

铁化合物催化制备生物可降解聚酯的进展

窦晋曦¹, 王 锐^{1*}, 张文娟^{1*}, 朱东芝¹, 孙文华^{2*}

(1. 北京服装学院材料学院, 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室, 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:生物可降解材料由于其绿色环保性, 越来越引起人们的关注, 催化剂在其制备中具有非常重要的作用。目前工业中常采用锡类催化剂催化环酯单体的开环聚合得到, 成本较高, 同时锡在聚合物中的残留限制了它们的应用。铁是地球上丰度较高的金属元素, 对人体无害以及具有独特的生物活性等特点, 现有报道表明铁化合物能在温和条件下高效催化内酯聚合, 是未来绿色催化制备聚酯的重要发展方向。本文主要介绍铁化合物催化制备生物可降解聚酯的进展。

关键词:催化剂; 开环聚合; 铁化合物; 生物可降解聚酯

引言

随着“白色污染”的加剧和人类环保意识的增强, 生物可降解材料越来越受到人们的关注。其中, 聚乳酸(聚丙交酯)、聚(ϵ -己内酯)及其共聚物是具有代表性的聚合物, 这些材料不仅具有良好的生物相容性, 而且它们的单体可以来源于生物基, 可以完全降解, 最终生成二氧化碳和水。目前, 它们主要是通过环内酯在金属催化剂作用下开环聚合得到。工业上最常用的金属催化剂为辛酸亚锡, 该类催化剂对空气稳定, 而且在高温下可高效率催化内酯开环聚合制备出高分子量聚合物, 但是聚合反应需要在高温下进行, 其聚合可控性较差, 而且锡元素对人体器官有害, 因此该催化剂在聚合物中的残留也限制了它们的应用。除了锡(Sn)催化剂, 其它金属配合物催化内酯开环聚合的报道也有很多, 涉及较多的有金属铝(Al)、碱金属钠(Na)和钾(K)、碱土金属镁(Mg)和钙(Ca), 以及稀土金属配合物等, 相关的研究工作也有多篇综述文章报道^[1~4], 然而关于铁化合物催化内酯开环聚合鲜有人报道。铁是地球上丰度最高的过渡金属, 不仅储量丰富, 而且铁元素还参与了人体自然代谢, 其络合物具有良好生物相容性及低毒性。仅有的报道表明, 铁配合物在一定条件下可以高效催化内酯聚合, 制备出生物可降解材料。作为一类具有潜力的高效催化剂, 铁化合物用于制备生物降解聚酯的进展尚没有报道, 本文对铁化合物催化内酯开环聚合, 制备生物可降解材料的研究进行综述。

1 用于内酯开环聚合的铁化合物

目前文献中报道的用于催化内酯聚合的铁系催化剂主要有以下几类: (1) 铁卤化物; (2) 含铁氧键化合物; (3) 乙酰丙酮铁化合物。下面将从几个方面对文献中关于催化丙交酯、己内酯或其它内酯开环聚合的铁化合物进行详细介绍。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.01.002

收稿: 2017-11-02; 修回: 2017-11-25;

基金项目: 国家自然科学基金(51473170, 51273202, U1362204);

作者简介: 窦晋曦(1992—), 男, 硕士研究生在读, 研究课题为生物可降解聚酯合成;

* 通讯联系人, E-mail: zhangwj@bift.edu.cn.

1.1 卤化铁催化剂

卤化铁是铁化合物中最稳定和简单的一类无机盐,价格便宜,而且它本身具有多个配位点以及低毒性等优点。关于 FeCl_3 催化内酯开环聚合最早是 1984 年由德国 Kricheldorf 教授报道的。他的研究结果表明, FeCl_3 在 100°C 可以催化乙交酯和丙交酯的单体共聚(单体总量/铁摩尔比=100),8h 单体转化率能达到 75.5%,聚合物中乙交酯和丙交酯的比例能达到 0.96,但是继续延长聚合时间,聚合物又会降解;如果聚合时间为 120h,聚合物则完全解聚^[5]。后来,他们又报道了 FeCl_2 在 150°C 催化 L-丙交酯的开环聚合,在单体和金属比例为 200 时,24h 单体转化率为 50%^[6]。1998 年 Södergård 教授也研究了氯化铁(FeCl_3)和卤化亚铁催化 L-丙交酯本体的开环聚合,但催化效率并不高,在 180°C 高温下 21h 后聚合物分子量最高达到 1.7 万^[7]。2009 年 Chakraborty 教授课题组系统研究了商品化 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 等无机铁盐对于内酯开环聚合的性能,发现 FeCl_3 可以在室温下高效催化 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯、 γ -丁内酯的单体聚合,其中当单体金属比例为 200:1 时,27min ϵ -己内酯的转化率可达 100%,而 δ -戊内酯、 γ -丁内酯的开环聚合则在不到 1min 内转化率达到 100%。同时还发现 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在该条件下也具有很好的催化活性,不需要共引发剂,可在室温下引发 ϵ -己内酯开环聚合,27min 时转化率也能达到 100%。与此相对比的是,当氯化亚铁水合物 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为引发剂时,在相同聚合条件下达到单体完全转化需要则 24h,表现出较低的催化效率,表明铁的价态对聚合有一定的影响。同时,他们还考察了溶剂对聚合性能的影响,在 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化体系中引入甲苯作为溶剂,要达到等同的转化率比同等条件下的本体聚合需要更长的时间,但是所得到的聚合物分子量分布比较窄(PDI:1.27 Vs. 2.22)。关于 δ -戊内酯的开环聚合,铁盐在高单体浓度下仍表现很好的催化效率,在单体/铁比例为 1200 时,室温下,不论有无共引发剂, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化其本体聚合时,转化率均在 5min 内达到 100%;而相同条件下的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 催化剂则需要很长时间,5h 才能达到 100%。聚合温度以及引发剂均对聚合过程有较大影响。通过对聚合动力学进行了分析,他们认为该类聚合是 Lewis 酸活化单体,进一步引发聚合,而不是通常金属化合物的配位/插入机理^[8]。最近,Schiller 教授课题组也报道了简单卤化铁盐对 ϵ -己内酯的开环聚合,发现无水三氯化铁 FeCl_3 在水、醇类等共引发剂的作用下室温下可以高效率地引发己内酯的开环聚合,在单体金属比例为 200:1 时,在 2h 的转化率达到 93%。而溴化铁 FeBr_3 同等条件下催化 ϵ -己内酯开环聚合时,聚合时间即使达到 80h,单体转化率仍低于 90%,得到的聚己内酯分子量具有宽分布特征^[9]。

除了采用简单的无机铁盐催化内酯开环聚合,最近还有报道利用含有 2,6-二吡唑吡啶氯化铁(III)配合物催化 ϵ -己内酯聚合(如图 1 所示)。用甲苯作溶剂,异丙醇作引发剂,在己内酯单体/金属比例为 300 时, 100°C 下聚合 24h 单体转化率可达 90%,得到聚合物分子量分布比较窄(PDI=1.17);相同条件下,含有该配体的氯化亚铁(II)配合物则不能催化 ϵ -己内酯的开环聚合^[10]。

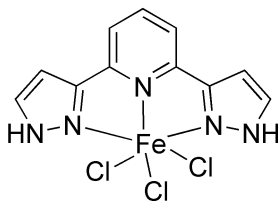


图 1 2,6-二吡唑吡啶氯化铁配合物

Figure 1 2,6-Di(pyrazole)pyridyliron trichloride complexes

上述结果表明,铁盐中铁的价态以及阴离子种类、配位环境等均对催化内酯的开环聚合有很大的影响。

1.2 含有 Fe—O 键的烷氧/酚氧铁化合物催化剂

截至目前,文献中关于铁化合物催化内酯聚合的报道中除了铁卤化物,含有 Fe—O 键的酚氧基铁以

及烷氧基铁化合物是报道得较多的一类。

Kricheldorf 教授课题组最先报道了简单铁氧化物 Fe_2O_3 可以在 180°C 高温引发 L -丙交酯的本体聚合,但催化效率不高($M/I=100$,48h 转化率为 91%)^[11]。随后,在 2001 年 Tolman 课题组报道了两类烷氧铁类化合物—— $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{OCMe}_2\text{Ph})_6$ 可以高效率地引发丙交酯的开环聚合,并表现出很好的可控性。其中,采用前者为引发剂时,单体/金属=450, 70°C ,21min 单体转化率可达到 97%,得到聚合物分子量分布为 1.17。当采用后者位阻较大的 $\text{Fe}_2(\text{OCMe}_2\text{Ph})_6$ 时,同等条件下 35min 单体转化率才可达到 98%,得到聚合物的分子量分布稍微变宽($\text{PDI}=1.60$)。当 $[\text{LA}]_0/[\text{Fe}]_0=1000$ 时,采用后者, 70°C ,1h 单体转化率可达到 95%,聚合物分子量为 $M_n=48.0\times 10^3\text{ g/mol}$ ($\text{PDI}=1.53$)^[12]。此后,他们还报道了另外两类醇铁类化合物 **1-2**(如图 2 所示),在催化己内酯开环聚合时表现出较好的催化活性。它们的聚合结果如表 1 所示,其中引发剂 **1** 的催化效率更高,室温下达到单体 100%转化所需要的时间更短,得到的聚合物的分子量分布较窄($\text{PDI}=1.20$);而含有脒基的烷氧基铁化合物 **2** 催化活性较低,需要几个小时才能达到转化率 100%,得到的聚合物分子量分布比较宽($\text{PDI}>1.8$),通过研究二者的动力学曲线可以推测该反应的机理^[13]。

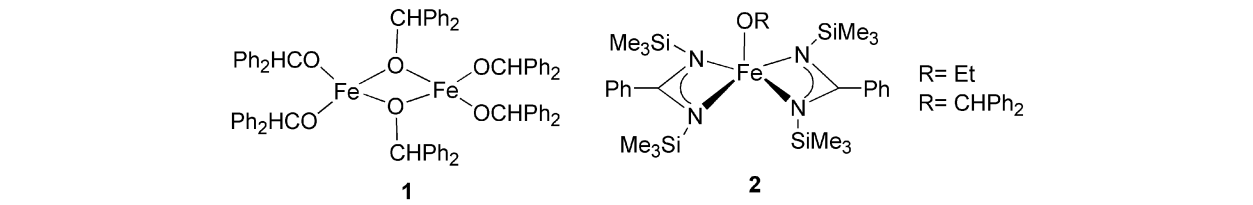


图 2 含有铁氧键的化合物
Figure 2 Iron(III)-alkoxide complexes

表 1 烷氧铁化合物催化己内酯开环聚合结果

Table 1 The ring opening polymerization of ϵ -caprolactone by iron(III)-alkoxide complexes				
催化剂	$[\text{CL}]_0/[\text{Fe}]_0$	时间/min	$M_n(\text{kg/mol})$	PDI
$\text{Fe}_2(\text{OCHPh}_2)_6$ (1)	50	20	7.5	1.19
	200	26	20.9	1.20
	250	25	25.6	1.20
	300	35	28.4	1.19
	350	73	30.9	1.20
	450	960	36.4	1.20
	100	190	18.6	1.81
$\text{L}_2\text{FeOCHPh}_2$ (2)	200	255	23.1	1.82
	300	360	26.1	1.87
	400	960	27.0	1.98

反应条件: $[\text{CL}]_0=1\text{ M}$,甲苯, 25°C ,时间为达到 100%转化率时所需要时间;转化率为 100%^[13]。

同年,Bero 教授课题组利用 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 催化丙交酯和乙交酯共聚。他们的研究表明,通过调节单体的进料比可以有效调节共聚物中组成,使聚合物具有较好的力学性能。例如,在总单体量/铁=800 时, 150°C 下,随着共聚单体中 L -丙交酯的比例增加,达到较高单体转化率的时间延长,同时共聚物中乙交酯的含量逐渐下降^[14]。

伍青课题组系统研究了醇铁化合物 $[\text{Fe}(\text{OR})_3]$, $\text{R}=\text{Et}, \text{Pr}, ^i\text{Pr}, \text{nBu}$ 催化丙交酯开环聚合行为及其作用机理。在 130°C 下单体/金属比例=1000 时,聚合反应时间在 24h 以上,单体转化率均达到 90%以

上,分子量最高可达 14 万,分子量分布均比较宽($PDI=1.6\sim 1.9$)。分析认为醇铁在该聚合反应中是作为引发剂,按照配位-插入机理引发开环聚合和链增长,醇铁的配体以端基的形式进入到聚合物链中^[15]。后来,他们还系统研究了共引发剂醇类物质对开环聚合的影响,发现共引发剂为苄醇时,聚合物是以苄氧基和乳酰基为端基的聚乳酸;当共引发剂为聚乙二醇时,聚合物的分子结构为嵌段聚合物,分子链的端基结构均为乳酰基结构单元,这些结果进一步证明醇类物质作为共引发剂参与了丙交酯的开环聚合^[16]。在聚合过程中,羟基化合物首先与醇铁作用形成一种复合物,在这种复合物作用下,丙交酯的酰氧键断裂,聚合按配位-插入机理进行链增长。

最近,Silvino 课题组制备分离出了双配体水杨醛亚胺铁配合物 **3**(如图 3 所示)并用于催化 *L*-丙交酯本体开环聚合,在 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下,单体金属比例为 500 时,聚合反应 24h,单体转化率最高达 40.8%,得到的聚合物分子量为 $4.7\times 10^3\text{ g/mol}$ ^[17]。

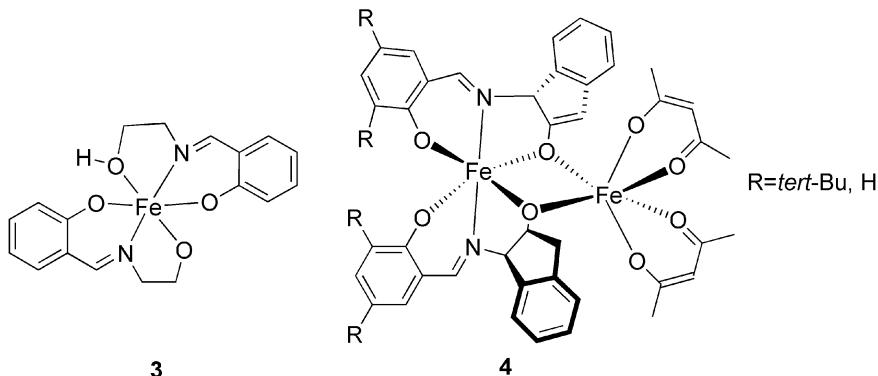


图 3 O-O-N 三齿铁化合物

Figure 3 O-O-N tridentate iron complexes

韩国 Lee 组最近合成了一类水杨醛亚胺类三齿配位的双核铁化合物 **4**(如图 3 所示),可以催化丙交酯本体聚合和溶液聚合,在单体/铁比例为 100℃、130℃ 的条件下聚合,本体聚合中,60min 单体转化率可以达到 97%,所得分子量为 $12.5\times 10^3\text{ g/mol}$;而溶液聚合中,60min 单体转化率只能达到 58%;如果继续延长反应时间至 120min,转化率可达到 92%,分子量为 $8.8\times 10^3\text{ g/mol}$,但所有得到聚合物具有分子量窄分布特征(PDI 小于 1.20)^[18]。

以上是烷氧基铁(III)化合物的报道,还有少量报道是关于二价烷氧基铁化合物催化内酯开环聚合的报道。2003 年,Gibson 教授报道了杂核亚铁钠化合物 **5** $[(\text{THF})\text{NaFe}(\text{OtBu})_3]_2$ 和 **6** $[(\text{THF})_4\text{Na}_2\text{Fe}(2,6\text{-OPh}^i\text{Pr}_2)_4]$ (如图 4 所示),在室温下即可引发丙交酯开环聚合,而且在转化率 $<70\%$ 时,聚合可控性好,这也是二价醇铁化合物首次用于丙交酯开环聚合的报道^[19]。

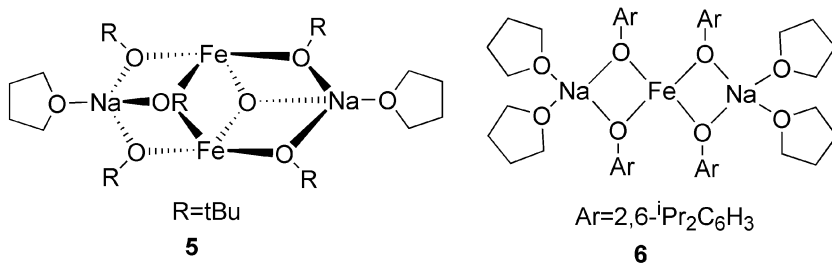


图 4 杂核亚铁钠化合物

Figure 4 Heteronuclear Fe(II)-Na complexes

最近 Byers 教授报道了吡啶二亚胺铁二烷基(**7**)、二烷氧基化合物(**8**)(如图 5 所示)可以催化丙交酯的开环聚合,催化活性依赖于共引发剂醇类物质。在 4-甲氧基苯酚的作用下,**7a** 表现出一定的催化活

性,分离出的酚氧铁化合物 **8a** 也表现出较好的催化活性(如表 2 所示)。通过机理的研究发现,该类体系中酚氧基铁化合物中只有一个 Fe—OAr 键参与了聚合反应,而烷氧基铁化合物中,两个 Fe—OR 键同时参与了反应;同时还发现生成的铁离子化合物(III)**9**(如图 5 所示)则对丙交酯无催化活性^[20]。

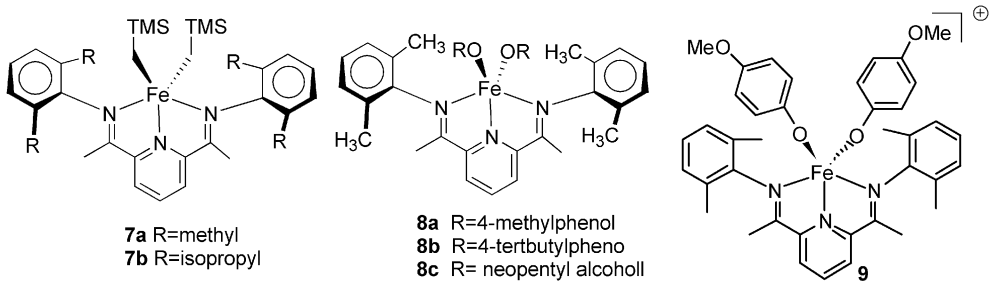


图 5 吡啶二亚胺铁化合物
Figure 5 Bis(imino)pyridyliron complexes

表 2 吡啶二亚胺铁配合物催化丙交酯开环聚合结果
Table 2 R-LA polymerization catalyzed by bis(imino)pyridyliron complexes

催化剂	[LA]:[cat.]	<i>M_n</i> (kg/mol)	<i>M_w</i> (kg/mol)	PDI	转化率(%)
7a *	50:1	6.2	7.3	1.18	88
7a *	100:1	9.6	10.4	1.09	62
7a *	200:1	1.9	2.0	1.06	5
8a	50:1	6.8	7.9	1.16	93

聚合条件:室温,3h,CH₂Cl₂,* 与 2 倍 4-甲氧基苯酚原位催化开环聚合。

由于利用吡啶二亚胺氯化亚铁与乙醇钠反应制备烷氧基铁化合物时,目标产物总是混合物,不易提纯。Schaper 组采用氯化亚铁配合物与乙醇钠原位催化丙交酯开环聚合,单体与金属=50 或 100,原位体系在室温下反应时间 1h,单体转化率 44%~74%之间,延长反应时间至 12h,转化率最高可达 87%,而且所得聚合物分子量很低(*M_n*<1.0×10³g/mol),最高也仅有 5.8×10³g/mol,最终所得产物的反应活性低于预期。推测其原因可能是由于 NaOEt 反应后没有出现预想中与氯化亚铁相互作用,聚合物的结构分析表明存在大量的酯交换反应^[21]。

考虑到供电子基团可能有利于提高催化活性,Bayer 课题组设计分离出了卡宾二亚胺类铁化合物 **10**~**11**(如图 6 所示)。其中卡宾铁化合物 **11** 能较高效率催化 *rac*-LA 的开环聚合,在单体/金属比例为 50/1 时,室温下反应 3h,转化率可以达到 93%,得到的产物分子量为 6.8×10³g/mol,分子量分布为 1.16。他们还发现该催化剂在室温下与不同的共引发剂催化丙交酯聚合时,新戊醇作为共引发剂催化效率最好,而且在较高单体浓度下(单体/金属=5000 时),聚合 8h,单体转化率为 85%,得到的聚乳酸分子量高达 35 万,且分子量分布很窄(PDI=1.2)。其动力学研究表明,聚合反应速率常数是吡啶二亚胺铁同系物的数倍,聚合速率更快^[22]。

浙江大学沈琪组也报道了卡宾类酚氧铁化合物 **12**,但是该类配合物只能中等活性催化己内酯开环聚合,在单体/金属=300、80℃下的甲苯中,12 h 转化率达到 100%,得到宽分子量分布的聚合物^[23]。此后,他们又报道了一类卡宾烷氧铁化合物 **13**(如图 6 所示),对己内酯开环聚合的催化活性有所提高,在上述同等单体比例和温度下,9h 转化率为 100%,所得到聚合物分子量分布较宽(PDI=3.1),表明存在酯交换等副反应^[24]。

铁的杯芳烃配合物也可以催化 ε-己内酯的开环聚合,关于这方面的报道主要来自英国 Redshaw 教授课题组。他们课题组先后报道了一系列含有 Fe—O 键的杯芳烃多核酚氧铁配合物 **14**~**16**(如图 7 所

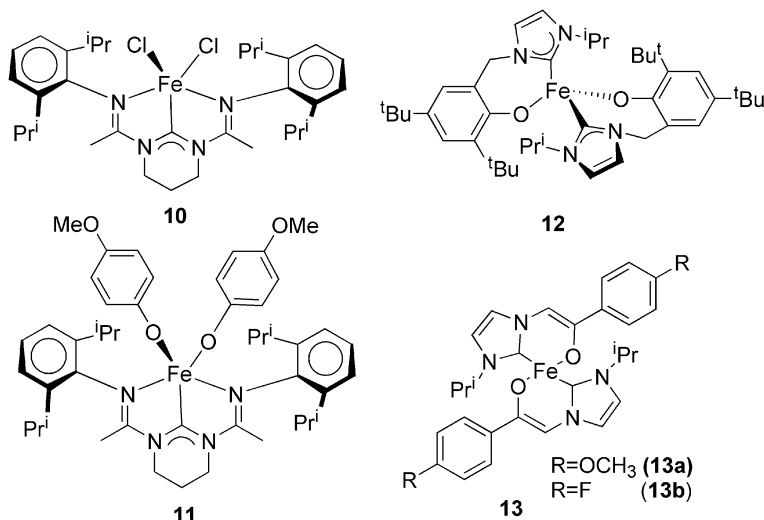


图 6 卡宾铁类化合物

Figure 6 Iron complexes containing carbene

示)催化 ϵ -己内酯开环聚合,但是整体催化效率不高。其中催化活性较好的铁配合物 **14** 在单体/金属比例为 700,室温下反应 41h,单体转化率为 99%,得到聚合物分子量为 2.3×10^3 g/mol,远低于其理论分子量。分析其可能的原因是由于在该配合物中存在杯芳烃的空洞效应,碱金属和铁共同形成了杂核体系,而 Fe—O 键并未真正引发开环;而同样结构的杯芳烃锌配合物则具有较好的催化活性^[25,26]。

1.3 乙酰丙酮铁化合物催化剂

除以上两类铁配合物用于内酯开环聚合外,乙酰丙酮铁也是文献中报道较多的一类可以催化内酯开环聚合的催化剂体系。2002 年,Bero 教授利用乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{acac})_3$)催化乙交酯和 *L*-丙交酯的共聚,在 100℃下,单体/金属比例为 800 时,长时间聚合(>96h)可使单体转化率达到 90%以上,并可以调节共聚物中单体比例,使得到的聚合物具有很好的力学性能,可与锡催化制备出的共聚物性能相当。同时他们还研究了氯化铁、乳酸亚铁、乙醇铁等催化共聚性能作为对比,但催化效率以及所得到的聚合物分子量均较低^[14]。

伍青等探索了聚乙二醇 PEG 的引入对乙酰丙酮铁催化 *D,L*-丙交酯的开环聚合性能的影响。实验发现,在加入 PEG 的条件下,乙酰丙酮铁的催化活性与辛酸亚锡相当;单独采用乙酰丙酮铁催化 *D,L*-丙交酯聚合,其催化性能达不到辛酸亚锡的水平。尽管可以催化 *L*-丙交酯的开环聚合,但反应所需时间很长,需大约 100h。他们还研究了催化剂用量、反应温度和反应时间对聚合反应的影响,以及 PEG 用量对共聚反应的影响,探讨了丙交酯开环聚合的机理,结果表明,聚合是按配位-插入机理催化丙交酯开环聚合的。在 PEG 存在下,PEG 作为引发剂参与了丙交酯的开环聚合,*D,L*-丙交酯是沿着 PEG 分子两端开环聚合的,分子链的链端结构是以羟基为端基的乳酰基结构单元, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 有促进 PEG 参与聚合成酯的作用^[27]。宁波大学竺课题组报道乙酰丙酮亚铁 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 和乙酰丙酮铁 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 是较高效的环内酯开环催化剂,在 *L*-LA/ Fe =1000,130℃聚合 32h,*L*-LA 单体转化率 90%以上,得到聚乳酸数均分子量达 116×10^3 g/mol,分子量分布约 1.4。他们还发现 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 也可有效催化 *L*-LA 与 ϵ -CL 共聚^[28]。

1.4 其它铁化合物

除以上三大类铁化合物催化内酯开环聚合外,还有少数报道采用有机酸铁以及卟啉铁作为催化剂。

1997 年有报道利用商品化的乳酸亚铁、乙醇酸亚铁以及扁桃酸亚铁催化 *L*-LA 的本体聚合,单体/金属=4000,在 150℃下聚合 96h 以上,转化率能达到 80%以上;而且在合适的条件下,聚合物黏均分子量能达到 5 万^[6]。Söderghd 等发现乙酸铁(II)可以有效催化 *L*-LA 开环聚合,单体/金属比例为 750~2000,在 210℃聚合 1~2h,聚合物分子量(M_w)可达 6 万,继续延长反应时间,聚合物分子量反而下降。他们还

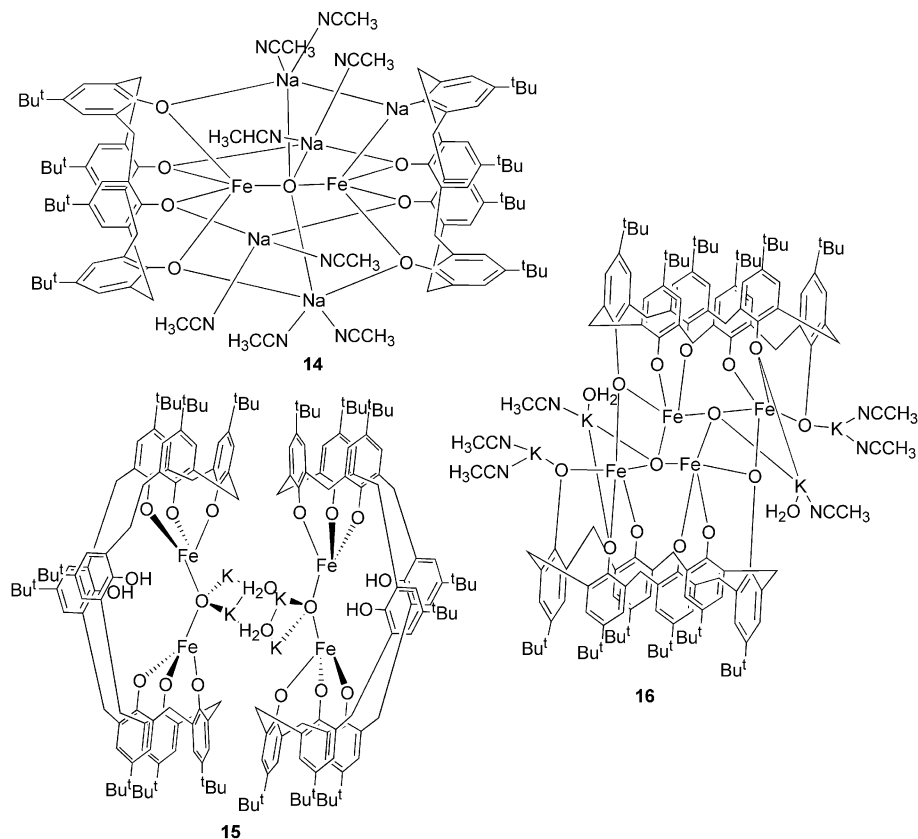


图 7 杯芳烃类杂核铁化合物

Figure 7 Heterobimetallic alkali metal/iron calixarene complexes

发现 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等无机酸盐催化 *L*-LA 的开环聚合,也需要在高温 210°C 才能引发本体聚合,24h 转化率才可达到 90% 以上,得到的聚合物最高分子量 M_w 介于 $8 \sim 9 \times 10^3 \text{ g/mol}$ 。此外,他们还用二茂铁在 210°C 下催化 *L*-LA 的开环聚合,在单体/金属比例为 100 时,聚合 24h,聚合物分子量 (M_w) 可达 4 万 ($\text{PDI}=1.7$)。为了提高反应速率,升高温度至 230°C ,8h 后聚合物分子量可达 3 万。在同样条件下,FeS 也可以缓慢催化 *L*-LA 聚合,9h 转化率为 92%,最高分子量为达到 1.5 万^[7]。Stolt 等研究了各种有机酸铁催化 *L*-LA 的开环聚合,发现醋酸铁、三氟乙酸铁、异丁酸铁等在高温下 ($170 \sim 210^\circ\text{C}$) 催化效率较高,可以制备出高分子量 PLLA (M_w 高达 15 万)^[29]。2002 年,有报道利用乳酸亚铁在 100°C 催化乙交酯和丙交酯共聚,单体/金属比例为 800,共聚 5 天以上转化率可达 91%,共聚物中乙交酯的含量与共聚单体的起始比例有关,乙交酯所占比例越高,则共聚物乙交酯含量也越高^[14]。

除了有机酸铁,Kricheldorf 教授还报道了血红素铁和卟啉铁(III)类化合物 **17~19**(如图 8 所示)分别在 120°C 、 150°C 、 180°C 下催化 *Rac*-丙交酯的本体聚合。当单体/金属比例为 500 时,聚合时间长达几天,最高转化率可达 80%,所得到聚合物的分子量中等(1.5 万)。当聚合温度低于 100°C 时,甲苯做溶剂时,无聚合活性^[30]。

Nunes 等发现离子型的铁/钛化合物 **20**(结构如图 9 所示)也可以高效率引发 *rac*-丙交酯和 ϵ -己内酯的开环聚合。单体与金属比例为 500,聚合温度 $100 \sim 120^\circ\text{C}$,10min 己内酯单体可完全转化;聚合温度为 130°C 时,2min 单体转化率可达 100%。丙交酯开环聚合速率稍慢,同样的聚合条件 130°C 需要 1h 单体可完全转化。他们认为在这个双金属催化的过程中起到催化作用的主要是 $[\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_{11}]^+$ 阳离子,聚合遵循“配位-插入”机理^[31]。铁配合物 **21** 则在 4-(二甲氨基)吡啶(DMAP)或双(三苯基膦)氯化铵(PPNCl)的作用下可以高效催化环氧己烷和邻二苯甲酸酐交替共聚,生成可降解聚酯^[32]。

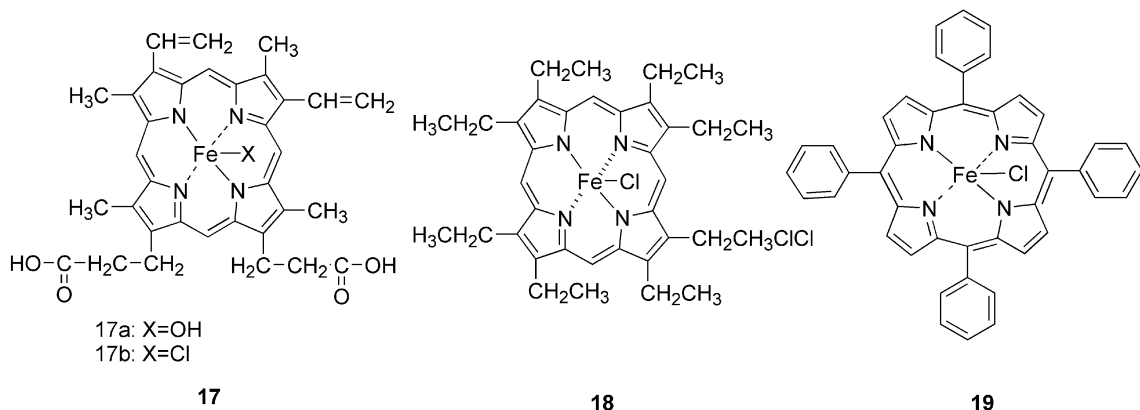


图 8 卟啉铁类化合物

Figure 8 Porphyrin iron complexes

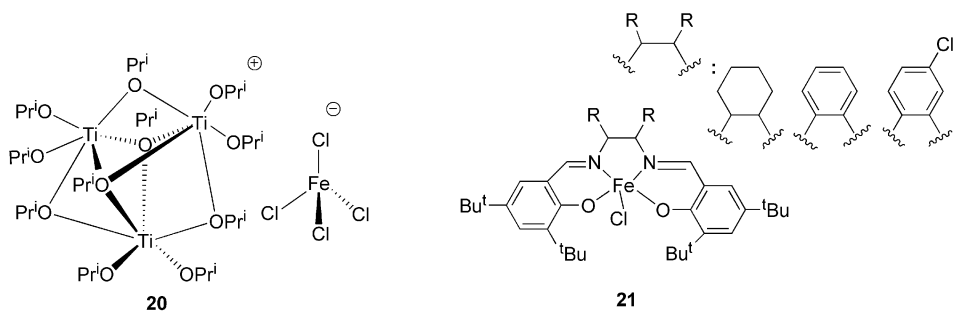


图 9 铁/钛杂核化合物和水杨醛亚胺铁化合物

Figure 9 Iron/titanium heterobimetallic complexes and iron(III) salen complexes

最近,苏州大学报道了利用铁粉和异溴丁酸羟乙酯的协同效应(如图 10 所示),可以有效催化 ϵ -己内酯的开环聚合,还发现在共引发剂中引入羟基基团可以有效提高催化效率。尽管反应中铁的实际价态已经发生了变化,这也是首次利用单质铁催化内酯开环聚合的报道^[33]。

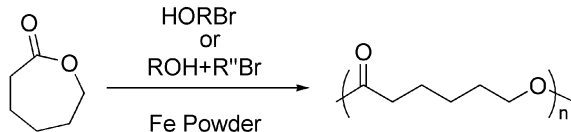


图 10 铁粉催化己内酯开环聚合

Figure 10 Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone by Fe powder

作者课题组在铁配合物的设计以及烯烃聚合方面开展了大量的工作^[34]。最近,我们发现这些铁(II)配合物与烷基锂试剂组成的催化剂可以原位高效率地催化己内酯开环聚合;另一结果表明,氯化铁在本体聚合中可以催化丙交酯与己内酯的共聚,得到嵌段类型的共聚物,但是单体的加料顺序对它们共聚性能影响很大。

2 结语

生物可降解材料越来越受到人们的关注,但是由于它们的制备成本较高以及常用的锡催化剂在聚合物中的残留限制了它们的推广及应用范围,寻求高效低毒的催化剂是亟需发展的目标。铁是地球上丰度较高的金属元素,它不仅对人体无害,还具有独特的生物活性等特点。开发具有高活性以及聚合可控性良好的铁催化剂,不仅可以解决其它催化剂的重金属残留问题,同时铁催化剂可以在温和的条件下催化

内酯开环聚合,大大减少副反应的发生,还可以节约成本,将是未来生物降解聚酯催化剂的一个重要发展方向。铁催化制备的生物可降解聚酯将在人体组织工程以及药物载体等方面有较好的应用潜力。

参考文献:

- [1] Penczek S, Cypryk M, Duda A, Kubisa P, Slomkowski S. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(2): 247~282.
- [2] 申森,刘绍峰,张文娟,孙文华. *高分子通报*, 2011, 2: 55~63.
- [3] Dechy-Cabaret O, Martin-Vaca B, Bourissou D. *Chem Rev*, 2004, 104(12): 6147~6176
- [4] Arbaoui A, Redshaw C. *Polym Chem*, 2010, 1(6): 801~826.
- [5] Kricheldorf H R, Mang T, Jonte J M. *Macromolecules*, 1984, 17(10): 2173~2181.
- [6] Kricheldorf H R, Damrau D O. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198(6): 1767~1774.
- [7] Södergård A, Stolt M. *Macromol Symp*, 1998, 130(1): 393~402.
- [8] Gowda R R, Chakraborty D. *J Mol Cat A: Chem*, 2009, 301(1): 84~92.
- [9] Hege C S, Schiller S M. *Green Chem*, 2014, 16(3): 1410~1416.
- [10] Fang Y Y, Gong W J, Shang X J, Li H X, Gao J, Lang J P. *Dalton Trans*, 2014, 43(22): 8282~8289.
- [11] Kricheldorf H R, Serra A. *Polym Bull*, 1985, 14: 497~502.
- [12] O'Keefe B J, Monnier S M, Hillmyer M A, Tolman W B. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(2): 339~340.
- [13] O'Keefe B J, Breyfogle L E, Hillmyer M A, Tolman W B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(16): 4384~4393.
- [14] Dobrzynski P, Kasperczyk J, Janeczek H, Bero M. *Polymer*, 2002, 43(9): 2595~2601.
- [15] 王小莺,廖凯荣,全大萍,伍青. *高分子学报*, 2006, 2: 229~235.
- [16] 王小莺,廖凯荣,全大萍,伍青. *中山大学学报自然科学版*, 2005, 44(5): 42~45.
- [17] Silvino A C, Rodrigues A L C, Resende J A L C. *Inorg Chem Commun*, 2015, 55: 39~42.
- [18] Kang Y Y, Park H R, Lee M H, An J, Kim Y, Lee J. *Polyhedron*, 2015, 95: 24~29.
- [19] McGuinness D S, Marshall E L, Gibson V C, Steed J W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41, 3798~3803.
- [20] Biernesser A B, Li B, Byers J A. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(44): 16553~16560.
- [21] Keuchguerian A, Mougang-Soume B, Schaper F, Zargarian D. *Can J Chem*, 2015, 93(6): 594~601.
- [22] Manna C M, Kaplan H Z, Li B, Byers J A. *Polyhedron*, 2014, 84: 160~167.
- [23] Chen M Z, Sun H M, Li W F, Wang Z G, Shen Q, Zhang Y. *J Organometal Chem*, 2006, 691(11): 2489~2494.
- [24] Wang Y S, Sun H M, Tao X P, Shen Q, Zhang Y. *Chin Sci Bull*, 2007, 52(23): 3193~3199.
- [25] Arbaoui A, Redshaw C, Elsegood M R J, Wright V E, Yoshizama A, Yamato T. *Chem-Asian J*, 2010, 5(3): 621~633.
- [26] Redshaw C. *Dalton Trans*, 2016, 45(22): 9018~9030.
- [27] 王小莺,廖凯荣,全大萍,伍青. *高分子学报*, 2005, 1(1): 113~118.
- [28] 雷钰娜,竺亚斌,陈玲等. *功能高分子学报*, 2011, 24(3): 297~302.
- [29] Stolt M, Södergård A. *Macromolecules*, 1999, 32(20): 6412~6417.
- [30] Kricheldorf H R, Boettcher C. *Die Makromol Chem*, 1993, 194(2): 463~473.
- [31] Egevardt C, Giese S O K, Santos A D C, Barison A, de Sá E L, Filho A Z, da Silva T A, Zawadzki S F, Soares J F, Nunes G G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, 52(17): 2509~2517.
- [32] Mundil R, Hošťálek Z, Šeděnková I, Merna J. *Macromol Res*, 2015, 23(2): 161~166.
- [33] Shang X J, Zhang W H, Lang J P. *RSC Adv*, 2016, 6(14): 11400~11406.
- [34] Zhang W, Sun W H, Redshaw C. *Dalton Trans*, 2013, 42 (25): 8988~8997.

The Progress of Iron Compounds for Degradable Polyesters

DOU Jin-xi¹, WANG Rui^{1*}, ZHANG Wen-juan^{1*}, ZHU Dong-zhi¹, SUN Wen-hua^{2*}

(1. *Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China*; 2. *Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: Biodegradable polyesters have attracted much attention because of their environmentally friendly. The metal catalyst plays a very important role in their preparation. Up to now, tin-based catalysts are often used to catalyze ring-opening polymerization of cyclic ester monomers in the industry, in which the cost is high and the residues of tin in the polymer also limit their applications. Iron is the abundant metal elements on the earth, and it also has a friendly and unique biological activity for human being. Iron compounds can catalyze cyclic ester polymerization under mild conditions, which is a potentially important green catalyst for biodegradable polyesters in the future. In this paper, the progress of iron catalyst for preparation of biodegradable polyesters was reviewed from several aspects.

Key words: Catalyst; Ring-opening polymerization; Iron compounds; Biodegradable polyesters