

·研究简报·

二(叔丁基环戊二烯基)钕甲基配合物催化 ϵ -己内酯开环聚合*

罗云杰 姚英明 沈 琪**

(苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

关键词 开环聚合, ϵ -己内酯, 茂基稀土甲基配合物

聚 ϵ -己内酯(Polycaprolactone, PCL)是一种生物降解材料,有良好的相溶性,可用于药物缓释放,人造器官等.一些主族和过渡金属有机配合物,如双金属氧桥烷氧基配合物^[1];烷氧基铝、钛、锆、锡^[2~5]及卟啉铝^[6]等可以作为 ϵ -己内酯开环聚合的配位型催化剂.用稀土配合物作催化剂催化 ϵ -己内酯开环聚合有:杜邦公司的烷氧基稀土配合物^[7];沈之荃等的烷氧基稀土配合物^[8], Evans 等的茂基二价钐有机配合物^[9]及 Yasuda 等的 $(C_5Me_5)_2LnMe$ ($Ln = Y, Lu, Yb$)^[11]等.本文利用小配体的叔丁基环戊二烯基钕甲基配合物为单组分催化剂,在甲苯溶剂中探索了它对 ϵ -己内酯的聚合活性,结果发现用二(叔丁基环戊二烯基)钕甲基配合物能顺利地引发己内酯开环聚合,并对引发机理进行了探讨.

1 催化剂的制备

所有操作均在无水无氧条件下采用 Schlenk 技术进行.催化剂 $[(Bu^tCp)_2NdCH_3]_2$ 按文献^[10]方法制得后在甲苯中重结晶三次.

2 聚合物的合成及测试

经严格脱水脱氧充氩气且带搅拌子的 50mL 两口圆底瓶中加入计量的催化剂,溶剂,油浴恒温后再在猛烈搅拌下加入 ϵ -己内酯,聚合结束后用 5% HCl-EtOH 终止,再用石油醚沉淀聚合物.

聚合物的数均分子量及分子量分布用 Waters 150 凝胶渗透色谱仪测得,¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 用 Bruker 公司的 400 兆核磁仪测定,CDCl₃ 为溶剂.

3 $[(Bu^tCp)_2LnCH_3]_2$ 催化己内酯开环聚合

3.1 催化剂用量对聚合活性的影响 表 1 列出了催化剂用量对聚合活性的影响,文献上报道的聚合反应大多是在 $[M]/[I]$ 为几百左右进行的,而用 $[(Bu^tCp)_2LnCH_3]_2$ 作催化剂,我们发现当 $[M]/[I] = 2000$ 时尚能显示出良好的催化活性.催化剂用量增大,聚合转化率和聚合物分子量都明显提高,当 $[M]/[I] = 1000$ 时,转化率能达到 100%,分子量分布几乎不受催化剂用量的影响.

* 1996-07-30 收稿,1997-03-17 修稿;国家自然科学基金和江苏省自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

Table 1 Effect of the catalyst concentration on the polymerization of caprolactone

Ln	[M]/[cat]	Conversion(%)	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
Nd	2000	75.8	1.47	1.66
	1500	81.0	—	—
	1000	100	3.84	1.54

Polymerization conditions: [M]/[cat] = 1.0 mol/L, toluene, 3h, 60°C

3.2 温度对聚合活性的影响 从表 2 看出:聚合活性明显依赖于聚合温度,聚合温度升高,聚合转化率和聚合物分子量有很大提高,但分子量分布基本不受影响。

Table 2 Effect of temperature on the polymerization of caprolactone

Ln	Temperature(°C)	Conversion(%)	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
Nd	40	7.6	—	—
	60	75.8	1.47	1.66
	80	99.5	10.81	1.63

Polymerization conditions: [M]/[cat] = 2000 (mol/mol), [M] = 1.0 mol/L, toluene, 3h

3.3 聚合时间对聚合活性的影响 聚 ϵ -己内酯的稳定性影响着其应用性能。茂基二价钕有机配合物和稀土烷氧基配合物为催化剂所得聚合物的分子量随着聚合时间的增长而明显变宽,这是因为这些催化剂对聚合体系内的酯交换影响比较大所致^[7,9]。而用 [(Bu^tCp)₂NdCH₃]₂ 为催化剂,我们发现聚合反应有一个诱导期,一旦诱导期过后,聚合转化率和聚合物分子量都明显增大而趋向平稳。然而有意思的是用 [(Bu^tCp)₂NdCH₃]₂ 为催化剂所得聚合物的分子量分布几乎不受聚合时间的影响。表 3 为聚合时间对聚合活性的影响,图 1 给出了聚合物分子量分布与聚合时间的关系。

Table 3 Effect of time on the polymerization of caprolactone

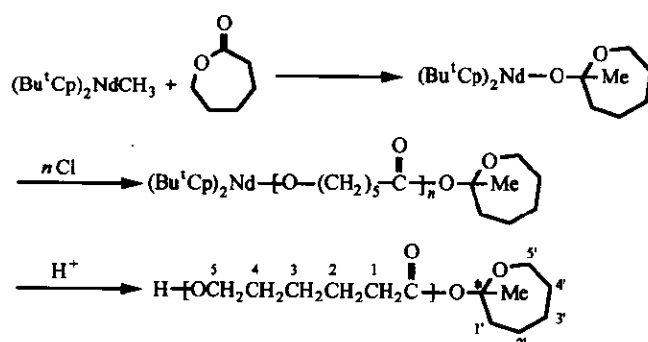
t(min)	Yield(%)	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
15	52.56	1.12	1.66
30	60.31	1.31	1.68
70	66.74	—	—
130	71.91	1.33	1.73
180	74.85	1.35	1.75

Polymerization conditions: [M]/[cat] = 2000 (mol/mol), [M] = 1.0 mol/L, 60°C, toluene

4 [(Bu^tCp)₂LnCH₃]₂ 催化 ϵ -己内酯开环聚合的引发机理

利用金属烷氧基配合物催化 ϵ -己内酯开环聚合的机理已有文献报道^[2,7]。Yasuda 等用 ¹³C-NMR 研究了 Cp₂^{*}LuMe 与 Cl(ϵ -己内酯)的化学计量反应,认为茂基稀土甲基配合物可以对 Cl 上的酯羰基发生亲核加成反应,生成茂基稀土烷氧基配合物^[11]。考虑到稀土烷氧基结构有利于内酯的开环聚合,我们认为 [(Bu^tCp)₂LnCH₃]₂ 之所以能顺利地引发己内酯开环聚合,可能是 [(Bu^tCp)₂LnCH₃]₂ 先与 Cl 上的酯羰基发生亲核加成反应,生成稀

土烷氧基配合物, 然后 Cl 不断插入 Ln—O 键而引发聚合, 其引发机理可能如下:



为了证明这一推测, 我们以 $[(\text{Bu}^t\text{Cp})_2\text{NdCH}_3]_2$ 为催化剂合成了己内酯的齐聚物 ($[M]/[I] = 5, 60^\circ\text{C}$, toluene). 通过 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 检测了齐聚物的末端基结构. 图 2 是齐聚物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图, 表 4 列出了核磁共振谱图上各峰的化学位移归属 (DCCl_3), 与用烷氧基铝作催化剂时得到的结果一致^[12].

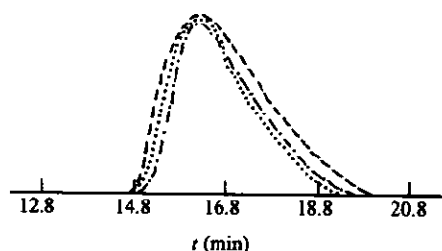


Fig. 1 The relationship between molecule distribution of polymer and polymerization time (---) 15min; (···) 130min; (-·-) 180min

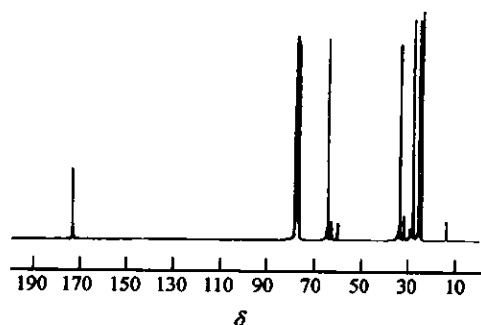


Fig. 2 The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of caprolactone oligomer

Table 4 The attribution of the NMR signals of caprolactone oligomer (DCCl_3)

$^1\text{H-NMR}(\delta)$	2.32	1.65	4.08	1.27	3.68
Group	H(1) + H(1')	H(2) + H(2')	H(3) + H(3')	H(4) + H(4')	H(5) + H(5')
$^{13}\text{C-NMR}(\delta)$	173.5	34.2	33.0	25.6	25.4
Group	C=O	C(1)	C(1')	C(2)	C(2')
$^{13}\text{C-NMR}(\delta)$	28.4	29.3	64.2	62.7	60.3
Group	C(4)	C(4')	C(5)	C(5')	C*
					Me
					OH

在 $^{13}\text{C-NMR}$ 中 $\delta = 60.3$ 和 $\delta = 14.3$ 分别为 C^* 和 CH_3 的碳核磁共振峰^[13], 从而证明了推测的机理是合理的.

REFERENCES

1. Ouhade T, Hamitou A, Jerome R, et al. *Macromolecules*, 1976, 6:927~931

- 2 Kricheldorf H R, Berl M, Scharnagl N, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:286~293
- 3 Kricheldorf H R, Sumbel M V, Saunders I K. *Macromolecules*, 1991, 24:1944~1949
- 4 Duda A, Florjanczyk Z, Hofman A, et al. *Macromolecules*, 1990, 23:1640~1646
- 5 Ropson N, Dubois Ph, Jerome R, et al. *Macromolecules*, 1995, 28:7589~7598
- 6 Endo M, Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1987, 20:2982~2988
- 7 McLain S J, Drysdale N E. *ACS Polymer preprints*, 1992, 33:174~175
- 8 Shen Zhiquan(沈之荃), Shen Youqing(申有青), Sun Junquan(孙俊全), et al. *Chinese Science Bulletin(科学通报)*, 1994, 39:1005~1007
- 9 Evans J W, Katsumata H. *Macromolecules*, 1994, 27:2330~2332
- 10 Shen Q, Cheng Y, Lin Y. *J Organomet Chem*, 1991, 419:293~298
- 11 Yasuda H, Tamai H. *Pro Polym Sci*, 1993, 18:1097~1139
- 12 Jacobs C, Dubois Ph, Jerome R, et al. *Macromolecules*, 1991, 24:3027~3034
- 13 Yamashita M, Takemoto Y, Ihara E, et al. *Macromolecules*, 1996, 29:1798~1806

THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE BY BIS (TERT-BUTYLCYCLOPENTADIENYL) METHYL NEODYMIUM COMPLEX

LUO Yunjie, YAO Yingming, SHEN Qi

(The School of Chemistry and Chemical engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Abstract Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (Cl) catalyzed by bis(tert-butylcyclopentadienyl) methyl neodymium was studied. The yield was obviously dependent on the catalyst concentration and the polymerization temperature. The molecular distribution of the polymer changed little with the increase of polymerization time. The initiation mechanism of polymerization has been studied through oligomer end group analysis by NMR. The results demonstrate that catalyst reacts first with ϵ -caprolactone to give a lanthanide alkoxide which then catalyzes caprolactone polymerization.

Key words Ring-opening polymerization, ϵ -Caprolactone, Bis(tert-butylcyclopentadienyl) methyl neodymium complex