

· 研究论文 ·

不对称铝配合物催化制备聚酯材料的研究

孟帅明^{1,2} 冯孟昌^{1,2} 周延川¹ 庞 烜^{1,2*} 陈学思^{1,2*}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

(²中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

摘 要 设计开发高效的催化体系用于可控制备高分子量聚酯材料, 一直以来都是可降解高分子材料研发的重点. 本文报道了一种配体框架中含有 Salen 键和 Catam 键的新型不对称铝配合物. 这种特殊的配体结构可以促进中心金属对环酯单体(如 ϵ -己内酯(ϵ -CL)和 δ -戊内酯(δ -VL))的活化作用, 赋予铝配合物高活性催化环酯单体开环聚合的能力, 实现了高分子量聚酯材料的可控合成. 首先, 考察比较了铝配合物结构和反应条件(温度、单体比例和单体结构)对催化聚合反应的影响规律. 在优化反应条件后, 轴配位为苯氧基的铝配合物, 可以在 10 min 内快速催化 ϵ -CL、 δ -VL 及其混合单体的聚合反应, 合成得到数均分子量高达 175.7~443.8 kg·mol⁻¹ 的聚酯材料. 进一步计算比较了混合单体比例和反应温度等条件对无规共聚酯材料平均链段长度的影响, 并详细表征了聚酯材料的组分结构与材料热学性能的关系.

关键词 不对称铝配合物, 开环聚合反应, 环内酯, 高催化活性, 聚酯材料

引用: 孟帅明, 冯孟昌, 周延川, 庞烜, 陈学思. 不对称铝配合物催化制备聚酯材料的研究. 高分子学报, 2025, 56(1), 58–67

Citation: Meng, S. M.; Feng, M. C.; Zhou, Y. C.; Pang, X.; Chen, X. S. Study on the preparation of polyester catalyzed by the novel al complexes. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(1), 58–67

由于废弃不可降解塑料的不当处置已经引发了严重的生态环境问题, 可降解材料的研发与推广成为当下高分子材料领域的一个时代主题^[1~5]. 其中, 由重复的酯键构成主链结构的脂肪族聚酯材料, 是一类重要的可降解高分子材料, 具有优异的生物可降解性和生物相容性等特点, 目前已经广泛应用于环保包装材料、高品质胶黏剂和生物组织工程等领域. 脂肪族聚酯材料的合成方法主要有 2 种, 即双功能单体的缩聚反应和环酯单体的开环聚合反应. 缩聚反应是一种发展成熟、易工业化推广的方法, 通常需要高温、高真空度等苛刻的反应条件, 而所获得的聚合物分子量偏低并且分子量分布也比较宽; 相比而言, 环内酯或环交酯单体在催化剂作用下的开环聚合(ROP)

反应, 具有反应条件温和、无水和醇等小分子副产物、链段结构可控(如立体构型、区间构型和拓扑构型等)和分子量可控等优点, 是当前设计合成聚酯材料的主要途径^[6~9]. 基于铝、镁、锌、锡、铁和稀土等金属为活性中心的金属有机配合物, 已经在环酯开环聚合反应中得到广泛地研究和开发, 其中, 铝基配合物因其丰度高、低毒性、以及路易斯酸性特性, 特别适用于环酯单体的开环聚合反应, 能够良好地控制聚合反应进程、微观分子链结构、聚合物分子量及其分布等^[6,8~18].

作为环酯单体开环聚合反应的经典催化剂, 席夫碱(Salen)铝配合物因其配体构型易调节、配合物结构相对稳定和催化链增长反应机理明确而

资源生态高分子专题; 2024-07-18 收稿, 2024-09-11 录用, 2024-11-18 网络出版; 国家自然科学基金基础科学中心项目(项目号 51988102)和吉林省科技发展计划项目(项目号 20230101048JC)资助.

* 通信联系人, E-mail: xpang@ciac.ac.cn; xschen@ciac.ac.cn

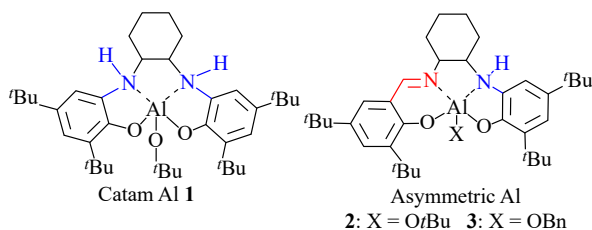
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24201; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7294

备受关注^[10,11,13,19-21]. 席夫碱铝配合物的配体框架构型是决定催化性能的关键因素, 如提高配体中取代水杨醛的酚羟基邻位空间位阻, 席夫碱铝配合物可以立体选择性的催化外消旋丙交酯(*rac*-LA)的聚合反应, 得到高立体规整度的聚乳酸材料; 将水杨醛上的取代基替换为吸电子基团, 配合物表现出更高的催化活性^[22-24]. 席夫碱铝配合物催化环酯单体的聚合反应, 倾向于生成中等分子量的聚合物. 这是由于制备高分子量聚酯材料需要提高单体/铝配合物的摩尔比和较高的反应温度, 然而这种情况通常会引发严重的分子内和分子间酯交换等副反应, 导致聚合分子量不可控. 目前, 只有少数例子报道了经过优化修饰的铝配合物, 可以催化制备高分子量的聚酯材料. 例如: 由环 β -酮亚胺为配体的铝系配合物, 可以在 110 °C 条件下快速催化十五酸内酯(PDL)的聚合反应(turnover frequency (TOF) 值达到 231.5 h⁻¹), 得到数均分子量(M_n)达 164.5 kg·mol⁻¹的长碳链聚酯材料^[11]; 采用哌嗪作为桥连基团形成的双金属中心酚氧铝配合物, 催化 ϵ -己内酯(ϵ -CL)聚合反应, 可以得到 $M_n=172.8$ kg·mol⁻¹的聚己内酯(PCL)材料^[25].

设计制备路线简单、结构稳定的铝基配合物, 实现在低催化剂负载和温和反应条件下, 高活性的催化制备高分子量聚酯材料, 也是当前的一个研究重点. 2021 年, Romain 课题组报道了一类 Catam 铝配合物(Catam 配体是由环己二胺与 2 倍摩尔量的 3,5-二叔丁基邻苯二苯酚的脱水缩合反应得到), 可以在室温条件下高活性催化丙交酯(LA)的聚合反应^[26]. 催化机理研究表明配体框架的 NH 键与 LA 单体中的羰基氧原子形成氢键作用, 降低了羰基碳原子上的电子密度, 进而提高了单体的“配位活化-开环插入”速率^[27]. 然而, 这类铝配合物对环内酯单体(如 ϵ -CL)活性较低. 近期, 我们课题组设计了一类配体框架中含有 1 个 Salen 键和 1 个 Catam 键的不对称铝配合物, 对 ϵ -CL 单体的催化活性比类似结构的 Salen 铝配合物提高了约 6 倍, 我们推测 Salen 键和 Catam 键的协同作用有助于 ϵ -CL 单体的活化插入^[28].

受上述研究的启发, 我们设计合成了一类新型不对称铝配合物(示意图 1, 结构式 2 和 3), 结合特殊的配体结构对环酯单体的活化作用和中心

金属铝原子对聚合反应的优良可控性的特点, 实现了对环内酯单体的高活性催化聚合反应, 优化聚合反应条件并可控制备了一系列组分含量不同的高分子量聚酯材料, 进一步分析比较了共聚酯的链段结构与材料性能之间的关系.



Scheme 1 Al complexes used in this work.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

ϵ -己内酯(ϵ -CL)、 δ -戊内酯(δ -VL)、(+/-)-*trans*-1,2-环己二胺购于安徽泽升科技有限公司(安耐吉化学), 三乙基铝(1 mol·L⁻¹, 甲苯)购于百灵威科技有限公司, 3,5-二叔丁基水杨醛购于上海皓鸿生物医药科技有限公司, 3,5-二叔丁基邻苯二酚购于上海毕得医药科技股份有限公司. ϵ -CL 和 δ -VL 氮气保护下加入少量氢化钙搅拌 24 h, 减压蒸馏提纯后使用. 甲苯和四氢呋喃购于西陇科学公司, 氮气保护下加入少量金属钠与二苯甲酮加热回流至体系变为紫色, 常压蒸馏提纯后使用. 正己烷购于西陇科学公司, 氮气保护下加入少量氢化钙搅拌 24 h, 常压蒸馏提纯后使用. 其他试剂在使用前无需任何处理.

1.2 实验仪器及测试

核磁共振波谱(NMR): 使用 Bruker AV 500 MHz 或 Bruker AV 400 MHz 超导核磁共振仪, 以氘代氯仿(CDCl₃)或氘代苯(C₆D₆)作为氘代试剂, 四甲基硅烷(TMS)作为内标, 25 °C 下进行测定.

凝胶渗透色谱(GPC): 使用 Water 515 GPC 凝胶渗透色谱仪, 以二氯甲烷为流动相, 在流动速率为 1.0 mL·min⁻¹, 柱温为 30 °C 的条件下, 使用聚苯乙烯作为校正标准物进行测定.

示差扫描量热法(DSC): 仪器型号为 TA Q100 (沃特世科技有限公司). 氮气的流速为 50 mL·min⁻¹, 样品质量为 5~10 mg. 设定程序如下: 在第一次加热扫描中, 以 10 °C·min⁻¹ 的加热速率将样品从 25 °C 加热至 140 °C, 并在 140 °C 下恒温 3 min,

以消除热历史;然后,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率将样品冷却至 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持2 min;最后,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度将样品重新加热至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品的结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m)分别由降温曲线和第二次升温曲线计算得到.

1.3 铝配合物的合成及表征

Catam 铝配合物 **1**^[26]和不对称铝配合物 **2**、**3**的配体^[28]分别参照文献报道的方法进行合成.

1.3.1 铝配合物 **2** 的合成及表征

在氩气氛围的手套箱中,将配体(1056 mg, 2.0 mmol)加入 50 mL 烧瓶中,使用 4 mL 四氢呋喃溶解,密封反应瓶后置于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷浴中,缓慢滴加 2 mL 三乙基铝溶液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲苯溶液).随后缓慢升至室温继续反应 4 h,使用真空泵抽干四氢呋喃.粗产物使用 4 mL 甲苯溶解后,缓慢滴加叔丁醇(148 mg, 2.0 mmol),在室温反应 16 h,加入 5 mL 正己烷搅拌后过滤,所得滤饼用正己烷洗涤后抽干得到白色固体产物(746 mg, 1.28 mmol, 产率 59%), ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ): 7.82 (s, 1H), 7.54 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.03 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 3.07 (d, 1H), 2.86 (m, 1H), 2.22 (m, 1H), 1.91 (s, 9H), 1.81 (s, 9H), 1.71 (m, 1H), 1.48 (s, 9H), 1.37 (d, 18H), 1.31 (m, 1H), 1.25 (m, 2H), 0.71 (m, 1H), 0.49 (m, 2H), 0.10 (m, 1H). ^{13}C -NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ): 166.65, 163.32, 154.79, 139.97, 136.56, 136.07, 135.83, 130.21, 129.11, 126.92, 121.52, 118.63, 116.86, 66.47, 62.12, 61.53, 34.41, 34.31, 32.92, 32.83, 32.75, 30.71, 30.27, 29.04, 28.43, 26.25, 22.56, 22.40. MALDI-TOF-MS (m/z): Calcd. for complex **2** ([complex **2**-O^tBu]⁺): 559.4; Found: 559.4.

1.3.2 铝配合物 **3** 的合成及表征

在氩气氛围的手套箱中,将配体(1056 mg, 2.0 mmol)加入 50 mL 烧瓶中,使用 4 mL 四氢呋喃溶解,密封反应瓶后置于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷浴中,缓慢滴加 2 mL 三乙基铝溶液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲苯溶液).随后缓慢升至室温后继续反应 4 h,使用真空泵抽干四氢呋喃.粗产物使用 4 mL 甲苯溶解后,缓慢滴加苄醇(216 mg, 2.0 mmol),在室温反应 16 h,加入 5 mL 正己烷搅拌后过滤,所得滤饼用正己烷洗涤后抽干得到白色固体产物(813 mg, 1.32 mmol, 产率 61%), ^1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ): 7.86 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.37 (m, 2H),

7.25 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.02 (m, 3H), 6.93 (m, 1H), 4.97 (s, 1H), 4.84 (m, 1H), 4.73 (m, 1H), 3.81 (m, 1H), 2.49 (m, 1H), 2.14 (s, 9H), 1.39 (s, 9H), 1.31 (s, 9H), 1.25 (s, 9H), 1.18 (m, 2H), 1.10 (m, 1H), 0.95 (m, 2H), 0.87 (m, 1H), 0.51 (m, 1H), -0.25 (m, 1H). ^{13}C -NMR (500 MHz, C_6D_6 , δ): 166.79, 163.76, 157.84, 141.12, 138.43, 136.47, 135.95, 135.58, 133.06, 128.72, 128.42, 127.29, 126.22, 125.52, 124.86, 124.64, 121.31, 120.54, 119.57, 64.00, 59.39, 57.94, 34.81, 33.95, 32.63, 30.71, 30.59, 30.40, 30.27, 28.63, 27.09, 22.97, 20.02. MALDI-TOF-MS (m/z): Calcd. for complex **3** ([complex **3**-OBn]⁺): 559.4; Found: 559.4.

1.4 环酯单体的聚合反应

在氩气氛围的手套箱中,依次称取单体(ϵ -CL、 δ -VL)、甲苯溶剂和铝配合物并加入带有搅拌子的 25 mL 洁净反应瓶中,密封反应瓶后置于预先设定好温度的油浴锅中搅拌,到达设定时间后取少量反应液进行 ^1H -NMR测试,计算单体转化率.待反应结束后,冷却反应瓶并加入二氯甲烷溶解稀释反应体系,然后将反应液滴入冷乙醇中沉降提纯聚合物.所得聚合物材料 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热真空干燥后,进行NMR、GPC和DSC等表征.

2 结果与讨论

2.1 不对称铝配合物的合成及表征

Catam 铝配合物 **1** 和不对称配体参考文献合成.不对称配体在低温条件下($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)与三乙基铝反应形成乙基轴配位的有机铝化合物中间体,再与醇(叔丁醇或苄醇)反应,生成不溶于正己烷的不对称铝配合物 **2** 和 **3**,其合成过程无需复杂的操作,产物易纯化、并能在惰性气氛中长时间稳定保存.制备得到的铝配合物采用核磁共振波谱方法明确了结构.如图1(a)所示,配合物 **2** 的 ^1H -NMR谱图展示出 $\delta=7.82\sim 6.99$ 范围内的信号峰归属为配体框架中 $\text{N}=\text{CH}$ 的氢(1H)和芳环基团的氢(4H), $\delta=3.07$ 的信号峰归属为配体框架中 NH 基团的氢(1H), $\delta=1.92\sim 1.36$ 的区间内有5组叔丁基的信号峰,分别归属为轴配位叔丁氧基团的氢(1*9H)和配体框架的叔丁基团的氢(4*9H).核磁谱图表明三乙基铝只能与配体中酚羟基的氢反应,而对Catam键(NH)的氢无影响,以上归属数据结合积分表明,所得产物结构为目标

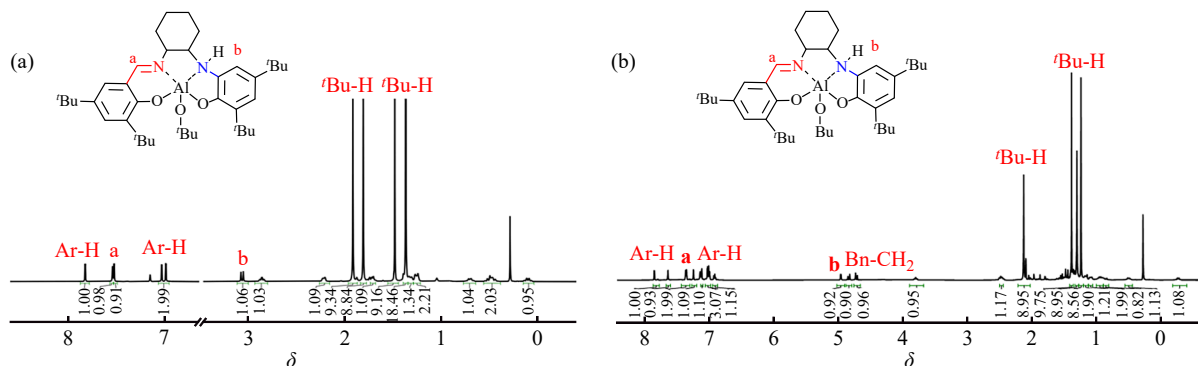


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of Al complexes **2** (a) and **3** (b).

配合物**2**。图1(b)的 ^1H -NMR谱图也明确证明了铝配合物**3**的结构, $\delta = 7.86\sim 6.93$ 范围内的信号峰归属为配体框架中 $\text{N}=\text{CH}$ 的氢(1H)和芳环基团的氢(9H), $\delta = 4.97$ 的信号峰归属为配体框架中 NH 基团的氢(1H), $\delta = 2.14\sim 1.25$ 的区间内有4组叔丁基的信号峰, 归属为配体框架的叔丁基的氢($4\times 9\text{H}$)。

2.2 有机铝配合物催化内酯均聚反应

首先, 选择 $\varepsilon\text{-CL}$ 的开环聚合反应作为模型, 比较了铝配合物的结构对催化性能的影响。以甲苯作为反应溶剂, $\varepsilon\text{-CL}:\text{Al} = 100:1$ (摩尔比) (单体浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的加热条件下反应11 h, 聚合反应体系的 ^1H -NMR谱图表明, Catam铝配合物**1**对 $\varepsilon\text{-CL}$ 的催化活性较低, 只有5%的单体转化(表1, entry 1); 在相同反应条件下, 配合物**2**可以在10 min内催化69%的单体转化为PCL聚合物, TOF值达到 414 h^{-1} , 表现出较高的催化活性(表1, entry 2), 证明了Salen键和Catam键的协同作用, 极大地增强了铝配合物对环内酯单体的催化活化作用。然而, 配合物**2**对聚合物的分子量控制较差, 如entry 2所得PCL的数均分子量(M_n)达 $74.8\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (以及较宽的分子量分布, $D=1.65$), 远高于理论分子量($7.9\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$); 当 $\varepsilon\text{-CL}$ 单体的转化率提高到90%时, 所得PCL的分子量只有微小的增加($M_n=82.3\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) (表1, entry 3), 这可能是由于配合物**2**的叔丁氧基团的引发速率慢、催化链增长反应速率快, 引起的聚合反应过程不可控, 导致了聚合物实际分子量比理论分子量高很多并且分子量分布较宽。

为了进一步调控铝配合物的催化可控性, 将铝轴配位的叔丁氧基团换为苄氧基团, 所得配合物**3**在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下表现出一定催化活性($\text{TOF}=4.5\text{ h}^{-1}$), 得到 $M_n=13.6\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、窄分子量分布

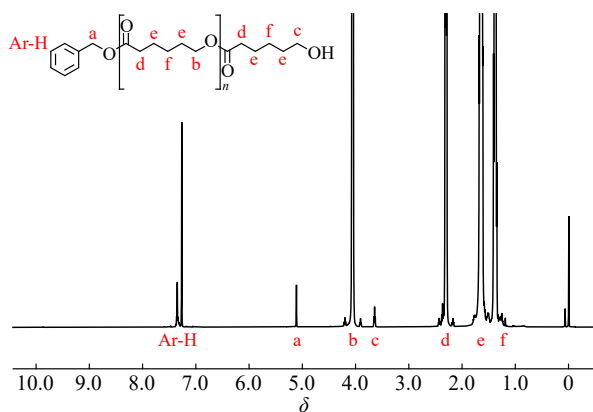
($D=1.15$)的PCL聚合物(表1, entry 4)。反应温度显著影响着配合物的催化活性。当加热温度提升到 $80\text{ }^\circ\text{C}$, Catam铝配合物**1**表现出了一定的催化活性, 在10 min内催化5%的 $\varepsilon\text{-CL}$ 转化为PCL低聚物(表1, entry 5)。而配合物**3**催化 $\varepsilon\text{-CL}$ 的聚合反应, 在5 min内实现了单体的完全转化(转化率达98%, $\text{TOF}=1176\text{ h}^{-1}$), 得到 $M_n=18.7\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的窄分子量分布PCL聚合物(GPC测试分子量, 以PS标准物为基准, 未进行系数校准, 约为理论分子量的1.7倍) (表1, entry 6)。对沉降获得的PCL聚合物使用 ^1H -NMR进行表征, 如图2所示, PCL的 ^1H -NMR谱图展示出 $\delta=7.37\sim 7.31$ 范围内的信号峰归属为端基苄氧基基团的苯环上的氢; $\delta=5.11$ 的信号峰归属为苄氧基的亚甲基上的氢; $\delta=4.06$ 的信号峰为 $\varepsilon\text{-CL}$ 重复单元上与氧直接相连的亚甲基的峰, $\delta=4.20$ 和 3.91 处较为微弱的峰归属为卫星峰; 在链末端的亚甲基氢的化学位移则位于 $\delta=3.65$ 处; 链接羰基碳的亚甲基氢的化学位移在 $\delta=2.31$ 处, 相邻 $\delta=2.43$ 和 2.17 处的信号峰为其卫星峰, $\delta=2.36$ 处的微弱信号则是由于残存的痕量甲苯的甲基峰; 其余亚甲基质子的化学位移则位于 $\delta=1.65$ (卫星峰位置在 $\delta=1.76$ 和 1.52 处)和 $\delta=1.38$ 处。

进一步分析了单体的投料比例对配合物**3**催化性能的影响。将单体投料比分别提高到200和300时, 配合物**3**的催化活性有所降低(TOF 值分别为852和 552 h^{-1}), 但是所得PCL材料的分子量与理论分子量之间比例关系较为稳定(表1, entry 7, $M_{n,\text{exp}}/M_{n,\text{theo}}=1.74$; entry 8, $M_{n,\text{exp}}/M_{n,\text{theo}}=1.59$)。当单体投料比提高至500时, 铝配合物**3**的催化活性(TOF 值)仍能达到 419 h^{-1} , 但聚合物分子量仅为 $39.7\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与理论分子量相当, 这可能是由于催化剂浓度较低导致的聚合反应可

Table 1 Polymerization of cyclic esters catalyzed by the Al complexes **1–3**^a.

Entry	[Al]	[monomer]:[Al]	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (min)	Conv. ^b (%)	TOF ^c (h ⁻¹)	<i>M</i> _{n,theo} ^d (kg·mol ⁻¹)	<i>M</i> _{n,exp} ^e (kg·mol ⁻¹)	<i>D</i> ^e
1	1	100:1, ε-CL	40	11 h	5	0.45	0.6	—	—
2	2	100:1, ε-CL	40	10	69	414	7.9	74.8	1.65
3	2	100:1, ε-CL	40	15	90	360	10.3	82.3	1.47
4	3	100:1, ε-CL	40	11 h	49	4.5	5.6	13.6	1.15
5	1	100:1, ε-CL	80	10	5	29.7	0.6	—	—
6	3	100:1, ε-CL	80	5	98	1176	11.1	18.7	1.17
7	3	200:1, ε-CL	80	10	71	852	16.2	28.2	1.09
8	3	300:1, ε-CL	80	30	92	552	31.5	50.0	1.18
9	3	500:1, ε-CL	80	50	70	419	40.0	39.7	1.10
10	2	100:1, δ-VL	80	5	79	948	7.9	31.5	1.60
11	3	100:1, δ-VL	80	5	93	1116	9.3	13.7	1.19
12	3	200:1, δ-VL	80	30	79	316	15.8	17.5	1.32

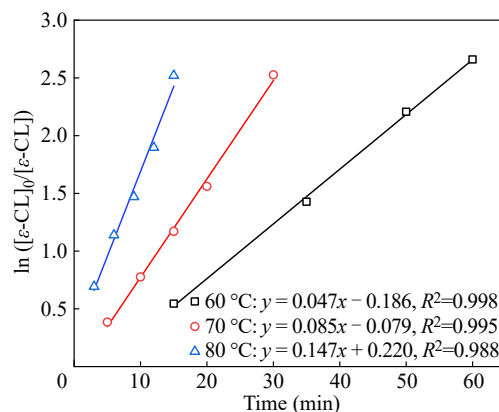
^a The reactions were performed in the toluene solution ([monomer]=1 mol·L⁻¹); ^b Determined by ¹H-NMR spectra of the crude mixtures; ^c Turnover frequency TOF = ([M]₀/[I]₀) × monomer conversion/reaction time; ^d *M*_{n,theo} = ([M]₀/[I]₀) × monomer conversion × (molecular weight of monomer); ^e Determined by GPC, calibrated with polystyrene.

**Fig. 2** ¹H-NMR spectrum (500 MHz, CDCl₃) of purified PCL (Table 1, entry 6).

控性差(表1, entry 9).

此外, 采用反应动力学分析了铝配合物**3**催化ε-CL聚合反应的细节. 图3展示聚合反应速率相对ε-CL单体浓度呈一级动力学特征, 提升反应温度可以显著提高聚合反应速率, 其中80 °C的反应速率比60 °C高3.13倍(*k*_{app, 80°C}=0.147 min⁻¹; *k*_{app, 60°C}=0.047 min⁻¹).

随后, 评价了环酯单体的环结构对催化性能的影响. 将聚合单体替换为生物基的六元环内酯δ-戊内酯(δ-VL), 不对称铝配合物表现出与ε-CL均聚类似的反应规律: 即在[δ-VL]:[Al]=100:1的条件下, 配合物**2**对聚合物的分子量可控性较差, 得到的*M*_n高达31.5 kg·mol⁻¹、宽分子量分布(*D*=1.60)的聚戊内酯(PVL)材料(表1, entry

**Fig. 3** Kinetic plots of the ε-CL conversion versus the reaction time (Reaction conditions: [ε-CL]:[**3**] = 200:1, [ε-CL]=1 mol·L⁻¹ in toluene).

10); 催化剂**3**表现出高催化活性和聚合物分子量可控性(表1, entries 11 and 12).

2.3 铝配合物催化ε-CL/δ-VL的共聚反应性能

多种环酯单体的可控共聚反应是优化调节聚酯材料性能的高效方法. 为此, 进一步选用这类铝配合物催化ε-CL/δ-VL的共聚反应, 分析比较了配合物的催化性能、所得聚酯材料的结构与性能. 由于在前述的ε-CL均聚反应中, 我们发现固定单体浓度情况下, 较高的单体投料比会显著降低铝配合物的催化性能. 为了使配合物维持高的催化活性和控制聚合物的分子量, 选择在ε-CL/δ-VL的共聚反应中, 固定铝配合物在甲苯溶剂中的浓度(0.01 mol·L⁻¹), 调节单体的投料摩尔比,

制备一系列高分子量的PCL-PVL共聚酯材料。

首先,在低的单体摩尔比($[\varepsilon\text{-CL}]:[\delta\text{-VL}]:[\text{Al}]=100:100:1$)条件下,比较了铝配合物的催化性能和共聚酯材料的微观链段结构:轴配位为叔丁氧基的铝配合物**2**依旧无法控制聚合物的分子量,得到 M_n 高达 $173.3\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的共聚酯材料(表2, entry 1);而铝配合物**3**可以在5 min内催化2种单体的高转化率的反应($\varepsilon\text{-CL}$ 和 $\delta\text{-VL}$ 的转化率分别为92%和88%),所得PCL-PVL无规共聚酯材料的数均分子量为 $18.4\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,与理论计算的分子量($19.3\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)较为接近,并且分子量分布较窄($D=1.28$)(表2, entry 2).为了评估PCL-PVL聚酯材料的微观链段结构,表征了纯化所得共聚酯材料的 ^{13}C -NMR谱图,由公式(1)、(2)计算了

PCL和PVL链段的平均长度(分别用 l_{CL} 、 l_{VL}):

$$l_{\text{CL}} = \frac{(\text{CL}^* - \text{CL}) + \frac{1}{2}(\text{CL}^* - \text{VL})}{\frac{1}{2}(\text{CL}^* - \text{VL})} = \frac{2(\text{CL})}{(\text{CL}^* - \text{VL})} \quad (1)$$

$$l_{\text{VL}} = \frac{(\text{VL}^* - \text{VL}) + \frac{1}{2}(\text{VL}^* - \text{CL})}{\frac{1}{2}(\text{VL}^* - \text{CL})} = \frac{2(\text{VL})}{(\text{VL}^* - \text{CL})} \quad (2)$$

式中 $\text{CL}^* - \text{VL}$ 、 $\text{CL}^* - \text{CL}$ 、 $\text{VL}^* - \text{CL}$ 、 $\text{VL}^* - \text{VL}$ 依次为 ^{13}C -NMR谱图中, $\delta=63.10$ 、 63.03 、 62.80 和 62.72 对应与氧相连的亚甲基碳的化学位移峰面积的比值^[2,29-31].计算结果显示,铝配合物**3**催化100倍摩尔量 $\varepsilon\text{-CL}$ 和100倍摩尔量 $\delta\text{-VL}$,所得无规共聚酯材料的平均链段长度 l_{CL} 、 l_{VL} 分别为3.71、2.66.

Table 2 Copolymerization of $\varepsilon\text{-CL}/\delta\text{-VL}$ catalyzed by Al complexes **2** and **3**^a.

Entry	[Al]	$[\varepsilon\text{-CL}]:[\delta\text{-VL}]:[\text{Al}]$	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{min})$	Conv. of $\varepsilon\text{-CL}/\delta\text{-VL}$ ^b (%)	PCL/PVL ^c	$l_{\text{CL}}/l_{\text{VL}}$ ^d	M_n^e ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	D^e
1	2	100:100:1	80	5	98/95	65/35	4.88/2.02	173.3	1.36
2	3	100:100:1	80	5	92/88	55/45	3.71/2.66	18.4	1.28
3	3	500:500:1	80	5	89/94	49/51	3.14/3.56	115.5	1.58
4	3	1500:1500:1	80	10	69/88	48/52	3.00/3.41	175.7	1.45
5	3	500:2500:1	80	10	75:87	15/85	1.32/15.34	211.9	1.31
6	3	1000:2000:1	80	10	83/94	32/68	1.78/7.82	180.4	1.39
7	3	2000:1000:1	80	10	62/84	58/42	3.78/2.60	268.6	1.20
8	3	2500:500:1	80	10	58/83	79/21	7.84/1.64	178.5	1.32
9	3	1500:1500:1	100	10	99/99	50/50	2.66/3.54	230.0	1.39
10	3	3000:0:1	100	10	99/-	100/0	-	443.8	1.45
11	3	0:3000:1	100	10	-/88	0/100	-	167.7	1.42

^a The reactions were performed in the toluene solution ($[\text{Al}]=0.01\text{ mol L}^{-1}$); ^b Determined by ^1H -NMR spectra from the methylene (OCH_2) of $\varepsilon\text{-CL}/\delta\text{-VL}$ and PCL/PVL resonances; ^c Determined by ^1H -NMR spectra of the purified polymer; ^d Determined by ^{13}C -NMR spectra of the purified polymer; ^e Determined by GPC, calibrated with polystyrene.

提高 $\varepsilon\text{-CL}$ 和 $\delta\text{-VL}$ 单体的比例,铝配合物**3**仍能保持高的催化活性,聚合物的分子量线性增加.如,投料比 $[\varepsilon\text{-CL}]:[\delta\text{-VL}]:[\text{Al}]=500:500:1$ 时,仅需5 min, $\varepsilon\text{-CL}$ 和 $\delta\text{-VL}$ 的转化率就分别达到了89%和94%;所得共聚物的组分比例 $[\text{PCL}]:[\text{PVL}]=49:51$,接近投料时的单体摩尔比,数均分子量提高到 $115.5\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($D=1.58$);平均链段长度 l_{CL} 、 l_{VL} 分别为3.14、3.56(表2, entry 3),与投料比为100:100:1时的平均链段长度较接近.进一步增大投料比为 $[\varepsilon\text{-CL}]:[\delta\text{-VL}]:[\text{Al}]=1500:1500:1$ 时, $\varepsilon\text{-CL}$ 和 $\delta\text{-VL}$ 两种单体的转化率在10 min内分别达到了69%和88%(表2, entry 4),

数均分子量进一步提高到 $175.7\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,平均链段长度 l_{CL} 、 l_{VL} 分别为3.00、3.41.随后,固定环酯单体的总摩尔比 $[\varepsilon\text{-CL}]+[\delta\text{-VL}]=3000$,比较了单体组分比例对于聚合物链段结构的影响(表2, entries 4~8).聚合反应结果发现,所有反应体系都在10 min内凝固,单体转化率都达到了约60%以上,得到数均分子量在 $175.7\sim 268.6\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的无规共聚酯材料.对所得共聚酯材料的链段结构分析表明,随着 $\varepsilon\text{-CL}$ 单体投料比例的增加,PCL链段在共聚物中比例随之增大,对应 ^{13}C -NMR谱图(图4)中 $\text{CL}^* - \text{CL}$ 信号强度逐渐增强,同时 $\text{VL}^* - \text{VL}$ 信号强度逐渐减弱,而交替链节的强度

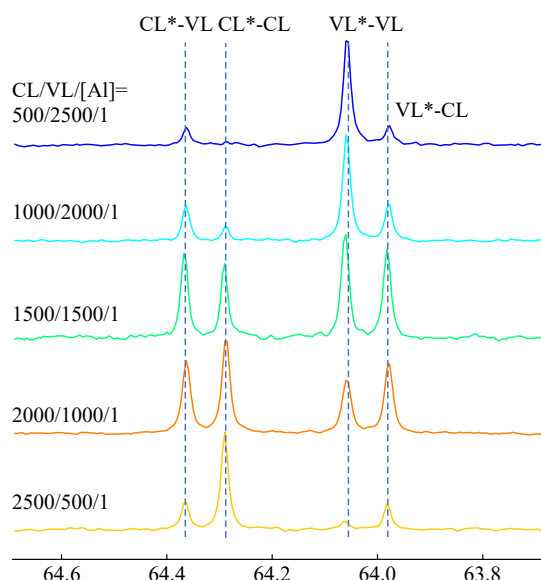


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra (500 MHz, CDCl_3) of PCL-PVL random polyesters with different compositions expanded around $\delta=64.2$ (OCH_2).

先增强后减弱(l_{CL} 从1.32提高到7.84, 相对应的 l_{VL} 从15.34降至1.64). 以上实验结果表明, 调节单体间的摩尔比例可以在较大范围内调节共聚酯材料的链段结构.

这类铝配合物虽然可以在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下高活性地催化合成高分子量的聚酯材料, 但是单体的总转化率只能达到 $62\%\sim 87\%$, 延长反应时间无法显著提升单体的转化率. 这可能是由于反应体系的高黏度, 阻碍了单体的“活化-插入”反应. 为了进一步评估铝配合物的催化性能, 优选提升温度以降低反应体系的黏度. 结果表明反应温度只需提升 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 共聚反应的单体即可在 10 min 内完全转化, 得到数均分子量为 $230.0\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PCL-PVL 无规共聚酯材料(表2, entry 9). 在该

反应条件下, 3000 摩尔量的 ε -CL 可以完全反应, 生成数均分子量高达 $443.8\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PCL 材料(表2, entry 10); 而 3000 摩尔量 δ -VL 单体的转化率也达到了 88% (表2, entry 11). 以上结果表明, 铝配合物 **3** 可以在低负载量情况下催化 ε -CL 和 δ -VL 的高效聚合反应, 获得高分子量的聚酯材料.

2.4 聚合物的热性能

在成功制备了一系列组分含量不同的高分子量共聚酯材料之后, 采用 DSC 对制备所得材料(表2, entries 4~8, 10 and 11)的热行为进行了表征. 共聚酯材料的熔融温度 T_m 和结晶温度 T_c 结果列于图5. 均聚物 PVL 和 PCL 是半结晶性聚酯材料, 具有相近的热学性能, 其熔融温度均在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 结晶温度分别为 28.2 和 $26.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. 这表明在较长聚合单元主链上, 增加或减少1个亚甲基对聚合物材料的热学性能影响较小. 然而, 在 PCL-PVL 无规共聚酯材料中, 随着 ε -CL 单体比例的增加, 2种单体的竞聚会加剧, 导致 PVL 链段的平均长度减小, 聚合物链段的分布更加随机, 降低了 PVL 组分的结晶能力, 而 PCL 和 PVL 共结晶能力增强^[32,33]. 当 PCL 链段比例约为 50% 时, 共聚物的 T_m 和 T_c 降至最低. 如 PCL 链段含量为 48% 的共聚酯材料的 T_c 和 T_m 分别为 -6.6 和 $22.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. 室温时聚合物的状态由蜡状固体(PVL 材料)转变为具有黏流性的固体. 继续提高 ε -CL 单体比例, 共聚物中 PCL 链段的含量和平均链段长度增加, PCL 链段的结晶能力增强, 相应的 T_m 和 T_c 值也提高. 由图6可以看出, 共聚酯材料的热学性能与组分含量之间具有较好的线性关系, 调节共聚反应中 ε -CL 单体的组分含量, 可以在约 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内调节聚合物的熔融温度, 进一步扩展了聚酯材料的应用范围.

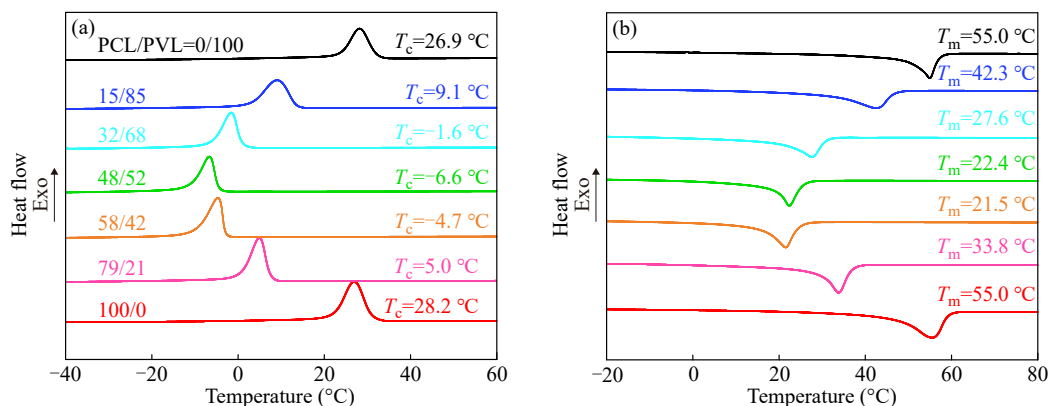


Fig. 5 DSC curves of PCL-PVL random polyesters: (a) the first cooling scans; (b) the second heating scans.

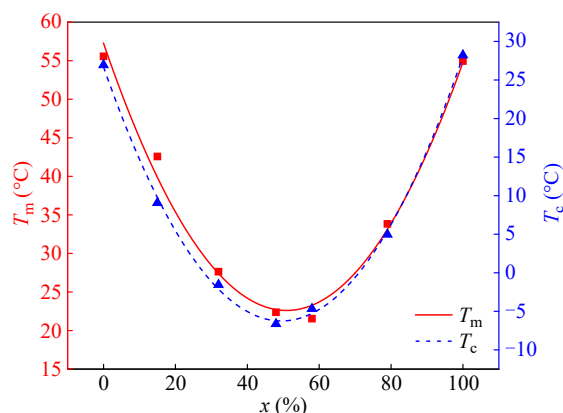


Fig. 6 Plots of T_m and T_c values of PCL-PVL random polyesters as a function of ϵ -CL incorporation (x represents the content PCL in the polyesters).

3 结论

报道了一种新型的不对称铝配合物，其配体框架中的 Salen 键和 Catam 键具有协同作用，显

著增强了配合物对环内酯单体 ϵ -CL 和 δ -VL 的催化活化作用，其中苯氧基作为轴配位的配合物 **3** 表现出出色的聚合催化活性和良好的聚合物分子量控制作用，可以在较短时间内(10 min)高活性地催化 3000 当量环内酯单体(ϵ -CL 和 δ -VL)的聚合反应，得到高分子量的 PCL ($M_n=443.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)、PVL ($M_n=167.7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)以及 PCL-PVL 共聚酯材料($M_n = 175.7\sim 268.6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)。在进一步对共聚酯的链段结构与材料性能研究中发现，改变混合单体的比例可以显著地调节 PCL-PVL 共聚酯材料的平均链段长度，进而实现了材料的熔融温度在约 30 °C 范围内的线性调控。本文报道的这类铝配合物具有低毒、合成工艺简单和结构稳定的特点，能在低负载量条件下高效地催化合成高分子量聚酯材料，为绿色环保催化体系的开发提供了新思路。

REFERENCES

- Iwata, T. Biodegradable and bio-based polymers: future prospects of eco-friendly plastics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54(11), 3210–3215.
- Woodruff, M. A.; Hutmacher, D. W. The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(10), 1217–1256.
- Andrady, A. L.; Neal, M. A. Applications and societal benefits of plastics. *Phil. Trans. R. Soc. B*, **2009**, 364(1526), 1977–1984.
- Derraik, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.*, **2002**, 44(9), 842–852.
- 张昊天, 胡晨阳, 李莉莉, 庞烜. 开环聚合催化剂用于脂肪族聚酯合成的研究进展. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1057–1071.
- Zhang, W.; Dai, J.; Wu, Y. C.; Chen, J. X.; Shan, S. Y.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Highly reactive cyclic carbonates with a fused ring toward functionalizable and recyclable polycarbonates. *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11(2), 173–178.
- Yang, X.; Zhang, W.; Huang, H. Y.; Dai, J.; Wang, M. Y.; Fan, H. Z.; Cai, Z. Z.; Zhang, Q.; Zhu, J. B. Stereoselective ring-opening polymerization of lactones with a fused ring leading to semicrystalline polyesters. *Macromolecules*, **2022**, 55(7), 2777–2786.
- Hu, Z. T.; Cao, X. H.; Zhang, X. H.; Wu, B.; Luo, W. J.; Huang, H. H.; Li, L.; Chen, Y. M. Catalytically controlled ring-opening polymerization of 2-oxo-15-crown-5 for degradable and recyclable PEG-like polyesters. *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11(6), 792–798.
- Haque, F. M.; Ishibashi, J. S. A.; Lidston, C. A. L.; Shao, H. L.; Bates, F. S.; Chang, A. B.; Coates, G. W.; Cramer, C. J.; Dauenhauer, P. J.; Dichtel, W. R.; Ellison, C. J.; Gormong, E. A.; Hamachi, L. S.; Hoye, T. R.; Jin, M. Y.; Kalow, J. A.; Kim, H. J.; Kumar, G.; LaSalle, C. J.; Liffland, S.; Lipinski, B. M.; Pang, Y. T.; Parveen, R.; Peng, X. Y.; Popowski, Y.; Prebhalo, E. A.; Reddi, Y.; Reineke, T. M.; Sheppard, D. T.; Swartz, J. L.; Tolman, W. B.; Vlaisavljevich, B.; Wissinger, J.; Xu, S.; Hillmyer, M. A. Defining the macromolecules of tomorrow through synergistic sustainable polymer research. *Chem. Rev.*, **2022**, 122(6), 6322–6373.
- Tong, R. New chemistry in functional aliphatic polyesters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(15), 4207–4219.
- Huang, H. C.; Wang, B.; Chen, X. L.; Pan, L.; Li, Y. S. Ring-opening polymerization of (Macro)lactones by highly active mononuclear salen-aluminum complexes bearing cyclic β -ketoiminato ligand. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2019**, 57(9), 973–981.

- 12 Wang, W.; Ren, B. H.; Gu, G. G.; Yue, T. J.; Zhang, S.; Lu, X. B.; Ren, W. M. Dinuclear Mg complex-mediated ring-opening polymerization of lactones: High molecular weight and enhanced performance. *Macromolecules*, **2024**, 57(12), 5720–5728.
- 13 Wan, Y.; Bai, Y.; Xu, H.; He, J. H.; Zhang, Y. T. Highly isoselective ring-opening polymerization of rac-lactide using chiral binuclear aluminum catalyst. *Macromol. Rapid Commun.*, **2021**, 42(3), e2000491.
- 14 Jia, Y. F.; Li, B. K.; Sun, Y. F.; Hu, C. Y.; Li, X.; Liu, S. J.; Wang, X. H.; Pang, X.; Chen, X. S. Sustainable, recyclable, and bench-stable catalytic system for synthesis of poly(ester-*b*-carbonate). *Chem. Bio. Eng.*, **2024**, doi: 10.1021/cbe.4c00064.
- 15 Wu, L. J.; Lee, W.; Kumar Ganta, P.; Chang, Y. L.; Chang, Y. C.; Chen, H. Y. Multinuclear metal catalysts in ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and lactide: cooperative and electronic effects between metal centers. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 475, 214847.
- 16 Yolsal, U.; Shaw, P. J.; Lowy, P. A.; Chambenahalli, R.; Garden, J. A. Exploiting multimetallic cooperativity in the ring-opening polymerization of cyclic esters and ethers. *ACS Catal.*, **2024**, 14(2), 1050–1074.
- 17 刘娇玉, 刘爽, 索泓一, 秦玉升. 胍基锌配合物催化丙交酯开环聚合研究. *高分子学报*, **2024**, 55(6), 770–780.
- 18 黄月洲, 胡晨阳, 王天昶, 庞烜, 陈学思. 硫代羧基环内酸酐与丙交酯的可切换共聚. *高分子学报*, **2023**, 54(4), 467–475.
- 19 Du, H. Z.; Pang, X.; Yu, H. Y.; Zhuang, X. L.; Chen, X. S.; Cui, D. M.; Wang, X. H.; Jing, X. B. Polymerization of rac-lactide using schiff base aluminum catalysts: structure, activity, and stereoselectivity. *Macromolecules*, **2007**, 40(6), 1904–1913.
- 20 van der Meulen, I.; Gubbels, E.; Huijser, S.; Sablong, R.; Koning, C. E.; Heise, A.; Duchateau, R. Catalytic ring-opening polymerization of renewable macrolactones to high molecular weight polyethylene-like polymers. *Macromolecules*, **2011**, 44(11), 4301–4305.
- 21 Pepels, M. P. F.; Bouyahyi, M.; Heise, A.; Duchateau, R. Kinetic investigation on the catalytic ring-opening (co) polymerization of (macro)lactones using aluminum salen catalysts. *Macromolecules*, **2013**, 46(11), 4324–4334.
- 22 Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. Stereoselective ring-opening polymerization of racemic lactide using aluminum-achiral ligand complexes: exploration of a chain-end control mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(21), 5938–5939.
- 23 Tang, Z. H.; Chen, X. S.; Pang, X.; Yang, Y. K.; Zhang, X. F.; Jing, X. B. Stereoselective polymerization of rac-lactide using a monoethylaluminum schiff base complex. *Biomacromolecules*, **2004**, 5(3), 965–970.
- 24 Qu, Z.; Duan, R. L.; Pang, X.; Gao, B.; Li, X.; Tang, Z. H.; Wang, X. H.; Chen, X. S. Living and stereoselective polymerization of rac-lactide by bimetallic aluminum Schiff-base complexes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, 52(9), 1344–1352.
- 25 Chen, S. Q.; Zhai, Q. G.; Li, S. N.; Jiang, Y. C.; Hu, M. C. Channel partition into nanoscale polyhedral cages of a triple-self-interpenetrated metal-organic framework with high CO₂ uptake. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(1), 10–12.
- 26 Gesslbauer, S.; Hutchinson, G.; White, A. J. P.; Burés, J.; Romain, C. Chirality-induced catalyst aggregation: Insights into catalyst speciation and activity using chiral aluminum catalysts in cyclic ester ring-opening polymerization. *ACS Catal.*, **2021**, 11(7), 4084–4093.
- 27 Gesslbauer, S.; Savelle, R.; Chen, Y.; White, A. J. P.; Romain, C. Exploiting noncovalent interactions for room-temperature heteroselective rac-lactide polymerization using aluminum catalysts. *ACS Catal.*, **2019**, 9(9), 7912–7920.
- 28 Zhou, Y. C.; Gao, Z.; Hu, C. Y.; Meng, S. M.; Duan, R. L.; Sun, Z. Q.; Pang, X. Facile synthesis of gradient polycarbonate-polyester terpolymers from monomer mixtures mediated by an asymmetric chromium complex. *Macromolecules*, **2022**, 55(22), 9951–9959.
- 29 Hu, Q.; Jie, S. Y.; Braunstein, P.; Li, B. G. Ring-opening copolymerization of ϵ -Caprolactone and δ -valerolactone catalyzed by a 2,6-bis(amino)phenol zinc complex. *Chin. J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(3), 240–247.
- 30 Wu, T.; Wei, Z. Y.; Ren, Y. Y.; Yu, Y.; Leng, X. F.; Li, Y. Highly branched linear-comb random copolyesters of ϵ -caprolactone and δ -valerolactone: isodimorphism, mechanical properties and enzymatic degradation behavior. *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, 155, 173–182.
- 31 Hunley, M. T.; Sari, N.; Beers, K. L. Microstructure analysis and model discrimination of enzyme-catalyzed copolyesters. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(5), 375–379.
- 32 Hong, M.; Tang, X. Y.; Newell, B. S.; Chen, E. Y. X. “Nonstrained” γ -butyrolactone-based copolyesters: copolymerization characteristics and composition-dependent (thermal, eutectic, cocrystallization, and degradation) properties. *Macromolecules*, **2017**, 50(21), 8469–8479.

- 33 Ceccorulli, G.; Scandola, M.; Kumar, A.; Kalra, B.; Gross, R. A. Cocrystallization of random copolymers of ω -pentadecalactone and ϵ -caprolactone synthesized by lipase catalysis. *Biomacromolecules*, **2005**, 6(2), 902–907.

Research Article

Study on the Preparation of Polyester Catalyzed by the Asymmetric Al Complexes

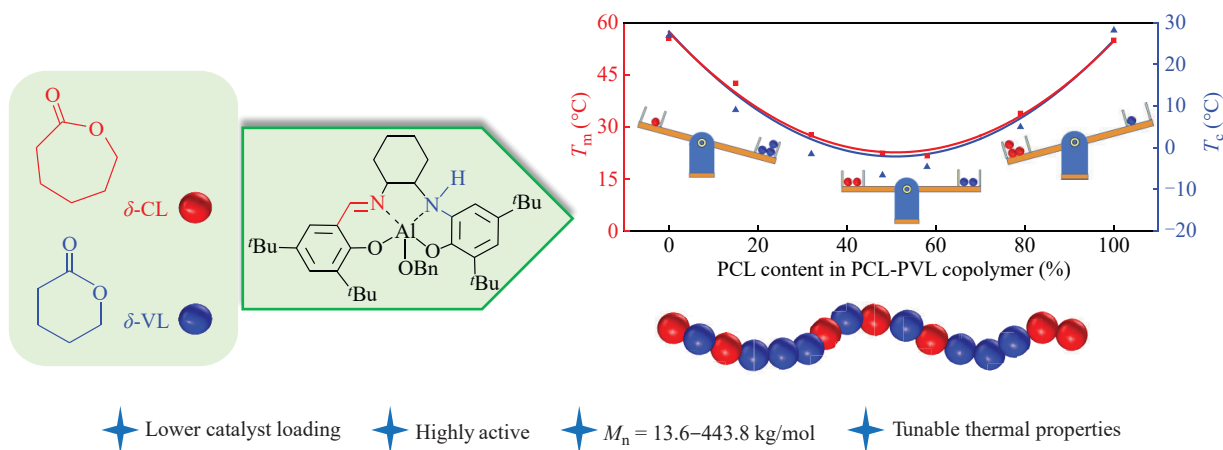
Shuai-ming Meng^{1,2}, Meng-chang Feng^{1,2}, Yan-chuan Zhou¹, Xuan Pang^{1,2*}, Xue-si Chen^{1,2*}

(¹Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(²School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract One major remaining challenge in development degradable polymer materials is designing efficient catalytic systems for the controllable synthesis of high molecular weight polyesters. In this study, we reported the novel asymmetric Al complexes with a Salen bond and a Catam bond in the ligand framework. The specific ligand structure played an important role in the activation of the central metal atom to the cyclic ester monomers (e.g. ϵ -caprolactone (ϵ -CL), and δ -valerolactone (δ -VL)). The Al complexes exhibited excellent activity for the cyclic ester polymerizations, generating high molecular weight polyesters. Initially, the effects of aluminum complex structures and polymerization conditions (reaction temperatures, monomer ratios, and monomer structures) on catalytic polymerization were investigated systematically. After optimizing the reaction conditions, the asymmetric Al complex with a benzyl alkoxy as axial group, could controllably polymerize ϵ -CL, δ -VL, and their mixed monomers, to polyesters with high number-average molecular weight ($175.7\text{--}443.8\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) within 10 min. Furthermore, the relationship between chain structures (number-average sequence lengths of PCL and PVL) and reaction conditions (reaction temperatures and monomer ratios) was analyzed. And the thermal properties of random polyesters were characterized in detail.



Keywords Asymmetric Al complex, Ring-opening polymerization, Cyclic ester, High catalytic activity, Polyester

* Corresponding authors: Xuan Pang, E-mail: xpang@ciac.ac.cn

Xue-si Chen, E-mail: xschen@ciac.ac.cn