

—— 吴南轩

复旦立校之初的传统  
由无变有的精神  
向前开路的精神  
国家至上民族至上的  
牺牲小我成全大我的

## 新闻中心

—— 首页 / 新闻中心 / 科研动态

### 科研动态

综合新闻

通知公告

讲座信息

招聘信息

### 丁建东课题组运用密度泛函理论揭示异辛酸亚锡催化丙交酯开环聚合的机理

发布时间: 2021-07-02

开环聚合是一种重要的聚合反应类型。复旦大学丁建东课题组结合其研究聚酯/聚醚热致水凝胶材料的需要，运用密度泛函理论，探讨了丙交酯单体在异辛酸亚锡/PEG体系作用下进行开环聚合的反应路径。

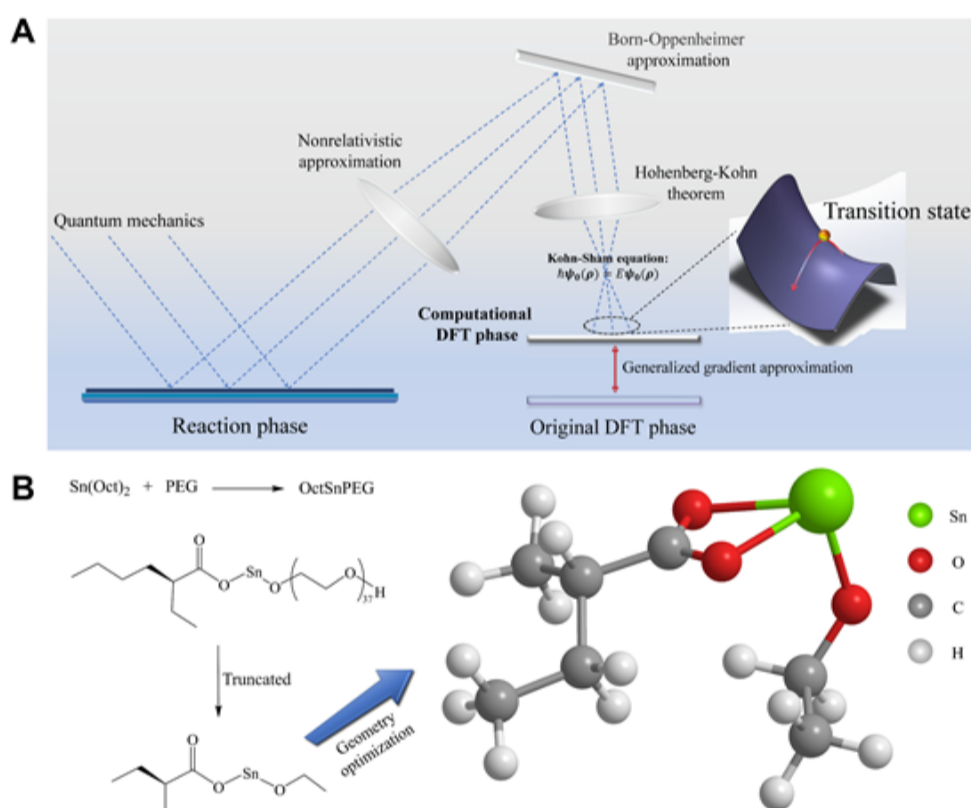


图1 运用密度泛函理论对反应体系进行建模

计算得出了两种可得到具有相同结构的聚合产物的聚合反应路径，被分别命名为pathway A和pathway B。其中，pathway A的特征是催化剂上的金属离子通过首先与丙交酯单体上的羰基氧原子发生配位作用，再而与酯基氧原子发生再配位作用的方式分两步推动开环反应的发生；pathway B的特征则是催化剂通过直接与酯基氧原子发生配位作用的方式直接触发开环反应。

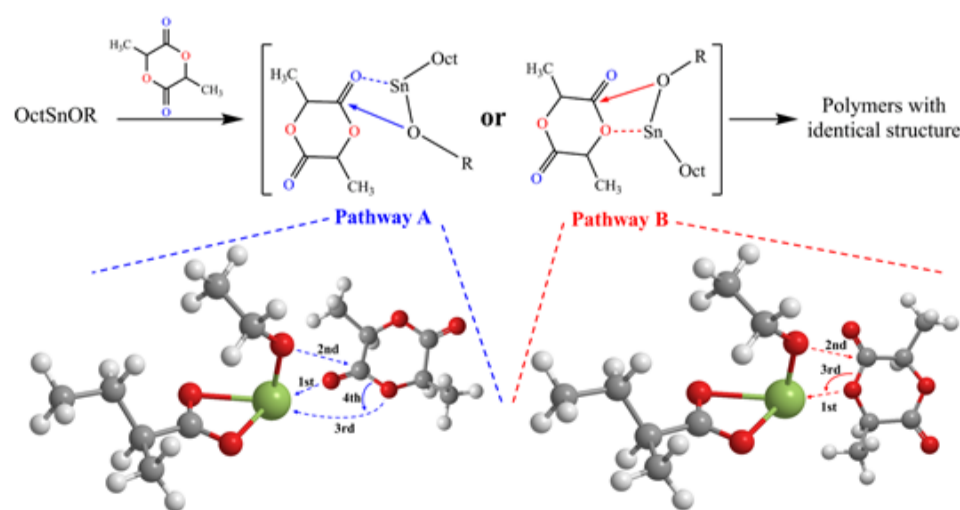


图2 通过计算得出的两种反应路径

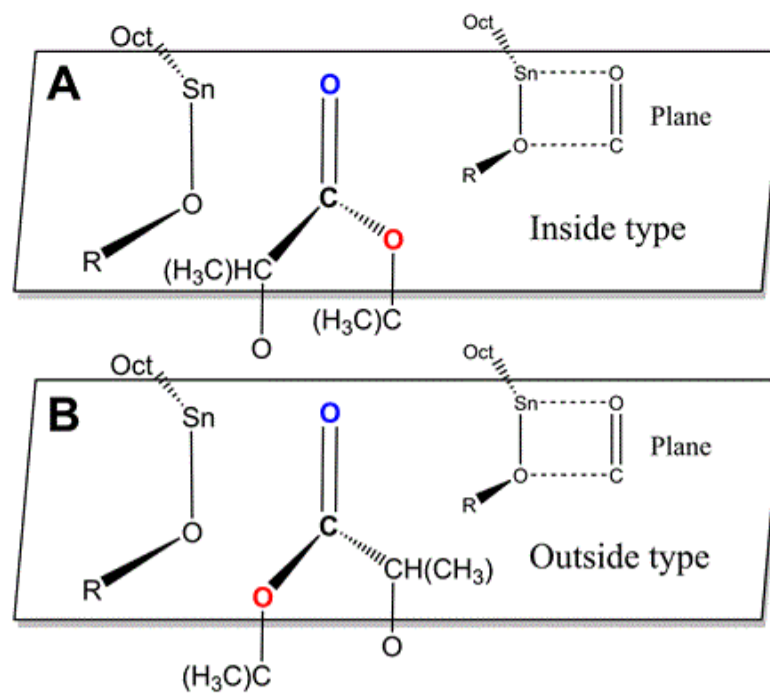


图3 丙交酯单体的翻转

为充分对比两个反应路径的优劣，课题组较为细致地考察了催化剂与单体的相对空间位置对两个路径的能垒的影响。首先考虑的相对空间位置的变化因素是丙交酯单体的翻转；其次是丙交酯单体的旋转。结合翻转和旋转这两个因素，我们在两个路径上分别定义了Outside-D type、Outside-L type、Inside-D type、以及Inside-L type四种配位类型，共计八种，并计算了其相应的势垒图。通过势垒对比可知，pathway A具有明显的优势。

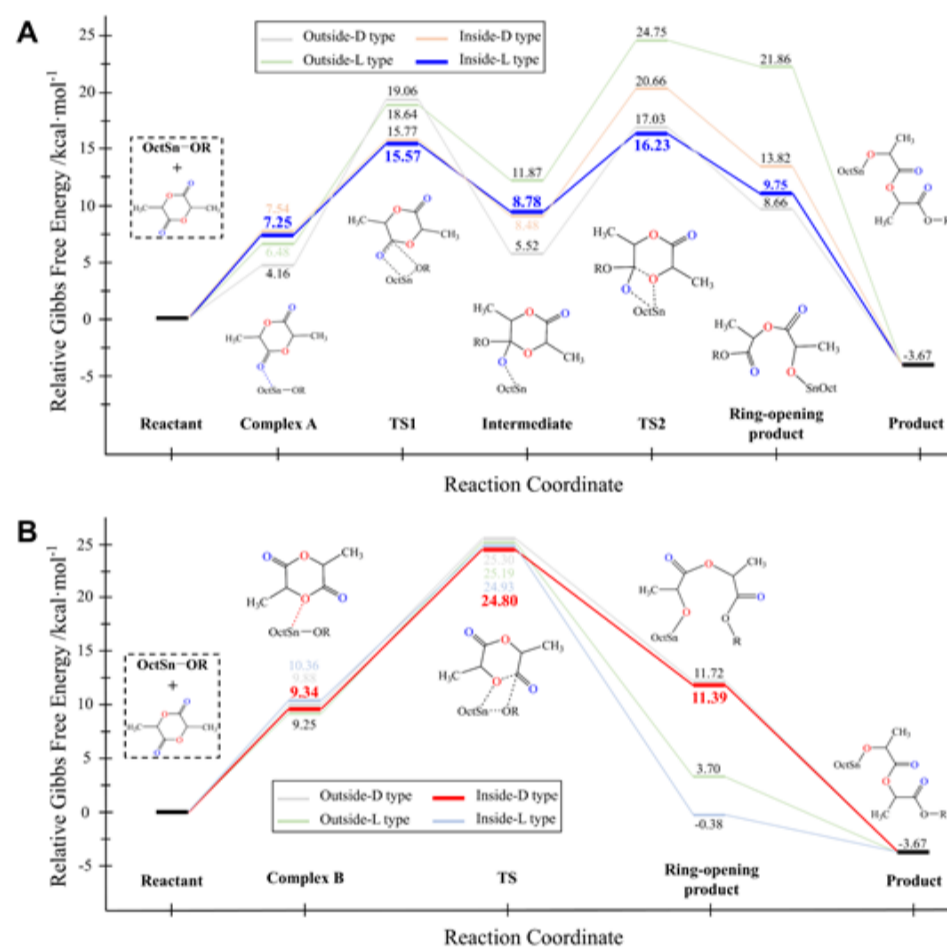


图4 八种配位类型的势垒图

进一步借鉴Curtin-Hammett原理估算了通过两个路径所获的聚合产物的比例，证实pathway A相较于pathway B具有绝对优势。课题组还分析了pathway A相较于pathway B更占优的原因，认为催化剂在pathway A中通过先与羰基氧原子进行配位的方式破坏了酯基氧原子与羰基的共轭体系，进而使得在随后的开环过程中只需要破坏一个碳氧单键即可完成开环，而相较于在pathway B中，由于直接打开的碳氧单键尚处在共轭体系之中，结构更为稳定，因此通过pathway B进行开环显然要困难得多。

以上相关成果在Chinese Journal of Chemistry发表。详见：Wei Han Rao, Cai Yun Cai, Jing Yu Tang, Yi Man Wei, Cai Yun Gao, Lin Yu, Jiandong Ding\*, Coordination insertion mechanism of ring-opening polymerization of lactide catalyzed by stannous octoate. Chinese J. Chem., 2021, 39, 1965-1974. 论文的第一作者是复旦大学高分子科学系、聚合物分子工程国家重点实验室饶伟瀚博士生，通讯作者为该国重主任丁建东教授。

论文链接：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/cjoc.202000519>.





复旦高材生  
微信公众平台  
订阅号: FDUMMers

