持续,立足于内涵,立足于创新,进一步凝心聚力,推动学校的内涵式发展;改革创新,攻坚克难,追求卓越,我校一定会迎来美好的学术明天。

中国科学院院士



2013 年 10 月

前言

内消旋环氧烷烃的去对称开环是构建具有两个手性中心有机化合物的重要方法之一,在手性药物制备和天然产物全合成领域具有广泛的应用。当这样一种策略用于 CO_2 与内消旋环氧烷烃的不对称交替共聚反应时,就可能形成主链具有手性的立构规整性聚碳酸酯(CO_2 共聚物)。尽管世界上诸多课题组开展了这方面的探索,但是进展缓慢,主要问题是催化体系效率低、反应立体选择性差和内消旋环氧烷烃种类少。

本书全面系统地阐明了基于联苯的双金属钴配合物催化的二氧化碳和内消旋环氧烷烃的不对称交替共聚反应,制备具有结晶性和功能性的全同结构聚碳酸酯,极大提高了聚合物的热力学稳定性,并从配合物的晶体结构分析、共聚过程的动力学特征以及聚合反应的理论研究入手,提出了此共聚过程的机理和立体化学控制的关键因素。

首先,本书研究了基于联苯的含有两个手性环己二胺骨架的双金属钴配合物与 PPNX [PPN 为双(三苯基正膦基)亚胺正离子, X 为 2,4-二硝基苯酚根负离子]组成的双组分催化体系对内消旋的环氧环戊烷、环氧环己烷、顺-2,3-环氧丁烷和 2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘与 CO_2 去对称共聚反应,通过考察双金属钴配合物的 3-位取代基位阻、反应温度、 CO_2 压力及溶剂等因素的影响,制备出具有完美全同结构的 CO_2 共聚物。对该 CO_2 共聚物进行热力学研究发现,高立构规整性的环氧环戊烷、顺-2,3-环氧丁烷的 CO_2 共聚物是无定形高分子材料,玻璃化转变温度 T_g 分别为 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $71\text{ }^\circ\text{C}$,而环氧环己烷的 CO_2 共聚物是结晶性高分子材料,结晶温度 T_c 为 $234\text{ }^\circ\text{C}$,结晶放热焓 ΔH_c 高达 -22 J/g ,熔融温度 T_m 为 $272\text{ }^\circ\text{C}$,熔融吸热焓 ΔH_m 为 25 J/g 。值得一提的是,2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘的 CO_2 共聚物高达 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的 T_g 非常接近双酚 A 聚碳酸酯的

玻璃化转变温度。

其次,本书发现该双金属钴配合物与 PPNX 组成的催化体系对内消旋的 3,4-环氧四氢呋喃与 CO_2 去对称共聚具有高的活性与对映选择性,制备出具有完美全同结构的 CO_2 共聚物。差示扫描量热(DSC)和广角 X 射线衍射(WAXD)测试表明,单一构型的聚合物具有 271 $^{\circ}\text{C}$ 的熔点,在 2θ 为 18.1 $^{\circ}$ 、19.8 $^{\circ}$ 、23.3 $^{\circ}$ 出现尖而强的衍射峰。通过 3,4-环氧四氢呋喃和环氧环己烷(环氧环戊烷)与 CO_2 的三元共聚反应,制备出具有高立构规整性的随机和结晶梯度的 CO_2 共聚物。随机的 CO_2 共聚物是无定形材料, T_g 为 126 $^{\circ}\text{C}$,结晶梯度的 CO_2 共聚物具有结晶和无定形的链段,DSC 上出现 241 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_m 和 106 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 。将具有相反构型、全同结构的(R)-和(S)- CO_2 共聚物进行物理共混合,让其发生分子间自组装,可以制备结晶性的立体复合物。

再次,基于联苯的双金属钴配合物对内消旋 3,5-二氧杂环氧烷烃与 CO_2 去对称共聚具有高的活性和对映选择性,发现环氧烷烃 4-位取代基对获得的 CO_2 共聚物的熔点有较大影响(179~257 $^{\circ}\text{C}$)。选用 4,4-二甲基-3,5,8-三氧杂-双环[5.1.0]辛烷为模式环氧烷烃,考察了温度、压力 and 不同结构的催化剂对其与 CO_2 去对称共聚反应的影响,发现高立构规整性的 CO_2 聚合物具有 242 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_m ,而无规的共聚物具有接近 140 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_g 。经过简单的水解反应,3,5-二氧杂环氧烷烃的 CO_2 共聚物可以脱去缩酮保护基,制备出含有羟基的、可功能化的 CO_2 共聚物,以 DBU(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯)为催化剂,该羟基可以引发丙交酯开环聚合,制备出主链是聚碳酸酯,支链是聚丙交酯的新型梳状生物可降解性高分子材料。

最后,本书详细研究了此双金属钴配合物催化的内消旋环氧烷烃与 CO_2 去对称共聚反应的立体化学控制机理,基于动力学实验和单晶结构分析,提出了腔内双金属协同机理和腔外单金属机理的反应过程。通过密度泛函理论计算,揭示了取代基对反应立体选择性和活性的影响以及共聚反应的立体诱导方向。同时,阐

明了离子型助剂和溶剂在共聚反应中的作用,并发现有机碱可以改变环氧烷烃与双金属钴配位的环境,实现双金属和单金属机理的调变。

限于时间和作者的能力,本书难免有不当之处,恳请读者批评指正。

本书获得大连市人民政府资助出版,在此深表谢意!

编 者

2018 年 5 月

目 录

1 内消旋环氧烷烃的去对称化反应	1
1.1 环氧烷烃手性转化的意义	1
1.2 金属配合物催化的内消旋环氧烷烃去对称开环反应 ...	2
1.2.1 氮亲核试剂	4
1.2.2 碳亲核试剂	14
1.2.3 硫亲核试剂	17
1.2.4 卤素亲核试剂	19
1.2.5 氧亲核试剂	22
1.2.6 其他亲核试剂	27
2 环氧烷烃与 CO ₂ 去对称化共聚反应	29
2.1 共聚反应涉及的化学问题	29
2.2 共聚反应研究进展	32
3 双金属钴催化剂的开发及其催化行为	42
3.1 催化剂的合成路线	44
3.2 2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘的合成	55
3.3 CO ₂ 与环氧烷烃的聚合反应	56
3.4 聚碳酸酯结构分析和对映体过量值的测定	56
3.4.1 聚碳酸酯结构分析	56
3.4.2 聚碳酸酯对映体过量值的测定	58
3.5 高立构规整性聚碳酸环戊烯酯的制备	62
3.5.1 单金属钴配合物催化的 CO ₂ /CPO 共聚反应	62
3.5.2 双金属钴配合物催化的 CO ₂ /CPO 共聚反应	64
3.6 高立构规整性的聚碳酸环己烯酯的制备	71
3.7 高立构规整性顺-2,3-环氧丁烷 CO ₂ 共聚物的制备	74
3.8 高立构规整性 2,3-环氧-1,2,3,4-四氢化萘 CO ₂ 共聚物的制备	78

3.9	本章小结	83
4	高立构规整性、结晶性 CO ₂ 共聚物的制备	84
4.1	聚合物的封端、对映体过量值测定和制备方法	86
4.1.1	聚合物的封端处理	86
4.1.2	3,4-环氧四氢呋喃 CO ₂ 共聚物 <i>ee</i> 值的测定	87
4.1.3	结晶梯度 CO ₂ 共聚物的制备	87
4.1.4	立体复合物的制备	88
4.2	3,4-环氧四氢呋喃 CO ₂ 共聚物的制备	88
4.3	随机和结晶梯度 CO ₂ 三元共聚物的制备	93
4.4	CO ₂ 共聚物的立体复合物制备	104
4.5	本章小结	107
5	结晶性和功能性 CO ₂ 共聚物的制备和接枝研究	109
5.1	环氧烷烃制备和聚合物功能化研究	112
5.1.1	3,5-二氧杂环氧烷烃的合成	112
5.1.2	基于非手性乙二胺骨架双金属钴配合物 1e 的合成	114
5.1.3	聚 1,2-二羟甲基碳酸乙烯酯的合成	115
5.1.4	梳状聚合物的制备	115
5.1.5	3,5-二氧杂环氧烷烃 CO ₂ 共聚物 <i>ee</i> 值的测定	116
5.2	高立构规整性 3,5-二氧杂环氧烷烃 CO ₂ 共聚物的制备	117
5.3	功能性 CO ₂ 共聚物的制备和接枝研究	129
5.4	本章小结	136
6	CO ₂ 与内消旋环氧烷烃共聚的立体化学控制机理研究	137
6.1	催化剂的制备、红外实验方法和理论计算参数	138
6.1.1	催化剂的制备	138
6.1.2	原位红外监测的共聚反应	143
6.1.3	理论计算参数	144
6.2	双金属钴配合物催化内消旋环氧烷烃与 CO ₂ 共聚立体化学控制机理	145
6.2.1	不同 Co(III)-Salen 配合物催化的 CO ₂ /CHO 共聚的动力学研究	145

6.2.2 共聚反应的链增长模型	151
6.2.3 离子型助剂在共聚反应中的作用	152
6.2.4 共聚反应的立体选择性方向和取代基效应	161
6.2.5 有机碱助剂对单金属和双金属机理的调控	166
6.3 本章小结	172
参考文献	173

Table of Contents

1	Desymmetrization Reaction of <i>meso</i>-Epoxides	1
1.1	Significance of the Chiral Conversion of Epoxides	1
1.2	Desymmetrization Ring Opening of <i>meso</i> -Epoxide	
	Catalyzed Metal Complex	2
1.2.1	Nitrogen Nucleophile	4
1.2.2	Carbon Nucleophile	14
1.2.3	Sulfur Nucleophile	17
1.2.4	Halogen Nucleophile	19
1.2.5	Oxygen Nucleophile	22
1.2.6	Other Nucleophile	27
2	Desymmetrization Copolymerization of Epoxides with CO₂	29
2.1	Key Chemical Consideration for the Copolymerization	29
2.2	Development of Copolymerization Catalyst	32
3	Development of Dinuclear Catalyst for CO₂/Epoxides	
	Copolymerization	42
3.1	Synthesis of Dinuclear Catalyst	44
3.2	Synthesis of 2,3-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	55
3.3	Copolymerization of CO ₂ with Epoxides	56
3.4	Structure Analysis and <i>ee</i> Determination of	
	Polycarbonates	56
3.4.1	Structure Analysis of Polycarbonates	56
3.4.2	The <i>ee</i> Determination of Polycarbonates	58

3.5	Preparation of Highly Stereoregular	
	Poly(cyclopentene carbonate)s	62
3.5.1	Mononuclear Co(III)-Salen Mediated	
	Desymmetrization CO ₂ /CPO Copolymerization	62
3.5.2	Dinuclear Co(III)-Salen Mediated	
	Desymmetrization CO ₂ /CPO Copolymerization	64
3.6	Preparation of Stereoregular	
	Poly(cyclohexene carbonate)s	71
3.7	Preparation of Stereoregular CO ₂ Polymers from	
	<i>cis</i> -2,3-Epoxybutane	74
3.8	Preparation of CO ₂ Polymers from	
	2,3-Epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	78
3.9	Conclusion	83
4	Preparation of Highly Stereoregular, Crystalline CO₂ Polymers	84
4.1	End-capping Reaction, <i>ee</i> Determination and	
	Synthesis Procedures of Polycarbonates	86
4.1.1	End-capping Reaction of the Polycarbonates	86
4.1.2	The <i>ee</i> Determination of PCOPC	87
4.1.3	Preparation of Crystalline-gradient CO ₂ Polymes ...	87
4.1.4	Preparation of Stereocomplexes	88
4.2	Preparation of CO ₂ Polymers from PCOPC	88
4.3	Preparation of Random, Crystalline-gradient CO ₂	
	Terpolymers	93
4.4	Preparation of Stereocomplexed CO ₂ Polymers	104
4.5	Conclusion	107

5	Preparation of Crystalline and Functional CO₂	
	Polymers and Graft Study	109
5.1	Synthesis of Epoxides and Functional Study	112
5.1.1	Synthesis of 3,5-Dioxaepoxides	112
5.1.2	Synthesis of the Nonchiral Dinuclear Cobalt Complex Ie	114
5.1.3	Synthesis of Poly(1,2-bis(hydroxymethyl) ethylene carbonate)	115
5.1.4	Preparation of Brush Polymers	115
5.1.5	The <i>ee</i> Determination of 3.5-dioxaepoxides/CO ₂ polymers	116
5.2	Preparation of Highly Stereoregular CO ₂ Polymers from 3,5-Dioxaepoxides	117
5.3	Preparation of Functional CO ₂ Polymers and Graft Study	129
5.4	Conclusion	136
6	Study of Stereochemistry Control Mechanism in the Copolymerization of CO₂ with <i>meso</i>-epoxides	137
6.1	Synthesis of Catalysts, IR methods and Theoretical Calculation Parameters	138
6.1.1	Synthesis of Catalysts	138
6.1.2	Copolymerization Reactions Monitored by <i>in-situ</i> IR Spectroscopy	143
6.1.3	Theoretical Calculation Parameters	144

6.2	Stereochemistry Control Mechanism in the Copolymerization of CO ₂ with <i>meso</i> -Epoxides Catalyzed by Dinuclear Cobalt Complexes	145
6.2.1	Kinetics Study of CO ₂ /CHO Copolymerization Catalyzed by Different Co(III)-Salen Complexes ...	145
6.2.2	Chain Propagation Model of Copolymerization	151
6.2.3	Effects of the Ionic Cocatalyst in CO ₂ /CHO Copolymerization	152
6.2.4	Orientation of Enantioselectivity and Substituent Effects of the Copolymerization	161
6.2.5	Conversion of Monometallic and Bimetallic Mechanism Using Organic Base	166
6.3	Conclusion	172
References		173

1 内消旋环氧烷烃的去对称化反应

1.1 环氧烷烃手性转化的意义

环氧烷烃作为一种常见的工业原料,在化学化工、农药、医药、高分子等诸多领域具有重要的应用。工业上应用最广泛的环氧烷烃是环氧乙烷和环氧丙烷,目前环氧烷烃的应用不仅仅局限在杀毒、灭菌等领域,将其转化为高附加值的精细化学品得到越来越多的重视^[1]。

应用手性催化剂,可以实现环氧烷烃的不对称催化转化,合成高对映体过量的小分子和具有立构规整性的聚合物。例如,在基于手性联萘的双金属钴配合物作用下,可以实现环氧烷烃的均聚,制备全同结构的聚醚^[2],应用其与 CO_2 交替共聚可以制备具有光学活性的聚碳酸酯。由于该聚合反应具有原子经济性、不产生污染物等绿色化学特征,已经得到科学界的广泛认可^[3,4]。因此,实