

# 双核胺亚胺铝配合物的合成、结构及其在 $\epsilon$ -己内酯开环聚合中的应用

高爱红<sup>1,2</sup>, 赵修贤<sup>3</sup>, 游 淇<sup>3</sup>, 刘晓磊<sup>3</sup>, 姚 伟<sup>1,3\*</sup>, 蒋绪川<sup>3\*</sup>

(1. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 2. 青岛科技大学 山东化工研究院, 山东 济南 250014; 3. 济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022)

**摘要:** 利用四齿胺亚胺配体(1*R*,2*R*)-[(NHAr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (II: Ar=苯基, III: Ar=2,6-二甲基苯基)与三甲基铝反应得到了双核胺亚胺铝配合物(IV、V)。利用<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR和X射线单晶衍射仪对配合物IV、V结构进行了表征。通过IV、V在苄醇(BnOH)的存在下催化 $\epsilon$ -己内酯开环聚合制备聚己内酯,并对反应条件进行了优化。结果表明,配合物IV、V具有单配体双金属中心结构,当 $n(\epsilon\text{-己内酯}):n(\text{BnOH}):n(\text{IV或V})=200:4:1$ 时,在1.5 min内 $\epsilon$ -己内酯转化率>97%,IV和V的转化频率分别为7840、9700 h<sup>-1</sup>,远高于乙基桥联双核胺亚胺铝配合物(1152 h<sup>-1</sup>)和单核胺亚胺铝配合物(2550 h<sup>-1</sup>);得到的聚合物相对分子质量可控,聚合反应具有活性聚合的特点。

**关键词:** 催化剂; 铝配合物;  $\epsilon$ -己内酯; 开环聚合; 胺-亚胺配体; 催化技术

中图分类号: O641.4; TQ426; TQ316.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)02-0316-06

## Dinuclear aluminum complexes bearing anilido-alimine ligands: Synthesis, structure and application in ring-opening polymerization of $\epsilon$ -caprolactone

GAO Aihong<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiuxian<sup>3</sup>, YOU Qi<sup>3</sup>, LIU Xiaolei<sup>3</sup>, YAO Wei<sup>1,3\*</sup>, JIANG Xuchuan<sup>3\*</sup>

(1. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong China; 2. Chemical Technology Academy of Shandong Province, Qingdao University of Science & Technology, Jinan 250014, Shandong, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China)

**Abstract:** Dinuclear anilido-alimine aluminum complexes (IV, V) were synthesized from tetradentate anilido-alimine chelating ligands (1*R*,2*R*)-[(NHAr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=N]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (II: Ar=phenyl; III: Ar=2,6-dimethylphenyl) and Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, and characterized by <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and X ray single crystal diffractometer. The complexes IV and V obtained were then employed to catalyze the ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in the presence of benzyl alcohol (BnOH) to produce poly( $\epsilon$ -caprolactone), and the reaction conditions were optimized. The results showed that both complexes IV and V displayed single ligand bimetallic center structure. The conversion rate exceeded 97% within 1.5 min when  $n(\epsilon\text{-caprolactone}):n(\text{BnOH}):n(\text{IV or V})=200:4:1$ . Moreover, the turn over frequency for IV was 7840 and 9700 h<sup>-1</sup> for V, much higher than those of ethyl-bridged binuclear anilido-alimine aluminum complex (1152 h<sup>-1</sup>) and mononuclear amine-imine aluminum complex (2550 h<sup>-1</sup>). The relative molecular mass of the polymer obtained was controllable, and the polymerization reaction showed the characteristics of active polymerization.

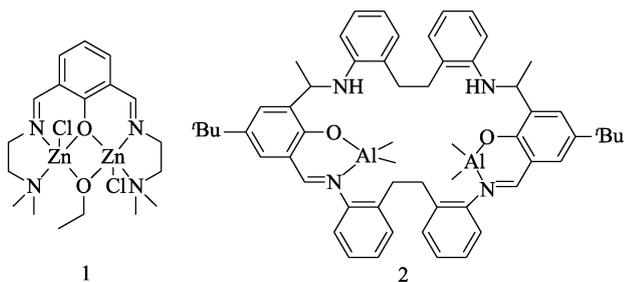
**Key words:** catalyst; aluminum complex;  $\epsilon$ -caprolactone; ring-opening polymerization; anilido-alimine ligands; catalysis technology

收稿日期: 2022-05-17; 定用日期: 2022-09-22; DOI: 10.10.13550/j.jxhg.20220469

作者简介: 高爱红(1980—),女,博士,高级工程师, E-mail: hg078@qust.edu.cn. 联系人: 姚 伟(1980—),男,博士,副教授, E-mail: stu\_yaow@ujn.edu.cn; 蒋绪川(1969—),男,博士,教授, E-mail: ism\_jiangxc@ujn.edu.cn.

聚己内酯 (PCL) 是具有生物相容性及完全可降解性的脂肪族聚酯, 主要通过  $\epsilon$ -己内酯开环聚合制备。由于其具有较低熔点、良好的热加工性及低黏度等, 能够和许多聚合物 (如聚乳酸、淀粉、天然纤维等) 物理共混, 有效改善其他聚合物的性能, 是目前研究最多的热塑性生物降解聚合物之一<sup>[1-2]</sup>。例如: 聚乳酸与 PCL 共混可以提高聚乳酸薄膜的热稳定性, 降低聚乳酸脆性<sup>[3]</sup>; 淀粉与 PCL 共混不仅可改善复合材料的亲水性、降解速率, 而且可降低成本, 具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>; 天然纤维与 PCL 共混可以显著提高纤维刚性<sup>[5]</sup>。

金属配合物催化  $\epsilon$ -己内酯开环聚合是合成 PCL 最有效的方法<sup>[6-8]</sup>。近二十年来, 学者们对  $\epsilon$ -己内酯催化开环聚合进行了广泛研究, 并开发出多种高活性催化剂。这些催化剂多数为单金属中心催化剂, 具有协同作用的双金属催化剂研究相对较少<sup>[9-23]</sup>。WILLIAMS 等<sup>[24]</sup>和 BREYFOGLE 等<sup>[25]</sup>合成了一种双核锌催化剂 (1, 结构如下所示), 其在催化环内酯开环聚合时, 表现出比结构类似的单金属催化剂更高的催化活性, 他们认为这是因为该双核催化剂存在近距离的 Zn—O—Zn 键, 产生协同作用导致。而 ARBAOUI 等<sup>[26]</sup>报道的大环席夫碱双核铝配合物 (2, 结构如下所示) 催化  $\epsilon$ -己内酯开环时比类似结构的单核铝配合物的聚合活性更高, 他们认为即使不存在 Al—O—Al, 远距离的双金属结构仍存在协同作用。



为进一步研究双核配合物的协同催化作用, 本文合成了双核胺亚胺铝配合物, 考察了其催化  $\epsilon$ -己内酯开环聚合性能, 并对影响聚合活性的因素进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

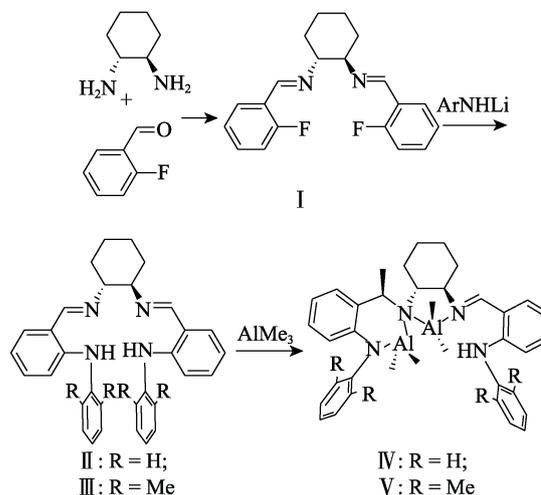
无水乙醇、邻氟苯甲醛、(1*R*, 2*R*)-环己二胺、苯胺、2, 6-二甲基苯胺、甲苯、正己烷、四氢呋喃、氘代氯仿、 $\epsilon$ -己内酯、苄醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 单核胺亚胺铝配合物 (配合物 3)、乙基桥联双核胺亚胺铝配合物 (配合物 4), 质量分

数 99%, 北京颖诺凯胜科技有限公司; 正丁基锂溶液 (2 mol/L, 溶剂为正己烷)、三甲基铝 (AlMe<sub>3</sub>) 溶液 (2 mol/L, 溶剂为正己烷), 西格玛试剂公司。甲苯、正己烷、四氢呋喃, 经钠和二苯甲酮加热回流 48 h 后蒸入安瓿瓶中, 氮气气氛下保存备用; 氘代氯仿、 $\epsilon$ -己内酯、苄醇、二氯甲烷经氢化钙室温干燥 48 h 后蒸入安瓿瓶中, 氮气气氛下保存备用。所有涉及金属有机配合物的实验均在氮气保护下无水无氧反应或者在手套箱中反应。

Bruker AVANCE400 MHz 核磁共振波谱仪、Bruker SMART-CCD X 射线单晶衍射仪, 德国 Bruker 公司; TOSOH HLC 8220 凝胶色谱仪, 日本 TOSOH 公司; Super pro 手套箱, 中国米开罗那有限公司。

### 1.2 合成

化合物 I ~ V 的合成路线如下所示。



#### 1.2.1 化合物 I 的合成

制备过程参考文献<sup>[27]</sup>方法。不同之处为邻氟苯甲醛加入量为 10.00 g (80.6 mmol)、(1*R*, 2*R*)-环己二胺为 5.71 g (40.3 mmol), 得到 10.67 g 白色固体 I, 产率 81.2%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 8.52 (s, 2H, ArCH=N), 7.88~7.82 (t, 2H, Ar—H), 7.32~7.28 (m, 2H, Ar—H), 7.11~7.06 (t, 2H, Ar—H), 7.00~6.94 (t, 2H, Ar—H), 3.47~3.44 (m, 2H, C=NCH), 1.88~1.83 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.52~1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)。

#### 1.2.2 化合物 II 的合成

制备过程参考文献<sup>[28-29]</sup>方法。不同之处为: 在液氮丙酮浴下, 将正丁基锂溶液 (10 mL, 20 mmol, 浓度为 2.0 mol/L, 溶剂为正己烷) 缓慢滴加到苯胺 (1.86 g, 20 mmol) 的四氢呋喃 (30 mL) 溶液中, 缓慢升到室温后, 反应 12 h。室温下将反应液加入到化合物 I (3.26 g, 10 mmol) 的四氢呋喃 (20 mL) 溶液中反应 12 h。将 2 mL 去离子水加入反应体系停止反应, 分离有机相, 有机相用饱和食盐水洗涤 (10 mL),

水相用乙酸乙酯萃取 (10 mL), 合并有机相, 旋蒸蒸干溶剂后, 用甲醇重结晶, 得到 3.79 g 白色固体 II, 产率 80.3%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 11.00 (s, 2H, ArNH), 8.25 (s, 2H, ArCH=N), 7.25~7.08 (m, 14H, Ar—H), 6.94~6.92 (d, 2H, Ar—H), 6.64~6.61 (t, 2H, Ar—H), 3.29~3.26 (m, 2H, C=NCH), 1.93~1.87 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.68~1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50~1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 163.4, 146.0, 140.0, 133.8, 130.9, 126.3, 123.0, 121.9, 118.4, 116.4, 112.4, 74.9, 33.5, 24.5。

### 1.2.3 化合物 III 的合成

制备过程参考文献[28-29]方法。不同之处为正丁基锂溶液 (10 mL, 20 mmol, 浓度为 2.0 mol/L, 溶剂为正己烷)、2, 6-二甲基苯胺 2.42 g (20 mmol)、化合物 I 3.26 g (10 mmol), 得到 4.02 g 白色固体 III, 产率 76.2%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 10.54 (s, 2H, ArNH), 8.29 (s, 2H, ArCH=N), 7.14~7.00 (m, 10H, Ar—H), 6.58~6.53 (t, 2H, Ar—H), 6.13~6.10 (d, 2H, Ar—H), 3.26~3.24 (m, 2H, C=NCH), 2.21 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 1.90~1.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.50~1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>)。

### 1.2.4 配合物 IV 的合成

氮气气氛室温下, 将三甲基铝溶液 (5 mL, 10 mmol, 浓度为 2.0 mol/L, 溶剂为正己烷) 缓慢加入到配体 II (2.36 g, 5 mmol, 溶剂甲苯 30 mL) 中, 缓慢加热到 60 °C 反应 12 h, 反应结束后真空抽干溶剂, 加入 15 mL 干燥的正己烷洗涤固体, 过滤, 收集固体并真空 40 °C 干燥 6 h, 得 2.54 g 黄色固体产物 IV, 产率 84.5%, 熔点为 142.5 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 8.30 (s, 1H, ArCH=N), 7.48 (d, 1H, Ar—H), 7.35~7.28 (m, 4H, Ar—H), 6.72~6.55 (m, 6H, Ar—H), 6.34 (d, 1H, Ar—H), 6.21 (d, 1H, Ar—H), 6.00 (d, 1H, Ar—H), 3.59 (m, 1H, C=NCH), 3.10 [m, 1H, ArCH(CH<sub>3</sub>)N], 2.41 (m, 1H, CHNCHCH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 3H, NCHCH<sub>3</sub>), -0.40 (s, 6H, AlCH<sub>3</sub>), -0.75 (s, 6H, AlCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 164.3, 154.6, 153.3, 151.7, 142.1, 141.4, 139.9, 136.1, 134.8, 130.4, 129.1, 128.2, 126.9, 126.7, 125.6, 124.2, 123.1, 122.2, 121.2, 119.7, 117.9, 116.8, 114.8, 75.4, 54.7, 52.3, 29.6, 26.8, 25.7, 24.1, 23.7, 23.0, -8.7, -12.5。

### 1.2.5 配合物 V 的合成

参照配合物 IV 的合成方法, 以三甲基铝溶液 (5 mL, 10 mmol, 浓度为 2.0 mol/L, 溶剂为正己烷) 和配体 III (2.64 g, 5 mmol) 为起始原料合成了配合物 V, 得 2.66 g 黄色固体产物 V, 产率 81.2%, 熔点为 148.3 °C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 8.33 (s, 1H, ArCH=N), 7.52 (d, 1H, Ar—H), 7.38~7.28 (m, 4H, Ar—H), 6.70~6.58 (m, 6H, Ar—H),

6.31 (d, 1H, Ar—H), 6.23 (d, 1H, Ar—H), 5.98 (d, 1H, Ar—H), 3.58 (m, 1H, C=NCH), 3.08 [m, 1H, ArCH(CH<sub>3</sub>)N], 2.43 (m, 1H, CHNCHCH<sub>2</sub>), 2.39 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), 1.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3H, NCHCH<sub>3</sub>), -0.44 (s, 6H, AlCH<sub>3</sub>), -0.72 (s, 6H, AlCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C),  $\delta$ : 163.2, 153.1, 152.7, 151.4, 141.8, 141.0, 139.4, 135.7, 134.1, 129.7, 128.2, 127.9, 126.7, 126.3, 125.2, 123.9, 122.3, 121.5, 120.9, 119.0, 117.1, 116.2, 114.3, 75.1, 54.2, 51.3, 29.1, 26.2, 25.0, 24.6, 23.6, 23.3, 16.7, -9.4, -13.0。

## 1.3 结构表征和性能测试

### 1.3.1 核磁共振

用核磁共振波谱仪对化合物 I~V 及 PCL 的结构进行表征。测试条件: 化合物 I~III、PCL (氢谱 10 mg 样品, 碳谱 30 mg 样品) 溶于 0.5 mL CDCl<sub>3</sub> 中; 配合物 IV、V (氢谱 10 mg 样品, 碳谱 30 mg 样品) 溶于 0.5 mL 干燥的 CDCl<sub>3</sub> 中。

### 1.3.2 凝胶色谱(GPC)

用凝胶色谱仪测试 PCL 的相对分子质量和相对分子质量分布。测试条件: 洗脱剂为四氢呋喃; 温度为 35 °C; 标准品为聚苯乙烯。

### 1.3.3 X 射线单晶衍射

晶体 X 射线衍射数据采用单晶衍射仪测定。在 -120 °C 下用石墨单色化的 Mo K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.071073$  nm) 作为辐射源,  $3.00^\circ \leq 2\theta \leq 25.10^\circ$  收集衍射数据。用 shelxl-97 软件包<sup>[30]</sup>进行晶体解析和精修。

### 1.3.4 配合物 IV、V 催化 $\epsilon$ -己内酯开环聚合

代表性聚合实验如下: 在无氧条件下, 将含有 19.7 mg (30  $\mu$ mol) 配合物 V 的 1 mL 甲苯溶剂与含有 0.12  $\mu$ mol (120  $\mu$ mol) 苄醇 (BnOH) 的 1 mL 甲苯溶液加入到带有磁性搅拌子的干燥反应瓶中, 室温反应 5 min 后, 加入 0.68 g (6 mmol)  $\epsilon$ -己内酯和 10 mL 甲苯, 将反应瓶放到 70 °C 油浴中加热, 反应 1.2 min 后, 加入 20 mL 含盐酸的甲醇溶液 (盐酸质量分数为 0.1%) 停止反应, 析出聚合物沉淀, 沉淀经过滤, 40 °C 真空干燥 24 h 后称重得 0.33 g 白色 PCL。本文所有的  $\epsilon$ -己内酯开环聚合反应与以上聚合反应类似, 不同之处为反应参数改变, 如: 催化剂、苄醇、温度、时间、单体加入量等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物 V 晶体结构数据分析

配合物 V 属单斜晶系, 空间群为  $P21/c$ , 晶胞的棱边长  $a=1.0615(2)$  nm、 $b=2.3520(5)$  nm、 $c=1.6988(3)$  nm, 晶胞的棱间夹角  $\beta=98.36(3)^\circ$ , 晶胞体积  $V=4.1962(14)$  nm<sup>3</sup>, 单位晶胞中所含分子的个数  $Z=4$ , 吸收系数  $\mu=0.112$  mm<sup>-1</sup>, 单胞密度  $D_c=$

1.053 mg/mm<sup>3</sup>, 单胞中的电子数  $F(000)=1433$ 。对于可观测衍射点的残差因子  $R$  值  $R_1=0.0742$ 、 $wR_2=0.1754$ , 基于 F2 的 GOOF 值为 1.057, 精修的参数为 260 个, 精修后残余电子密度的峰值为  $\Delta\rho_{\max}=713 \text{ e/nm}^3$  和精修后残余电子密度的谷值  $\Delta\rho_{\min}=-284 \text{ e/nm}^3$ 。

配合物 V 的分子结构如图 1 所示。从图 1 看出, 由一个配体螯合两个铝原子组成双核铝配合物。其中, Al(1) 被亚胺上的氮原子和相邻芳环上的氮螯合, 同时配位两个甲基, 形成四配位的四面体构型; Al(2) 被环己二胺上的两个氮原子及两个甲基螯合, 形成四配位的四面体构型。两个铝原子共同使用己二胺上的一个氮原子形成氮桥联。

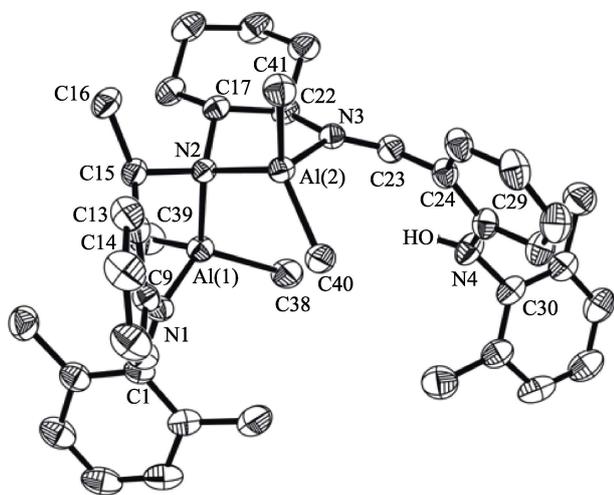


图 1 配合物 V 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of complex V

配合物 V 的键长键角见表 1。

表 1 配合物 V 的代表性键长和键角

Table 1 Selected bond length and angle of complex V

键长/nm		键角/(°)	
Al(1)—N(1)	0.1865(2)	N(1)—Al(1)—N(2)	97.96(7)
Al(1)—N(2)	0.1993(2)	C(38)—Al(1)—C(39)	107.75(1)
Al(1)—C(38)	0.1983(3)	N(1)—Al(1)—C(39)	109.31(2)
Al(1)—C(39)	0.1968(3)	N(1)—Al(1)—C(38)	115.34(1)
Al(2)—N(2)	0.1976(2)	C(39)—Al(1)—N(2)	114.89(1)
Al(2)—N(3)	0.2007(2)	C(38)—Al(1)—N(2)	111.57(1)
Al(2)—C(40)	0.1948(2)	N(2)—Al(2)—N(3)	84.13(7)
Al(2)—C(41)	0.1969(2)	C(40)—Al(2)—C(41)	117.05(1)
C(17)—N(2)	0.1501(2)	C(40)—Al(2)—N(2)	118.61(9)
C(15)—N(2)	0.1528(2)	C(41)—Al(2)—N(2)	114.23(9)
C(22)—N(3)	0.1481(3)	C(40)—Al(2)—N(3)	110.65(1)
C(23)—N(3)	0.1278(3)	C(41)—Al(2)—N(3)	106.25(9)

注: 键长、键角中括号内数字为有效数字估值。

从表 1 可以看出, 中心金属 Al(1) 中的 Al(1)—N(1) 的键长比 Al(1)—N(2) 要短, Al(2) 的 Al(2)—N(2) 的键长短于 Al(2)—N(3), 表明 Al(1)—N(1) 和 Al(2)—N(2) 的成键方式为  $\sigma$  键同时具有反馈  $\pi$  键, 而 Al(1)—N(2) 和 Al(2)—N(3) 的成键方式为配位键<sup>[14]</sup>。金属中心 Al(1) 的 C(38)—Al(1)—C(39) 键角为 107.75(1)°, 比金属中心 Al(2) 的 C(40)—Al(2)—C(41) 键角 117.05(1)° 要小, 这是由于相邻的芳环对金属中心 Al(1) 的挤压作用, 使 C(38)—Al(1)—C(39) 键角变小。Al(1) 核中 Al(1)N(1)C(1)C(9)C(15)N(2) 形成六元环状结构, 而 Al(2) 核中 Al(2)N(2)C(17)C(22)N(3) 形成五元环状结构, 同时 Al(1) 的环状结构中两个氮的立体结构为顺式, 空间构型可以旋转, 而 Al(2) 的环状结构中两个氮的立体结构为反式, 空间构型相对固定, 导致 N(1)—Al(1)—N(2) 的键角大于 N(2)—Al(2)—N(3) 的键角。

## 2.2 $\epsilon$ -己内酯开环聚合实验数据分析

### 2.2.1 催化活性比较

IV、V 催化  $\epsilon$ -己内酯开环聚合活性比较见表 2。在相同条件下, 配合物 V 的催化活性要高于配合物 IV (表 2),  $\epsilon$ -己内酯转化率 >97%, IV 和 V 的转化频率分别为 7840、9700 h<sup>-1</sup>。可能是 V 的取代基空间位阻更大, 能更好地保护中心金属, 防止金属中心失活所致<sup>[31]</sup>。

表 2 配合物 IV、V 催化  $\epsilon$ -己内酯开环聚合活性比较<sup>①</sup>

Table 2 Comparison of the ring-opening polymerization activity of  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by complexes IV and V<sup>①</sup>

催化剂	时间/min	转化率 <sup>②</sup> /%	TOF <sup>③</sup> /h <sup>-1</sup>	$M_n^{\text{④}}$ ( $\times 10^3$ )	PDI <sup>④</sup>
IV	1.5	98	7840	6.1	1.20
V	1.2	97	9700	6.0	1.19

①聚合条件为催化剂加入量为 30  $\mu\text{mol}$ 、 $\epsilon$ -己内酯浓度为 0.25 mol/L、 $n(\epsilon\text{-己内酯}) : n(\text{IV 或 V}) : n(\text{BnOH})=200 : 1 : 4$ 、70 °C, 甲苯作溶剂, 氮气保护下进行反应; ②转化率/%= $n(\text{已聚合的 } \epsilon\text{-己内酯}) / n(\text{总的 } \epsilon\text{-己内酯}) \times 100$ , 由 <sup>1</sup>HNMR 不同化学位移处峰面积积分所得; ③转化频率 (TOF) = 单位时间单位催化剂转换的  $\epsilon$ -己内酯的物质的量 (h<sup>-1</sup>); ④数均相对分子量 ( $M_n$ )、相对分子量分布 (PDI) 由 GPC 测得, 以聚苯乙烯为标准, 数值乘 0.58 修正。

### 2.2.2 反应条件优化

以配合物 V 为催化剂, 考察了苯醇加入量、聚合温度、 $\epsilon$ -己内酯加入量、聚合时间对聚合性能的影响, 结果见表 3。

首先, 考察苯醇对配合物催化性能的影响 (表 3 序号 1~4)。在没有苯醇存在下 (表 3 序号 1), 催

化剂没有聚合活性；当  $n(\text{BnOH}) : n(\text{V}) = 4 : 1$  时，催化活性最高， $\text{TOF} = 5820 \text{ h}^{-1}$ ，增高或降低苯醇加入量，反应活性均降低。当  $n(\text{BnOH})/n(\text{V}) > 4$  时，

由于苯醇和引发链之间存在快速酯交换，导致活性降低；当  $(\text{BnOH})/n(\text{V}) < 4$  时，催化剂的引发链变少，从而影响配合物的催化活性<sup>[31-32]</sup>。

表 3 配合物 V 催化  $\epsilon$ -己内酯开环聚合Table 3 Ring-opening polymerization activity of  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by complex V

序号	$n(\epsilon\text{-己内酯}) : n(\text{V}) : n(\text{BnOH})$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	转化率/%	$\text{TOF}/\text{h}^{-1}$	$M_n \times 10^3$	PDI
1	200 : 1 : 0	70	60	无	无	无	无
2	200 : 1 : 4	70	2	97	5820	6.0	1.19
3	200 : 1 : 2	70	2	79	4740	9.3	1.12
4	200 : 1 : 6	70	2	68	4080	3.0	1.24
5	200 : 1 : 4	50	2	71	4260	4.3	1.13
6	200 : 1 : 4	20	2	52	3120	3.0	1.09
7	300 : 1 : 4	70	2	63	5670	5.8	1.10
8	400 : 1 : 4	70	2	46	5520	5.4	1.08
9	500 : 1 : 4	70	2	35	5250	5.2	1.04
10	500 : 1 : 4	70	3	50	5000	8.1	1.08
11	500 : 1 : 4	70	4	64	4800	10.1	1.11
12	500 : 1 : 4	70	5	73	4380	11.1	1.13
13	500 : 1 : 4	70	6	81	4050	12.4	1.18

其次，考察聚合温度对催化性能的影响（表 3 序号 2、5、6）。随着聚合温度升高，反应活性也随之升高， $\text{TOF}$  由  $3120 \text{ h}^{-1}$  升高至  $5820 \text{ h}^{-1}$ 。这是由于反应温度升高，配合物和  $\epsilon$ -己内酯之间碰撞几率增大所致<sup>[32]</sup>。

进一步考察了  $\epsilon$ -己内酯的用量对催化性能的影响（表 3 序号 2、7~9）。结果表明，随着  $\epsilon$ -己内酯加入量增加，反应活性有所降低， $\text{TOF}$  从  $5820 \text{ h}^{-1}$  降至  $5250 \text{ h}^{-1}$ 。这是由于配合物在反应体系中的浓度降低，配合物和  $\epsilon$ -己内酯间碰撞几率减少所致<sup>[31]</sup>。

最后，考察了聚合时间对催化活性的影响（表 3 序号 9~13）。结果表明，随着聚合反应时间的延长，催化活性降低， $\text{TOF}$  从  $5250 \text{ h}^{-1}$  降至  $4050 \text{ h}^{-1}$ 。这是由于随着聚合时间的增加，反应体系的黏度增大，反应活性降低所致<sup>[10]</sup>。

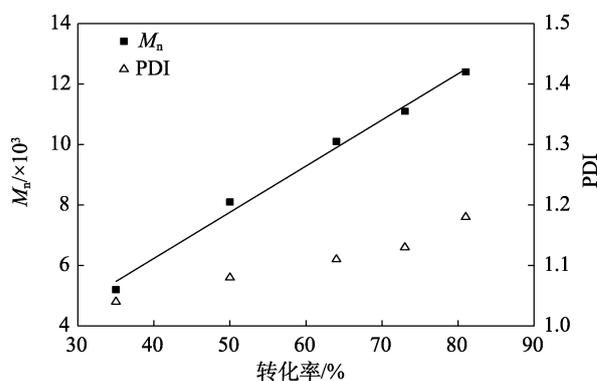
根据表 2、表 3 实验因素分析，优化的反应条件为： $n(\epsilon\text{-己内酯}) : n(\text{V}) : n(\text{BnOH}) = 200 : 1 : 4$ ，反应温度为  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在  $1.5 \text{ min}$  内  $\epsilon$ -己内酯转化率  $> 97\%$ ，IV 和 V 的转化频率分别为  $7840$ 、 $9700 \text{ h}^{-1}$ 。

### 2.2.3 聚合反应可控性考察

聚合反应的可控性是催化剂的一个重要指标，对于活性聚合反应，可以通过控制反应时间来控制单体的转化率，进而控制聚合物的相对分子质量，从而实现通过控制反应时间就能对聚合物相对分子质量进行任意“裁剪”<sup>[7-8]</sup>。

为了考察聚合反应的可控性，在  $n(\epsilon\text{-己内酯}) : n(\text{V}) : n(\text{BnOH}) = 500 : 1 : 4$ 、温度  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、溶剂为

甲苯的反应条件下，分析了聚合物数均相对分子质量和  $\epsilon$ -己内酯转化率随时间的变化关系（表 3 序号 9~13），结果见图 2。由图 2 可知，聚合物的数均相对分子质量和  $\epsilon$ -己内酯的转化率呈线性关系，聚合物数均相对分子质量分布较窄（ $1.04 \sim 1.18$ ），表明聚合过程符合活性聚合的特点<sup>[14]</sup>。

图 2 配合物 V 催化反应中聚合物相对分子质量与  $\epsilon$ -己内酯转化率的线性关系Fig. 2 Linear relationship between relative molecular mass of polymer and conversion of  $\epsilon$ -caprolactone

### 2.3 配合物 V 中心金属间协同作用

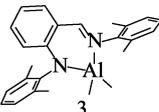
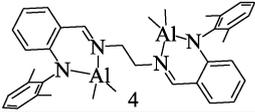
为进一步研究双核配合物中心金属间的协同作用，对结构类似的单核配合物 3 和远距离的双核配合物 4 聚合活性进行比较，聚合条件同表 2，结果见表 4。

从表 4 可见，配合物 V 催化活性 ( $\text{TOF} = 9700 \text{ h}^{-1}$ ) 比结构类似的单核配合物 3 ( $\text{TOF} = 2550 \text{ h}^{-1}$ ) 高，这说

明双核配合物间存在协同作用, 提高了催化活性<sup>[32]</sup>; 配合物 V 的催化活性比双核配合物 4 (TOF=1152 h<sup>-1</sup>) 高, 同时配合物 V 结构中两个铝中心的距离 (0.3342 nm) 比双核配合物 4 的两个铝中心的距离 (0.6528 nm) 短<sup>[14]</sup>, 这说明双核配合物中心金属间的距离越短, 协同作用越明显, 催化活性越高<sup>[14,32]</sup>。

表 4 单/双核胺亚胺铝结构和催化活性对比

Table 4 Comparison of structure and activity of mono/dinuclear anilido-aldimine aluminum complexes

序号	催化剂	双金属中心 距离/nm	TOF/h <sup>-1</sup>
1	V	0.3342	9700
2		—	2550
3		0.6528	1152

注: —代表无数据。

### 3 结论

以(1*R*, 2*R*)-环己二胺为原料, 合成了四齿胺亚胺配体 II、III 和相应的双核铝配合物 IV、V, 并通过 <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、XRD 对化合物结构进行表征, 确定其为单配体双金属中心的双核配合物。研究了配合物 V 催化  $\epsilon$ -己内酯聚合性能, 实验结果表明:

(1) 双核铝配合物 IV、V 催化  $\epsilon$ -己内酯开环聚合具有较好的催化活性。当  $n(\epsilon\text{-己内酯}) : n(\text{BnOH}) : n(\text{IV 或 V}) = 200 : 4 : 1$  时, 在 1.5 min 内,  $\epsilon$ -己内酯 TOF 分别为 7840 h<sup>-1</sup> (IV) 和 9700 h<sup>-1</sup> (V), 转化率超过 97%。

(2) 聚合物的相对分子质量和  $\epsilon$ -己内酯的转化率呈线性关系, 表明聚合过程相对分子质量可控, 具有活性聚合的特点。

(3) 配合物 V 中心金属间存在协同作用, 且中心金属间距离越短, 协同作用越明显。

以上研究表明, 该双核铝配合物催化活性较高, 具有活性聚合特点, 聚合物相对分子质量可控, 是一类具有工业化应用前景的  $\epsilon$ -己内酯开环聚合催化剂。后期工作将继续优化配体的结构、提高催化剂寿命、进行聚合反应工艺放大等。

### 参考文献:

[1] WOODRUFF M A, HUTMACHER D W. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(10): 1217-1256.  
[2] THAKUR M, MAJID I, HUSSAIN S, *et al.* Poly ( $\epsilon$ -caprolactone): A

potential polymer for biodegradable food packaging applications[J]. *Packaging Technology and Science*, 2021, 34(8): 449-461.  
[3] BIKIARIS D N, PAPAGEORGIOU G Z, ACHILIAS D S, *et al.* Miscibility and enzymatic degradation studies of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(propylene succinate) blends[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(6): 2491-2503.  
[4] SU J Y (苏健裕), CHEN L (陈玲), YANG L S (杨连生), *et al.* Nonisothermal crystallization kinetics of polycaprolactone/starch blends[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)* (华南理工大学学报: 自然科学版), 2008, 36(11): 79-84.  
[5] DING F F (丁芳芳), LI Y C (李延超). Study on the mechanical property and degradability of different straw fiber/PCL[J]. *New Chemical Materials* (化工新材料), 2014, 42(5): 130-131.  
[6] SANTORO O, ZHANG X, REDSHAW C. Synthesis of biodegradable polymers: A review on the use of Schiff-base metal complexes as catalysts for the ring opening polymerization (ROP) of cyclic esters[J]. *Catalysts*, 2020, 10(7): 800-848.  
[7] LYUBOV D M, TOLPYGIN A O, TRIFONOV A A. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 392: 83-145.  
[8] GAO J H, ZHU D Z, ZHANG W J, *et al.* Recent progress in the application of group 1, 2 & 13 metal complexes as catalysts for the ring opening polymerization of cyclic esters[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6(10): 2619-2652.  
[9] XIAO L, ZHAO Y X, QIAO S J, *et al.* Synthesis and structures of mono- and di-nuclear aluminium and zinc complexes bearing  $\alpha$ -diimine and related ligands, and their use in the ring opening polymerization of cyclic esters[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(5): 1456-1472.  
[10] YUE E J, CAO F R, ZHANG J, *et al.* Bimetallic aluminum complexes bearing novel spiro-phenanthrene-monoketone/OH derivatives: Synthesis, characterization and the ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(22): 13274-13281.  
[11] JIANG Y S, ZHANG W J, HAN M Y, *et al.* Phenoxy-imine/amide aluminum complexes with pendant or coordinated pyridine moieties: Solvent effects on structural type and catalytic capability for the ROP of cyclic esters[J]. *Polymer*, 2022, 124602.  
[12] ZHANG X, CHEN K, CHICOMA M, *et al.* Alkoxy-functionalized Schiff-base ligation at aluminum and zinc: Synthesis, structures and ROP capability[J]. *Catalysts*, 2021, 11(9): 1090-1109.  
[13] WANG Y, MA H Y. Exploitation of dinuclear salan aluminum complexes for versatile copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L-lactide[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(53): 6729-6731.  
[14] YAO W, MU Y, GAO A H, *et al.* Bimetallic anilido-aldimine Al or Zn complexes for efficient ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone[J]. *Dalton Transactions*, 2008, (24): 3199-3206.  
[15] CHEN L J, LI W Y, YUAN D, *et al.* Syntheses of mononuclear and dinuclear aluminum complexes stabilized by phenolato ligands and their applications in the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone: A comparative study[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(10): 4699-4708.  
[16] LI L, LIU B, LIU D T, *et al.* Copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L-lactide catalyzed by multinuclear aluminum complexes: An immortal approach[J]. *Organometallics*, 2014, 33(22): 6474-6480.  
[17] ISNARD F, LAMBERTI M, LETTIERI L, *et al.* Bimetallic salen aluminum complexes: Cooperation between reactive centers in the ring-opening polymerization of lactides and epoxides[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(40): 16001-16010.  
[18] SUN Z Q, DUAN R L, YANG J W, *et al.* Bimetallic Schiff base complexes for stereoselective polymerisation of racemic-lactide and copolymerisation of racemic-lactide with  $\epsilon$ -caprolactone[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(21): 17531-17538.  
[19] SANTULLI F, D'URIA I, BOGGIONI L, *et al.* Bimetallic aluminum complexes bearing binaphthyl-based iminophenolate ligands as catalysts for the synthesis of polyesters[J]. *Organometallics*, 2020, 39(8): 1213-1220.