



大连理工大学学术文库

# 单一组分三价钴配合物 催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃共聚

*Single-Component Cobalt(III)-  
Complex-Mediated Copolymerization  
of Epoxides with  $\text{CO}_2$*

任伟民◇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

# 单一组分三价钴配合物 催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃共聚

任伟民 著

大连理工大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

单一组分三价钴配合物催化  $\text{CO}_2$  与环氧烷烃共聚 / 任伟民著. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2016. 3

(大连理工大学学术文库)

ISBN 978-7-5685-0262-7

I. ①单… II. ①任… 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(2016)第 018186 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

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84708943

E-mail: dulp@dulp.cn URL: <http://www.dulp.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:11.25

字数:151 千字

2016 年 3 月第 1 版

2016 年 3 月第 1 次印刷

---

责任编辑:遼东敏 雷春雨

责任校对:周 瑜

封面设计:孙宝福

---

ISBN 978-7-5685-0262-7

定 价:45.00 元

本书由

大连市人民政府资助出版

**The published book is sponsored  
by the Dalian Municipal Government**

Dalian University of Technology Academic Series

**Single-Component Cobalt(Ⅲ)-Complex-  
Mediated Copolymerization of  
Epoxides with CO<sub>2</sub>**

**Ren Wei-min**

**Dalian University of Technology Press**

# 《大连理工大学学术文库》

## 编委会

主 任：申长雨

副主任：李俊杰 曲景平

委 员：胡祥培 宋永臣 金英伟

# 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、计算力学等几个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。

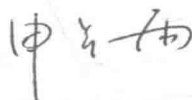
评选优秀学位论文是教育部贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要》、实施辽宁省“研究生教育创新计划”的重要内

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。所有这些优秀博士论文都已经列入了“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面市。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 年辽宁省又启动了“大连理工大学领军大学建设工程”,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

二氧化碳( $\text{CO}_2$ )作为地球上的重要碳源,可以通过光合作用被转化为碳水化合物,同时释放出氧气,这是维持生态循环最重要的反应之一。而如今人类日常生活和工业生产中  $\text{CO}_2$  的过量排放破坏了自然界的“收支平衡”,使得  $\text{CO}_2$  成为导致温室效应的主要气体。目前,大气中  $\text{CO}_2$  含量高达 27 500 亿吨,每年在碳循环中的  $\text{CO}_2$  约 6 600 亿吨,而因人类活动每年额外产生 260 余亿吨,这些未平衡的  $\text{CO}_2$  约占碳循环的 3.9%,导致大气中  $\text{CO}_2$  的体积分数从工业化前的  $270 \times 10^{-6}$  增加到目前的  $380 \times 10^{-6}$ 。若按此速度增加,2100 年大气中  $\text{CO}_2$  的体积分数将超过  $560 \times 10^{-6}$ ,这将对人类生存环境造成难以想象的影响。因此, $\text{CO}_2$  的减排和化学或物理固定已经成为世界范围内最受关注的战略性研究课题之一。

相对于自然界绿色植物在非常温和条件下大规模利用大气中  $\text{CO}_2$  合成碳水化合物,人类用其作为反应底物构筑小分子化合物或高聚物尚处于比较小的规模。全世界每年有 1.1 亿吨  $\text{CO}_2$  被化学利用,尚不到排放量的 0.5%。其中,合成尿素使用 7 000 万吨、合成无机碳酸盐使用 3 000 万吨,其他主要用于生产合成气、水杨酸和环状碳酸酯等。因此,无论是从碳资源充分利用的角度,还是从环境保护、实现可持续发展战略的角度考虑,探索  $\text{CO}_2$  的化学利用,都具有十分重要的意义。

$\text{CO}_2$  参与的化学反应可以分为三类:一类是与富电子的亲核试剂(如有机金属试剂、酚钠盐等)直接反应,生成增加一个碳原子

的羧酸衍生物;另一类是在催化剂作用下,与具有还原性的试剂(如氢气)发生反应,生成低碳烯烃、低碳醇、甲酸、甲酰胺或者合成气等;第三类是与醇类、胺类以及环氧化合物反应,分别生成碳酸酯、氨基碳酸酯、环状碳酸酯或者聚碳酸酯。在第一和第三类反应过程中,碳的氧化态没有改变,故不需要额外的能量和氢源,近年来这方面的工作得到越来越多的重视。目前,化学家们已经实现了几十个  $\text{CO}_2$  参与的化学反应,但大多存在成本较高的缺点,使其无法工业化生产。

在  $\text{CO}_2$  参与的众多反应中,与环氧烷烃共聚反应是最有潜力的绿色聚合过程之一,而且生成的聚碳酸酯在环境友好包装材料、工程热塑型材料以及树脂方面都有众多潜在的用途。在该共聚反应中,存在着聚合物与小分子环状碳酸酯选择性、聚合产物中碳酸酯单元与聚醚单元选择性等问题,以及人们往往忽视的区域和立体选择性共聚问题等。因此,选择性催化合成高碳酸酯单元含量和高分子量聚合物一直是本领域的研究重点之一,而实现对聚合产物的立体化学及其性能的精确调控则是更具挑战性的研究目标。

本书主要集中了作者近几年在这一领域取得的一些重要的成果。第1章论述了  $\text{CO}_2$  与环氧烷烃共聚反应的发现以及涉及的一些科学问题;第2章简单综述了用于该聚合反应催化剂的发展历程;第3章论述了单一组分三价钴配合物的开发及用于  $\text{CO}_2$  与环氧烷烃共聚的反应情况;第4章阐述了单一组分三价钴配合物催化该聚合反应的机理及其延伸;第5章介绍了聚碳酸酯嵌段共聚物的制备;第6章介绍了基于提出的聚合机理,高活性、热稳定性三价钴配合物的开发及热力学性能可调的三元共聚物的制备;第7章介绍了单一组分三价钴配合物催化  $\text{CO}_2$  与外消旋环氧烷烃的不

对称、区域和立体选择性交替共聚反应。

CO<sub>2</sub> 的化学固定是一项较为复杂的研究工作,建立高效的 CO<sub>2</sub> 催化活化与转化体系制备相应的聚碳酸酯是集研究性与实用性于一体的系统工程,需要深入研究和开拓的工作还有很多。希望本书的出版能起到抛砖引玉的作用,引起学界和工业界的重视,使我国合成 CO<sub>2</sub> 基聚碳酸酯的理论研究不断完善,并为其工业化之路提供科学的理论依据。

作为一个较为新兴的学科领域,由于作者水平有限,本书只是在三价钴配合物催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷烃共聚制备聚碳酸酯的理论研究方面做了一些初步的探究,在内容上难免存在不完善、不严谨或有缺陷的地方,希望广大读者多提宝贵意见,也恳请大家批评指正,以促进该学科的繁荣发展。

本书获得大连市人民政府资助出版,在此深表谢意!

编 者

2016 年 1 月

# 目 录

|       |                                                     |    |
|-------|-----------------------------------------------------|----|
| 1     | CO <sub>2</sub> 与环氧烷烃共聚的发现及科学问题 .....               | 1  |
| 1.1   | CO <sub>2</sub> 与环氧烷烃的交替共聚反应 .....                  | 1  |
| 1.2   | 反应涉及的化学问题 .....                                     | 2  |
| 1.3   | 可能的反应机理 .....                                       | 6  |
| 2     | CO <sub>2</sub> 与环氧烷烃共聚的催化剂发展历程 .....               | 7  |
| 2.1   | 非均相催化剂 .....                                        | 7  |
| 2.2   | 均相催化剂 .....                                         | 8  |
| 2.2.1 | 铝配合物催化剂 .....                                       | 9  |
| 2.2.2 | 锌配合物催化剂 .....                                       | 10 |
| 2.2.3 | 铬配合物催化剂 .....                                       | 12 |
| 2.2.4 | 稀土配合物催化剂 .....                                      | 14 |
| 2.3   | 三价钴配合物催化 CO <sub>2</sub> 与环氧烷烃交替<br>共聚反应的研究进展 ..... | 15 |
| 2.3.1 | 三价钴配合物单独作为催化剂 .....                                 | 15 |
| 2.3.2 | 三价钴配合物/季铵盐或大位阻有机碱<br>双组分催化体系 .....                  | 16 |
| 2.3.3 | 单分子双功能 SalenCo(III)X 配合物催化剂 ...                     | 19 |
| 3     | 单一组分三价钴催化剂的开发及其催化行为 .....                           | 22 |
| 3.1   | 单一组分三价钴催化剂的合成 .....                                 | 23 |
| 3.1.1 | 配体和配合物合成路线的选择 .....                                 | 23 |
| 3.1.2 | 配体和配合物的合成及表征 .....                                  | 24 |

|       |                                                         |    |
|-------|---------------------------------------------------------|----|
| 3.2   | 配合物 I a-I c 催化 $\text{CO}_2$ 与 PO 的共聚反应                 | 32 |
| 3.2.1 | 配合物 I a 催化 $\text{CO}_2$ 与 PO 的共聚反应                     | 33 |
| 3.2.2 | 轴向配体的亲核性对共聚反应的影响                                        | 34 |
| 3.2.3 | 反应压力对共聚反应的影响                                            | 35 |
| 3.2.4 | 反应温度对共聚反应的影响                                            | 35 |
| 3.3   | 本章小结                                                    | 37 |
| 4     | 三价钴配合物催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃共聚反应机理的研究                   | 38 |
| 4.1   | 用于催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃共聚反应的钴配合物合成                     | 40 |
| 4.1.1 | 配合物 II 合成                                               | 40 |
| 4.1.2 | 配合物 III 合成                                              | 43 |
| 4.1.3 | 配合物 IV 合成                                               | 47 |
| 4.2   | 配合物 I a 或 I b 催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃共聚反应的机理             | 49 |
| 4.2.1 | 共聚反应的电喷雾质谱和红外吸收光谱跟踪实验                                   | 49 |
| 4.2.2 | I a 与 PO 反应的电喷雾质谱跟踪实验                                   | 52 |
| 4.2.3 | 原位红外光谱研究 $\text{CO}_2$ 插入烷氧金属键实验                        | 53 |
| 4.2.4 | 配合物 II-IV 催化 $\text{CO}_2$ 与 PO 的共聚反应                   | 56 |
| 4.2.5 | 配合物 I a 催化 $\text{CO}_2$ 与 CHO 的共聚反应                    | 58 |
| 4.2.6 | 配合物 I a 或 I b 催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃的共聚反应机理             | 61 |
| 4.3   | SalenCo(III)X/亲核性助催化剂双组分体系催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷烃共聚反应的机理 | 63 |
| 4.4   | 本章小结                                                    | 65 |

|                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------|-----|
| 5 聚碳酸酯嵌段共聚物的制备 .....                                           | 66  |
| 5.1 PPC- <i>b</i> -PCHC- <i>b</i> -PPC 嵌段共聚物的制备 .....          | 67  |
| 5.1.1 聚碳酸酯嵌段共聚物的制备过程 .....                                     | 67  |
| 5.1.2 聚碳酸酯嵌段共聚物的表征 .....                                       | 68  |
| 5.2 PPC- <i>b</i> -PCHC- <i>b</i> -PPC 嵌段共聚物的热力学性能<br>分析 ..... | 70  |
| 5.3 PPC- <i>b</i> -PCHC- <i>b</i> -PPC 嵌段共聚物的热力学性能<br>调控 ..... | 71  |
| 5.4 本章小结 .....                                                 | 72  |
| 6 高活性、热稳定双功能三价钴催化剂的设计 .....                                    | 73  |
| 6.1 配合物 VI-Ⅷ 的合成 .....                                         | 75  |
| 6.1.1 配合物 VI 的合成 .....                                         | 75  |
| 6.1.2 配合物 VII 的合成 .....                                        | 78  |
| 6.1.3 配合物 VIII 的合成 .....                                       | 85  |
| 6.2 配合物 VI-Ⅷ 催化 CO <sub>2</sub> 与 PO 的共聚反应 .....               | 90  |
| 6.2.1 配合物 VI-Ⅷ 催化 CO <sub>2</sub> 和 PO 的共聚反应结果 .....           | 90  |
| 6.2.2 反应温度对共聚反应的影响 .....                                       | 91  |
| 6.3 配合物 VI-Ⅷ 催化 CO <sub>2</sub> 与 CHO 的共聚反应 .....              | 92  |
| 6.3.1 反应温度对共聚反应的影响 .....                                       | 92  |
| 6.3.2 反应压力对共聚反应的影响 .....                                       | 94  |
| 6.4 CO <sub>2</sub> /端位环氧烷烃/CHO 的三元共聚反应 .....                  | 95  |
| 6.4.1 配合物 VIII 催化 CO <sub>2</sub> /PO/CHO 的三元共聚<br>反应 .....    | 97  |
| 6.4.2 其他三元共聚物的制备及其热力学性能 .....                                  | 99  |
| 6.4.3 CO <sub>2</sub> /PO/CHO 三元共聚反应的区域化学 .....                | 102 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 6.5 本章小结 .....                                                        | 107 |
| 7 手性钴配合物催化 $\text{CO}_2$ 与外消旋 PO 不对称、<br>区域和立体选择性共聚反应 .....           | 108 |
| 7.1 配合物 IX-XII 合成 .....                                               | 111 |
| 7.1.1 (S)-联-2-萘酚衍生物的合成 .....                                          | 111 |
| 7.1.2 含 TBD 水杨醛的合成 .....                                              | 115 |
| 7.1.3 手性配体 $\text{L}_{\text{IX}}$ - $\text{L}_{\text{XII}}$ 的合成 ..... | 122 |
| 7.1.4 手性配合物 IX-XII 的合成 .....                                          | 126 |
| 7.2 配合物 IX-XII 催化 $\text{CO}_2$ 与 PO 的不对称共聚反应 .....                   | 129 |
| 7.2.1 催化剂结构对共聚反应区域和立体选择性的<br>影响 .....                                 | 129 |
| 7.2.2 反应温度对共聚反应区域和立体选择性的<br>影响 .....                                  | 132 |
| 7.3 本章小结 .....                                                        | 134 |
| 附 录 .....                                                             | 135 |
| 参考文献 .....                                                            | 143 |

# Table of Contents

|                  |                                                                                                       |          |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Chapter 1</b> | <b>Discovery of CO<sub>2</sub>/epoxides copolymerization and scientific viewpoints</b>                | <b>1</b> |
| 1.1              | Alternating copolymerization of CO <sub>2</sub> and epoxides                                          | 1        |
| 1.2              | Chemical problems of the reaction                                                                     | 2        |
| 1.3              | The possible mechanism                                                                                | 6        |
| <b>Chapter 2</b> | <b>Development of catalyst system for CO<sub>2</sub>/epoxides copolymerization</b>                    | <b>7</b> |
| 2.1              | Heterogeneous catalyst                                                                                | 7        |
| 2.2              | Homogeneous catalyst                                                                                  | 8        |
| 2.2.1            | Aluminum-based catalyst                                                                               | 9        |
| 2.2.2            | Zinc-based catalyst                                                                                   | 10       |
| 2.2.3            | Chromium-based catalyst                                                                               | 12       |
| 2.2.4            | Rare-earth metal-based catalyst                                                                       | 14       |
| 2.3              | Advances of cobalt(Ⅲ)-based catalyst for alternating copolymerization of CO <sub>2</sub> and epoxides | 15       |
| 2.3.1            | Cobalt(Ⅲ)-complex alone as catalysts                                                                  | 15       |
| 2.3.2            | Binary cobalt(Ⅲ)-complex/ammonium salts or sterically hindered organic base catalyst                  |          |

|                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| systems .....                                                              | 16        |
| 2.3.3 Single molecule bifunctional complex                                 |           |
| SalenCo(III)X catalyst .....                                               | 19        |
| <b>Chapter 3 Development of single-component cobalt(III)-</b>              |           |
| <b>catalysts and their catalytic behavior .....</b>                        | <b>22</b> |
| 3.1 Synthesis of the single-component cobalt(III)-                         |           |
| catalysts .....                                                            | 23        |
| 3.1.1 Choice of the synthetic route for the                                |           |
| ligands and complexes .....                                                | 23        |
| 3.1.2 Synthesis and characterization of the                                |           |
| ligands and complexes .....                                                | 24        |
| 3.2 Complexes Ia-Ic-mediated CO <sub>2</sub> /PO                           |           |
| copolymerization .....                                                     | 32        |
| 3.2.1 Complex Ia-mediated CO <sub>2</sub> /PO                              |           |
| copolymerization .....                                                     | 33        |
| 3.2.2 Effect of nucleophilicity of axial ligand on the                     |           |
| copolymerization .....                                                     | 34        |
| 3.2.3 Effect of pressure on the copolymerization ...                       | 35        |
| 3.2.4 Effect of temperature on the                                         |           |
| copolymerization .....                                                     | 35        |
| 3.3 Conclusions .....                                                      | 37        |
| <b>Chapter 4 Mechanistic aspects of copolymerization of CO<sub>2</sub></b> |           |
| <b>and epoxides mediated by cobalt(III)-complexes ...</b>                  | <b>38</b> |
| 4.1 Synthesis of the cobalt(III)-complexes for                             |           |
| CO <sub>2</sub> /epoxides copolymerization .....                           | 40        |