**项目名称：**新型过渡金属配合物的开发及其对环氧烷与环酸酐开环共聚制备聚酯的催化研究

**完成人（限11人）：**刘登峰，杨志远，康洁，宫铭

**完成单位：**西安科技大学 西北大学

**项目简介：**

烯烃环氧化物和环酸酐共聚后的产物聚酯因其具有优异的生物相容性和可降解产物无毒性等优点而能被广泛应用于包装材料和高附加值的生物医用(骨骼固定与支撑材料、神经导管与人造导管、药物控释与缓释、手术缝合线等)材料等领域。随着人们环保意识的逐步增强，市场对环境友好型材料需求的增大，由环氧化物与环酸酐共聚来制备脂肪族聚酯材料成为科研人员研究的热点。基于脂肪族聚酯材料具有的特点，科研工作者把研究的重点放在了选择合适的聚合单体、聚合催化剂的制备、聚合助催化剂的选择、聚合工艺条件的优化、聚合反应机理的探索等方面。但是由于环氧烷与环酸酐共聚制备的聚酯因具有良好的生物可降解性，一直难于获得较高的分子量，这与没有开发出活性高的催化剂具有很大的关系。目前在过渡金属配合物催化剂的开发方面，国内外科学家们付出了艰辛的努力，但是这些过渡金属配合物在结构上都是对称的，反应物转化率偏低、聚酯的分子量不高、聚酯的玻璃化转变温度较低、共聚产物存在副产物聚醚等问题依然存在。而非对称席夫碱过渡金属配合物的催化活性要明显高于对称型的席夫碱过渡金属配合物，这是因为非对称结构推拉电子效应和位阻效应等存在差异从而对过渡金属产生影响，最终使过渡金属配合物的活性得以提高，但是非对称结构难以实现。

基于此，我们团队主要针对目前环氧化物与环酸酐开环共聚反应所用的过渡金属配合物催化剂存在的催化活性偏低、单体转化率较低、共聚物聚酯中聚醚含量过高、共聚物分子量偏小等问题，依据配合物催化理论以及项目主持人课题组在烯烃环氧化反应和烯烃聚合反应催化剂方面的开发研究基础，充分利用配合物催化剂的独特性质，成功设计并开发出了针对环氧化物与环酸酐开环共聚反应所需的稳定性好、活性高的新型非对称过渡金属配合物催化剂，通过探索非对称过渡金属配合物催化剂的微观结构、金属离子效应、推拉电子效应及阴离子效应与催化活性之间的关系来解释催化机理，寻找出催化环氧化物环氧环己烷(CHO)，环氧苯乙烷(SO)与环酸酐马来酸酐(MA),邻苯二甲酸酐(PA)开环共聚反应的最优工艺条件，达到提高共聚物聚酯产能的目标，最终为实现通过环氧化物与环酸酐开环共聚制备高性能和高附加值的聚酯产品的工业化奠定一个坚实的理论基础。

结果表明：制备出的新型非对称Salen类席夫碱过渡金属离子Zn(II)、Mn(III)、Co(III)、Cr(III)配合物催化剂对环氧烷与环酸酐的共聚表现出了很高的催化活性，尤其对于不饱和酸酐-马来酸酐和环氧烷的开环共聚反应效果更好，在共聚单体的转化率、聚酯的分子量的大小、分子量分布、聚酯中的聚醚含量等指标方面都明显高于目前国内外同行得到的指标水平。例如：对于环氧环己烷与马来酸酐的开环共聚，大连理工大学的吕小兵教授得到的CHO-MA聚酯的分子量仅为6600 g·mol-1, PDI为3.5，而我们得到的聚酯分子量最高可达24600 g·mol-1, PDI为1.07，聚醚含量<1%, 单体转化率高达95%；对于环氧苯乙烷与马来酸酐的开环共聚，荷兰埃因霍温理工大学的Rob Duchateau教授在环氧苯乙烷与马来酸酐的共聚过程中，当采用DMAP为助催化剂，反应温度110 ℃时得到了很硬的固体，而这固体在一般的有机溶剂中是不能够溶解的。当选用DMAP为助催化剂，反应温度65 ℃，反应时间为300 min，单体与催化剂的比例为250:250:1:1，溶剂选用Isopar E时，得到共聚物的分子量为1420 g·mol-1，分子量分布为1.53。而采用我们的非对称类Salen席夫碱催化剂研究环氧苯乙烷与马来酸酐的共聚过程中, SO-MA共聚物的分子量最高达到了5200 g·mol-1，分子量分布为1.07，也没有很硬的固体出现，比他们表现出了更高的活性，可见我们制备出的新型非对称Salen类席夫碱过渡金属配合物催化剂的催化活性明显较高，已经达到了项目的预期效果。

相关的研究成果已经被同行专家美国康奈尔大学Geoffrey W. Coates 教授引用发表在国际顶级期刊 *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 2755-2761; 2016, 138, 7107-7113; 2017, 139, 15222-15231; *Macromolecules*, 2016, 49, 6394-6400; *Chem. Rev.*, 2016, 116, 15167-15197; 被同行专家大连理工大学吕小兵教授引用发表在*J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138, 11493-11496, 被同行专家英国伦敦帝国理

工学院Charlotte K. Williams 教授引用发表在国际顶级期刊*Chem. Commun.*, 2015, 51, 6459-6479, 据Web of Science 数据库统计，发表的文章已经被累计引用83次。

**主要知识产权目录：**

1. **文章（限15篇）**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 文章题目 | 期刊名称 | 作者（所有人） | 发表时间 |
| Novel binuclear manganese(III), cobalt(III) and chromium(III) complexes for the alternating ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide and maleic anhydride, | ***Inorganica Chimica Acta***,  2016,453(11),222-229 | **Dengfeng Liu**\*, Jing Wu, Zhiyuan Yang, Jie Kang, Ming Gong, Xingqiang Lü | 2016.08 |
| Alternating ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide and maleic anhydride with diallyl-modified manganese(III)- Salen catalysts | ***Australian Journal of Chemistry***,  2016, 69(1), 47-55 | **Dengfeng Liu**\*, Zhao Zhang, Xingmei Zhang, Xingqiang Lü | 2016.01 |
| Ring-opening copolymerization of epoxides and anhydrides using manganese(III) asymmetrical Schiff base complexes as catalysts | ***RSC Advances***,  2015,5(5), 3854-3859 | **Dengfeng Liu**\*, Luqun Zhu, Jing Wu, Liying Wu, Xingqiang Lü | 2015.05 |
| Alternating ring-opening copolymerization of styrene oxide and maleic anhydride using asymmetrical bis-Schiff-base metal(III) catalysts | ***Catalysis Science & Technology***,  2015, 5(1), 562-571 | **Dengfeng Liu**\*, Xingmei Zhang, Luqun Zhu, Jing Wu, Xingqiang Lü | 2015.01 |
| Ring-opening copolymerization of CHO and MA catalyzed by mononuclear [Zn(L2)(H2O)] or trinuclear [Zn3(L2)2(OAc)2] complex based on the asymmetrical bis-Schiff-base ligand precursor | ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***,  2014,382(2),136-145 | **Dengfeng Liu**, Liying Wu, Weixu Feng, Xingmei Zhang, Jing Wu, Luqun Zhu, Daidi Fan, Xingqiang Lü\*, Qi Shi | 2014.02 |
| Homogeneous and heterogeneous styrene epoxidation catalyzed by copper(II) and nickel(II) Schiff base complexes | ***Transition Metal Chemistry***,  2014, 39(6), 705-712 | **Dengfeng Liu\***, Xingqiang Lü, Rong Lu | 2014.06 |
| Ring-Opening Copolymerization of Epoxide and Dianhydride in the presence of Manganese(III) Asymmetrical Bis-Schiff-base Catalysts | ***Canadian Journal of Chemistry***,  2014,92(11),1098-1105 | **Dengfeng Liu\***, Luqun Zhu, Jing Wu, Liying Wu, Xingqiang Lü | 2014.11 |

**专利&软著**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 专利（软著）名称 | 完成人 | 权人 | 专利（软著）号 |
| 配合物晶体恒温培育装置 | 刘登峰 | 西安科技大学 | ZL 201621202156.9 |
| 一种适用于配合物晶体实验研究的恒温培育装置 | 刘登峰 | 西安科技大学 | ZL 201621202043.9 |

1. **专著等**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 作者 | 出版社 | 出版时间 |
|  |  |  |  |