

Schiff 碱镧配合物的合成及其催化烷基异氰酸酯聚合*

焦俊卿¹ 杨雄发^{1,2} 倪旭峰^{1**}

(¹教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

(²杭州师范大学有机硅化学及材料技术教育部重点实验室 杭州 310012)

摘 要 通过氯化镧与 Schiff 碱钠盐(NaSalen)的交换反应制备了 4 种镧的 Schiff 碱配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_{1-4})_3$, 其中以 3,5-二叔丁基水杨醛缩苯胺为配体的配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_2)_3$ 进行了 X-射线单晶衍射分析,测定其单晶结构为五角双锥构型,七配位的镧金属中心与氮和氧原子相连.将所得的 $\text{La}(\text{HSalen})_3$ 配合物作为单组份催化剂用于催化烷基异氰酸酯聚合,发现以水杨醛缩苯胺为配体的配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ 的催化活性最高.深入研究了配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ 催化的己基异氰酸酯(HIC)的聚合,详细考察了催化剂用量、单体浓度、聚合时间和温度以及聚合溶剂等对单体转化率、产物分子量及分子量分布的影响.研究结果表明,在 $-40 \sim 20^\circ\text{C}$ 温度范围内,配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ 均可以催化己基异氰酸酯聚合,得到黏均分子量 $10 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ 之间的聚己基异氰酸酯(PHIC),由于存在解聚反应,提高聚合温度和延长聚合反应时间均导致聚合物分子量降低,分布变宽.适宜的聚合条件为: $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, $[\text{La}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, -40°C 甲苯溶液中聚合 12 h,得到的聚合物产率 75.5%, $M_v = 35.4 \times 10^4$, $\text{MWD} = 3.86$.

关键词 稀土, Schiff 碱配合物, 异氰酸酯, 聚合

聚异氰酸酯(polyisocyanate)是一类螺旋大分子,是由异氰酸酯(RNCO)中的活泼异氰酸酯基— $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 在催化剂作用下 $\text{N}=\text{C}$ 双键打开聚合而得到的一类特殊高分子.聚异氰酸酯的主链由— $\text{N}-\text{C}$ —键组成,氮碳键的部分双键性质使聚异氰酸酯的主链具有很强的刚性,在固态和不存在氢键影响的溶液状态中呈螺旋构象.这一螺旋构象赋予聚异氰酸酯众多独特的性质,如具有光学活性,能够形成液晶,对轻微手性影响敏感等,因而在手性拆分材料,光学开关,液晶材料等诸多领域具有潜在应用前景^[1-5].自 20 世纪 60 年代首次以负离子聚合方法^[6]合成以来,聚异氰酸酯的制备以及应用研究逐渐吸引了众多的关注.异氰酸酯的负离子聚合通常在很低温度($-78 \sim -98^\circ\text{C}$)下进行,采用 NaCN、萘钠、金属胺基和烷氧基化合物等为引发剂^[6-9].聚异氰酸酯还可以通过配位聚合的方法得到. Novak 等发现以钛(VI)的金属有机配合物可以有效催化烷基异氰酸酯配位聚合,部分聚合体系具有活性聚合特征^[10-13]; Hadjichristidis 等还报道了以带功能化基团或者大分子链的茂钛催化剂来合成己基异氰

酸酯均聚物和共聚物^[14].此外,稀土催化剂在催化异氰酸酯聚合方面的研究也有陆续报道, Inoue 等^[15,16]最早报道了异丙氧基镧能够在 -78°C 低温催化烷基异氰酸酯聚合得到分子量很高的聚异氰酸酯,但分子量不可控;异丙氧基钪可以在室温下以很低的产率引发己基异氰酸酯聚合. Yasuda 等分别以烷基稀土化合物^[17,18]和茂稀土催化剂^[19]在 $-78 \sim 0^\circ\text{C}$ 温度范围内催化己基异氰酸酯聚合,得到的聚合物产率低($< 30\%$),且聚合物分子量分布很宽($\text{MWD} = 2 \sim 13$). 沈琪等^[20-23]则研究了稀土催化的苯基异氰酸酯低聚,在较宽的温度和单体与催化剂摩尔比范围内,单体转化率基本达到 100%,但主要产物是环状二聚体和三聚体,苯基异氰酸酯低聚物含量在 11.4%~20.9%之间.本课题组前期研究发现,芳氧基稀土化合物能够在 -40°C 单组分引发异氰酸酯聚合,聚合物产率和分子量高,且有一定的可控性^[24].稀土络合催化体系可以在温和条件下以较高的产率得到烷基异氰酸酯聚合物,如 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系在 -10°C 下可以使己基、辛基异氰酸酯配位聚合,在较短时间内得到高产率、高分子量的聚合

* 庆祝沈之荃院士 80 华诞专稿; 2011-02-21 收稿, 2011-03-07 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774078)资助项目; ** 通讯联系人,

E-mail: xufengni@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11048

物^[25,26]; $\text{Nd}(\text{H}_2\text{Salen})_2 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系更可以催化烷基异氰酸酯在室温下高产率聚合^[27]. $\text{LnCl}_3 \cdot 3i\text{PrOH}/\text{PO}$ 体系则可以在 10°C 下有效地催化苯基异氰酸酯与己内酯共聚合^[28].

本课题组长期以来致力于开拓稀土催化剂在催化聚合方面应用研究^[29],近年来的研究发现稀土 Schiff 碱配合物对于催化 ε -己内酯开环聚合^[30-33],苯乙烯^[34]以及异戊二烯^[35]等烯烃聚合均具有很好的催化性能. 本文合成了新型 Schiff 碱镧配合物,并用 X-射线衍射表征了配合物的单晶结构,进一步研究发现,这类配合物可以单组份催化烷基异氰酸酯聚合.

1 实验部分

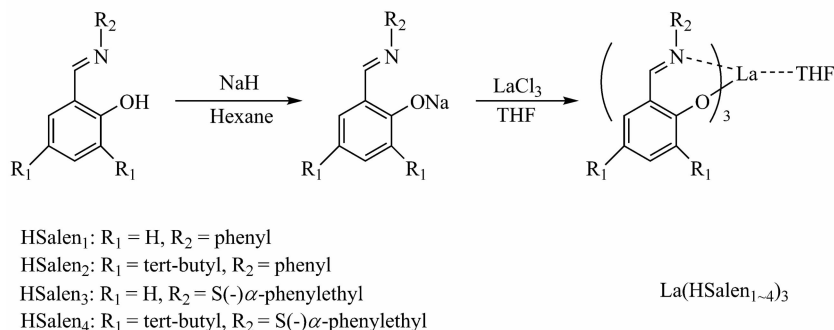
1.1 原料与试剂

实验中所用的正己基异氰酸酯(HIC,99%)、正辛基异氰酸酯(OIC,99%)和正丁基异氰酸酯(BIC,98%),均采用固体光气和伯胺一步法合成^[26]. 甲苯(AR级,杭州试剂有限公司)、四氢呋喃(AR级,杭州双林试剂厂)经金属钠/二苯甲酮回流直至蓝色,即蒸即用;正己烷(AR级,上海化学试剂有限公司)经金属钾/二苯甲酮回流直至蓝色,即蒸即用. 无水氯化镧按照文献^[36]方法合成.

1.2 $\text{La}(\text{HSalen})_3$ 配合物的合成

以水杨醛、3,5-二叔丁基水杨醛以及苯胺、

S(-)- α -苯基乙胺为原料,按照文献^[33]方法制备了4种 Schiff 碱配体 Hsalen_{1-4} ,并与无水氯化镧反应制备得到相应的稀土配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_{1-4})_3$,合成方法如示意式1所示. 氩气保护下向经高温抽烤过的100 mL圆底长颈反应瓶中加入一定量的配体 HSalen ,用适量四氢呋喃使其溶解,于冰水浴下加入计量的氢化钠固体(配体中的OH与氢化钠比例为1:1)搅拌反应1 h,再于室温下反应1 h,得到 Schiff 碱钠盐 NaSalen 的四氢呋喃溶液. 在 NaSalen 的四氢呋喃溶液中加入计量的无水 LaCl_3 ($n(\text{Na})/n(\text{La}) = 3$,摩尔比), 90°C 油浴中密闭反应2天,冷却至室温. 减压除去四氢呋喃,所得固体溶于甲苯,经离心分离,取清液,得到配合物 $\text{La}(\text{HSalen})_3$ 的甲苯溶液. 将上述配合物甲苯溶液浓缩,加入适量正己烷结晶,得到黄色配合物晶体,其中配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 可以得到单晶, ($\text{C}_{67}\text{H}_{86}\text{N}_3\text{LaO}_4$ 元素分析理论值: C 70.88, H 7.55, N 3.70, La 12.23. 实测值: C 70.83, H 7.70, N 3.98, La 12.55), 配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_1)_3$ 的甲苯溶液加入正己烷后立即有晶体析出 ($\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{LaO}_4$ 元素分析理论值: C 64.66, H 4.67, N 5.26, La 17.39. 实测值: C 65.03, H 4.47, N 5.23, La 17.98), 配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_3)$ 和 $\text{La}(\text{Hsalen}_4)$ 则在正己烷中有很好的溶解性,不能得到晶体.



Scheme 1 Syntheses and structures of $\text{La}(\text{HSalen})_3$ complexes

1.3 X-射线衍射

配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 的晶体经挑选后在其表面涂上一层油脂后置于薄壁毛细玻璃管中并密封. 20°C 下在 Atlas 单晶衍射仪上测试,采用 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 为衍射源. 数据采集、晶胞精修及吸收校正软件为 CrysAlisPro,而结构解析使用 SHELXTL-97 软件,得到配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 的晶体结构 (CCDC No. 815219).

1.4 异氰酸酯聚合

所有聚合操作都在氩气保护下进行. 在经反复加热一抽真空一充氩气的20 mL安瓿瓶中加入计算量的稀土镧配合物、单体和溶剂,在设定条件下聚合. 聚合反应用含5% HCl的乙醇溶液终止,所得聚合物经乙醇洗涤多次,去除二聚体和三聚体后过滤,真空干燥至恒重,并计算产率.

1.5 聚合物表征

聚合物特性黏数 $[\eta]$ 用乌氏黏度计一点法 $((25 \pm 0.1)^\circ\text{C})$, 四氢呋喃测定. 按照 $[\eta] = \frac{1}{c} \sqrt{2(\eta_{\text{sp}} - \ln\eta_r)}$ 计算得到聚合物的特性黏数, 其中 η_{sp} 为增比黏度, η_r 为相对黏度. 聚己基异氰酸酯的黏均分子量根据下式^[37]计算得到:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha (\text{THF}, 25^\circ\text{C})$$

其中 $K = 1.59 \times 10^{-5}$, $\alpha = 1.08$. 聚合物的数均分子量(M_n)以及分子量分布(M_w/M_n)由 Waters150-C 凝胶渗透色谱仪测定, THF 为流动相, 以单分散聚苯乙烯为标样, 流量为 1.0 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 的结构

如前所述, 只有配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 可以得到稳定的单晶, 因此挑选合适的配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 的晶体进行 X-射线单晶衍射测试, 得到配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 的结构图(图 1). 从图中可以看出, 金属镧离子在配合物中除了链接着 3 个配体以外, 还链接着 1 个四氢呋喃分子. 这个七配位的镧金属中心与氮和氧原子相连, 其构型可以看做为 1 个五角双锥, 其中 O6 和 O7 作为主轴中心, O、O3 及 N、N₃ 和 N₁₆ 3 个 N 原子组成 1 个平面. 晶体中 La—N 平均键长为 0.274 (nm), La—O 平均键长为 0.237 (nm), 部分有关晶体结构的具体数据亦列示于图 1 中.

2.2 $\text{La}(\text{Hsalen}_{1-4})_3$ 配合物单组份催化异氰酸酯聚合

考察了由不同配体合成的 $\text{La}(\text{Hsalen})_3$ 配合物单组份催化的烷基异氰酸酯聚合(表 1). 发现, 配体结构对催化剂活性、所得聚合物分子量有显著影响. 配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_1)_3$ 的催化活性较配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 高很多, 配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_3)_3$ 的催化活性也较 $\text{La}(\text{Hsalen}_4)_3$ 高. 由此可以推断, Schiff 碱配体 Hsalen_2 和 Hsalen_4 中苯环上 3 和 5 位上的叔丁基位阻效应较大, 阻碍了单体的配位、插入、增长, 导致配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$ 和 $\text{La}(\text{Hsalen}_4)_3$ 催化聚合的活性较小. 配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_3)_3$ 活性较 $\text{La}(\text{Hsalen}_1)_3$ 低, 则可能是配体 Hsalen_3 上 $\text{C}=\text{N}$ 键不是直接与苯环相连, 因而共轭作用较弱, 不利于整个配合物中电子云的分散, 因而不利于催化单体聚合. 不同烷基异氰

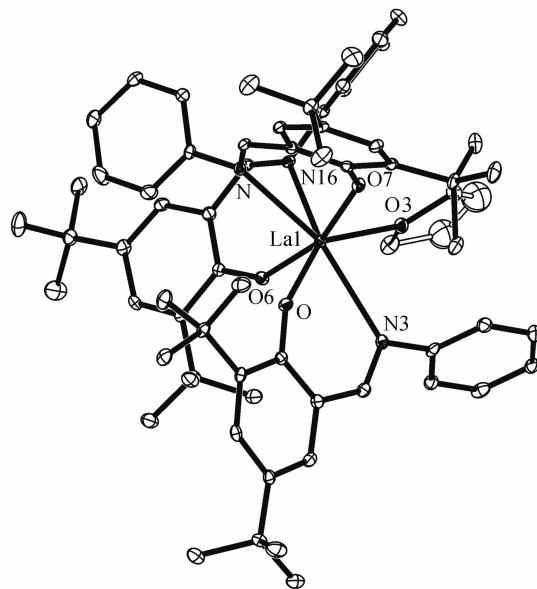


Fig. 1 Molecular structure of complex $\text{La}(\text{Hsalen}_2)_3$, hydrogen atoms are omitted for clarity

Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Selected bond lengths (nm) and angles (°): La1-O6 0.22787 (2), La1-O7 0.22825 (2), La1-O 0.23166 (2), La1-O3 0.25998 (18), La1-N3 0.2736 (2), La1-N16 0.2739 (2), La1-N 0.2744 (2), O6-La1-O7 163.55 (6), O6-La1-O 92.64 (6), O7-La1-O 89.82 (6), O6-La1-O3 90.01 (6), O7-La1-O3 97.54 (6), O-La1-O3 143.94 (6), O6-La1-N3 90.21 (6), O7-La1-N3 105.78 (6), O-La1-N3 68.27 (6), O3-La1-N3 75.76 (6), O6-La1-N16 66.71 (6), O7-La1-N16 102.47 (6), O-La1-N16 143.92 (6), O3-La1-N16 68.56 (6), N3-La1-N16 136.75 (7), O6-La1-N 96.16 (6), O7-La1-N 68.00 (6), O-La1-N 82.91 (6), O3-La1-N 132.52 (6), N3-La1-N 150.76 (6), N16-La1-N 71.04 (6)

酸酯的聚合活性顺序为 $\text{HIC} > \text{OIC} > \text{BIC}$.

Table 1 Polymerization of various RIC by $\text{La}(\text{Hsalen})_3$ complexes

Ligand	RIC	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)	$M_v \times 10^{-4}$
Hsalen ₁	BIC	30.8	24.1	4.63 ^a
Hsalen ₁	HIC	75.5	15.6	35.4
Hsalen ₁	OIC	41.8	12.8	24.9 ^a
Hsalen ₂	HIC	13.9	2.62	6.76
Hsalen ₃	HIC	48.5	13.8	31.6
Hsalen ₄	HIC	14.9	3.18	8.1

^a M_n , measured by GPC against standard polystyrene; Conditions: $[\text{RIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, $[\text{La}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, in toluene, polymerized at -40°C for 12 h

基于以上实验结果, 对配合物 $\text{La}(\text{Hsalen}_1)_3$ 催化的己基异氰酸酯均聚合进行了较为详细的研究. 考察了不同溶剂对己基异氰酸酯聚合的影响(表 2), 发现在非极性溶剂甲苯, 正己烷、四氯化

碳中聚合, 聚合物收率都较高, 聚合物分子量也较高. 在极性较强的溶剂氯仿中聚合物收率很低, 只有 15.7%; 在四氢呋喃中和极性更强的 DMF 溶剂中, 由于催化剂更易与溶剂发生配位而阻碍了单体的配位与插入, 不能得到聚合物, 符合配位聚合的一般规律. 聚合物在甲苯中的溶解性较正己烷好, 且所得聚合物的分子量较高, 因此选择甲苯作为聚合溶剂.

Table 2 Effect of various solvents on the polymerization of HIC

Solvents	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)	$M_v \times 10^{-4}$
Toluene	75.5	15.6	35.4
n-Hexane	85.9	12.8	29.3
CCl_4	53.7	12.1	28.0
CHCl_3	15.7	12.3	28.3
THF	0	—	—
DMF	0	—	—

Conditions: $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, $[\text{La}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, polymerized at -40°C for 12 h

图 2 给出了不同催化剂浓度 ($[\text{La}]$) 下 HIC 的聚合规律, 聚合物收率在 $[\text{La}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时最高, 为 75.5%. 聚合物黏均分子量随着催化剂浓度的升高而降低, 这可能是催化剂浓度越大, 体系中活性中心数量增加, 单个催化剂活性中心引发聚合的单体数减少. 而催化剂浓度高于 $8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时聚合物的产率也有所降低, 是因为在高的催化剂浓度下解聚反应的几率更大所致.

聚合温度对己基异氰酸酯聚合有明显影响, 由图 3 可以看出, 在 $-40 \sim 20^\circ\text{C}$ 范围内, 聚合物收率和黏均分子量都随着聚合温度的升高而线性降低, 与我们采用其他稀土催化体系的结果是一致的^[24-27], 该聚合体系也不可避免地存在解聚反应, 且解聚反应的程度会随着聚合温度的升高而加剧. 当聚合温度高于 0°C 以后, 聚合物的产率低于 30%, 即使在 -40°C 下聚合, 聚合物的产率也不高于 80%.

图 4 可以看出, 单体浓度以 $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$ 最佳, 当单体浓度高于 3.43 mol/L 时, 聚合很迅速发生, 但是到 12 h 时已经部分发生解聚反应, 因而最终聚合物收率和聚合物的黏均分子量都较低; 当单体浓度低于 3.43 mol/L 时, 聚合物收率和黏均分子量随着单体浓度的增大而增加.

表 3 给出了不同聚合时间下己基异氰酸酯聚合的结果. 聚合初期聚合反应迅速发生, 0.5 h 聚合物收率就达到 20.0%, 特性黏数达到 10.6, 数

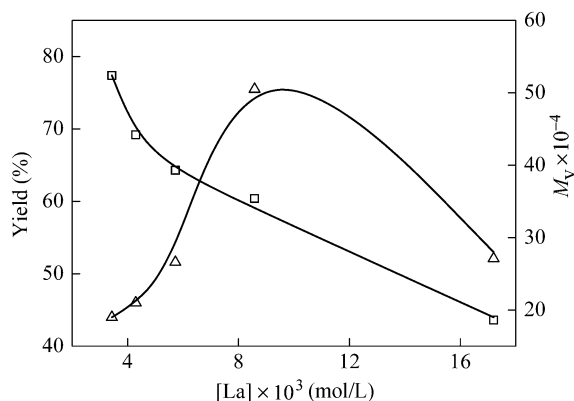


Fig. 2 The influence of $[\text{La}(\text{Hsalen})_3]$ on the M_v ($\square$) and yield ($\triangle$) of the polymerization of HIC

Conditions: $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, polymerized at -40°C for 12 h

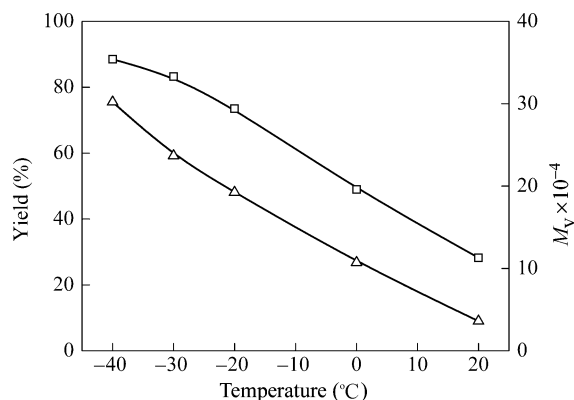


Fig. 3 Influence of temperature on the M_v ($\square$) and yield ($\triangle$) of polymer in the polymerization of HIC

Conditions: $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, $[\text{La}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, polymerized for 12 h

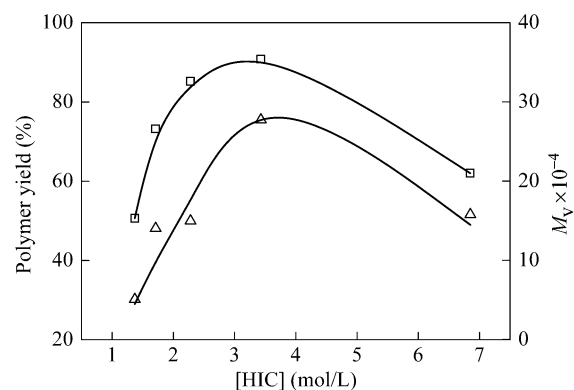


Fig. 4 Effect of the monomer concentration on the M_v ($\square$) and yield ($\triangle$) of polymer of the polymerization of HIC in toluene

Conditions: $[\text{HIC}]/[\text{La}] = 400$ (molar ratio), polymerized at -40°C for 12 h

均分子量为 5.54×10^4 . 在 12 h 之前, 聚合物收率

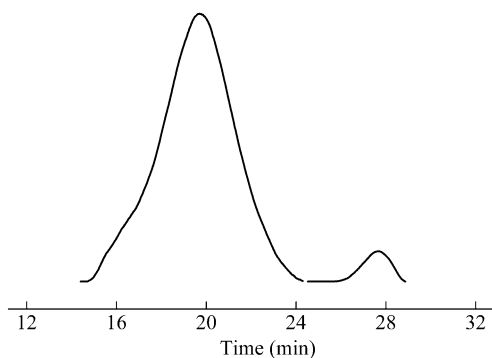


Fig. 5 GPC curve of the PHIC prepared at -40°C for 12 h using complex $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$

随着聚合时间的延长而逐步增加,而聚合物分子量(M_n)变化不明显.在聚合时间超过 12 h 后,聚合物收率明显下降,聚合物分子量有降低的趋势,分子量分布也变宽.这可能是在聚合时间较长(>12 h)时,解聚反应较聚合反应更占优势,对聚合产物的 GPC 分析也证实了解聚反应的存在(图 5).图 5 为 -40°C 聚合 12 h 获得的 PHIC 的 GPC 谱图,GPC 曲线呈单峰分布,表明催化体系中只有一种活性中心存在;同时在很低分子量(数百)侧,可以看到 1 个小的峰,对应三聚体或者二聚体,说明在聚合反应发生的同时,也有生成三聚体等的解聚反应,这也解释了聚合物产率没有超过 80% 的原因.

Table 3 Influence of the polymerization time on the polymerization of HIC

Time (h)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)	$M_v \times 10^{-4}$	$M_n^a \times 10^{-4}$	MWD ^a
0.5	20.0	10.6	24.6	5.54	5.44
1	33.4	10.8	25.2	4.78	4.37
3	41.0	12.4	28.6	5.77	4.49
6	48.4	13.2	30.2	5.70	4.11
9	58.7	14.4	32.8	5.74	4.57
12	75.5	15.6	35.4	6.00	3.86
16	64.0	15.1	34.3	5.82	3.87
20	56.6	14.0	31.9	5.37	4.49
24	50.2	12.4	28.6	5.05	5.85

^a Measured by GPC; Conditions: $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, $[\text{La}] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, polymerized at -40°C

3 结论

制备了 4 种 Schiff 碱配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_{1-4})_3$, 对其中以 3,5-二叔丁基水杨醛缩苯胺为配体配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_2)_3$ 进行了 X-射线单晶衍射,测得其单晶结构为五角双锥构型.配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_{1-4})_3$ 均可以单组分催化烷基异氰酸酯聚合,其中配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ 的催化活性最佳.研究了配合物 $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ 催化己基异氰酸酯的聚合规律,发现其可以在 $-40 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内催化己基异氰酸酯聚合,提高聚合温度和延长聚合时间均有利于解聚反应.

REFERENCES

- Bur A J, Fetters L S. Chem Rev, 1976, 76: 727 ~ 746
- Green M M, Peterson N, Sato T. Science, 1995, 268: 860 ~ 866
- Green M M, Park J W, Sato T, Teramoto A, Lifson S, Selinger R L B, Selinger J V. Angew Chem Int Ed, 1999, 38: 3138 ~ 3154
- Mayer S, Zentel R. Prog Polym Sci, 2001, 26(10): 1973 ~ 2013
- Park J W, Thomas E L. Adv Mater, 2003, 15(7-8): 585 ~ 588
- Shashoua V E, J Am Chem Soc, 1960, 82: 866 ~ 873
- Lee J S, Ryu S W, Macromolecules, 1999, 32(6): 2085 ~ 2087
- Shin Y D, Kim SY, Ahn J H, Lee J S. Macromolecules, 2001, 34(7): 2408 ~ 2410
- Ahn J H, Shin Y D, Nath G Y, Park S Y, Rahman M S, Sama I S, Lee J S. J Am Chem Soc, 2005, 127: 4132 ~ 4133
- Goodson S H, Novak B M. Macromolecules, 2001, 34(12): 3849 ~ 3855
- Pattern T E, Novak B M. J Am Chem Soc, 1991, 113(13): 5065 ~ 5066
- Pattern T E, Novak B M. Macromolecules, 1993, 26(3): 436 ~ 439
- Pattern T E, Novak B M. J Am Chem Soc, 1996, 118(8): 1906 ~ 1916
- Mourmouris S, Kostakis K, Pitsikalis M, Hadjehristidis N. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2005, 43: 6503 ~ 6514
- Fukuwatari N, Sugimoto H, Inoue S. Macromol Rapid Commun, 1996, 17(1): 1 ~ 7
- Ikeda T, Sugimoto H, Inoue S, J Macro Sci Pure Appl Chem A, 1997, 34(10): 1907 ~ 1920
- Ihara E, Koyama K, Yasuda H, Nobuko K, Yasushi K. J Organometallic Chem, 1999, 574: 40 ~ 49
- Ihara E, Adachi Y, Yasuda H, Hashimoto H, Kanehisa N, Kai Y. J Organometallic Chem, 1998, 569: 147 ~ 157
- Furo K M, Ihara E, Yasuda H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 1382 ~ 1390

- 20 Mao L S, Shen Q, Xue M Q, Sun J. *Organometallics*, 1997, 16(16): 3711 ~ 3714
- 21 Yuan F G, Shen Q, Sun J. *Polyhedron*, 1998, 17(11-12): 2009 ~ 2012
- 22 Yuan Fugeng(袁福根), Shen qi(沈琪), Sun Jie(孙杰). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2001, 22(9): 1501 ~ 1505
- 23 Peng H M, Yao Y M, Deng M Y, Shen Q. *J Rare Earths*, 2006, 24: 509 ~ 512
- 24 Xu X Y, Ni X F, Xu H, Shen Z Q. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2005, 21(2): 224 ~ 226
- 25 Xu X Y, Ni X F, Shen Z Q. *Polymer Bulletin*, 2005, 53: 81 ~ 88
- 26 Yang Xiongfa(杨雄发), Ni Xufeng(倪旭峰), Shen Zhiquan(沈之荃). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2006, 8: 1561 ~ 1565
- 27 Yang X F, Ni X F, Shen Z Q. *Sci China Ser B-Chem*, 2009, 52(11): 1843 ~ 1850
- 28 Ni X F, Xu X Y, Shen Z Q. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103: 2135 ~ 2140
- 29 Shen Zhiquan(沈之荃), *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2005, (4): 1 ~ 12
- 30 Lu Y, Ni X F, Shen Z Q. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25(5): 541 ~ 544
- 31 Zhang L, Ni X F, Sun W L, Shen Z Q. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(4): 475 ~ 479
- 32 Wu G M, Ni X F, Sun W L, Shen Z Q. *Chinese Chem Lett*, 2008, 19: 681 ~ 684
- 33 Ni X F, Zhu W W, Shen Z Q, *Chin J Catal*, 2010, 31: 965 ~ 971
- 34 Ni Xufeng(倪旭峰), Yang Jianjiang(杨建江), Shen Zhiquan(沈之荃). *Journal of Zhejiang University Science Edition*(浙江大学学报理学版), 2007, 34(2): 189 ~ 192
- 35 Zhang L, Ni X F, Sun W L, Shen Z Q. *Chinese Chem Lett*, 2008, 19: 734 ~ 738
- 36 Talor M D, Carter C P. *J Inorg Nucl Chem*, 1962, 24: 387 ~ 391
- 37 Berger N, Tidswell B M. *J Polym Sci Polym Symp*, 1973, 42: 1063 ~ 1075

POLYMERIZATION OF ALKYL ISOCYANATE CATALYZED BY LANTHANUM SCHIFF BASE COMPLEXES

JIAO junqing¹, YANG Xiongfa^{1,2}, NI Xufeng¹

(¹ MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Key Laboratory of Organosilicone Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310012)

Abstract Four Lanthanum Schiff-base complexes were synthesized, and the polymerizations of alkyl isocyanates were studied using these complexes as single component catalysts. Lanthanum Schiff-base complexes $\text{La}(\text{HSalen}_{1-4})_3$ have been synthesized by metathesis reaction of anhydrous LaCl_3 with Schiff-base sodium salts NaSalen . The complex $\text{La}(\text{HSalen}_2)_3$ with the formula of $[\text{3, 5-}t\text{Bu}_2\text{-2-(O)C}_6\text{H}_2\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5]_3\text{La}(\text{THF})$ was characterized by X-ray diffraction, and the structure around Lanthanum center could be described as a pentagonal bipyramid. The polymerization of alkyl isocyanates was successfully carried out by using these complexes as single component catalysts, and the $[\text{OC}_6\text{H}_2\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5]_3\text{La}(\text{THF})$ complex ($\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$) shows the highest catalytic activity to the polymerization of isocyanates. The influences of polymerization temperature, polymerization time, the concentration of catalyst and monomer, and the polymerization solvent on the polymerization of hexyl isocyanate (HIC) catalyzed by $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ were investigated. It was found that under the polymerization conditions examined, PHIC can be prepared under $-40^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ with complex $\text{La}(\text{HSalen}_1)_3$ as catalyst. Due to the depolymerization, higher reaction temperature leads to low polymer yield and molecular weight of PHIC obtained. Confirmed by GPC analysis, prolonging polymerization time is also in favor of depolymerization, the GPC profile of PHIC prepared after 12 h polymerization indicates the exist of dimmers and trimers. PHIC could be prepared with yield of 75.5%, number-average molecular weight (M_n) of 6.00×10^4 and MWD of 3.86 under the following optimum conditions: $[\text{HIC}] = 3.43 \text{ mol/L}$, $[\text{La}(\text{HSalen}_1)_3] = 8.58 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, polymerization at -40°C for 12 h in toluene.

Keywords Rare earth, Schiff base complex, Isocyanate, Polymerization