

亚胺基吡咯钠和钾络合物的合成、表征及催化 外消旋丙交酯开环聚合研究

田璐璐, 王中夏

(中国科学技术大学化学系, 安徽合肥 230026)

摘要: 亚胺基吡咯 2-(R²N=CH)-5-R¹C₄H₂NH (HL¹: R¹ = H, R² = C₆H₅; HL²: R¹ = H, R² = 2, 6-ⁱPr₂C₆H₃; HL³: R¹ = ^tBu, R² = C₆H₅) 分别与 NaH 或 KN(SiMe₃)₂ 反应得到钠络合物 NaL (1a~3a) 和钾络合物 KL (1b~3b). 在 BnOH 存在下, 这些络合物能有效地催化外消旋丙交酯 (*rac*-LA) 开环聚合. 催化剂的活性很高, 在 0.5 min 之内能催化 100 当量的 *rac*-LA 完全聚合. 但聚合物的分子量比理论值小, 分子量分布较宽. 当增大 BnOH 用量时, 3b 催化所得的聚合物分子量更接近理论值, 并且聚合物分散性指数 PDI 值变窄, 聚合反应朝着可控的方向进行. 在常温下聚合反应有微弱的立体选择性, 降低反应温度聚合反应的选择性增加. 在 -60 °C, 3b/BnOH 催化得到的聚合物等规度 P_m 值最高为 0.66.

关键词: 亚胺基吡咯配体; 钠或钾络合物; 催化; 外消旋丙交酯; 开环聚合

中图分类号: O631.5 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2017.12.002

引用格式: 田璐璐, 王中夏. 亚胺基吡咯钠和钾络合物的合成、表征及催化外消旋丙交酯开环聚合研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2017, 47(12): 978-987.

TIAN Lulu, WANG Zhongxia. Synthesis and characterization of sodium and potassium iminopyrrol-1-ides and their catalysis toward the ring-opening polymerization of *rac*-lactide[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2017, 47(12): 978-987.

Synthesis and characterization of sodium and potassium iminopyrrol-1-ides and their catalysis toward the ring-opening polymerization of *rac*-lactide

TIAN Lulu, WANG Zhongxia

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Reaction of 2-(R²N=CH)-5-R¹-C₄H₂NH (HL¹: R¹ = H, R² = C₆H₅; HL²: R¹ = H, R² = 2, 6-ⁱPr C₆H₃; HL³: R¹ = ^tBu, R² = C₆H₅) with NaH or KN(SiMe₃)₂ afforded the sodium and potassium iminopyrrol-1-ides NaL (1a~3a) and KL (1b~3b). In the presence of BnOH, the sodium and potassium complexes exhibited high catalytic activity in the ROP (ring-opening polymerization) of *rac*-lactide, leading to almost complete monomer conversions in 0.5 min when using a ratio of 100 : 1 : 1 for [LA]₀/[M]₀/[BnOH]₀. The molecular weights of the polymers determined by GPC (gel permeation chromatography) were lower than the calculated values, and the PDI (polymer dispersity index) of the polymers were also relatively wide. Complex 3b was demonstrated to catalyze the immortal ROP of *rac*-LA resulting in

收稿日期: 2017-04-10; 修回日期: 2017-05-24

基金项目: 国家重点基础研究发展(973)计划(2010CB934000)资助

作者简介: 田璐璐, 女, 1991年生, 硕士生. 研究方向: 均相催化. E-mail: tll766@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 王中夏, 博士/教授. E-mail: zxwang@ustc.edu.cn

polymer with controlled molecular weight and a relatively narrow PDI in the presence of 10 equiv of BnOH. The polymerization exhibited low stereoselectivity at room temperature. Decrease of the polymerization temperature led to an increase of selectivity. At $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ the polymerization of 100 equiv. of *rac*-LA catalyzed by **3b**/BnOH gave PLA (polylactide) with a P_m value of 0.66.

Key words: iminopyrrolyl ligand; sodium or potassium complex; catalysis; *rac*-lactide; ring-opening polymerization

0 引言

聚丙交酯(PLA)是一类重要的聚合物材料.它无毒,可以生物降解,在生物医学领域应用广泛(如药物载体、基因载体、组织工程、组织支架等)^[1-2];也可以作为以石油化工为原料的高分子材料如聚乙烯、聚苯乙烯等的替代品.它的合成原料可以从自然作物例如玉米、甜菜等可再生资源中得到.因此,无论是从环境保护还是从使用价值的角度,这类聚合物的开发都具有重要意义.

金属络合物催化丙交酯开环聚合是合成此类聚合物的最有效方法之一.该方法条件温和,生成的 PLA 具有分子量可控、分子量分布窄等优点,一直受到极大的关注^[3-5].已发现多种金属的络合物能够催化丙交酯开环聚合,如锡^[6-8]、铁^[9-11]、锌^[12-17]、镁^[18-20]、铝^[21-28]、碱金属^[29-35]、铜^[36-41]、稀土金属^[42-45]等.然而,不同的催化剂催化形成的 PLA 具有不同的微结构以及机械和化学性质,因此寻找新的催化剂体系进而合成性能不同的 PLA 仍是研究的热点.由于 PLA 材料在生物医学领域应用广泛,无毒的催化金属更受关注.在此背景下,钠和钾等碱金属催化剂逐渐受到重视.钠、钾价格低廉、无毒,其配合物易于合成,已有的研究证明很多这种络合物在温和的条件下即可有效地催化丙交酯聚合,具有高度的催化活性,有些对 *rac*-LA(外消旋丙交酯)的聚合具有良好的立体选择性.所以用钠和钾的络合物催化丙交酯开环聚合具有广泛的应用前景.另一方面,亚胺基吡咯配体常被用于稳定各种金属离子,是一个广泛应用的氨基配体.例如 2002 年 Roesky 等^[46]合成了亚胺基吡咯 Zn、Mg 和 Al 的络合物;2013 年, Mashima 等^[47]合成了亚胺基吡咯稀土金属络合物; Phomphrai 等^[48]合成了亚胺基吡咯铝络合物并应用于 L-LA 和 *rac*-LA 的开环聚合中,但催化所得聚合物的立体选择性都不太理想.2014 年, Hormnirun 等^[49]合成了类似的铝化合物,进一步探索了一甲基铝和二甲基铝化合物对 *rac*-LA 开环聚

合的催化效果.

基于以上研究,我们设想用含不同取代基的亚胺基吡咯配体络合钠、钾离子合成相应的钠、钾络合物,探索这些络合物对 *rac*-LA 开环聚合的催化性能.

1 实验

1.1 试剂与仪器

所有实验在高纯氮气保护下进行. THF 和己烷经 Na/二苯酮回流后蒸馏, 甲苯在钠存在下回流后蒸馏, 二氯甲烷用 CaH_2 回流后蒸出, 用前均脱气. NaH 从 Alfa-Aesar 试剂公司购买, $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ 从安耐吉试剂公司购买, 苄醇从国药集团购买, 用 CaO 干燥后蒸馏. 外消旋丙交酯从岱罡生物工程有限公司购买, 甲苯重结晶 3 次使用. DMSO- d_6 从 EMD Millipore 公司购买, 4 \AA 分子筛干燥并脱气后使用. CDCl_3 从 Cambridge Isotope Laboratories 购买, 未经纯化直接使用. 其他试剂和溶剂从试剂公司购买并直接使用. 吡咯亚胺和 $\text{HL}^1 \sim \text{HL}^3$ 按照文献方法合成^[50-55]. NMR 谱用 Bruker av400 核磁共振仪测定, ^1H 和 ^{13}C NMR 谱的化学位移以溶剂峰或 TMS 作为参考标准. 元素分析由中国科学技术大学理化科学实验中心用 Elementar vario EL cube 元素分析仪测得. 高分辨质谱(HR-MS)由中国科学技术大学理化科学实验中心用 Thermo Orbital XL ETD 质谱仪测得. 凝胶渗透色谱由中国科学技术大学化学与材料科学学院用装置 UltraStyragel 色谱柱(103, 104 和 105 \AA) 和 410 示差折光检测器的 Waters 150C 色谱仪测得. 色谱纯 THF 为流动相, 流速为 $1.0\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 用聚苯乙烯作标样来计算聚合物的数均分子量 M_n 及分子量分布系数 PDI.

1.2 络合物 **1a**~**3b** 的合成

化合物 **1a** 的合成: 室温下将 NaH (0.044 g, 分散在 NaH 质量分数为 60% 的矿物油中, 1.1 mmol) 用己烷洗两遍除去矿物油, 再加入 5 ml THF. 将化合物 HL^1 (0.170 g, 1 mmol) 溶解在 5 ml THF 中滴加入

NaH 的悬浮液中,立刻有气泡产生,体系逐渐变为黄色澄清液.搅拌过夜,然后过滤.滤液浓缩到 2 ml 左右产生白色沉淀.过滤除去溶剂,固体用己烷洗并在真空下干燥得到乳白色固体粉末 (0.148 g, 77%).¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.13 (s, 1H), 7.31~7.22 (m, 2H), 7.14 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.02~6.90 (m, 2H), 6.55 (dd, *J* = 3.1, 0.9 Hz, 1H), 5.99 (dd, *J* = 3.2, 1.2 Hz, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 155.15, 154.09, 139.19, 136.21, 128.67, 122.29, 120.77, 109.61. 元素分析: C₁₁H₉N₂Na · 0.1C₄H₈O 计算值: C, 68.67; H, 4.95; N, 14.05; 分析值: C 68.19, H 5.08, N 14.10. 元素分析样品经 THF 重结晶进一步纯化,真空干燥后有 THF 残留.

化合物 **1b** 的合成: 室温下将化合物 HL¹ (0.170 g, 1 mmol) 溶解在 10 ml THF 中. 将 KN(SiMe₃)₂ (1.02 ml, 1 mol/l THF 溶液, 1.02 mmol) 缓慢滴加到该溶液中, 同时搅拌, 体系变为黄色澄清液. 搅拌过夜后过滤, 浓缩到 2 ml 左右产生沉淀, 过滤后用己烷洗, 真空干燥得乳白色粉末 (0.152 g, 73%).¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.12 (s, 1H), 7.29-7.19 (m, 2H), 7.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.94 (dt, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.59 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.00-5.92 (m, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 156.50, 155.09, 139.92, 135.49, 128.74, 121.79, 120.44, 109.66. 元素分析: C₁₁H₉KN₂ 计算值: C, 63.43; H, 4.36; N, 13.45; 分析值: C 63.22, H 4.73, N 13.22. 元素分析样品经 THF 重结晶进一步纯化, 真空干燥.

化合物 **2a** 的合成: 采用合成 **1a** 同样的步骤, 即室温下将 NaH (0.044 g, 分散在 NaH 质量分数为 60% 的矿物油中, 1.1 mmol) 与 HL² (0.254 g, 1 mmol) 在 THF 反应, 同样的方法处理后得乳白色粉末 **2a** (0.215 g, 78%).¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (s, 1H), 7.19-7.13 (m, 3H), 6.61 (dd, *J* = 3.6, 1.3 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 6.25-6.19 (m, 1H), 3.12-3.00 (m, 2H), 1.14 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 152.48, 148.71, 138.86, 130.07, 124.47, 123.53, 123.27, 116.37, 110.10, 28.00, 23.73. 元素分析: C₁₇H₂₁N₂Na · 0.8C₄H₈O 计算值: C, 72.63; H, 8.27; N, 8.39; 分析值: C, 72.27, H 8.42, N 8.06. 元素分析样品经 THF 重结晶进一步

纯化, 真空干燥后有 THF 残留.

化合物 **2b** 的合成: 采用合成 **1b** 同样的步骤, 即室温下将 HL² (0.254 g, 1 mmol) 与 KN(SiMe₃)₂ (1.02 ml, 1 mol/l THF 溶液, 1.02 mmol) 在 THF 反应, 同样的方法处理后得乳白色粉末 **2b** (0.245 g, 84%). 用于 X 射线衍射分析的 **2b** 的单晶是 **2b** 在 THF 和己烷的混合溶剂中室温条件下结晶形成.¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.95 (s, 1H), 7.19-7.09 (m, 3H), 6.61 (dd, *J* = 3.6, 1.4 Hz, 1H), 6.59-6.56 (m, 1H), 6.24 (dd, *J* = 3.6, 2.7 Hz, 1H), 3.11-3.00 (m, 2H), 1.14 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 152.38, 148.78, 138.79, 130.16, 124.41, 123.32, 123.25, 116.25, 110.16, 28.00, 23.74. 元素分析: C₁₇H₂₁KN₂ · 0.2C₄H₈O 计算值: C, 69.67; H, 7.42; N, 9.13; 分析值: C, 69.39, H 7.82, N 9.55. 元素分析样品经 THF 重结晶进一步纯化, 真空干燥后尚残留少量 THF.

化合物 **3a** 的合成: 采用合成 **1a** 同样的步骤, 即室温下将 NaH (0.044 g, 分散在 NaH 质量分数为 60% 的矿物油中, 1.1 mmol) 与 HL³ (0.226 g, 1 mmol) 在 THF 反应, 同样的方法处理后得黄色粉末 **3a** (0.188 g, 76%).¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 8.01 (s, 1H), 7.23 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.92 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 5.89 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 1.22 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 154.59, 154.13, 136.84, 128.77, 121.78, 120.41, 108.69, 105.55, 33.08, 31.47. HR-MS; *m/z* 249.1362 [M+H]⁺, [C₁₅H₁₈N₂Na]⁺ 计算值: 249.1368.

化合物 **3b** 的合成: 采用合成 **1b** 同样的步骤, 即室温下将 HL³ (0.226 g, 1 mmol) 与 KN(SiMe₃)₂ (1.02 ml, 1 mol/l THF 溶液, 1.02 mmol) 在 THF 反应, 同样的方法处理后得黄色粉末 **3b** (0.216 g, 82%).¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ 7.99 (s, 1H), 7.22 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H), 6.48 (s, 1H), 5.87 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 1.23 (s, 9H). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 155.26, 137.28, 128.66, 121.25, 120.36, 105.15, 33.20, 31.70. 元素分析: C₁₅H₁₇KN₂ · 0.4C₆H₁₄ 计算值: C, 69.92; H, 7.62; N, 9.37; 分析值: C, 69.83,

H 8.11, N 9.25.元素分析样品经 THF-己烷重结晶进一步纯化,真空干燥后尚残留少量己烷.

1.3 X-射线单晶衍射

将络合物 **2b** 的单晶在氮气下装入 Lindemann 毛细管里,于 298(2) K 在装置石墨单色器(Mo-K α 射线, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) 的 Bruker Smart CCD 衍射仪上收集衍射数据.结构用 SHELXS-97 软件直接法解出,用 SHELXL-97 软件进行基于 F^2 数据的最小二乘结构精修.氢原子的位置计算得出.晶体数据和其他实验细节列在表 1.

表 1 络合物 **2b** 的 X-射线衍射分析数据

Tab.1 Details of the X-ray structure determination of complex **2b**

empirical formula	$C_{12}H_{58}K_2N_4O_2$
fw	729.12
crystal system	Monoclinic
space group	P2(1)/n
$a / \text{\AA}$	14.2742(12)
$b / \text{\AA}$	10.8672(9)
$c / \text{\AA}$	28.585(2)
$\beta / (^\circ)$	99.663(2)
$V / \text{\AA}^3$	4371.2(6)
Z	4
$D_{\text{calcd}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.108
$F(000)$	1568
$\mu / (\text{mm}^{-1})$	0.253
θ range for data collectn/ $(^\circ)$	2.37 to 25.02
no. of reflns collected	21738
no. of indep reflns (R_{int})	7696 ($R_{\text{int}}=0.1169$)
restraints/params	0 / 551
goodness of fit on F^2	1.081
final R indices ^a [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1=0.0686, \omega R_2=0.1237$
R indices (all data)	$R_1=0.2204, \omega R_2=0.1405$
largest diff peak and hole/ $(e \times \text{\AA}^{-3})$	0.312 and -0.287

【注】^a $R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum \|F_o\|, \omega R_2 = [\sum \omega(F_o^2 - F_c^2) / \sum \omega(F_o^4)]^{1/2}$.

1.4 催化 *rac*-LA 开环聚合

所有的聚合反应都是在二氯甲烷中进行,单体的初始浓度[LA]₀ 为 1 mol/l.代表性的聚合反应步

骤如下(表 2, Entry 6):室温下,反应瓶中加入络合物 **3b** (0.0130 g, 0.0416 mmol) 和二氯甲烷 (1 ml), 搅拌溶解.另一个反应瓶中加入 *rac*-LA (0.5996 g, 4.16 mmol) 和二氯甲烷 (2.74 ml), 搅拌溶解,再加入苄醇 (0.416 ml, 0.1 mol/l 甲苯溶液, 0.0416 mmol), 搅拌均匀.用注射器快速将配合物溶液加到 *rac*-LA 中, 搅拌 0.5 min 后加入几滴冰醋酸终止反应.将得到的混合物在室温下搅拌 30 min 后滴到正己烷中, 得到白色固体.减压过滤并用己烷洗涤后真空干燥.做 GPC 测试的样品进行纯化: 把得到的聚合物溶解在四氢呋喃中, 过中性氧化铝短柱, 再沉淀, 抽滤, 真空干燥得到纯的聚合物.

2 结果与讨论

2.1 络合物的合成与表征

亚胺基吡咯 HL¹ ~ HL³ 按照文献步骤通过吡咯醛与伯胺之间的缩合反应得到^[50-55].将亚胺基吡咯在室温下与 1.1 当量的 NaH 或 1.02 当量的 KN(SiMe₃)₂ 在 THF 中反应, 得到相应的钠、钾络合物 **1a** ~ **3b** (图 1).络合物对空气和水汽很敏感, 溶于 DMSO 和 THF, 不溶于己烷.

所有的络合物都用¹H 和¹³C NMR 谱和元素分析(络合物 **1a** ~ **2b**, **3b**)或高分辨质谱(络合物 **3a**)进行了表征.¹H 和¹³C NMR 结果和它们各自的分子式一致, 元素分析结果进一步证明了络合物的组成与它们的分子式相符.**3a** 的 HR-MS 得到分子离子信号, 与络合物的分子式高度一致.

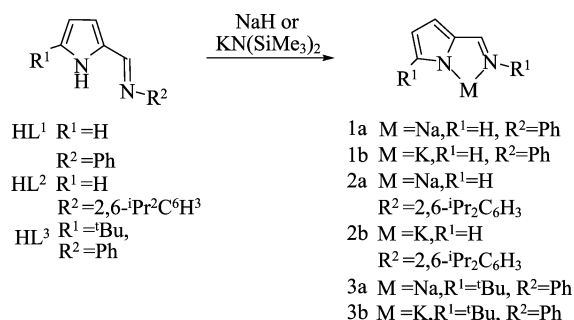
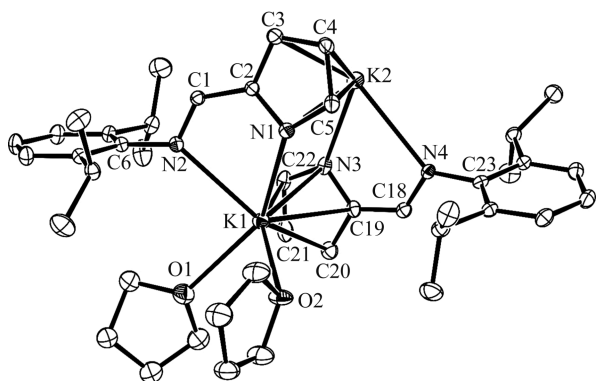


图 1 亚胺基吡咯钠、钾络合物的合成

Fig.1 Synthesis of sodium and potassium iminopyrrol-1-ides

为了进一步了解这些络合物的分子结构,我们还对络合物 **2b** 进行了单晶结构分析.用于 X-射线衍射分析的 **2b** 的单晶是在室温下从 THF 和己烷的混合溶剂结晶出来,晶体的 ORTEP 结构图见图 2, 选择的部分键长键角见图注.结果表明,在固态时, **2b** 是以多聚体的形式存在,图 2 仅表示出两个络合

物结构单元.两个钾原子是配位不等价的.一个钾原子(K1)与配体的吡咯氮原子和亚胺氮原子配位,同时与另一个配体中的吡咯环的 π 电子络合,还有两个 THF 分子配位到 K1.另一个钾原子(K2)也是与一个配体的吡咯氮原子和亚胺氮原子配位,并与另一个配体分子的吡咯环的 π 电子络合,但同时还与相邻的二聚结构单元中的一个吡咯环的 π 电子络合,没有 THF 参与配位.K1—N1 的键长(2.841(4) Å)比 K1—N3 的键长(3.037(4) Å)短,因为 K1 与 N3 所在的吡咯环是通过 π 键合的方式配位的,比负离子 N1 与 K^+ 的结合力弱.N2 是亚胺氮原子,它是利用孤电子对与 K^+ 配位的,其键长(2.880(4) Å)也比以氮负离子配位的 N1—K1 距离长.K2—N3 距离(2.681(5) Å)比 K1—N1 更短,而 K(2)—N(1) 距离(3.258(4) Å)则比对应的 K1—N3 距离长.K2 与亚胺氮原子的距离(2.959(4) Å)也比 K1—N2 距离长.也就是说,K2 与吡咯氮原子 N3 有较强的结合力,而与其他原子的配位都比 K1 的配位更松散.这可能与 K2 的配位数较高有关.



部分键长和键角数据:K(1)—N(1) 2.841(4), K(1)—N(2) 2.880(4), K(1)—N(3) 3.037(4), K(1)—C(19) 3.128(6), K(1)—C(20) 3.268(6), K(1)—C(21) 3.234(6), K(1)—C(22) 3.092(6), K(2)—N(1) 3.258(4), K(2)—N(3) 2.681(5), K(2)—N(4) 2.959(4); N(1)—K(1)—N(2) 62.07(13), N(1)—K(1)—N(3) 86.53(13), N(2)—K(1)—N(3) 103.24(15), N(1)—K(1)—C(22) 104.69(19), N(2)—K(1)—C(22) 96.01(16), N(3)—K(1)—C(21) 41.93(16), N(1)—K(1)—C(20) 123.20(16), N(2)—K(1)—C(19) 28.62(17).

图 2 化合物 2b 的晶体结构

Fig.2 Crystal structure of complex 2b

2.2 络合物催化 *rac*-LA 开环聚合

聚合反应在 CH_2Cl_2 中进行.我们考察过在室温或更低的温度,络合物与 CH_2Cl_2 共存时没有取代等副反应发生.络合物 1a~3b 在 BnOH 存在下都能有效地催化 *rac*-LA 开环聚合,结果列在表 2.我

们考查了配体上的取代基、温度以及单体引发剂比例对络合物的催化活性和立体选择性的影响.结果显示,这些催化剂活性都很高,在苯醇存在下,0.5 min 即可使 100 当量的丙交酯 98% 以上转化为 PLA (表 2, 第 1~6 行).由于每个络合物都表现出高催化活性,配体上的取代基以及中心金属的不同看上去对催化性能没有明显的影响.得到的聚合物分子量(GPC)比计算值低,结合分子量分布较宽考虑(PDI=1.33~1.39),可能聚合过程中有转移酯化等副反应.同核去耦 1H NMR 分析表明这些聚合几乎没有立体选择性, P_m 值在 0.48~0.53 之间.降低聚合反应温度,聚合速率变慢,可控性和立体选择性都有所提高.例如,3b/BnOH 催化的聚合分别在 $-30^\circ C$ 和 $-60^\circ C$ 进行时,GPC 分子量都更接近理论值,立体选择性也明显改进, P_m 分别达到 0.58 和 0.66 (表 2, 第 7 和 8 行).如果不加 BnOH,3b 也能催化丙交酯的聚合,反应比 BnOH 存在时较,7 min 分钟可使 100 当量丙交酯转化 89%.所得聚合物的 GPC 分子量明显高于理论值,可能是吡咯氮负离子或体系中的杂质引发了聚合反应.当 5 或 10 当量 BnOH 存在时,3b 催化的聚合反应能快速完成,所得聚合物的分子量更加接近理论值,分子量分布变窄.我们也在 5 当量苯醇存在下使 3b 催化 100 当量丙交酯室温聚合,0.5 min 后再添加 100 当量丙交酯室温反应 2 min.所得聚合物 1H NMR 分析表明,99% 单体已经转化为聚合物,GPC 分析表明聚合物分子量为 5088,比同样条件下仅仅 100 当量丙交酯聚合所得聚合物的分子量大 1 倍多(表 2, 第 12 行).这些实验事实都说明:该催化剂可以催化“不死的”聚合;催化反应更可控.但同核去耦 1H NMR 分析表明所产生的聚合物是无规的(表 2, 第 10~12 行).此外,为了理解配体和苯醇在催化中的作用,我们直接用苯氧钠作为催化剂催化 *rac*-LA 聚合(表 2, 第 13 行).结果表明:苯氧钠确实能以较高活性催化外消旋丙交酯开环聚合,室温下 7 min 可使 100 当量的 *rac*-LA 有 98% 转化为聚合物,所得聚合物的分子量 $M_n=10661$ g/mol, PDI 值=1.81.由此可以看出,苯氧钠催化活性低于 3b,较高的 PDI 表明苯氧钠催化聚合可控性较差(同样条件下 3b/BnOH 催化所得聚合物的 PDI=1.33),使用其他配体是为了增加聚合反应的可控性.另外,苯氧基钠催化聚合的数据与表 2 中 1~6 行的数据有明显差别,据此我们也认为表 2 中 1~6 行所列的聚合反应并不是由苯氧钠或钾

引发.根据文献报道^[57-61]和我们的实验结果,我们推测聚合反应可能是单体活化机理,即单体与配合物配位后被活化,苄醇作为助催化剂亲核进攻单体的羰基碳引发开环,重复这一过程实现链增长过程.

表 2 络合物 1a~3b 催化 *rac*-LA 开环聚合^aTab.2 The ROP of *rac*-lactide catalyzed by complexes 1a~3b^a

Entry	Cat	[LA] ₀ : [Cat] ₀ : [BnOH] ₀	Time /min	Conv. ^b /%	M _{n,obsdc} /(g/mol)	M _{n,calcdd} /(g/mol)	PDI ^c	P _{mc}
1	1a	100 : 1 : 1	0.5	99	6673	14377	1.36	0.49
2	1b	100 : 1 : 1	0.5	99	6391	14377	1.37	0.48
3	2a	100 : 1 : 1	0.5	99	9290	14377	1.35	0.48
4	2b	100 : 1 : 1	0.5	98	7474	14233	1.39	0.48
5	3a	100 : 1 : 1	0.5	98	8212	14233	1.37	0.48
6	3b	100 : 1 : 1	0.5	98	7993	14233	1.33	0.53
7 ^f	3b	100 : 1 : 1	20	98	9545	14233	1.39	0.58
8 ^g	3b	100 : 1 : 1	30	99	11829	14377	1.34	0.66
9	3b	100 : 1 : 0	7	89	18801	12936	1.28	0.47
10	3b	100 : 1 : 5	0.5	98	2510	2933	1.19	atactic
11	3b	100 : 1 : 10	0.5	98	1739	1521	1.07	atactic
12 ^h	3b	100(100) : 1 : 5	0.5(2)	99	5078	5816	1.51	atactic
13	BnONa	100 : 1 : 0	7	98	10661	14233	1.81	atactic

【注】^a除非特别指出,聚合反应在 25 °C 下 CH₂Cl₂ 溶液中进行,[LA]₀ = 1 mol/l; ^b丙交酯的转化率由 ¹H NMR 谱积分计算; ^cGPC 数据,分子量已进行校正,即实验值乘以 0.58^[56]; ^d理论值通过 (M_{lactide} × [LA]₀/[BnOH]₀ × 转化率 + M_{BnOH}) 计算所得; ^e同核去耦 ¹H NMR 测得; ^f在 -30 °C 条件下; ^g在 -60 °C 条件下; ^h5 当量 BnOH 存在下 **3b** 催化 100 当量 *rac*-LA 反应 0.5 min,再补加 100 当量 *rac*-LA 反应 2 min.

为进一步研究聚合反应的可控程度,用化合物 例的丙交酯聚合^[62-63],实验数据见表 3.
3b/BnOH 分别在室温和 -60 °C 条件下催化不同比

表 3 络合物 3b 催化 *rac*-LA 开环聚合^aTab.3 ROP of *rac*-lactide catalyzed by complex 3b^a

Entry	[LA] ₀ : [Cat] ₀ : [BnOH] ₀	Temp /°C	Time /min	Conv. ^b /%	M _{n,obsdc} /(g/mol)	M _{n,calcdd} /(g/mol)	PDI ^c
1	50 : 1 : 1	25	0.5	99	4920	7243	1.34
2	150 : 1 : 1	25	1	96	11707	20863	1.36
3	200 : 1 : 1	25	1	95	12833	27493	1.30
4	250 : 1 : 1	25	1	90	11599	32538	1.35
5	300 : 1 : 1	25	2	94	14170	40753	1.34
6	50 : 1 : 1	-60	15	99	7606	7243	1.49
7	100 : 1 : 1	-60	30	99	11640	14377	1.63
8	150 : 1 : 1	-60	40	99	15502	21511	1.60
9	200 : 1 : 1	-60	50	99	19368	28646	1.59
10	250 : 1 : 1	-60	60	99	18771	35780	1.73

【注】^a聚合反应在 CH₂Cl₂ 溶液中进行,[LA]₀ = 1 mol/l; ^b丙交酯的转化率由 ¹H NMR 谱积分计算; ^cGPC 数据,分子量已进行校正,即实验值乘以 0.58^[56]; ^d理论值通过 (M_{lactide} × [LA]₀/[BnOH]₀ × 转化率 + M_{BnOH}) 计算所得.

聚合物的 GPC 分子量与转化率的关系见图 3 和图 4. 在室温下, 当 $[LA]_0/[Cat]_0$ 的比例较低时, 分子量的增加与 $([LA]_0/[Cat]_0 \times \text{转化率})$ 之间大致呈线性关系(图 3(a)). 当 $[LA]_0/[Cat]_0$ 的比例较高时, 分子量对 $([LA]_0/[Cat]_0 \times \text{转化率})$ 的变化明显

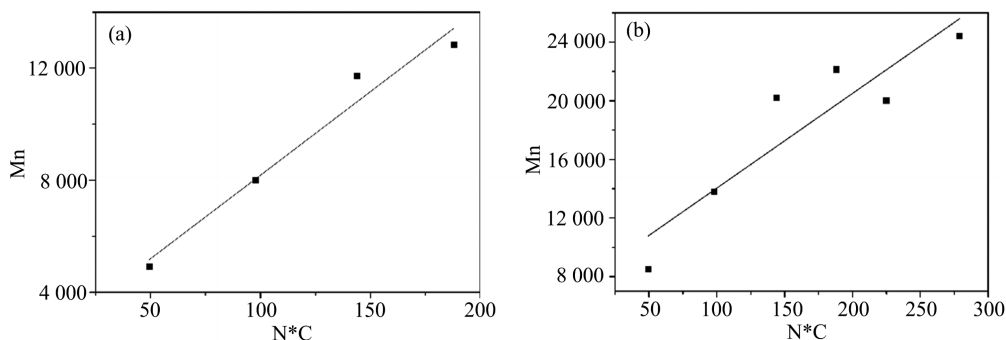


图 3 选用 3b/BnOH 作为催化剂, 当 $[LA]_0 = 1 \text{ mol/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 聚合物的 GPC 分子量 M_n 与单体催化剂比例 $N * C$ 的关系图 (N 是 $[LA]_0/[Cat]_0$, C 是单体转化率)

Fig.3 Plots of PLA M_n (■ obtained from GPC analysis) as a function of $N * C$ (the N is the ratio of $[LA]_0/[Cat]_0$ and the C is the conversion of the monomer) using complex 3b/BnOH, $[LA]_0 = 1 \text{ mol/l}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

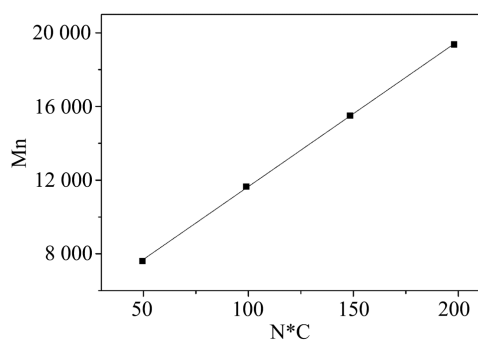


图 4 选用 3b 作为催化剂, 当 $[LA]_0 = 1 \text{ mol/l}$, $T = -60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 聚合物的分子量 M_n 与单体催化剂比例 $N * C$ 的线性关系 (N 是 $[LA]_0/[Cat]_0$, C 是单体转化率)

Fig.4 Plot of PLA M_n (■ obtained from GPC analysis) as a function of $N * C$ (the N is the ratio of $[LA]_0/[Cat]_0$ and the C is the conversion of the monomer) using complex 3b, $[LA]_0 = 1 \text{ mol/l}$, $T = -60 \text{ }^\circ\text{C}$

3 结论

我们合成和表征了一系列亚胺基吡咯配体配位的钠、钾络合物. 在 BnOH 存在下, 这些络合物都能有效地催化 *rac*-LA 开环聚合, 活性很高. 聚合反应在较低单体催化剂比例时可控性较好, 继续增大单体催化剂比例, 聚合反应的可控性降低. 增大 BnOH 比例, 分子量分布变窄, 分子量与理论值更接近. 室温下, 这些催化剂选择性很差, 降低反应温度, 催化所得聚合物的立体选择性提高, $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时聚合物的

偏离了原来的直线(图 3(b)), 说明聚合的可控性降低. 当 $[LA]_0/[Cat]_0$ 的比例较高时, GPC 分子量也更加偏离理论值. 如果聚合反应在 $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行, GPC 分子量与 $([LA]_0/[Cat]_0 \times \text{转化率})$ 之间呈现很好的线性关系(图 4).

P_m 值可达 0.66.

参考文献(References)

- [1] RAGAUSKAS A J, WILLIAMS C K, DAVISON B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311: 484-489.
- [2] INKINEN S, HAKKARAINEN M, ALBERTSSONA C, et al. From lactic acid to poly(lactic acid) (PLA): Characterization and analysis of PLA and its precursors [J]. Biomacromolecules, 2011, 12: 523-532.
- [3] STANFORD M J, DOVEA P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39: 486-494.
- [4] AJELLAL N, CARPENTIER JF, GUILLAUME C, et al. Metal-catalyzed immortal ring opening polymerization of lactones, lactides and cyclic carbonates[J]. Dalton Trans, 2010, 39: 8363-8376.
- [5] DIJKSTRA P J, DU H, FEIJENJ. Single site catalysts for stereoselective ring-opening polymerization of lactides[J]. Polym Chem, 2011, 2: 520-527.
- [6] DOVE A P, GIBSON V C, MARSHALL E L, et al. A well defined tin (II) initiator for the living polymerisation of lactide[J]. Chem Commun, 2001, 3 (3): 283-284.
- [7] NIMITSIRIWAT N, GIBSON V C, MARSHALL E L, et al. *tert*-Butylamidinate tin(II) complexes: High activity, single-site initiators for the controlled production of polylactide[J]. Dalton Trans, 2007, 251 (39): 4464-4471.

- [8] WANG L, POIRIER V, GHIOTTO F, et al. Kinetic analysis of the immortal ring-opening polymerization of cyclic esters: A case study with Ti (II) catalysts[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 2574-2584.
- [9] OKEEFE B J, MONNIER S M, HILLMYER A, et al. Rapid and controlled polymerization of lactide by structurally characterized ferric alkoxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 339-340.
- [10] BIERNESSER A B, DELLE CHIAIE K R, CURLEY JB, et al. Block copolymerization of lactide and an epoxide facilitated by a redox switchable iron-based catalyst [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5251-5254.
- [11] OKEEFE B J, BREYFOGLE L E, HILLMYER A, et al. Mechanistic comparison of cyclic ester polymerizations by novel iron(III)-alkoxide complexes: Single vs multiple site catalysis[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4384-4393.
- [12] DROUIN F, OGUADINMA P O, WHITEHORNE T J J, et al. Lactide polymerization with chiral β -diketiminato zinc complexes [J]. *Organometallics*, 2010, 29: 2139-2147.
- [13] IKPO N, SAUNDERS L N, WALSH J L, et al. Zinc complexes of piperazinyl derived aminophenolate ligands: Synthesis, characterization and ring-opening polymerization activity[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 2011: 5347-5359.
- [14] WANG H, MAH. Highly diastereoselective synthesis of chiral aminophenolate zinc complexes and isoselective polymerization of *rac*-lactide [J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 8686-8688.
- [15] ABBINA S, DUG. Zinc-catalyzed highly isoselective ring opening polymerization of *rac*-lactide [J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3: 689-692.
- [16] DUAN R, GAO B, LI X, et al. Zinc complexes bearing tridentate O, N, O-type half-Salen ligands for ring-opening polymerization of lactide [J]. *Polymer*, 2015, 71: 1-7.
- [17] CHANG C H, CHUANG H J, CHEN TY, et al. Dinuclear zinc complexes containing tridentate imino benzotriazole phenolate derivatives as efficient catalysts for ring opening polymerization of cyclic esters and copolymerization of phthalic anhydride with cyclohexene oxide [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2016, 54: 714-725.
- [18] XIE H, MOU Z, LIUB, et al. Phosphinimino-amino magnesium complexes: Synthesis and catalysis of heteroselective ROP of *rac*-lactide [J]. *Organometallics*, 2014, 33: 722-730.
- [19] GHOSH S, ANTHARJANAM P K S, CHAKRABORTY D. Magnesium complexes of the N, O polydentate scaffold: Synthesis, structural characterization and polymerization studies [J]. *Polymer*, 2015, 70: 38-51.
- [20] HONRADO M, OTERO A, FERNÁNDEZ-BAEZAJ, et al. New racemic and single enantiopure hybrid scorpionate/cyclopentadienyl magnesium and zinc initiators for the stereoselective ROP of lactides [J]. *Organometallics*, 2015, 34: 3196-3208.
- [21] WANG Y, MA H. Aluminum complexes of bidentate phenoxy-amine ligands: Synthesis, characterization and catalysis in ring-opening polymerization of cyclic esters [J]. *J Organomet Chem*, 2013, 731: 23-28.
- [22] NORMAND M, ROISNEL T, CARPENTIER JF, et al. Dinuclear vs. mononuclear complexes: Accelerated, metal dependent ring-opening polymerization of lactide [J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 11692-11694.
- [23] ZHAO N, WANG Q, HOU G, et al. Synthesis, structure, and catalytic activity of binuclear aluminum complexes with chiral biaryl-based N₂O ligands [J]. *J Organomet Chem*, 2014, 754: 51-58.
- [24] PANG X, DUAN R, LI X, et al. Bimetallic Schiff base aluminum complexes based on pentaerythritol tetramine and their stereoselective polymerization of racemic lactide [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 22561-22566.
- [25] PRESS K, GOLDBERG I, KOLM. Mechanistic insight into the stereochemical control of lactide polymerization by salan-aluminum catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14858-14861.
- [26] DUAN R, SUN Z, PANG X, et al. Non-symmetrical aluminium salen complexes: Synthesis and their reactivity with cyclic ester [J]. *Polymer*, 2015, 77: 122-128.
- [27] CHANG M C, LU W Y, CHANG HY, et al. Comparative study of aluminum complexes bearing N, O- and N,S-Schiff base in ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and l-lactide [J]. *Inorg Chem*, 2015, 54: 11292-11298.
- [28] KAN C, GE J, MA H. Aluminum methyl, alkoxide and α -alkoxy ester complexes supported by 6, 6'-dimethylbiphenylbridged salen ligands: Synthesis, characterization and catalysis for *rac*-lactide polymerization [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 6682-6695.
- [29] KO B T, LIN C C. Synthesis, characterization, and catalysis of mixed-ligand lithium aggregates, excellent initiators for the ring-opening polymerization of l-lactide [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 7973-7977.
- [30] PENG Y L, HUANG Y, CHUANG H J, et al. Synthesis and characterization of biodegradable

- polylactides and poly(lactide-block-poly (Z-lysine) copolymers[J]. *Polymer*, 2010, 51: 4329-4335.
- [31] ZHANG J, JIAN C, GAO Y, et al. Synthesis and characterization of multi-alkali-metal tetraphenolates and application in ring-opening polymerization of lactide [J]. *Inorg Chem*, 2012, 51: 13380-13389.
- [32] HUANG Y, WANG W, LIN C C, et al. Potassium, zinc, and magnesium complexes of a bulky OOO-tridentate bis (phenolate) ligand: Synthesis, structures, and studies of cyclic ester polymerisation [J]. *Dalton Trans*, 2013, 42: 9313-9324.
- [33] ZHANG J, XIONG J, SUN Y, et al. Highly iso-selective and active catalysts of sodium and potassium monophenoxides capped by a crown ether for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide [J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 7789-7796.
- [34] LI Y, ZHAO H, MAO X, et al. Structures of potassium calix [4] arene crown ether inclusion complexes and application in polymerization of *rac*-Lactide[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 9636-9645.
- [35] CHEN C, CUI Y, MAO X, et al. Suppressing cyclic polymerization for isoselective synthesis of high molecular-weight linear poly(lactide) catalyzed by sodium/potassium sulfonamidate complexes [J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 83-96.
- [36] PIETRANGELO A, KNIGHT S C, GUPTA A K, et al. Mechanistic study of the stereoselective polymerization of D,L-lactide using indium(III) halides [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11649-11657.
- [37] YU I, ACOSTA-RAMIREZ A, MEHRKHODAVANDI P. Mechanism of living lactide polymerization by dinuclear indium catalysts and its impact on isoselectivity [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12758-12773.
- [38] NORMAND M, DORCET V, KIRILLOV E, et al. {Phenoxy-imine} aluminum versus -indium complexes for the immortal ROP of lactide: Different stereocontrol, different mechanisms [J]. *Organometallics*, 2013, 32: 1694-1709.
- [39] ALUTHGE D C, PATRICK B O, MEHRKHODAVANDI P. A highly active and site selective indium catalyst for lactide polymerization[J]. *Chem Commun*, 2013, 49: 4295-4297.
- [40] DAGORNE S, NORMAND M, KIRILLOV E, et al. Gallium and indium complexes for ring-opening polymerization of cyclic ethers, esters and carbonates [J]. *Coord Chem Rev*, 2013, 257: 1869-1886.
- [41] KAPELSKI A, OKUDA J. Ring-opening polymerization of *rac*- and *meso*-lactide initiated by indium bis (phenolate) isopropoxy complexes [J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 4983-4991.
- [42] MA H, SPANIOL T P, OKUDA J. Highly heteroselective ring-opening polymerization of *rac*-lactide initiated by bis (phenolato) scandium complexes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7818-7821.
- [43] LIU X, SHANG X, TANGT, et al. Achiral lanthanide alkyl complexes bearing N, O multidentate ligands. Synthesis and catalysis of highly heteroselective ring-opening polymerization of *rac*-lactide [J]. *Organometallics*, 2007, 26: 2747-2757.
- [44] MOU Z, LIU B, LIU X, et al. Efficient and heteroselective heteroscorpionate rare-earth-metal zwitterionic initiators for ROP of *rac*-lactide: Role of σ -ligand [J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 2233-2241.
- [45] HERMANS C, RONG W, SPANIOLT P, et al. Lanthanum complexes containing a bis (phenolate) ligand with a ferrocene-1, 1'-diylidithio backbone: Synthesis, characterization, and ring-opening polymerization of *rac*-lactide [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 8127-8133.
- [46] HAO H, BHANDARI S, DING Y, et al. Pyrrolylaldiminato complexes of Zn, Mg and Al [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2002(5): 1060-1065.
- [47] KANEKO H, DIETRICH H M, SCHÄDLE C, et al. Synthesis of rare-earth-metal iminopyrrolyl complexes from alkyl precursors: Ln \rightarrow Al N-ancillary ligand transfer [J]. *Organometallics*, 2013, 32: 1199-1208.
- [48] PRACHA S, PRABAN S, NIEWPUNG A, et al. Syntheses of bi (pyrrolylaldiminato) aluminum complexes for the polymerisation of lactide [J]. *Dalton Trans*, 2013, 42: 15191-15198.
- [49] TABTHONG S, NANOK T, KONGSAEREE P, et al. Monomethylaluminum and dimethylaluminum pyrrolylaldiminates for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide: Effects of ligand structure and coordination geometry [J]. *Dalton Trans*, 2014, 43: 1348-1359.
- [50] YOSHIDA Y, MATSUI S, TAKAGIY, et al. New titanium complexes having two pyrrolide-imine chelate ligands: Syntheses, structures, and ethylene polymerization behavior [J]. *Organometallics*, 2001, 20: 4793-4799.
- [51] LI Y S, LI Y R, LI X F. New neutral nickel (II) complexes bearing pyrrole-imine chelate ligands: Synthesis, structure and norbornene polymerization behavior [J]. *J Organomet Chem*, 2003, 667: 185-191.
- [52] BROOMFIELD L M, WRIGHT J A, BOCHMANN M. Synthesis, structures and reactivity of 2-phosphorylmethyl-1H-pyrrolato complexes of titanium, yttrium and zinc [J]. *Dalton Trans*, 2009,

- 39:8269-8279.
- [53] XU B C, HU T, WU J Q, et al. Novel vanadium(III) complexes with bidentate N,N-chelating iminopyrrolide ligands: Synthesis, characterization and catalytic behaviour of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol [J]. Dalton Trans, 2009, 41:8854-8863.
- [54] GOMES C S, SURESH D, GOMES P T, et al. Sodium complexes containing 2-iminopyrrolidyl ligands: The influence of steric hindrance in the formation of coordination polymers[J]. Dalton Trans, 2010, 39: 736-748.
- [55] LIU J Y, TAO P, WANG Y X, et al. Highly active half-sandwich chromium (III) catalysts bearing bis(imino)pyrrole ligands for ethylene (co)polymerization [J]. RSC Adv, 2014, 4: 19433-19439.
- [56] SAVEM, SCHAPPACHER M, SOUM A. Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1. general aspects and kinetics [J]. Macromol Chem Phys, 2002, 203: 889-899.
- [57] ROSCA S C, ROSCA D A, DORCET V, et al. Alkali aminoether-phenolate complexes: Synthesis, structural characterization and evidence for an activated monomer ROP mechanism [J]. Dalton Trans, 2013, 42: 9361-9375.
- [58] CLARK L, DEACON G B, FORSYTH C M, et al. Synthesis and structures of calcium and strontium 2,4-di-*tert*-butylphenolates and their reactivity towards the amine co-initiated ring-opening polymerisation of *rac*-lactide[J]. Dalton Trans, 2013, 42: 9294-9312.
- [59] CHEN H Y, MIALON L, ABOUD K A, et al. Comparative study of lactide polymerization with lithium, sodium, magnesium, and calcium complexes of BHT[J]. Organometallics, 2012, 31: 5252-5261.
- [60] GALLEGOS C, TABERNERO V, GARCÍA-VALLE F M, et al. Synthesis and structure of homo- and heterometallic lithium-magnesium complexes and their reactivity in the ROP of *rac*-lactide[J]. Organometallics, 2013, 32: 6624-6627.
- [61] GARCIA-VALLE F M, ESTIVILL R, GALLEGOS C, et al. Metal and ligand-substituent effects in the immortal polymerization of *rac*-lactide with Li, Na, and K phenoxo-imine complexes[J]. Organometallics, 2015, 34: 477-487.
- [62] DAI Z, SUN Y, XIONG J, et al. Simple sodium and potassium phenolates as catalysts for highly isoselective polymerization of *rac*-lactide [J]. Catal Sci Technol, 2016, 6: 515-520.
- [63] WU B B, WANG Z X. Crown ether complexes of potassium quinolin-8-olates: Synthesis, characterization and catalysis toward the ring-opening polymerization of *rac*-lactide[J]. RSC Adv, 2017, 7: 11657-11664.