

ϵ -己内酯开环聚合金属配合物催化剂研究进展

申 淼, 刘绍峰, 张文娟, 孙文华

(中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要: 聚己内酯(PCL)具有良好的环境相容性和生物医学领域中潜在应用价值, 成为近年来研究的热点课题。聚己内酯(PCL)制备方式就是催化 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone)开环聚合, 其所用催化剂对控制聚合过程和调控所得聚己内酯结构起着关键作用, 并影响所得聚合物的性能和应用前景。一个重要的环节就是筛选出高活性和能够良好调控所得聚己内酯结构的优良催化剂, 而且催化剂具有低毒性和良好的环境相容性。本文按照不同的金属和配体配位环境特点, 讨论了近些年金属配合物在催化 ϵ -己内酯开环聚合中的研究进展。

关键词: ϵ -己内酯; 开环聚合; 金属配合物催化剂

聚己内酯(PCL)是一种半结晶性线性脂肪族聚酯, 有着良好的生物相容性, 被期望用作药物控制释放的载体。聚己内酯材料主要是由 ϵ -己内酯单体(ϵ -caprolactone)开环聚合制备而成, 公认的有三种机理: 阳离子聚合、阴离子聚合和“配位-插入”聚合^[1]。其中“配位-插入”聚合类型的环酯开环聚合由于能产生结构明确、分子量可控的聚合物而倍受重视, 成为研究的热点。各国学者都对 ϵ -己内酯的催化开环聚合做了广泛的研究, 开发了各种类型的高活性催化剂研究。本文详述了近年来报道的 ϵ -己内酯高效开环聚合催化剂。

1 铝化合物催化剂

铝催化体系中, 可以用单独的烷氧基铝作为催化剂, 也可由铝的烷基配合物和醇组成催化体系(原位产生烷氧基铝)。由于铝催化剂的活性一般来说比其它金属要低, 因此在一定程度上也减小了酯交换反应的发生, 便于较好地控制聚合过程, 调控聚合物的分子量。

Teysie 教授及其合作者首先报道 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 催化环酯开环聚合^[2-3], $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 在 70 °C 甲苯中引发环酯聚合, 聚合速率、单体浓度和引发剂浓度呈线性关系; 并且 $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 中的每个烷氧基都能引发一条聚合物链, 分子量与单体浓度成正比, 且分子量分布很窄 ($\text{PDI} = 1.1 - 1.4$)。推动了铝系催化剂催化环酯开环聚合的研究, 而且铝配合物成了催化内酯开环聚合反应较多的催化剂, 其中包括氧(硫)配位的有机铝化合物、氮配位的有机铝化合物、含氧、氮配位的有机铝化合物。

1.1 氧(硫)配位的有机铝化合物

Lin 研究组报道的烷氧基铝 **1**(见图 1-1)催化 ϵ -己内酯和 *L*-丙交酯开环活性聚合^[4]。催化 ϵ -己内酯聚合过程中引入苯醇, 利用烷氧物种与加入的醇之间发生链转移, 是所得聚合物的分子量变小, 分子量分布变窄; 当加入的苯醇量是催化剂量的 160 倍时, 所得聚合物的数均分子量仅是没加苯醇分子量的 1/160, 所得聚合物的分子量分布(PDI)很窄。Liao 等利用化合物 **2-6**(见图 1-1)催化 ϵ -己内酯开环活性聚合^[5], 其中催化剂 **2** 活性最高, 催化 ϵ -己内酯开环聚合所得聚合物分子量分布在 1.11 ~ 1.21 之间, **3-6** 催化所得聚合物分子量分布在 1.04 ~ 1.15 之间。

Okuda 研究组报道了双核铝化合物 **7** 和 **8**(见图 1-2)催化 ϵ -己内酯开环聚合^[6], 催化剂 **7** 聚合体系中聚合速率、单体浓度和引发剂呈现线性关系, 所得聚合物的 PDI 较低; 催化剂 **8** 的活性较高, 但所得 ϵ -己内酯聚合物的 PDI 值较高, 认为聚合过程可能含了 Al-Me 和 $\text{Al-O}^i\text{Pr}$ 两种活性中心。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)重点项目 2009A A 033601;

作者简介: 申淼(1983~), 博士, 研究方向为高分子化学, 现在 GE(上海)公司工作;

* 通讯联系人: Fax: 86-10-62618239; E-mail address: whsun@iccas.ac.cn.

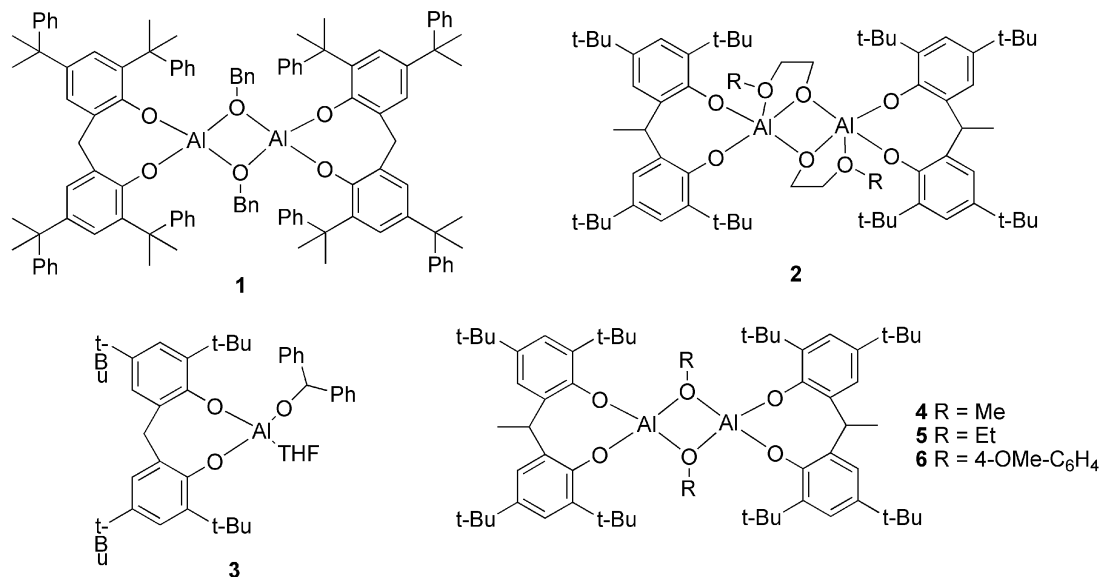


图 1-1 桥联二酚类铝化合物

Figure 1-1 Bridged bisphenol aluminum complexes

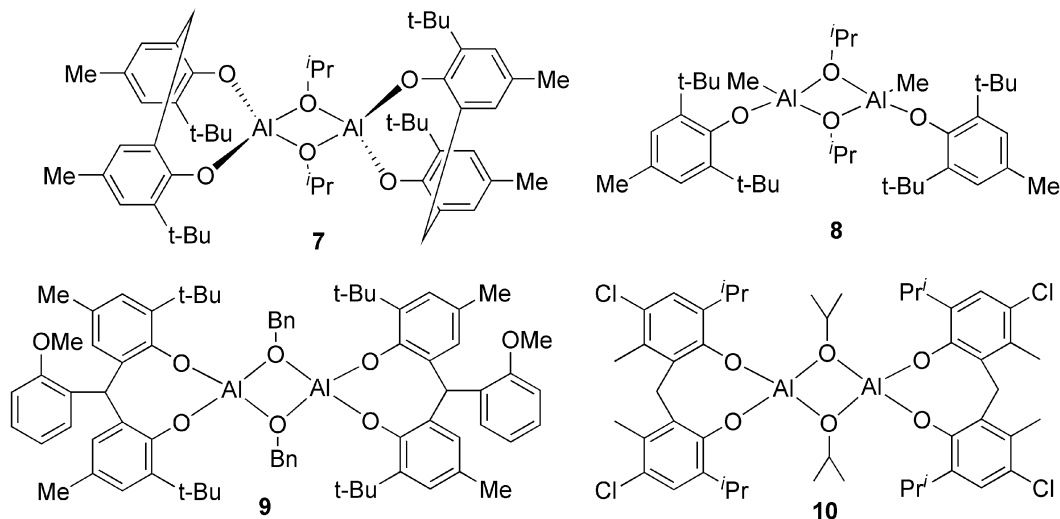


图 1-2 烷氧基铝催化剂

Figure 1-2 Alkoxy aluminum complexes

化合物 9 (见图 1-2) 催化 ϵ -己内酯开环聚合表现为活性聚合^[7], 而且聚合物分子量与单体转化率呈线性关系。Hsueh 等利用核磁跟踪反应过程, 发现其聚合的引发过程是单体对 $\text{PhCH}_2\text{O-Al}$ 键之间的插入。此外, 催化剂 9 还可以催化 ϵ -己内酯与苯乙烯共聚合, 得到了嵌段共聚物, 而且分子量分布很窄。

在同系物配体骨架上引入吸电子取代基, Chen 等报道了烷氧基铝催化剂 10 (见图 1-2) 和烷氧基烷基铝化物 11 (见图 1-3) 催化 ϵ -己内酯开环聚合^[8], 所得聚合物分子量分布在 1.08 ~ 1.25 之间, 转化率与分子量呈线性关系。

Huang 等报道了硫氧二齿配位化合物 12 和 13 (见图 1-4) 都能高效催化 ϵ -己内酯开环聚合^[9]; 但其 L-丙交酯开环聚合性能不同, 化合物 12 表现了活性, 化合物 13 则不能催化 L-丙交酯聚合。核磁跟踪反应发现, 单体插入发生在 S-Al 键之间形成活性中心。在 12 的催化体系中观察到活性聚合特征, 而 13 所得的聚合物分子量分布宽。

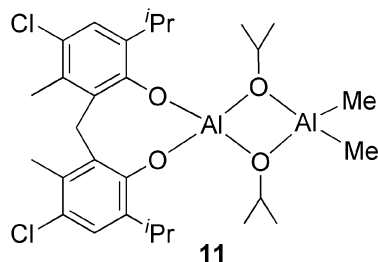


图 1-3 烷氧基烷基铝化物催化剂

Figure 1-3 Alkoxy alkyl aluminum complexes

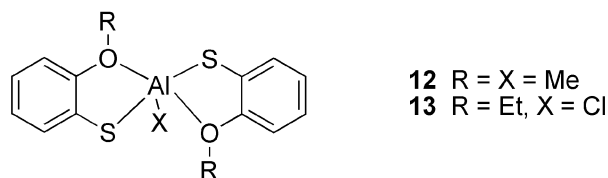


图 1-4 硫氧二齿铝催化剂

Figure 1-4 S O Bidentate aluminum complexes

1 2 氮配位的有机铝化合物

Inoue 等是研究催化可控开环聚合的先驱人物,较早尝试利用四苯基卟啉铝烷氧化物 14-16(见图 1-5)对环酯开环聚合^[10],发现 Al-O 键比 Al-Cl 键容易引发开环聚合。15 和 16 的催化体系呈现活性聚合,分子量可控。该研究中,首次使用¹H-NMR 检测聚合过程,证实内酯配位聚合插入到“Al-OR”键中形成活性中间体。

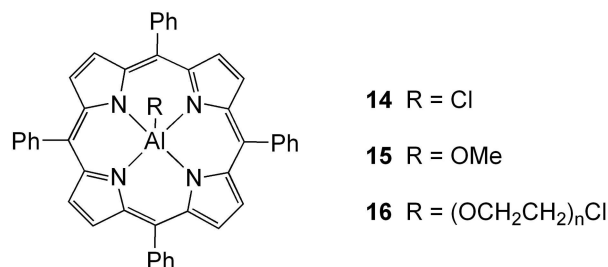


图 1-5 四苯基卟啉铝烷氧化物 14-16

Figure 1-5 Tetraphenylporphyrin aluminum alkoxy compounds

2002 年,Chen 研究小组通过 $\text{ArNH}(\text{CH}_2)_3\text{NHAr}$ 与 AlMe_3 反应合成了二胺基铝烷基配合物 17、18(见图 1-6)^[11]。通过核磁跟踪催化过程,发现 17 催化过程中甲基仍键联在铝上,单体插入 N-Al 键之间形成活性中心。

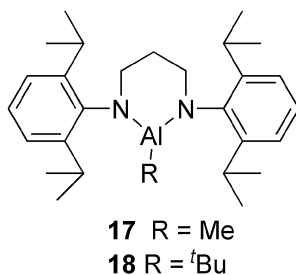


图 1-6 二胺基烷基铝催化剂

Figure 1-6 Diamino alkyl aluminum complexes

我们组研究了系列 8-胺基喹啉衍生物烷基铝 **19** (见图 1-7) 催化 ϵ -己内酯开环聚合^[12], 是二齿 N 配位铝化合物比较成功的催化模型。在 BnOH 存在下, 60 °C 下催化 ϵ -己内酯开环聚合转化率即可达到 90% 以上, 且聚合过程为活性聚合。在不加苯醇的条件下, 催化剂也表现出相似的高活性, 但所得聚合物的分子量分布变宽。

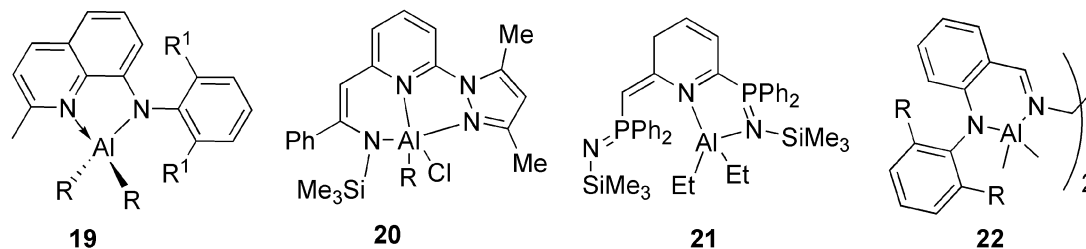


图 1-7 胺基喹啉烷基铝催化剂

Figure 1-7 Amino quinoline alkyl aluminum complexes

近几年, 多齿氮配位烷基铝系列化合物 **20** 和 **21** (见图 1-7) 催化 ϵ -己内酯开环聚合^[13]。在加入苯醇的条件下, 所得到聚合分子量分布较窄, 不加苯醇的条件下, 得到的分子量分布较宽。相同的配体能够制备锌化合物用于催化 ϵ -己内酯的催化活性。而且, 双核二胺烷基铝 **22** (见图 1-7) 催化 ϵ -己内酯开环聚合活性高^[14], 聚合速率与单体浓度和引发剂浓度均成一级关系, 分子量与转化率也呈线性关系, 所得聚合物分子量分布窄, 表明该聚合是活性聚合。

1.3 含氧、氮配位的有机铝化合物

Nomura 研究组报道了一系列水杨醛亚胺类铝化合物 **23** (见图 1-8) 高效催化 ϵ -己内酯开环聚合^[15]。配体的取代基影响了催化性能, 当 $R_1 = R_2 = \text{Bu}^t$, $R_2 = R_3 = \text{Me}$ 时催化效果最好, 10min 转化率达到 96%, 数均分子量为 29800, PDI = 1.1。含有氟吸电子基的配体形成的烷基铝催化剂 **24**^[16] 和 **25**^[17] 皆为活性聚合。Redshaw 报道的双核或多核的催化剂 **26** 和 **27** 表现出催化过程中的协同效应, 聚合活性有所升高^[18]。

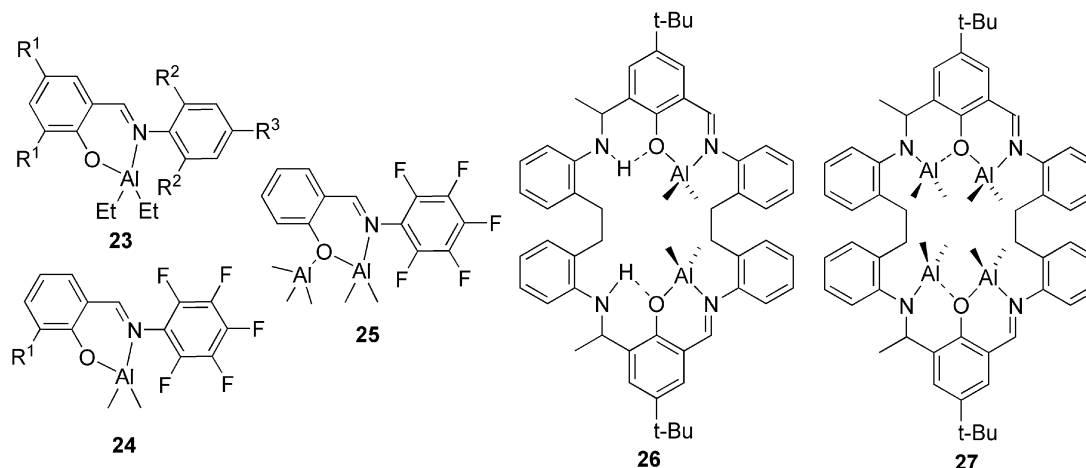


图 1-8 水杨醛亚胺类烷基铝催化剂

Figure 1-8 Salicylaldehyde imine alkyl aluminum complexes

与此同时, Salen 配体也受到了人们的关注, 如图 1-9 所示的几种铝配合物对 ϵ -己内酯聚合有很好的聚合活性^[19~22], 与此同时, Salen 铝配合物对丙交酯聚合产生了更好的选择性聚合特征。其中催化剂 **30** 能催化己内酯与丙交酯的共聚, 催化过程中是己内酯聚合开始, 再引发丙交酯的聚合, 一次投料能够得到嵌段聚合物^[23]。

Chen 等报道了胺桥连的双酚类铝配合物开环聚合研究的结果^[24, 25], 催化剂 **31** 己内酯聚合呈现活性聚合, 聚合物的分子量与单体-催化剂的配比成线性关系^[24]; 与之对映催化剂 **32** 不仅具有高的聚合活性,

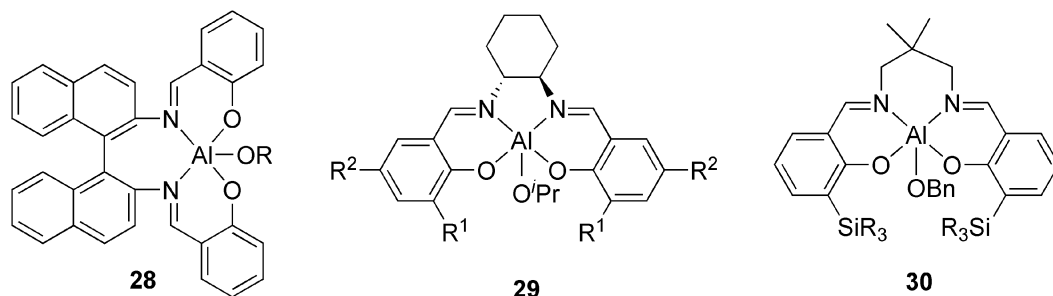


图 1-9 Salen 铝催化剂

Figure 1-9 Aluminum complexes containing Salen ligand

催化过程中呈现“活性”聚合的同时,具有活性中心“不死”的特点。

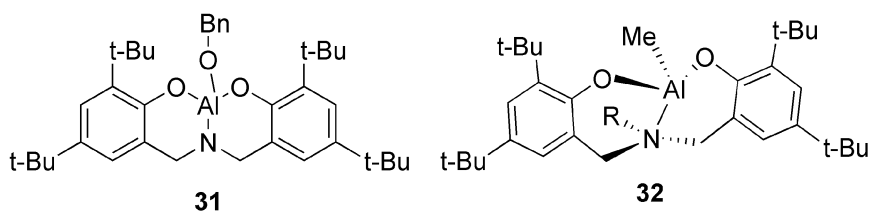


图 1-10 胺桥连的双酚类铝催化剂

Figure 1-10 Amine bridged bisphenol aluminum complexes

多氟取代四齿氮氧配位铝催化剂 33(见图 1-11)中心铝呈现五配位特点^[26],常温下在空气中能稳定存在,是 ϵ -己内酯开环聚合的高效催化剂。在二氯甲烷溶液中,单体和催化剂比例为 100, 1 h 后单体转化率为 100%,可得分子量为 11400,分子量分布(PDI=1.11)较窄的聚(ϵ -己内酯)。

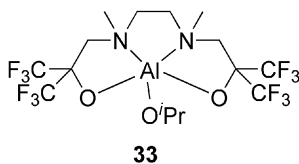


图 1-11 空气中稳定的铝催化剂

Figure 1-11 Air-stable aluminum compounds

2 IVB 族金属催化剂

2.1 氧配位化合物

氧配位的 IVB 族金属化合物主要有桥联苯酚和邻苯二酚类配体 34^[27] 和 35^[28, 29],对 ϵ -己内酯有良好的聚合活性,呈现活性聚合的特点。乙酰丙酮类钛和锆化合物 36 对 ϵ -己内酯开环聚合有很好的催化活性^[30],与其它 IVB 族金属催化剂的 ϵ -己内酯开环聚合规律有所不同,其中锆比钛的活性要高。

2.2 氮配位化合物

吡咯类配体的锆和钪化合物对 ϵ -己内酯有很好的聚合活性 37(见图 2-2)^[31],四齿氮配体的锆催化剂 38(见图 2-2)^[32],在 80 °C 下表现出对 ϵ -己内酯中等的催化活性。

2.3 氮氧配位化合物

以氮原子作为桥联二酚的桥联原子,即可得到一类氮氧配位的多齿配体,其 Ti 的配合物 39(见图 2-3)活性不高,只显示出对 ϵ -己内酯中等的催化活性^[33]。类似的,乙酰丙酮衍生物氮氧配位钛 40(见图 2-3)催化活性也比较低^[34]。

2.4 单茂金属化合物

也有一些单茂钛或锆化合物,如化合物 41-43(见图 2-4),作己内酯开环聚合催化剂的研究。其中,41

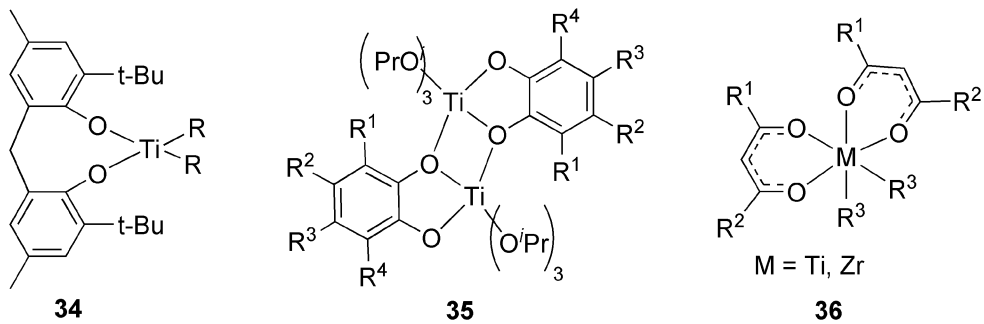


图 2-1 氧配位的 IVB 族金属化合物

Figure 2-1 Oxygen coordinated IVB metal complexes

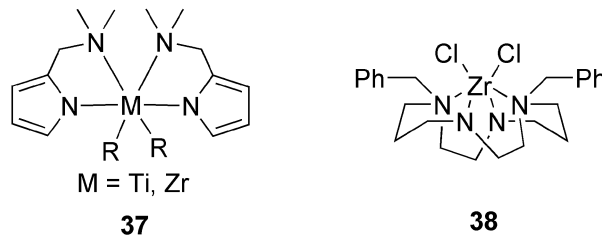


图 2-2 氮配位的 IVB 族金属催化剂

Figure 2-2 Nitrogen coordinated IVB metal complexes

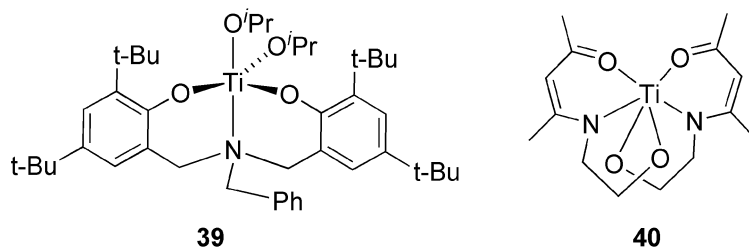


图 2-3 氮氧配位的 IVB 族金属催化剂

Figure 2-3 O, N coordinated IVB metal complexes

和 42 催化 ϵ -己内酯开环聚合物需要在较高温度下才能显示催化活性^[35]，茂锆类 CGC 体系 43 对 ϵ -己内酯聚合只有中等的聚合活性^[36]。

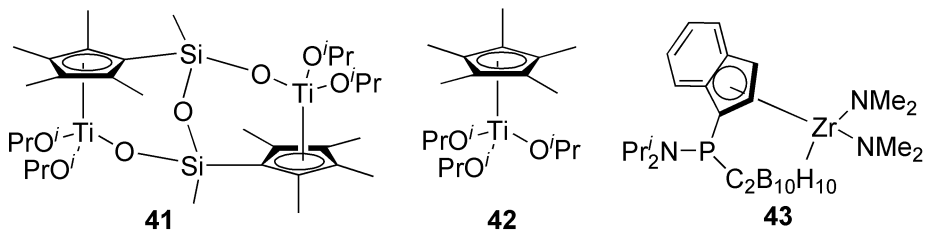


图 2-4 单茂金属催化剂

Figure 2-4 mono-Cp metal complexes

3 稀土类化合物

稀土类化合物是近年来研究的热点课题，也被广泛用于催化环状内酯开环聚合。稀土金属具有配位数较多，往往分离得到的化合物结构复杂。化合物 44-51(见图 3-1)都能催化 ϵ -己内酯的开环聚合^[37-49]，他们不仅具有较高的催化活性，而且得到具有特殊微结构的聚合物。如催化剂 51 催化己内酯开环聚合

得到的分子量分布较宽的聚合物。有趣的是,所得聚合物通过核磁检测没有端基,为环状聚合物^[45]。作者认为开环聚合在金属 Y-N 键之间聚合,终止步骤为烷氧基活性种进攻胺基而形成环状聚合物。

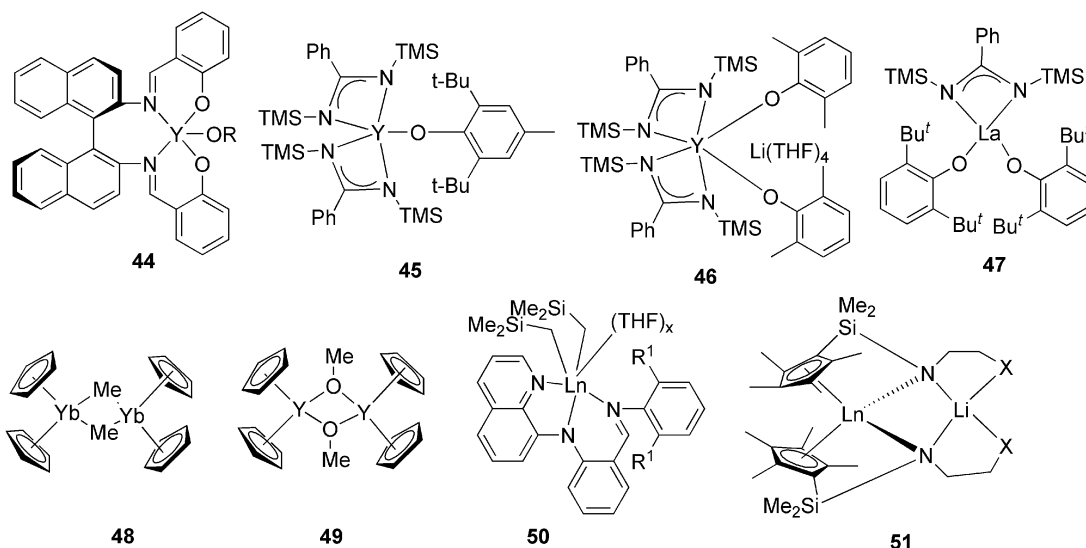


图 3-1 常见稀土金属内酯开环聚合催化剂
Figure 3-1 Common rare earth metal complexes

4 其它金属催化体系

锌和镁化合物也是常见的催化剂^[47~49],通常为桥联双核金属 52(图 4-1),也存在单核配合物 53(见图 4-1);其聚合活性比较相似,而且一般聚合活性较高。其双核的结构催化剂认为协同效应使得活性比单核金属要高。

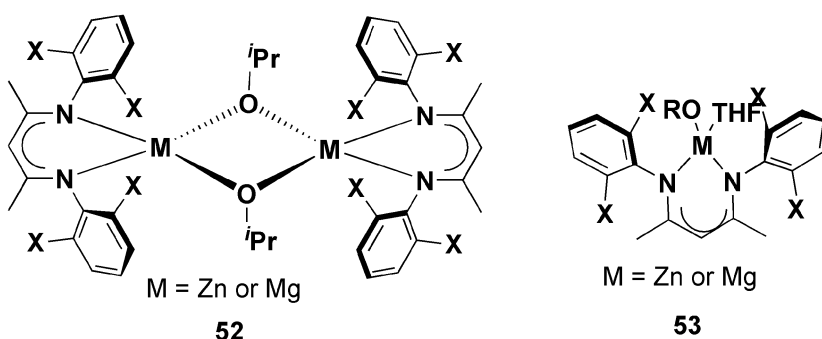


图 4-1 锌和镁催化剂
Figure 4-1 Zinc and magnesium catalyst

一些锡类配合物 54(见图 4-2)也能用于内酯的开环聚合^[50],只是聚合速率很慢。另外,尽管辛酸锡化合物常用于聚碳酸酯类合成,其潜在毒性制约其发展。与之相对的是无毒的铁类化合物 55(见图 4-2)^[51],其聚合应用尚有发展空间。甚至也有钒化合物 56(见图 4-2)用于 ϵ -己内酯开环聚合^[52],得到中等的催化活性。

5 结束语

以聚己内酯为代表的脂肪族聚酯材料是一类非常重要的可生物降解树脂材料,随着生物能源产品和化工产品的不断发展,会有更多环酯化合物的工艺和产业化企业,利用这些环酯合成树脂成为迫切需要。其关键点在于获得可以调控开环聚合和所得聚酯分子量的高效催化剂。不同配合物的研究和催化活性

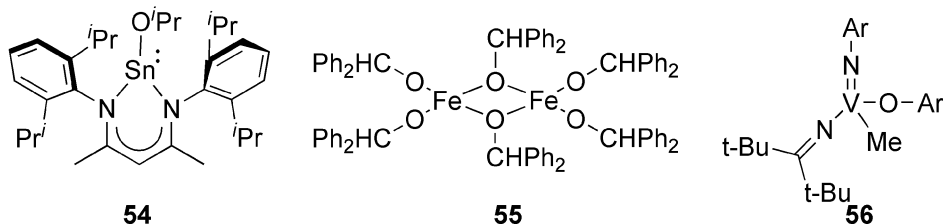


图 4-2 Sn, Fe, V 内酯开环聚合催化剂

Figure 4-2 Sn, Fe, V complexes for ring-opening polymerization

研究表明,更多地探讨不同配位形式和金属的配位物,会有活性更高,效率和选择性更好的催化剂,低毒性催化剂保证所得树脂的良好环境相容性和潜在医用价值。相关研究有赖无机化学、配位化学、催化化学等多学科的交叉,需要对催化剂结构与聚合催化活性及选择性之间的关系有更为深入的理解,促进可生物降解脂肪族聚酯材料基础研究和产业发展。

参考文献:

- [1] Mecerreyes D, Jerome R, Dribois P. *Macromolecular Architectures*, 1999, 147: 1~59.
- [2] Dubois P, Jacobs C, Jerome R, Teyssie P. *Macromolecules*, 1991, 24(9): 2266~2270.
- [3] Jacobs C, Dubois P, Jerome R, Teyssie P. *Macromolecules*, 1991, 24(11): 3027~3034.
- [4] Liu Y C, Ko B T, Lin C C. *Macromolecules*, 2001, 34(18): 6196~6201.
- [5] Liao T C, Huang Y L, Huang B H, Lin C C. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(5~6): 885~892.
- [6] Taden I, Kang H C, Massa W, Spaniol T P, Okuda J. *Eur J Inorg Chem*, 2000, (3): 441~445.
- [7] Hsueh M L, Huang B H, Lin C C. *Macromolecules*, 2002, 35(15): 5763~5768.
- [8] Chen H L, Ko B T, Huang B H, Lin C C. *Organometallics*, 2001, 20(24): 5076~5083.
- [9] Huang C H, Wang F C, Ko B T, Yu T L, Lin C C. *Macromolecules*, 2001, 34(3): 356~361.
- [10] Aida T, Inoue S. *Acc Chem Res*, 1996, 29(1): 39~48.
- [11] Chakraborty D, Chen E Y X. *Organometallics*, 2002, 21(7): 1438~1442.
- [12] Shen M, Zhang W, Nomura K, Sun W H. *Dalton Trans*, 2009, (41): 9000~9009.
- [13] Chai Z Y, Zhang C, Wang Z X. *Organometallics*, 2008, 27(7): 1626~1633.
- [14] Yao W, Mu Y, Gao A, Gao W, Ye L. *Dalton Trans*, 2008, (24): 3199~3206.
- [15] Nomura N, Aoyama T, Ishii R, Kondo T. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5363~5366.
- [16] Iwasa N, Fujiki M, Nomura K. *J Mol Catal A: Chem*, 2008, 292(1~2): 67~75.
- [17] Liu J, Iwasa N, Nomura K. *Dalton Trans*, 2008, 3978~3988.
- [18] Abaoui A, Redshaw C, Hughes D L. *Dalton Trans*, 2008, 4717.
- [19] Atwood D A, Jegier J A, Rutherford D. *Inorg Chem*, 1996, 35(1): 63~70.
- [20] Atwood D A, Jegier J A, Rutherford D. *Bull Chem Soc Jpn*, 1997, 70(9): 2093~2100.
- [21] Bhaw-Luximon A, Jhurry D, Spassky N C. *Polym Bull*, 2000, 44(1): 31~38.
- [22] Cameron P A, Jhurry D, Gibson V C, White A J P, Williams D J, Williams S. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(12): 616~618.
- [23] Nomura N, Akita A, Isshi R, Mizuno M J. *Am Chem Soc*, 2010, 132(6): 1750~1751.
- [24] Chen C T, Huang C A, Huang B H. *Dalton Trans*, 2003, (19): 3799~3803.
- [25] Chen C T, Huang C A, Huang B H. *Macromolecules*, 2004, 37(21): 7968~7973.
- [26] Amgouné A, Lavanant L, Thomas C M, Chi Y, Welter R, Dagorne S, Carpentier J F. *Organometallics*, 2005, 24(25): 6279~6282.
- [27] Takashima Y, Nakayama Y, Hirao T, Yasuda H, Harada A J. *Organomet Chem*, 2004, 689(3): 612~619.
- [28] Takeuchi D, Aida T, Endo T. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(17): 2267~2275.
- [29] Davidson M G, Jones M D, Lunn M D, Mahon M F. *Inorg Chem*, 2006, 45(5): 2282~2287.
- [30] Gornshstein F, Kapon M, Botoshansky M, Eisen M S. *Organometallics*, 2007, 26(3): 497~507.
- [31] Hsieh K C, Lee W Y, Hsueh L F, Lee H M, Huang J H. *Eur J Inorg Chem*, 2006, (11): 2306~2312.
- [32] Munhá R F, Alves L G, Maulide N, Duarte M T, Markó I E, Fryzuk M D A, Martins M. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11(10): 1174~1176.

- [33] Chmura A J, Davidson M G, Jones M D, Lunn M D, Mahon M F. *Dalton Trans*. 2006 (7): 887~889.
- [34] Cho M H, Yoon J S, Lee I M. *Bull Korean Chem Soc*. 2007, 28 (12): 2471~2476.
- [35] Postigo L, Sánchez-Nieves J, Royo P, Mosquera M E G. *Dalton Trans*. 2009, (19): 3756~3765.
- [36] Wang H, Chan H S, Okuda J, Xie Z. *Organometallics*. 2005, 24(13): 3118~3124
- [37] Aubrecht K B, Chang K, Hillmyer M A, Tolman W B J. *Polym Sci Part A: Polym Chem*. 2001, 39(2): 284~286
- [38] Giesbrecht G R, Whitener G D, Arnold J J. *Chem Soc Dalton Trans*. 2001, (6) 923~927
- [39] Noss H, Oberthur M, Fischer C, Kretschmer W P, Kempe R. *Eur J Inorg Chem*. 1999, (12): 2283~2288.
- [40] Shen Y, Shen Z, Zhang Y, Yao K. *Macromolecules*. 1996 29(26): 8289~8295.
- [41] Evans W J, Katsumata H. *Macromolecules*. 1994, 27(8): 2330~2332.
- [42] Evans W J, Katsumata H. *Macromolecules*. 1994, 27(14): 4011~4013.
- [43] Nishiura M, Hou Z, Koizumi T, Imamoto T, Wakatsuki Y. *Macromolecules*. 1999, 32(25): 8245~8251.
- [44] Hultsch K C, Spaniol T P, Okuda J. *Organometallics*. 1997, 16(22): 4845~4856.
- [45] Takeuchi D, Nakamura T, Aida T. *Macromolecules*. 2000 33 (3): 725~729.
- [46] Gao W, Cui D M, Liu X M, Zhang Y, Mu Y. *Organometallics*. 2008, 27(22): 5889~5893.
- [47] Cheng M, Attygalle A B, Lobkovsky E B, Coates G W. *J Am Chem Soc*. 1999, 121(49): 11583~11584.
- [48] Chamberlain B M, Cheng M, Moore D R, Ovitt T M, Lobkovsky E B, Coates G W J. *Am Chem Soc*. 2001, 123(14): 3229~3238.
- [49] Chisholm M H, Phomphrai K. *Inorg Chim Acta*. 2003, 350: 121~125.
- [50] Dove A P, Gibson V C, Marshall E L, White A J B, Williams D J. *Chem Commun*. 2001, (3): 283~284.
- [51] Yamada J, Nomura K. *Organometallics*. 2005, 24(15): 3621~3623.

Progress on Metal Complex Catalysts for Ring-opening Polymerization of ϵ -Caprolactone

SHEN Miao, LIU Shao-feng, ZHANG Wen-juan, SUN Wen-hua

(Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of
Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Poly (ϵ -caprolactone)s have been attractive of the medical applications due to their advanced properties of biocompatibility and biodegradability. Poly (ϵ -caprolactone)s are prepared through the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone induced by metal complex catalysts, which play important roles in controlling the polymerization process and the structural features of resultant poly (ϵ -caprolactone)s, whilst catalytic systems affect the performance behaviors and the scopes of their potential applications. Therefore, it is critically important of finding a highly active complex catalyst, which could control structural properties of poly (ϵ -caprolactone)s, moreover, the catalytic system is required of low toxicity and good environmental compatibility. Herein the progress of metal complexes acting as catalysts in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone is reviewed on the base of different metals and the coordination models of ligands used.

Key words: ϵ -Caprolactone; Ring-opening polymerization; Metal complex pro-catalyst