

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520131151585

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

# 新型有机多孔聚合物的合成及催化性能研究

Synthesis and Catalytical Performance of Novel Porous

Organic Polymers

熊 凯

指导教师姓名: 詹庄平 教授

专业名称: 有机化学

论文提交日期: 2016年 月

论文答辩日期: 2016年 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

(        )1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于  
年    月    日解密，解密后适用上述授权。

(        )2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年    月

## 目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 前言 .....	1
1.1 多孔材料的分类 .....	1
1.2 无机多孔材料 .....	1
1.2.1 硅基材料.....	1
1.2.2 金属氧化物.....	2
1.3 碳材料 .....	3
1.4 金属有机骨架多孔材料 .....	4
1.5 有机多孔聚合物材料 .....	5
1.5.1 COFs 及其多相催化应用 .....	6
1.5.2 HCPs 及其多相催化应用 .....	9
1.5.3 PIMs 及其多相催化应用 .....	10
1.5.4 CMPs 及其多相催化应用.....	11
1.5.5 乙烯基功能化聚合物.....	16
1.6 本论文选题意义和主要研究成果 .....	20
1.7 主要试剂与仪器 .....	21
1.7.1 主要试剂.....	21
1.7.2 仪器.....	21
参考文献 .....	24
第二章 乙烯基官能团化膦配体的合成及其非均相催化应用 .....	29
2.1 选题依据 .....	29
2.1.1 氢甲酰化的综述.....	29
2.1.2 Vinyl-biphephos 和 Vinyl-xantphos 课题提出 .....	32
2.1.3 不对称氢化的综述.....	34
2.1.4 Vinyl-BINAP 课题提出 .....	37
2.2 乙烯基官能团化有机膦配体的合成 .....	38

2.2.1 Vinyl-biphephos 的合成.....	38
2.2.2 Vinyl-xantphos 的合成.....	44
2.2.3 Vinyl-BINAP 的合成.....	45
<b>2.3 新型有机多孔聚合物的制备及其催化性能测试.....</b>	<b>47</b>
2.3.1 新型有机多孔聚合物的制备.....	47
2.3.2 CPOL-bp&PPh <sub>3</sub> 在氢甲酰化反应中的催化性能测试.....	49
2.3.3 POL-BINAP 在不对称氢化反应中的催化性能测试.....	50
<b>2.4 本章小结.....</b>	<b>52</b>
<b>2.5 实验部分.....</b>	<b>53</b>
2.5.1 具体实验步骤和化合物表征.....	53
2.5.2 主要化合物的核磁谱图.....	61
<b>参考文献.....</b>	<b>66</b>
<b>第三章 基于三苯基膦的共轭微孔聚合物的合成及在 Suzuki 偶联中 的应用.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1 选题依据.....</b>	<b>70</b>
3.1.1 Suzuki 偶联的综述.....	70
3.1.2 基于三苯基膦的共轭微孔聚合物课题提出.....	75
<b>3.2 共轭微孔聚合物的制备.....</b>	<b>77</b>
3.2.1 Pd/CMP-P-TPP 的制备.....	77
3.2.2 Pd/CMP-O-TPP 的制备.....	79
<b>3.3 结果与讨论.....</b>	<b>80</b>
3.3.1 共轭微孔聚合物的表征.....	80
3.3.2 共轭微孔聚合物在 Suzuki 反应中的催化性能测试.....	84
<b>3.4 本章小结.....</b>	<b>89</b>
<b>3.5 实验部分.....</b>	<b>90</b>
3.5.1 具体实验步骤.....	90
3.5.2 核磁数据及部分谱图.....	92
<b>参考文献.....</b>	<b>103</b>
<b>附录.....</b>	<b>105</b>

攻读硕士学位期间发表的论文..... 106

致谢..... 107

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Contents

<b>Abstract(Chinese)</b> .....	I
<b>Abstract(English)</b> .....	III
<b>Chapter 1 Foreword</b> .....	1
<b>1.1 Classification of Porous Materials</b> .....	1
<b>1.2 Inorganic Porous Materials</b> .....	1
1.2.1 Silicon-based Materials.....	1
1.2.2 Metal Oxide .....	2
<b>1.3 Carbon Materials</b> .....	3
<b>1.4 Metal-Organic Frameworks</b> .....	4
<b>1.5 Porous Organic Polymers</b> .....	5
1.5.1 Covalent Organic Frameworks .....	6
1.5.2 Hyper-crosslinked Polymers .....	9
1.5.3 Polymers of Intrinsic Microporosity .....	10
1.5.4 Conjugated Microporous Polymers .....	11
1.5.5 Vinyl-functionalized Polymers .....	16
<b>1.6 The Significance and Achievements</b> .....	20
<b>1.7 Reagents and Instruments</b> .....	21
1.7.1 Reagents.....	21
1.7.2 Instruments.....	21
<b>References</b> .....	24
<b>Chapter 2 Synthesis and Heterogeneous Catalysis of Vinyl-</b> <b>functionalized Phosphine Ligands</b> .....	29
<b>2.1 Initial Design</b> .....	29
2.1.1 Hydroformylation Reviews.....	29
2.1.2 Project Design of Vinyl-biphephos and Vinyl-xantphos.....	32
2.1.3 Asymmetric Hydrogenation Reviews .....	34
2.1.4 Project Design of Vinyl-BINAP .....	37
<b>2.2 Synthesis of Vinyl-functionalized Phosphine Ligands</b> .....	38
2.2.1 Synthesis of Vinyl-biphephos .....	38
2.2.2 Synthesis of Vinyl-xantphos .....	44
2.2.3 Synthesis of Vinyl-BINAP.....	45
<b>2.3 Preparation and Reaction Tests of Novel Porous Organic Polymers</b> .....	47
2.3.1 Preparation of Novel Porous Organic Polymers.....	47
2.3.2 Application in Hydroformylation of CPOL-bp&PPh <sub>3</sub> .....	49
2.3.3 Application in Asymmetric Hydrogenation of POL-4-BINAP and POL-5-BINAP .....	50
<b>2.4 Summary</b> .....	52

<b>2.5 Experimental Section</b> .....	53
2.5.1 Experimental Procedure and NMR Data .....	53
2.5.2 NMR Spectra .....	61
<b>References</b> .....	66
<b>Chapter 3 Triphenylphosphine-based Conjugated Microporous Polymer: Synthesis and Application in Suzuki Reaction</b> .....	70
<b>3.1 Initial Design</b> .....	70
3.1.1 Suzuki Reviews.....	70
3.1.2 Project Design of Conjugated Microporous Polymer.....	75
<b>3.2 Preparation of Conjugated Microporous Polymer</b> .....	77
3.2.1 Preparation of Pd/CMP-P-TPP .....	77
3.2.2 Preparation of Pd/CMP-O-TPP.....	79
<b>3.3 Results and Discussions</b> .....	80
3.3.1 Characterization of Catalysts .....	80
3.3.2 Application in Suzuki Reaction of Conjugated Microporous Polymer .....	84
<b>3.4 Summary</b> .....	89
<b>3.5 Experimental Section</b> .....	90
3.5.1 Experimental Procedure.....	90
3.5.2 NMR Data and Spectra .....	92
<b>References</b> .....	103
<b>Appendix</b> .....	105
<b>Publications</b> .....	106
<b>Acknowledgments</b> .....	107



## 摘要

均相催化剂广泛应用到许多有机反应中,如氢甲酰化反应、不对称氢化反应和 Suzuki 偶联反应等,但因贵金属催化剂很难重复利用限制了其大规模的使用。均相催化剂固载化能很好解决这个问题。有机多孔聚合物材料因具有高的热稳定性、高的比表面积和大的孔容等优点,在非均相催化领域有很大的潜在应用价值。基于这个背景,我们合成了多种新型功能化的膦配体并以不同的方式聚合有机多孔聚合物,催化氢甲酰化反应、不对称氢化反应和 Suzuki 偶联反应表现出优异的性能。

在本论文的第二章中,我们成功合成了以下四种乙烯基功能化的有机膦配体。

1. 从 3-叔丁基-4-羟基苯甲醚出发经过脱甲基、选择性酯化、酚羟基保护、Suzuki 偶联、酚羟基脱保护和亲核取代反应,最终得到了乙烯基官能团化的亚磷酸酯(Vinyl-biphephos),七步总产率为 17%。将 Vinyl-biphephos 与三(对乙烯苯基)膦在溶剂热条件下通过自由基聚合成有机多孔聚合物 CPOL-bp&PPh<sub>3</sub>,在聚合过程中不加其他交联剂。担载铑的催化剂(Rh/CPOL-bp&PPh<sub>3</sub>)在催化氢甲酰化反应中表现出很高的区域选择性(1:b = 98:2),重复使用 6 次后活性和区域选择性未降低。

2. 我们以 9,9-二甲基氧杂蒽为原料,经过去质子化锂化、多次取代反应得到乙烯基功能化的氧杂蒽(Vinyl-xantphos),四步总产率为 7%。在氯代过程中,必须通入干燥的 HCl(g)而不能采用 HCl/Et<sub>2</sub>O 溶液。

3. 以(S)-2,2'-双二苯膦基 1,1'-联萘为原料,经过氧化、溴代、Suzuki 偶联和还原,合成了两种乙烯基功能化的 BINAP,分别为(S)-4,4'-divinyl-BINAP 和(S)-5,5'-divinyl-BINAP,四步总产率分别为 13%和 12%。在反应过程中,BINAP 的手性一直保持下来。其与二乙烯基苯发生自由基聚合,分别合成了聚合物 POL-4-BINAP 和 POL-5-BINAP。将得到的聚合物作为配体,络合钌制得催化剂 Ru/POL-4-BINAP 和 Ru/POL-5-BINAP,其在  $\beta$ -酮酯的不对称氢化反应中表现了优异的活性、对映选择性和重复利用性能。

在本论文的第三章中,我们用 1,3,5-三乙炔基苯分别与三(4-溴苯基)膦和三(2-溴苯基)膦通过钯催化 Sonogashira 偶联反应一步法构建出两种新型有机多孔

聚合物 Pd/CMP-P-TPP 和 Pd/CMP-O-TPP, 相应聚合物中的 Pd 原子源于聚合过程中的 Pd 催化剂。利用固体核磁、红外、X 射线粉末衍射、热重分析、X 射线光电子能谱及透射电镜等对 Pd/CMP-P-TPP 和 Pd/CMP-O-TPP 的结构、稳定性、形貌等方面进行了详细的表征。TGA 结果表明 Pd/CMP-P-TPP 是一种具有优异热稳定性的共轭微孔聚合物。后来我们对 Pd/CMP-P-TPP 和 Pd/CMP-O-TPP 在大位阻 Suzuki-Miyaura 偶联反应的应用进行了研究。催化结果表明, Pd/CMP-P-TPP 活性高于 Pd/CMP-O-TPP, Pd/CMP-P-TPP 在催化大位阻芳溴的 Suzuki 偶联反应中表现出优异的活性和重复利用性能, 重复利用 5 次, 活性未降低。

关键字: 有机多孔聚合物; 共轭微孔聚合物; 非均相催化; 乙烯基功能化配体; 三苯基膦

## Abstract

Homogeneous catalysts dominate the organic synthesis such as hydroformylation, asymmetric hydrogenation and Suzuki coupling reaction, but the difficulty in separation of the precious metal catalysts from the products restrict their more extensive applications. To overcome this issue, a series of heterogenization of homogeneous catalysts have been developed. Porous organic polymers (POPs) have great potential applications in heterogeneous catalysis because of the advantage of superior thermal stability, high surface area and large pore volume. On this background, we developed various alternative POPs, which showed excellent catalytic performance in many important reactions.

In the second chapter, the following four vinyl-functionalized organic phosphine ligands have been successfully synthesized.

1.  $6,6'$ -[(3,3'-di-*t*-butyl-5,5'-divinyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin)hemi ethylacetate adduct, denoted as Vinyl-biphephos, is synthesized from 4-bromoanisole. 4-Bromoanisole undergoes demethylation, selective esterification, phenolic hydroxyl protection, Suzuki coupling, deprotection of phenolic hydroxyl group and nucleophilic substitution reaction to produce the Vinyl-biphephos. It was copolymerized with tri(4-vinylphenyl)phosphane to prepare efficient porous organic copolymers that act as both ligand and support for hydroformylation. The Rh/CPOL-bp&PPh<sub>3</sub> catalyst can be reused at least 6 cycles with high activity and selectivity(l:b = 98:2).

2. 9,9-dimethyl-4,5-bisdi(4-phenyl)phosphinoxanthene is synthesized from 9,9-dimethylxanthene through a deprotonation-lithiation/multi-step substitutions progress. The total yield of four steps is 7%.

3. Two vinyl-functionalized chiral BINAP ligands, (S)-4,4'-divinyl-BINAP and (S)-5,5'-divinyl-BINAP, have been successfully synthesized from (S)-BINAP. The chiral center is remained in the oxidation, bromination, Suzuki coupling and reduction reaction. The chiral BINAP based porous organic polymers (POPs), which were

denoted as POL-4-BINAP and POL-5-BINAP, were efficiently fabricated by introducing Vinyl-BINAP via copolymerization with divinyl benzene. The Ru/POL-4-BINAP and Ru/POL-5-BINAP catalysts show high activity, enantioselectivity and recyclability in the asymmetric hydrogenation of  $\beta$ -keto esters.

In the third chapter, two novel Pd-loaded porous organic polymers Pd/CMP-P-TPP and Pd/CMP-O-TPP were effectively synthesized by one-pot Pd-catalyzed Sonogashira coupling reactions of 1,3,5-triethynylbenzene with tris(4-bromophenyl)phosphine and tris(2-bromophenyl)phosphine, respectively. The Pd atoms loaded into the resulting porous polymers originated from the Pd-catalyst used in the polymerization. These catalysts were characterized by BET, solid state NMR analysis, IR, XRD, TGA, XPS and TEM. The results show that the Pd/CMP-P-TPP is a conjugated microporous polymer of excellent thermal stability. To evaluate the catalytic activity of Pd/CMP-P-TPP and Pd/CMP-O-TPP as a robust heterogeneous catalyst, we tested the different substituents and recyclability in hindered Suzuki-Miyaura coupling reaction. The catalytic activity of Pd/CMP-P-TPP is higher than that of Pd/CMP-O-TPP. Pd/CMP-P-TPP shows high activity and good recyclability in hindered Suzuki reactions of aryl bromides, it can be recycled for five cycles without losing efficiency.

Key Words: Porous Organic Polymers; Conjugated Microporous Polymers; Heterogeneous Catalysis; Vinyl-functionalized Ligand; Triphenylphosphine

## 第一章 前言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,人们发现很多天然材料因其多孔结构而具备优良的性能。在单晶、合金、氧化物以及多孔材料等众多材料中,多孔材料由于具有吸附性能好、孔隙度大、渗透性好、相对密度低、比表面积大等优点受到广泛关注。科学家们模仿自然界多孔物质的结构,设计并构造了具有优良性能的纳米级多孔材料,因其在气体分离、储存,能源储存、转化,光捕捉和催化方面<sup>[1]</sup>的潜在应用价值得到科学家的大力发展。

### 1.1 多孔材料的分类

多孔材料是一种由具有球形、裂缝形、柱形等形貌的开放孔或者封闭孔构成的具有网状结构的材料。多孔材料根据孔径的大小可分为 IUPAC 定义的微孔材料( $< 2 \text{ nm}$ )、介孔材料( $2\text{-}50 \text{ nm}$ )和大孔材料( $> 50 \text{ nm}$ )。根据材料的组成又可分为无机多孔材料、碳材料、金属有机骨架多孔材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)和有机多孔聚合物材料(Porous Organic Polymers, POPs)。下面主要介绍多孔材料的发展历程及在非均相催化领域的应用。

### 1.2 无机多孔材料

#### 1.2.1 硅基材料

无机多孔材料主要包括硅基材料(沸石分子筛和介孔的氧化硅材料)、金属氧化物。直到 1948 年 Barrer 等<sup>[2]</sup>才首次在水热环境下成功制备出了沸石分子筛。目前天然以及人工合成的沸石分子筛已有 600 余种,如 A、X、Y 型、ZSM-5 和 Beta 等。分子筛因其具有优良的热稳定性、机械稳定性和化学稳定性,被广泛应用于石油化工、精细化工以及日用化工等领域。

2001 年, Nikolla 等人<sup>[3]</sup>以 Sn-Beta 为催化剂,在 HCl 的作用下,在两相反应体系中能高效地将葡萄糖、淀粉和纤维二糖等糖类转换为 5-羟甲基糠醛(HMF)。沸石分子筛不仅本身可作为高效的非均相催化剂,而且也被广泛地用作非均相催

化剂的载体。Fu 等<sup>[4]</sup>采用模板法制备了介孔 Y 型分子筛 HY-M，并将 Pd 负载在分子筛上得到 Pd/HY-M 催化剂。实验发现 Pd/HY-M 催化剂加氢脱硫的活性高于 Pd/HBeta-M 和 Pd/HZSM-5-M 催化剂，归因其具有大孔结构。分子筛还可利用其笼状结构稳定金属络合物，抑制其形成多聚体。在烯烃的选择性氧化反应中，Mn(bpy)<sub>2</sub><sup>n+</sup>络合物很容易二聚，会分解作为氧化剂的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，此外目标产物选择性也较低。Knops Gerrits 等<sup>[5]</sup>通过将 Mn(bpy)<sub>2</sub><sup>n+</sup>络合物固定在 Y 型分子筛的笼状结构里后，有效地抑制了其二聚，催化活性和环氧化物选择性均优于钛硅分子筛。

### 1.2.2 金属氧化物

金属氧化物包括氧化铈、氧化锆、三氧化二锆、二氧化钛等。将过渡金属络合物负载在多孔金属氧化物上，除了通过利用经过硅烷化的有机配体与氧化物

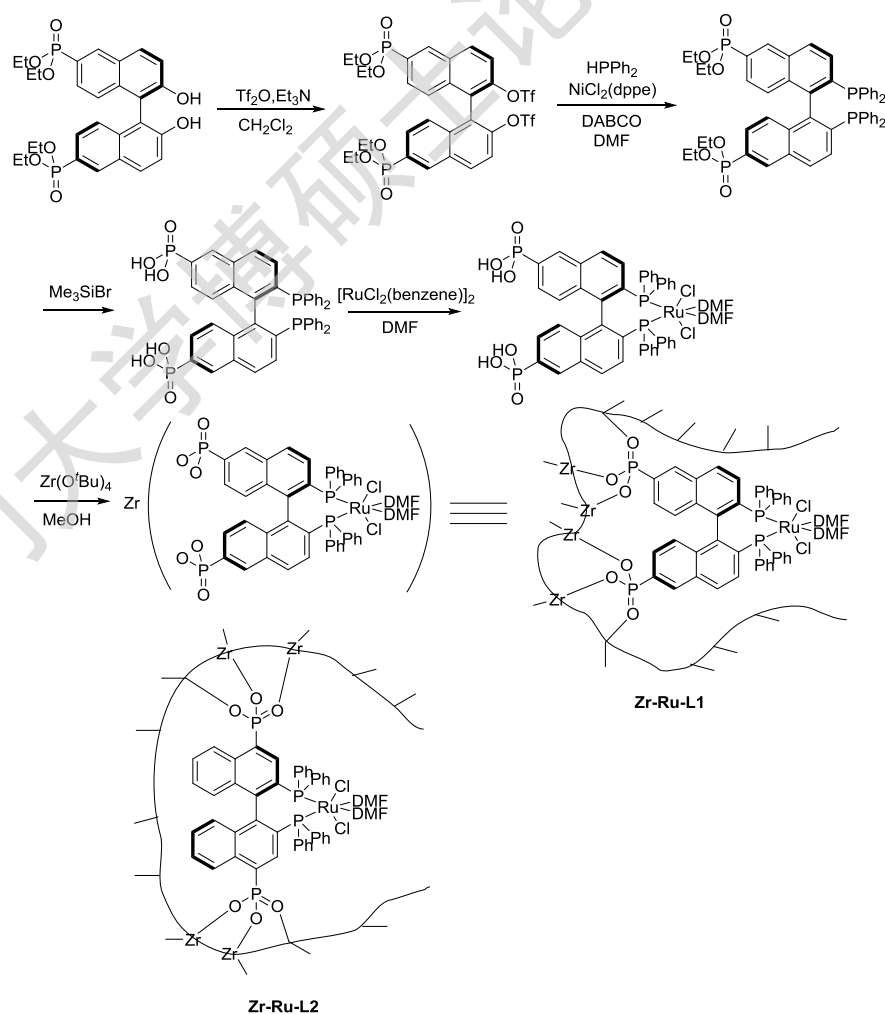


图 1.1 磷酸化的手性 Ru/BINAP 固载在多孔氧化锆的示意图

表面羟基之间的反应外, 还可将络合物磷酸化, 利用磷酸与氧化物载体间强的相互作用将络合物固载在载体上。Hu 等<sup>[6]</sup>制备了磷酸化的 Ru/BINAP 络合物, 并将其固载在由叔丁醇锆醇解得到的多孔 ZrO<sub>2</sub> 上, 图 1.1 为反应过程示意图。该催化剂在 $\beta$ -酮酯的不对称加氢反应中有较高的对映体选择性。

### 1.3 碳材料

碳材料具有比表面积大、孔道发达等优点, 可以很好地分散和稳定金属纳米颗粒<sup>[7, 8]</sup>。活性炭是最常见的多孔碳材料, 由于其性质稳定、价格低廉, 常用做载体材料。例如 Pd/C 催化剂在工业上被广泛应用于加氢还原反应。

Ma 等<sup>[9]</sup>制备了不同钾盐掺杂的 Ru/AC(Active Carbon)催化剂用于水煤气变换反应(WGS)反应, 发现 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 掺杂的 Ru/AC 催化剂活性高于 KOH 和 KOAc 掺杂的催化剂。Zhang 等<sup>[10]</sup>通过浸渍法制备了 Co-Zr/AC 催化剂用于 CO<sub>2</sub> 重整制氢反应。实验发现该催化剂有较好的稳定性, 归因于金属与金属之间以及金属与载体间的强相互作用。Zhao 等<sup>[11]</sup>以甲醛为碳源, 采用软模板法在自主装合成有序酚醛树脂的基础上, 再经碳化等工序合成出有序的介孔碳材料, 流程图见图 1.2, 还可对碳材料进行掺杂。

Gao 等<sup>[12]</sup>认为 N 掺杂的石墨催化剂会产生活性氧物种, 在室温下就具有较高的 C-H 键活化活性。石墨烯作为新型碳材料, 具有比表面积大的特点, 经氧化合成的氧化石墨烯(GO)表面具有大量的可修饰基团, 用作催化剂载体或者催化剂都有较好的活性。Song 等<sup>[13]</sup>人提出了一步法水热合成具有独特多孔纳米结构的三维石墨烯/多层碳纳米管/Pd(G/MWCNTs/Pd)。二维的石墨烯片和一维多层碳纳米管自组装形成互嵌的多孔结构, Pd NPs 自发地在三维碳基骨架上生长形成。MWCNTs 能够抑制石墨烯片的相互聚合并且桥连相邻的石墨烯片。这种三维的 G/MWCNTs/Pd 材料在催化 Suzuki 偶联反应中表现出较好的活性和循环利用能力。

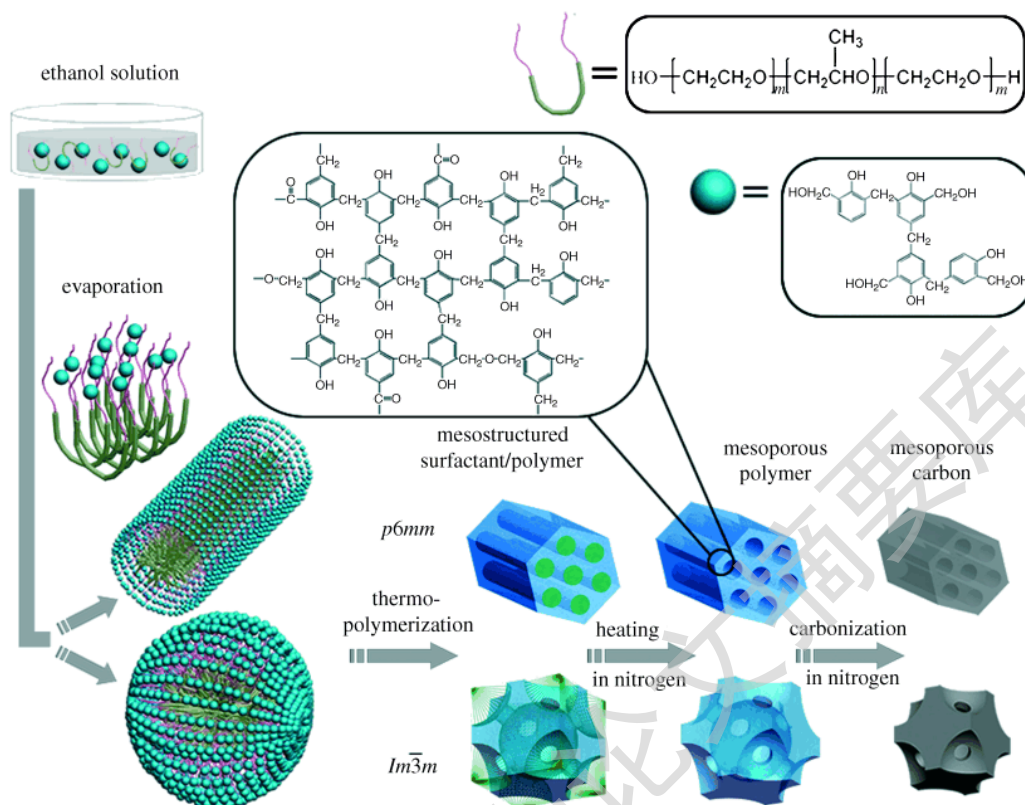


图 1.2 介孔碳材料合成流程图

### 1.4 金属有机骨架多孔材料

MOFs 是通过无机金属中心 (金属离子或金属簇) 与有机配体 (氮配体、芳基羧酸等) 的在溶剂中自组装形成, 能通过一步法制备, 具有结构多样、比表面积大、孔道尺寸可调以及孔道表面可修饰等特点。MOFs 不同于无机分子筛, 其规则和开放的孔道对有机分子和有机反应具有更优异的活性和选择性。

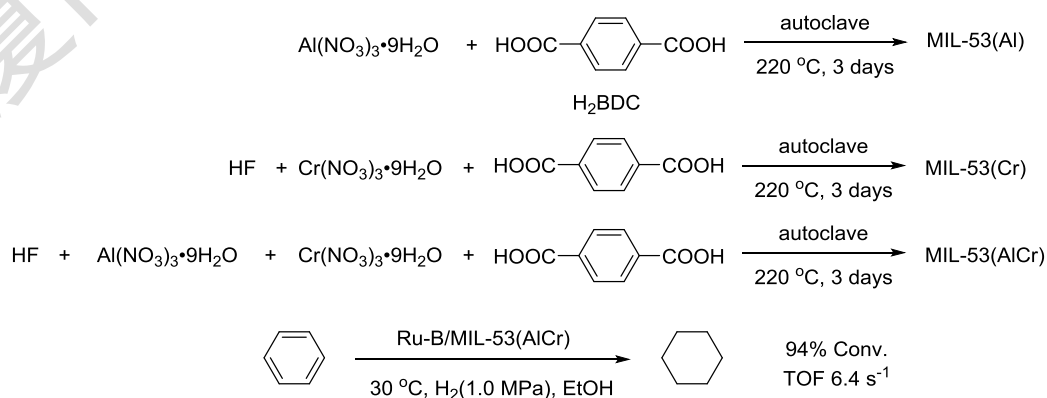


图 1.3 一系列 MIL-53 的制备及在苯加氢中的应用



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.