

二(芳氧基)稀土(II)配合物催化 ϵ -己内酯开环聚合*

姚英明 沈 琪**

(苏州大学化学化工学院 苏州 215006)

扈晶余

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 系统地研究了二(2,6-二叔丁基-4-甲基酚基)钐 $[(ArO)_2Sm(THF)_4]$ 催化 ϵ -己内酯的开环聚合,发现它具有很高的催化活性并显示“活性”聚合的特点,在甲苯中,当 $[M]/[I] = 2000$ (摩尔比), $60^\circ C$,1h,转化率可达98%。并比较了不同的两价稀土化合物的催化活性。通过核磁分析末端基结构的方法,研究了 $(ArO)_2Sm$ 催化己内酯开环聚合的引发机理,发现催化剂首先与己内酯反应,生成三价烯醇式稀土化合物,后者引发己内酯聚合。

关键词 两价芳氧基稀土化合物,开环聚合, ϵ -己内酯

ϵ -己内酯开环聚合是得到聚己内酯的一种方便方法。已经报道的配位型催化剂主要是一些主族和过渡金属配合物,如双金属氧桥烷氧基化合物^[1],烷氧基铝、钛、锆、锡^[2~4]和卟啉铝^[5]等。最近报道了一些关于稀土配合物催化 ϵ -己内酯开环聚合的结果。杜邦公司最早报道了异丙氧基稀土配合物可以有效地催化 ϵ -己内酯聚合^[6],Yasuda 等发现稀土金属有机化合物也可以催化内酯的开环聚合^[7],沈之荃等较系统地研究了异丙氧基稀土化合物催化己内酯聚合的规律^[8]。最近,Evans 等简要报道了两价稀土金属有机化合物也可以催化己内酯开环聚合^[9]。我们发现两价芳氧基稀土化合物是一类有效的催化剂,可以高活性地催化 ϵ -己内酯开环聚合,并对其反应机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂

所有操作都在无水无氧氩气保护下进行。四氢呋喃(THF),甲苯经二苯甲酮钠回流, SmI_2 按文献方法制备^[10]。 ϵ -己内酯(东京化成株式会社)经 CaH_2 干燥 48h,减压蒸出备用。 $(ArO)_2Ln(THF)_n$ 按文献方法合成^[11], $(Ar'O)_2Sm(THF)_3$ 按以下操作合成: $Ar'ONa$ ($Ar'O = 2,6$ -二苯基酚基)的 THF 溶液在搅拌下于室温加入到 SmI_2 的 THF 溶液中(二者的摩尔比为 2:1),反应 10h 后,离心除去不溶物。溶液经真空脱除 THF 至干,用甲苯萃取后,除去不溶物,溶液经浓缩后于 $-10^\circ C$ 冷冻结晶,得到深棕色固体 $(Ar'O)_2Sm(THF)_3$ 。

* 1996-07-05 收稿,1997-04-03 修稿;国家自然科学基金、攀登计划及江苏省自然科学基金资助项目;

** 通讯联系人

1.2 聚合物的制备及测试

经严格除水、脱氧的聚合瓶中,依次加入计量的 ϵ -己内酯、甲苯,摇匀后置于恒温油浴中,然后加入催化剂的甲苯溶液.聚合一定时间后,用 2mol/L 盐酸-乙醇终止反应,最后用石油醚沉淀.聚合物经真空干燥后计算转化率.

制备齐聚物时,按催化剂与单体的摩尔比为 3:1 反应.终止反应前用气相色谱鉴定反应放出气体的成份(上海分析仪器厂生产的 GC-103 型气相色谱仪,活性碳色谱柱,热导检测器,柱温 20℃).终止反应后用石油醚沉淀,再经石油醚反复浸泡,除去残存的配体,纯化齐聚物.

“活性”聚合及聚合物稳定性实验按以下方法进行:经严格脱水脱氧处理的 50mL 两口瓶中加入 1.7mL ϵ -己内酯,29mL 甲苯,在 20℃ 时,于搅拌下加入 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 甲苯溶液 2.9mL (0.16mmol).搅拌聚合 1h 后,将上述溶液分成三份.第一份立即终止,第二份在 20℃ 下继续聚合 24h 后终止,第三份中另加入 0.5mL 单体继续聚合 2h 后终止.

聚合物的粘均分子量用乌氏粘度计测定特性粘度 $[\eta]$ (30℃,苯作溶剂),然后按公式 $[\eta] = 9.94 \times 10^{-5} M_v^{0.82}$ 计算得到^[12].数均分子量及分子量分布用 Waters 150℃ 凝胶渗透色谱仪测定.齐聚物的定量 ^{13}C -NMR 谱图以 CDCl_3 为溶剂,在美国 Varian 公司生产的 Unity-400 型 NMR 仪上测定,谱宽 25K,观察频率 100.57MHz,脉冲序列 SRPUL,脉冲方式 NNE.

2 结果和讨论

2.1 不同催化剂对 ϵ -己内酯聚合的影响

分别研究了四种不同的二份芳氧基稀土化合物催化 ϵ -己内酯开环聚合的行为,结果见表 1.

Table 1 The effect of catalyst on the polymerization of ϵ -caprolactone*

	Catalyst	C (%)	$M_n \times 10^{-4}$
1	$(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$	98.3	16.1
2	$(\text{Ar}'\text{O})_2\text{Sm}(\text{THF})_3$	88.5	13.8
3	$(\text{ArO})_2\text{Yb}(\text{THF})_3$	94.1	15.5
4	$(\text{ArO})_2\text{Eu}(\text{THF})_3$	77.8	7.5

Polymerization conditions: $[M] = 1.0\text{mol/L}$, $[\text{cat.}] = 5.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, toluene, 1h

文献所报道的聚合结果都是在催化剂用量很高的情况下得到的 ($[M]/[I] = 100 \sim 500$)^[6,9],虽无法用本催化剂的活性与它们进行确切对比,但从我们的结果可以看出,本催化剂的活性是很高的,如当 $[M]/[I] = 2000$ 时,甲苯溶液中,60℃,反应 1h,转化率即可达 98.3%.

由于具有稳定 +2 价的稀土金属只有 Sm、Yb、Eu,因此考察了这三种元素对催化活性的影响.从表 1 可见它们的活性顺序是: $\text{Sm}^{2+} > \text{Yb}^{2+} > \text{Eu}^{2+}$,这与它们的氧化还原电位的变化趋势相同,当两价钐的化合物加到含 ϵ -己内酯的甲苯溶液中后,表征两价钐配合物的棕褐色立即变成表征三价钐配合物的黄色^[13],这表明当两价稀土配合物作催化剂

时,首先要与 ϵ -己内酯反应,生成三价活性种.两价钐的氧化还原电位最低,还原性最强,所以活性最高.

芳氧基的结构对配合物的活性也有明显的影响,2,6-二苯基酚基配合物的活性低于2,6-二叔丁基对甲酚基配合物的活性.这可能是由于前者体积及刚性较大,不利于己内酯与催化剂配位所致.

2.2 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 催化 ϵ -己内酯聚合的一般规律

聚合温度、催化剂浓度、单体浓度对聚合的影响分别如图 1、2、3 所示.

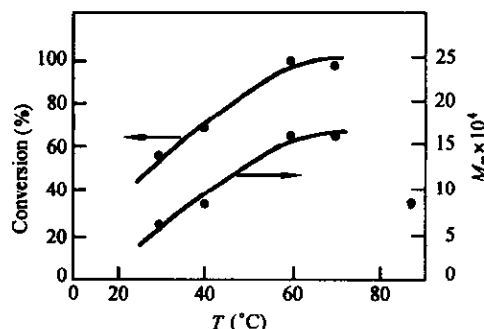


Fig. 1 Effect of temperature on the polymerization of caprolactone

Polymn. conditions: $[M] = 1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{cat.}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, toluene, 1h

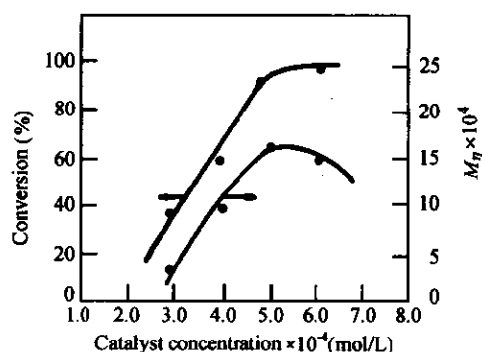


Fig. 2 Effect of catalyst concentration on the polymerization of caprolactone

Polymn. conditions: $[M] = 1.0 \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, toluene, 1h

随着聚合温度升高,聚合速度加快,当温度达到 60°C 后,1h 内转化率和分子量都达到最大值(图 1).图 2 显示催化剂浓度对聚合的影响,随着催化剂浓度升高,聚合速度加快,

当催化剂浓度达到 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时,1h 内转化率达到 98.3%,分子量也达到最大值.单体浓度对聚合的影响如图 3 所示,当单体浓度小于 1.0 mol/L 时,1h 内转化率可达 100%,而所得聚合物的分子量随着单体浓度的增加而增大.当单体浓度超过 1.0 mol/L 以后,聚合速度下降.导致聚合速度随单体浓度增加而下降的原因是由于随着单体浓度的增加,聚合体系的介电常数增加,使聚合速度常数变小^[1].

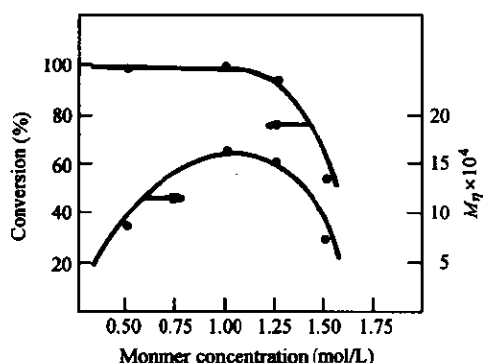


Fig. 3 Effect of monomer concentration on the polymerization of caprolactone

Polymn. conditions: $[\text{cat.}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 60^\circ\text{C}$, toluene, 1h

从图 1,2,3 可以看出当达到最高转化率后,所得聚合物的分子量随单体浓度的增加而增加,随催化剂浓度的增加而下降,而与聚合温度无关.从图 1 还可以看出当催化剂浓度和单体浓度一定时,聚合物的

分子量只与转化率有关,这些变化规律显示 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 催化己内酯开环聚合时,具有“活性”聚合的特点.

2.3 “活性”聚合的特点

为了进一步证明 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 催化己内酯聚合具有“活性”聚合的特点,在第一份单体聚合完全的体系中(转化率 100%)再加入第二份单体,2h 后转化率可达 100%.而且聚合物的分子量增大,数均分子量由第一段的 3.72×10^4 增加到 4.81×10^4 .这表明当第一份单体聚合完毕后,体系中的活性中心仍可继续引发单体聚合.但所得聚合物的分子量分布变宽,分子量分布指数由 1.62 增加到 1.97(表 2 编号 1,3).这主要是由于第一份单体聚合完全后,体系的粘度变大,使搅拌不能很好地进行,当第二份单体加入后不能均匀地扩散到整个体系中,使分子量分布指数变大.同时文献报道己内酯开环聚合时,无论是用主族化合物还是用稀土化合物作催化剂,尽管它们都显示“活性”聚合的特点,但体系中都存在酯交换反应^[2,4,6,9],因此分子量分布变宽也可能与体系内存在的酯交换反应有关.为了证明酯交换反应的存在,将聚合时间从 1h 延长到 24h,所得聚合物的分子量分布指数确从 1.62 增加到 1.94(表 2 编号 1,2),表明本体系中也存在酯交换反应.但与用 $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_x$ ^[9]及 $\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$ ^[6]为催化剂的体系相比,本体系中的酯交换反应要弱得多(表 2 编号 4~7).

Table 2 Effect of time on the molecular weight distribution of polymer

	Catalyst	Time	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-4}$
1	$(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$	1h	1.62	3.72
2		24h	1.94	3.62
3		2h	1.97*	4.81
4	$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{THF})_x$	1h	1.40	6.30
5		6	2.50	2.90
6	$\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$	5min	1.10	2.40
7		30min	1.96	2.57

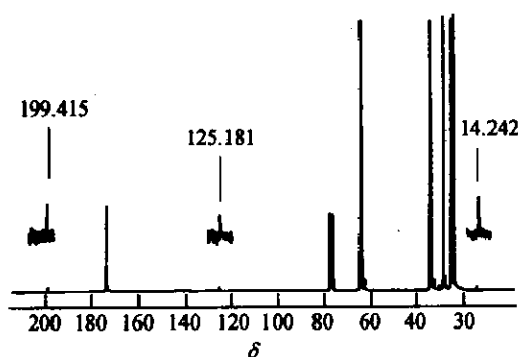
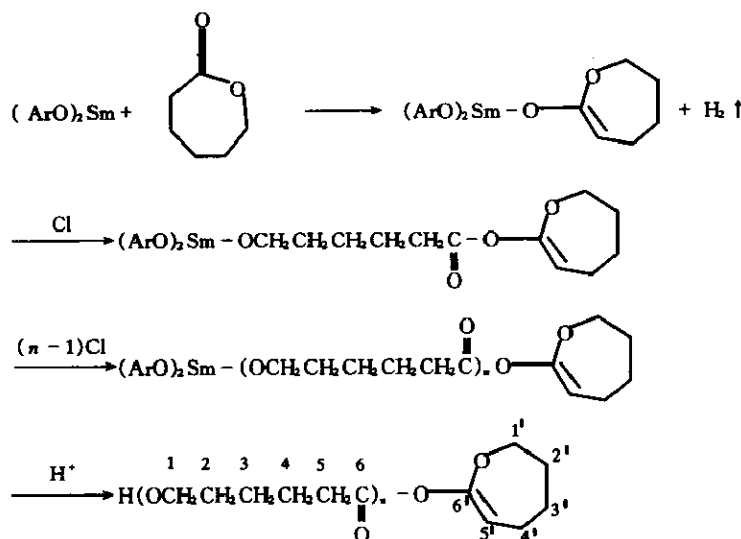
* No. 1 System treated with the second caprolactone for 2 additional h

2.4 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 催化 ϵ -己内酯聚合的引发机理

三价烷氧基稀土配合物催化 ϵ -己内酯聚合的引发机理已有报道,认为首先是催化剂中的烷氧基与 ϵ -己内酯的酯基发生亲核取代反应,内酯开环生成新的烷氧基化合物,后者是聚合的活性种^[6].两价稀土化合物引发内酯聚合的机理报道较少,由于两价钐的化合物具有很强的还原性,很容易与含有活泼氢的化合物如苯乙炔等反应,生成三价钐的化合物^[14],而己内酯 α 位的氢被羰基活化,具有一定的活性,可能能与两价钐的化合物反应.因此我们推测引发反应是 $(\text{ArO})_2\text{Sm}(\text{THF})_4$ 首先与 ϵ -己内酯反应,生成三价烯醇式稀土化合物,后者再催化己内酯的开环聚合,如式 1 所示.

为了验证这一推测,我们合成了己内酯的齐聚物并用核磁共振的方法分析了它的末端基结构.图 4 为低聚物的定量 ^{13}C -NMR 谱图,核磁共振吸收峰的归属为 $\delta = 199.4$ ($\text{C6}'$)、173.5 (C6)、125.2 ($\text{C5}'$)、64.2 (C1)、62.4 ($\text{C1}'$)、34.1 (C5)、32.3 ($\text{C2}'$)、30.3 ($\text{C3}'$)、28.3 (C2)、25.5 (C4)、24.7 (C3)、14.2 ($\text{C4}'$)^[4,15],其中 $\delta = 125.2$ 及 199.4 处的一对

Scheme 1

Fig. 4 ^{13}C -NMR of oligomer of caprolactone

核磁共振吸收峰的积分强度相近(分别为 0.15 和 0.13),表明低聚物中这两种碳原子的数目相同,而且由于烯醇化使 $\text{C}4'$ 的化学位移明显向高场方向移动.另外,气相色谱测定的结果显示催化剂与己内酯的反应过程中有氢气放出.这都说明低聚物的末端具有环状烯醇式结构,与我们的推测相符.

两价芳氧基稀土化合物是一类催化 ϵ -己内酯开环聚合的有效催化剂,聚合体系显示有“活性”聚合的特点.本聚合体系与已报道的以三价烷氧基稀土化合物及两价

稀土有机化合物为催化剂的体系相似,都存在分子内及分子间的酯交换反应.通过对低聚物末端基结构的分析表明,两价稀土化合物在催化内酯开环聚合时,首先生成三价烯醇式稀土化合物,后者再引发单体聚合.

REFERENCES

- 1 Ouhadi 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 Endo M, Aida T, Inoue S. *Macromolecules*, 1987, 20: 2982~2988
- 6 McInain S T, Drysdale N F. *ACS Polymer Preprint*, 1992, 33: 174~175
- 7 Yasuda H, Tamai H. *Prog Polym Sci*, 1993, 18: 1097~1139
- 8 Shen zhiqian(沈之荃), Shen Youqing(申有青), Sun Junquan(孙俊全), et al. *Chinese Science Bulletin*, 1994, 39: 1005

~1007

- 9 Evans W J, Katsumata H. *Macromolecules*, 1994, 27:2330~2332
- 10 Girard P, Namy J L, Kagan H B. *J Am Chem Soc*, 1980, 102:2693~2698
- 11 Qi G Z, Shen Q, Lin Y H. *Acta Crystallogr, Sect C*, 1994, 50C:1456~1458
- 12 Koleshe J V, Lundberg R D. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1969, 7:897~907
- 13 Evans W J. *Polyhedron*, 1987, 6:803~835
- 14 Shen Q, Zheng D, Lin L, et al. *J Organomet Chem*, 1990, 391:307~312
- 15 Yamashita M, Takemoto Y, Ihara E, et al. *Macromolecules*, 1996, 29:1798~1806

RING-OPENING POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE BY BIS(ARYLOXO-)LANTHANIDE(Ⅱ) COMPLEXES

YAO Yingming, SHEN Qi

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

HU Jingyu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone catalyzed by $(ArO)_2Sm(THF)_4$ ($ArO = 2, 6$ -ditertbutyl-4-methyl-phenoxo-) was systematically studied. The polymerization system has "living" characteristic and shows high activity, the conversion is as high as 98% in toluene at 60°C for 1h under $[M]/[cat.] = 2000$. The central ions and ligands have effect on the activity of catalysts. The initiation mechanism by divalent lanthanide complexes has been studied through oligomer end group analysis by NMR. The results demonstrate that catalyst reacts first with ϵ -caprolactone to give a trivalent lanthanide enolate which then catalyzes caprolactone polymerization.

Key words Bis(aryloxo-)lanthanide (Ⅱ) complexes, ϵ -Caprolactone, Ring-opening polymerization