席夫碱铝双核配合物的合成及其对ε-己内酯的催化作用

李良钊[a,b] 尚晓敏[c] 杜鸿志[a,b] 崔冬梅[a*] 陈学思[a] 景遐斌[a]
([a]中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022
[b]中国科学院研究生院 北京; [c]长春工业大学, 高分子材料教研室 长春)

摘 要 采用中性双席夫碱配体与异丙氧基铝反应制备了席夫碱铝配合物。经 NMR和 X-射线晶体结构衍射分析证明, 该配合物是双核结构。席夫碱配体上的氧和氮原子同时与铝原子配位形成独立单元。2个铝单元由甲氧基基团桥联形成双金属结构。其中铝原子与甲氧基氧原子构成一个平行四边形, 它也包含该配合物分子的对称中心。该配合物可以催化 ε-己内酯开环聚合。动力学研究表明, 单体的转化率和聚合产物的数均分子量均随反应时间的延长而线性增加, 并与理论计算值接近, 而分子量分布没有明显变化, 反应呈活性聚合的特征。NMR分析证明, 寡聚物的端基为甲氧基和羟基, 因此聚合反应为配位插入机理。

关键词 席夫碱, 铝金属配合物, ε-己内酯, 聚合, 催化作用
中图分类号: O633 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2007)08-0878-05

脂肪族聚酯具有良好的机械性能、生物相容性和可降解性, 因而被广泛应用于医药工业。例如, 作为组织工程材料、药物控制释放、靶向制剂、基因和抗生素的载体等[1,2]。聚 ε-己内酯(PCL)是性能优良的脂肪族聚酯, 其生物相容性好、渗透性高、毒性低, 并且易于与其它材料形成共混或嵌段聚合物, 以调节生物降解速率[3~5]。席夫碱铝配合物等已成为金属有机类催化丙交酯和 ε-己内酯开环聚合方面新的研究热点[6~15]。而有关席夫碱铝配合物对 ε-己内酯开环聚合报道并不多, Nobuyoshi[6]合成了一种单席夫碱铝的配合物, 对 ε-己内酯的开环聚合反应, 表现了较强的催化活性。而双席夫碱铝的配合物对 ε-己内酯开环聚合的催化活性尚未见报道。本文将报道一种新型结构的席夫碱铝双核配合物及其对 ε-己内酯开环聚合反应的催化作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

ε-己内酯用氢化钙干燥 1周以上, 然后用减压蒸馏的方法提纯。甲苯、正己烷、氯仿均为分析纯试剂, 通过 MBraun(德国)溶剂处理系统精制。乙二胺、无水甲醇、无水乙醇、异丙氧基铝(美国, Aldrich)、水杨醛均为分析纯试剂, 未经精制直接使用。

Bruker AV400 MHz核磁共振仪(德国), 分别用 CD_3OD和 $CDCl_3$作溶剂; Bruker Vertex 70型 FTIR红外光谱仪(德国), 干燥的 KBr研磨压片, 范围为 500~3 500 cm^{-1}; Waters 410型凝胶渗透色谱仪(美国), 淋洗剂为 $CHCl_3$和 THF, 流速 1.0 mL/min, 聚苯乙烯为标准物; Bruker Smart APEX X-射线单晶衍射仪(德国), CCD检测器, MoKα发射, 波长为 0.071 073 nm, 晶系、晶胞参数等由 SMART程序确定, 用 SAINT和 SADABS对衍射数据进行初步处理, 最后由 SHELXTL-97程序解出, 所有非氢原子坐标经全矩阵最小二乘法各向异性修正, 氢原子位置通过计算方法确定, 未经修正。

1.2 N, N′-双(邻亚水杨基)-1, 2-二胺基乙烷配体(席夫碱)的合成

将 6.1 g(0.05 mol)水杨醛加入到反应瓶中, 用 300 mL无水乙醇溶解, 然后加入 1.5 g(0.025 mol)乙二胺, 在室温下搅拌反应 24 h, 析出黄色沉淀, 过滤, 并在无水乙醇中重结晶 3次, 得黄色片状固体

2006-08-30收稿, 2006-12-12修回
国家自然科学面上基金资助项目(20571072), 吉林省科技厅应用基础资助项目(20050555)
通讯联系人: 崔冬梅, 女, 博士, 研究员; E-mail: dmcui@ciac.jl.cn; 研究方向: 金属有机化学与催化

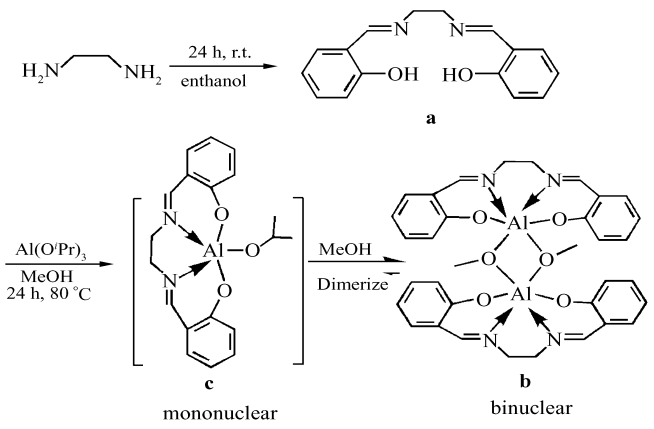
6.17 g,产率为 92.1%,反应式见 Scheme 1。

1.3 N,N′-双(邻亚水杨基)-1,2-二胺基乙烷(席夫碱)铝配合物二聚体的合成

2.68 g(0.01 mol)席夫碱配体溶于甲醇中,然后加入 2.04 g(0.01 mol)异丙氧基铝甲醇溶液,在 80 ℃下搅拌回流反应 24 h,生成浅黄色沉淀。将该沉淀用 V(甲醇):V(己烷)=1∶1的混合溶液洗涤 3次,得浅黄色粉末 2.82 g,产率为 87.1%。将该产物溶于无水甲醇中,得到的清液静置 2周,分离出适于 X-射线衍射表征的浅黄色单晶。

1.4 ε-己内酯的聚合

在 100 ℃下,将配合物加入干燥的反应瓶中,再将浓度为 0.87 mol/L的 ε-己内酯的甲苯溶液加入反应瓶中,在充分搅拌下反应 40 min,用 5 mL V(甲醇):V(盐酸)=6∶1的混合溶液终止反应,反应产物经三氯甲烷溶解后用乙醇沉淀,过滤,经真空干燥 24 h后得白色粉末状聚合物。



Scheme 1　Synthetic route for ligand a and novel metal complex b

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

用非取代的水杨醛与脂肪族二胺如乙二胺反应,生成席夫碱 a:^{1}H NMR(400 MHz, CD_3OD, 22 ℃),δ 4.05(m, 4H, NCH_2CH_2N), 6.94(m, 4H, C_6H_4), 7.40(m, 4H, C_6H_4), 8.55(s, 2H, CH═N)。IR(KBr),σ/cm^{-1}: 3421, 3 052, 2 955, 2 929, 1 635, 1 608, 1 547, 1 498, 1 478, 1 418, 1 404。$C_{16}H_{16}O_2N_2$元素分析实测(计算值)/%: C 71.62(71.64), H 6.01(5.97), N 10.44(10.44)。其特征化学位移峰在 δ8.55处,归属为缩醛反应生成的基团 CH═N上的氢。

席夫碱 a与异丙氧基铝在甲醇中反应,分离得到一种新的甲氧基桥联的双核配合物 b(其反应式见 Scheme 1)。反应过程是席夫碱配体与异丙氧基铝反应生成单核席夫碱铝异丙氧基配合物中间体 c,由于甲醇为介质并参与反应,置换了中间体的异丙氧基,生成相应的甲氧基配合物。甲氧基的空间位阻比异丙氧基的小,所以该甲氧基配合物容易二聚形成最终的稳定配合物(b)。

图 1是配体 a和配合物 b的核磁共振氢谱 ^{1}H NMR(400 MHz, CD_3OD, 22 ℃),δ 4.04(m, 8H, NCH_2CH_2N), 6.84(t, J_{H-H}=8 Hz, 4H, C_6H_4), 7.06(d, J_{H-H}=8 Hz, 4H, C_6H_4), 7.41~7.49(m, 8H), 8.54(s, 4H, CH═N)。IR,σ/cm^{-1}: 3 051, 2 923, 2 829, 1 631, 1 604, 1 545, 1 478, 1 401。$C_{34}H_{34}O_6N_4Al_2$元素分析实测(计算值)/%: C 62.93(62.96), H 5.22(5.24), N 8.63(8.64)。结果可以看出,δ6~8处为配体和配合物中芳环上不同氢的化学位移,图中没有异丙氧基峰出现,说明所有异丙氧基都被甲氧基取代。没有观察到甲氧基的共振信号,是因为与氘代甲醇重叠的缘故(由于配合物 b只微溶于氘代甲醇,所以信号较弱)。另外,在室温下核磁谱图中只有 1组峰信号,说明配合物在室温下只以二聚体形式存在,不存在文献[14]报道的单双核配合物平衡现象,否则会出现 2组峰信号。质谱分析表明,M/Z=649.1,是分子式为 $C_{34}H_{34}O_6N_4Al_2$的席夫碱甲氧基铝双核配合物的分子离子峰,次一

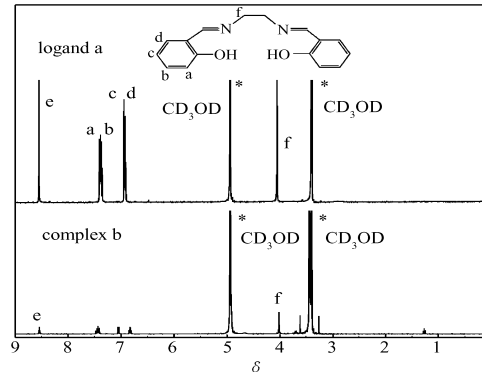
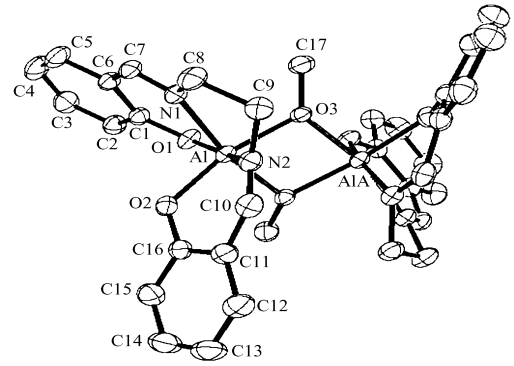


图 1　配体 a和配合物 b的 ^{1}H NMR谱

Fig. 1　^{1}H NMR spectra(400 MHz, CD_3OD) of ligand a and complex b

级的碎片离子峰 M/Z=618.1,是丢失甲氧基的结果,这也证明了配合物以二聚体形式存在。

Scheme 2为经 X射线单晶衍射确定配合物 b的分子结构示意图。晶体学数据列于表 1。从图中可以看出,每个铝原子与席夫碱上 2个酚氧原子和 2个氮原子配位,并由 2个甲氧基氧桥联,形成六配位的双核结构。Al、Al(A)、O(3)、O(3A)构成 1个平行四边形,该四边形的中心也是配合物分子的对称中心。每个席夫碱只与 1个铝原子配位,与文献[14]报道的类似席夫碱配体与 2个铝原子配位不同。表 2列出了配合物的部分键长与键角。Al—N(1)的键长和 Al—N(2)的键长大致相近。Al—O(3A)的键长略长于端接酚氧铝 Al—O(1)的键长和 Al—O(2)的键长。配合物中与铝有关的键长和键角都与文献报道值相近[2,14]。



Scheme 2 Molecular structure of aluminum complex b

表 1 配合物 b的晶体学数据和精修结果

Table 1 Crystallographic data and refinement results of complex b

Empirical formula	$C_{35.50}H_{42}Al_2N_4O_{7.50}$	Crystal size	0.21 mm×0.12 mm×0.10 mm
Formula mass	698.69	θ Range for data collection	2.07° to 26.11°
T/K	293(2)	Limiting indices	−15≤h≤9, −18≤k≤19, −21≤l≤21
λ/nm	0.071 073	Reflection collected	9 669
Crystal system	monoclinic	Independent reflections	3 484(R_{int}=0.031 0)
Space group	C_2/c	Completeness to θ=26.11°/%	99.3
Unit cell dimensions/nm	a=1.257 0(3)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
	b=1.620 1(4)	Max. and min. transmission	0.985 8 and 0.971 1
	c=1.759 0(5)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Unit cell dimensions/(°)	β=100.184(5)	Data/restraint/parameters	3 484/2/223
Volume/nm³	3.526 0(16)	Goodness-of-fit on F^2	1.057
Z	4	Final R indices [I>2σ(I)]	R_1=0.064 2, wR_2=0.172 4
Density(Calcd.)/(g·cm⁻³)	1.316	R indices(all data)	R_1=0.078 4, wR_2=0.183 9
Absorption coefficient/mm⁻¹	0.138	Largest diff. peak and hole	642 and −206 e·nm⁻³
F(000)	1 476		

表 2 配合物 b的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths(nm) and angles(°) of complex b

Bond length/nm			
Al—O(1)	0.181 8(2)	Al—N(2)	0.203 3(2)
Al—O(2)	0.186 6(2)	Al—N(1)	0.204 6(2)
Al—O(3A)	0.188 3(17)	Al—Al(A)	0.296 9(16)
Al—O(3)	0.190 12(19)		
Bond angle/(°)			
O(2)—Al—N(2)	85.06(9)	N(2)—Al—N(1)	76.79(9)
O(1)—Al—N(2)	164.84(9)	O(2)—Al—O(3)	164.62(8)
O(2)—Al—N(1)	99.44(9)	O(3A)—Al—N(2)	99.96(8)
O(3)—Al—N(1)	91.09(9)	O(3A)—Al—N1	167.43(8)
O(1)—Al—O(2)	92.33(9)	O(2)—Al—O(3A)	92.30(9)
O(1)—Al—O(3)	99.08(9)	O(3A)—Al—O(3)	76.53(9)
O(3)—Al—N(2)	86.49(9)	O(1)—Al—O(3A)	95.06(8)
O(1)—Al—N(1)	88.95(9)		

2.2 ε-己内酯的开环聚合反应

配合物与单体的摩尔比为 1∶100时 ε-己内酯的开环聚合反应的转化率随时间的变化关系见图 2a。当反应转化率较低时,转化率与反应时间呈很好的线性关系,但随着反应程度的增加,体系粘度增大,转

化率增加缓慢,偏离了线性关系。聚合物的分子量随单体的转化率的增加而线性增加,分子量分布较窄且随反应程度的增加基本保持不变,如图 2 b所示。以上结果表明,聚合反应具有活性聚合的特征。

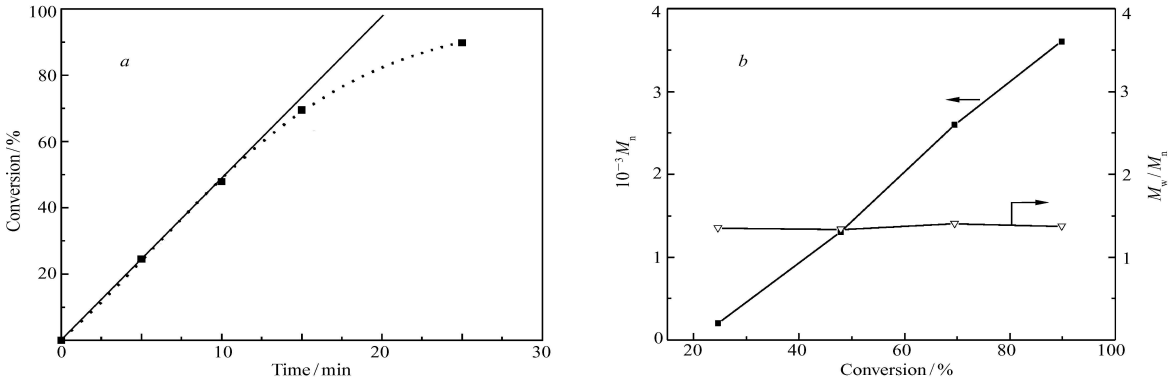


图 2　配合物 b在甲苯溶剂中催化 ε-己内酯开环聚合

Fig. 2　Ring-opening polymerization of ε-caprolactone catalyzed by complex b in toluene

[CL]$_0$=0.87 mol/L, 100 ℃; n((CL)$_0$):n((cat)$_0$)=100:1

a: Conversion(measured by ^{1}H NMR) vs reaction time;

b: Molecular mass and molecular mass distribution of the resultant polymer vs conversion

改变单体与配合物比例 n(CL):n(cat)为 150:1~500:1进行聚合反应时,聚合产物的分子量随着单体与配合物比例的增大而增加,并与理论计算值接近,如表 3所示。表中结果进一步证实,该聚合反应具有活性聚合的特点。

表 3　铝配合物催化剂开环聚合 ε-己内酯

Table 3　ROP of ε-caprolactone initiated by complex b at different monomer-to-catalyst molar ratios[a]

n(CL):n(cat)	Conversion/%	$10^{-3}M_{n,cal}$[b]	$10^{-3}M_n$[c](GPC)	PDI[c]
150:1	90.87	0.86	1.2	1.22
250:1	91.80	1.43	1.4	1.17
300:1	96.06	1.71	2.0	1.06
500:1	95.13	2.85	2.2	1.03

a: [CL]=0.5 mol/L, 100 ℃, 40 min; b: Calculated by: ([CL]/(2[cat]))×114.14X(X= polymer yield); c: Molecular mass were determined by GPC in THF with PS standards.

图 3为 ε-己内酯寡聚物(PCL)的^{1}H NMR图。在 δ3.67的单峰(e)归属为 PCL分子链端基-氧甲基 OCH_3,而 3.64处的三重峰(f)则归属为 PCL分子链另一端基—CH_2OH,2处峰的积分强度比刚好为 3:2。聚合物的甲氧端基是由单体配位然后插入到 Al—OCH_3键之间形成的,也可认为是甲氧基引发聚合反应。羟端基是由大分子聚合活性链 Al—OP在终止过程中形成的,羟端基的存在间接证明了聚合反应过程中分子内"反咬"等副反应不明显。因此,聚合反应属配位插入机理。该配合物较稳定,短时间暴露于空气中结构不会发生变化,催化活性也不受影响,但对水敏感,催化活性会因此降低。与其它催化剂相比最大的优点是它的稳定性高、易于使用。与常规催化剂辛酸亚锡相比,其聚合温度低、速率高、时间短,说明了配合物 b是一种高效易于使用的催化剂。

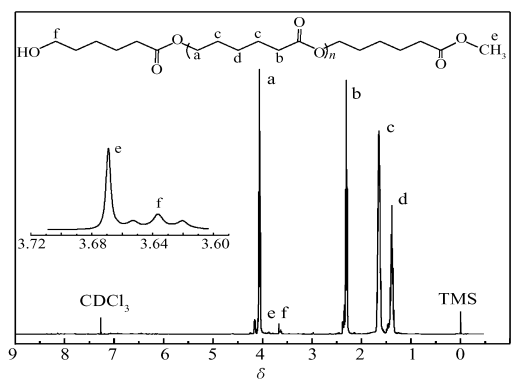


图 3　聚 ε-己内酯^{1}H NMR谱

Fig. 3　^{1}H NMR spectrum(400 MHz, $CDCl_3$) of poly(ε-caprolactone)

参 考 文 献

1 Spassky N, Wisniewski M, Pluta C, Borgne A. Macromol Chem Phys[J], 1996, **197**: 2627
2 Ovitt T M, Coates G. J Am Chem Soc[J], 1999, **121**: 4072
3 Duda A, Florjanczyk Z, Hofman A, Slomkowski S, Penczek S. Macromolecules[J], 1990, **23**: 1640
4 Kowalski A, Duda A, Penczek S. Macromol Rapid Commun[J], 1998, **19**: 567
5 Gan Z, Jim T F, Jim M, Yuer Z, Wang S, Wu C. Macromolecules[J], 1999, **32**: 1218
6 Nobuyoshi N, Takuji A, Ryohei I, Tadao K. Macromolecules[J], 2005, **38**: 5363
7 Han D K, Hubbell J A. Macromolecules[J], 1996, **29**: 5233
8 Sawhney A S, Pathak C P, Hubbell J A. Macromolecules[J], 1993, **26**: 581
9 Li S M, Rashkov I, Espartero J L, Manolova N, Vert M. Macromolecules[J], 1996, **29**: 57
10 Chamberlain B M, Cheng M, Moore D R, Ovitt T M, Lobkovsky E B, Coates G. J Am Chem Soc[J], 2001, **123**: 3229
11 Chisholm M H, Huffman J C, Phomphrai K. J Chem Soc Dalton Trans[J], 2001: 222
12 Cheng M, Attygalle A B, Lobkovsky E, Coates G W. J Am Chem Soc[J], 1999, **121**: 11583
13 Yamashita M, Takemoto Y, Ihara E, Yasuda H. Macromolecules[J], 1996, **29**: 1798
14 Jing Y, Yu Y, Li Q, Li Y, Cao A. J Polym Sci Part A: Polym Chem[J], 2005, **43**: 373
15 Tang Z, Chen X, Yang Y, Pang X, Sun J, Zhang X, Jing X. J Polym Sci Part A: Polym Chem[J], 2004, **42**: 5974

Synthesis and Structure of Dimeric Schiff Base Aluminum Complex and Its Catalysis on Ring-opening Polymerization of ε-Caprolactone

LI Liang-Zhao[a,b], SHANG Xiao-Min[c], DU Hong-Zhi[a,b], CUI Dong-Mei[a*], CHEN Xue-Si[a], JING Xia-Bin[a]

([a] State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;
[b] Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing;
[c] Department of Polymer Materials, Changchun University of Technology, Changchun)

Abstract A Schiff-base ligated aluminum complex was synthesized by the treatment of aluminum tris(isopropoxide) with a neutral Schiff-base compound. NMR and X-ray analyses reveal that the compound is a dimmer. Aluminum ion is coordinated with nitrogen and oxygen atoms from the ligand to form a unit. The two units are bridged by methoxy groups to generate a bimetallic structure. The aluminum ion and methoxy oxygen form a rhombus core that contains the symmetry center of the molecule. The complex shows efficient activity towards the ring-opening polymerization of ε-caprolactone to give a biodegradable polylactone. Dynamic analysis shows that both the conversion of monomer and molecular mass of the resultant polymer increase linearly with reaction time, and the molecular mass fits well with the theoretical value, while the molecular mass distribution keeps unchanged, indicating a living polymerization fashion. The end groups of the oligomeric product were characterized by NMR spectroscopic analysis. One is methoxy derived from initiator Al-OCH$_3$, while the other is hydroxyl from terminator methanol, suggesting a coordination insertion mechanism.

Keywords Schiff base, aluminum complex, ε-caprolactone, polymerization, catalysis