

茂基稀土胺化物催化 ϵ -己内酯开环聚合

薛明强 毛礼胜 沈 琪* 马家乐

(苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

关键词 ϵ -己内酯, 开环聚合, 茂基稀土胺化物

聚己内酯(PCL)是一种可生物降解的高分子材料,有良好的相溶性,可用于药物的缓释放。近年来,用稀土化合物作为单组分催化剂催化己内酯开环聚合的研究,已成为人们关注的热点。杜邦公司的 McLain 等^[1,2]最早发现了单组分烷氧基稀土化合物可以在室温下催化己内酯开环聚合,而且具有活性聚合的特点。沈之荃等^[3]发现,三异丙氧基稀土化合物 $\text{Ln}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 是己内酯开环聚合的有效催化剂。Yasuda 等^[4]首次报道了茂基稀土甲基化合物和氢化物可以活性聚合 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯,给出了高分子量和窄分子量分布的聚合物。Evans 等^[5]研究了一些二价钐化合物对己内酯的聚合活性。沈琪等^[6]用二价芳氧钐化合物作为催化剂研究了己内酯的聚合规律。从这些研究成果中可以看出,各种稀土化合物对己内酯的开环聚合均展示了良好的催化活性。然而到目前为止,含 $\text{Ln}-\text{N}$ σ 键的稀土有机胺化物催化内酯开环聚合的研究尚未见报道。为了研究这类配合物催化内酯开环聚合的特点,本文首次尝试了茂基稀土胺化物对己内酯的聚合活性。

所有的实验均在无水无氧氩气保护下进行,四氢呋喃(THF)和甲苯溶剂经二苯甲酮钠回流。稀土有机胺化物 $(\text{MeCp})_2\text{LnN}(i\text{-Pr})_2(\text{THF})$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}$), $(\text{MeCp})_2\text{LnNC}_5\text{H}_{10}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}, \text{Y}$), $(t\text{-BuCp})_2\text{LnNC}_5\text{H}_{10}(\text{THF})$ ($\text{Ln}=\text{Yb}, \text{Er}$) 均按文献^[7,8]方法合成。进口的 ϵ -己内酯用氯化钙干燥数天后减压蒸出备用。将催化剂配成 $3.60 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的甲苯溶液。在严格脱水脱氧充氩处理过的圆底烧瓶中,依次加入 1.00 mL 己内酯和 5.00 mL 甲苯,置于 20 $^{\circ}\text{C}$ 的油浴中猛烈搅拌,然后用注射器加入 5.00 mL 催化剂溶液。聚合 4 h 后用 2 mol/L HCl-乙醇终止,最后用大量乙醇沉淀出聚合物。聚合物在真空下干燥称重,计算转化率。聚合物的数均分子量及分子量分布在 SHIMADZU-10A 凝胶渗透色谱仪上测定,温度 35 $^{\circ}\text{C}$,四氢呋喃作淋洗剂,采用聚苯乙烯标样对分子量进行校正。

结果与讨论

表 1 列出了茂基稀土胺化物催化 ϵ -己内酯开环聚合的结果。表中数据表明,所有这些催化剂均能有效地催化己内酯开环聚合,其活性大小与中心金属离子及其周围的配体性质有关。

从表 1 可以看出,中心金属离子对催化剂的活性有明显的影响,无论是二(甲基环戊二烯基)(二异丙胺基)稀土配合物还是二(甲基环戊二烯基)(1-吡啶基)稀土配合物(序号 1~6),其活性顺序均为 $\text{Y} > \text{Er} > \text{Yb}$ 。这与八配位三价稀土离子半径的大小顺序是一致的,即 Y^{3+} (0.1019 nm) $>$ Er^{3+} (0.1004 nm) $>$ Yb^{3+} (0.0985 nm)^[9]。这是因为茂基稀土胺化物催化己内酯聚合,首先己内酯必须接近中心离子并与之配位,然后才能引发己内酯开环。对于同构的稀土

配合物来说, 中心金属离子半径越大, 己内酯接近金属离子的空间阻碍就越小, 引发己内酯聚合就越快越容易。

表 1 各种茂基稀土胺化物催化 ε-己内酯开环聚合的结果

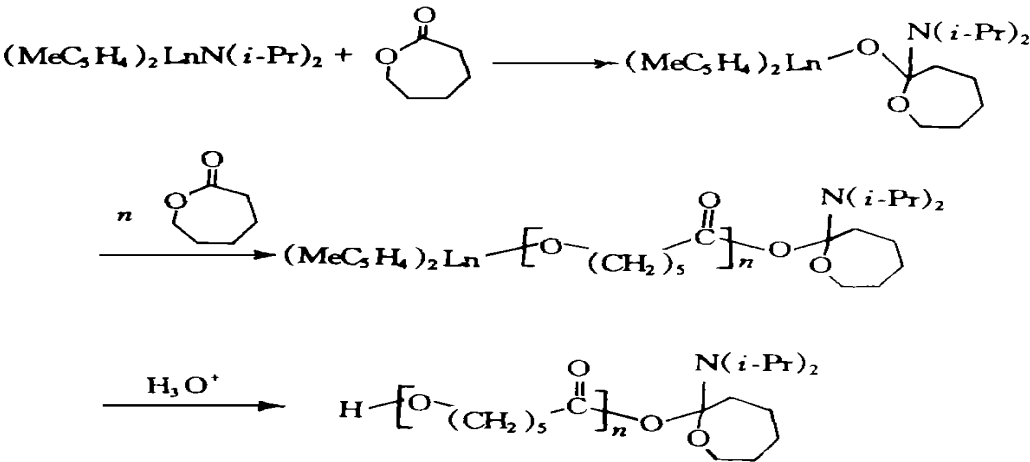
序号	催化剂	转化率/ %	M_w/M_n	$10^{-3}M_n$
1	$(\text{MeCp})_2\text{YbN}(i\text{-Pr})_2(\text{THF})$	26.19	—	—
2	$(\text{MeCp})_2\text{ErN}(i\text{-Pr})_2(\text{THF})$	66.35	1.14	117.5
3	$(\text{MeCp})_2\text{YN}(i\text{-Pr})_2(\text{THF})$	84.42	1.24	180.0
4	$(\text{MeCp})_2\text{YbNC}_5\text{H}_{10}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})$	96.21	1.23	79.9
5	$(\text{MeCp})_2\text{ErNC}_5\text{H}_{10}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})$	99.06	1.28	118.0
6	$(\text{MeCp})_2\text{YbNC}_5\text{H}_{10}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})$	100	1.28	123.4
7	$(t\text{-BuCp})_2\text{YbNC}_5\text{H}_{10}(\text{THF})$	100	1.41	133.6
8	$(t\text{-BuCp})_2\text{ErNC}_5\text{H}_{10}(\text{THF})$	100	1.42	139.2

聚合条件: $n(\text{单体})/n(\text{催化剂})=500$; 溶剂, 甲苯; $V(\text{溶剂})/V(\text{单体})=10$, 温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 聚合时间, 4h.

由表 1 还可以看出, 金属离子周围的胺基配体对催化剂的活性也有较大的影响. 从表 1 中序号 1 和 4、2 和 5、3 和 6 的对比可以看出, 含有体积较小的胺基配体, 其催化活性较高, 这可能是由于较小空间位阻的胺基配体更易使己内酯插入到 $\text{Ln}-\text{N}\sigma$ 键中。

比较表 1 中的序号 4 和 7、5 和 8 还可以知道, 茂基辅助配体也影响着催化剂的聚合活性. 随着茂基配体由甲基环戊二烯基变成叔丁基环戊二烯基, 催化剂的活性增加, 所得聚合物的数均分子量也增大, 分子量分布变宽。

对于茂基稀土胺化物催化己内酯开环聚合的机理, 我们也进行了初步的探讨. 根据 Yasuada 等^[4] 提出的茂基稀土甲基化合物催化己内酯开环聚合的机理, 我们推测胺基配体有可能首先进攻己内酯的酯羰基生成稀土烷氧基结构配合物, 然后, 己内酯不断地插入到 $\text{Ln}-\text{O}$ 键中形成高聚物, 推测的聚合机理如下:



如果推测的机理成立, 那么在聚合物的末端应该含有二异丙胺基基团. 为此我们以 $(\text{MeCp})_2\text{YN}(i\text{-Pr})_2(\text{THF})$ 为催化剂, 合成了己内酯的齐聚物(单体与催化剂的摩尔比为 5, 聚合温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 甲苯溶剂, 聚合时间 2 h, 溶剂与单体的体积比为 10). 通过 $^1\text{H NMR}$, 检测了齐聚物的末端基结构. δ 为 1.3 处的峰是二异丙胺基中的 CH_3 的质子吸收峰, δ 为 2.5 处的峰是二异丙胺基中 CH 的质子吸收峰. 通过谱图分析我们确证了齐聚物末端含有二异丙胺基基团。

参 考 文 献

- 1 McLain S J, Drysdale N E. *ACS Polym Prepr*, 1992, **33**(2): 174
- 2 McLain S J, Drysdale N E. *ACS Polym Prepr*, 1992, **33**(2): 463
- 3 Shen Y, Shen Z, Zhang F *et al.* *J Polymer*, 1995, **27**: 59
- 4 Yamashita M, Takemoto Y, Yasuda H *et al.* *Macromolecules*, 1996, **29**: 1798
- 5 Evans W J, Katsumata H. *Macromolecules*, 1994, **27**: 2330
- 6 姚英明, 沈琪, 扈晶余. 高分子学报, 1997, **6**: 672
- 7 Mao L, Shen Q, Xue M *et al.* *Organometallics*, 1997, **16**(16): 3711
- 8 Mao L, Shen Q, Sun J. *J Organomet Chem*, 1998, **566**: 9
- 9 Shanon R D. *ACS A*, 1976, **32**: 751

Catalytic Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone by Lanthanocene Amides

Xue Mingqiang, Mao Lisheng, Shen Qi^{*}, Ma Jiale

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006*)

Abstract The catalytic activities of lanthanocene amides in ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone have been investigated. Both the central metals and the ligands in amides showed effects on the catalytic activity. For the central metal, the activity increased with increase of ionic radii of the metal elements; for the amido groups, NC_5H_{10} showed greater effect than $\text{N}(i\text{-Pr})_2$; for substituted cyclopentadienyl ligands, effect of $t\text{-BuC}_5\text{H}_4$ was greater than that of MeC_5H_4 . The mechanism of the ring-opening polymerization has been briefly discussed.

Keywords ϵ -caprolactone, ring-opening polymerization, lanthanocene amide