

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.06.001

邻菲罗啉铋配合物的制备、结构及催化性能

陈圣春,史娟,何明阳,陈群

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以 4,7-二甲基-1,10-邻菲罗啉(dmphen)和 4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(dpphen)为配体分别与三氯化铋反应,经常温挥发合成了 2 个新的配合物 $\text{Bi}_2(\text{dmphen})_2\text{Cl}_6(\text{DMSO})_2$ (**1**) 和 $[\text{Bi}(\text{dpphen})\text{Cl}_4] \cdot \text{Hdpphen} \cdot \text{DMF}$ (**2**)。晶体结构分析表明,双核结构的配合物 **1** 中 $\text{Bi}(\text{III})$ 离子配位数为 7,显示为五角双锥构型,而单核的配合物 **2** 中 $\text{Bi}(\text{III})$ 离子配位数为 6,呈现为八面体构型。考察了所得配合物对催化 ϵ -己内酯本体开环聚合的催化性能,结果表明,配合物 **1** 对该反应显示出较高的单体转化率、所得聚酯分子质量较高、分子质量分布较窄以及不同位次取代的己内酯底物都能适用于该催化体系。

关键词:开环聚合;聚己内酯;铋配合物;晶体结构

中图分类号:O 621.3

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2018)06-0001-08

Syntheses, Structures and Catalytic Activity of Bismuth Complexes Based on Phenanthroline Derivatives

CHEN Shengchun, SHI Juan, HE Mingyang, CHEN Qun

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Reaction of BiCl_3 with 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (dmphen) or 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (dpphen) synthesized two new complexes $\text{Bi}_2(\text{dmphen})_2\text{Cl}_6(\text{DMSO})_2$ (**1**) and $[\text{Bi}(\text{dpphen})\text{Cl}_4] \cdot \text{Hdpphen} \cdot \text{DMF}$ (**2**), respectively. Complexes **1** and **2** displays dinuclear and mononuclear molecular structure types, where each $\text{Bi}(\text{III})$ ion in **1** is seven-coordinated with a pentagonal bipyramidal geometry, while each $\text{Bi}(\text{III})$ ion in **2** shows a six-coordinated octahedral geometry. The results of catalytic experiments showed that **1** is more active than **2** towards bulk ring-opening polymerization of ϵ -caprolactones with high monomer conversion, giving polyesters with high molecular weights and narrow molecular weight distributions. Furthermore, the $\text{Bi}(\text{III})$ complexes also exhibited catalytic activity for substituted ϵ -caprolactones in different positions.

收稿日期:2018-07-21。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21676030)。

作者简介:陈圣春(1976—),男,江苏盐城人,博士,副研究员。通信联系人:陈群(1963—),E-mail: 13906123032@cczu.edu.cn

引用本文:陈圣春,史娟,何明阳,等. 邻菲罗啉铋配合物的制备、结构及催化性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018,30(6):1-8.

Key words: ring-opening polymerization; poly(ϵ -caprolactone); Bi(III) complex; crystal structure

聚己内酯(PCL)是一种半结晶型热塑性高分子材料,具有优异的生物相容性和生物降解性,降解产物无生物毒性,在组织工程、药物控制释放和生物医疗等领域有着广泛的应用^[1]。 ϵ -己内酯(CL)在催化剂和引发剂作用下开环聚合(ROP)是制备 PCL 的一种重要方法。ROP 反应可以在有机溶液(如四氢呋喃和甲苯)中发生,也可以通过本体熔融聚合。与溶液聚合相比,本体聚合过程中无需使用有机溶剂,有效抑制了副反应,产物纯度高,适合大规模生产。

引发 CL 聚合的催化剂主要有含活泼氢的有机催化体系^[2]和金属催化体系^[3]。到目前为止,人们发现铝、铅、锡、锆等金属催化剂对 CL 聚合具有较好的活性,其中又以锡盐类引发剂辛酸亚锡活性最高,并已应用在商业化生产中^[4]。但是这些重金属催化剂具有不同程度的细胞毒性,因而会随着 PCL 材料的降解而逐渐析出并累积,造成对人体的慢性中毒。

铋元素在周期表中属于第 6 周期第 5 主族的重金属元素,能参与人体自然新陈代谢,大部分商业用铋化合物被认为是微毒类,广泛应用于临床治疗^[5]。铋材料因其原料易得、高的热稳定性以及优良的光催化性能也已经引起了人们的广泛关注^[6-8]。近年来,在聚酯材料合成领域,已有少量文献报道了铋盐和烷氧基铋等铋化合物对能有效催化和控制催化交酯开环聚合^[9-11],但对铋配合物的结构和催化 ROP 性能的关系上研究还相当少。铋元素离子半径较大,易变形,容易被极化,在形成配合物时能克服配体空间位阻,接受多对电子从而形成配位数和结构多变的配合物。基于一组氮杂环配体双(1,2,4-三氮唑-1-甲基)苯及和 2,3,5,6-四氟-双(1,2,4-三氮唑-1-甲基)苯,研究了取代基变化对所得铋配合物结构和催化乙交酯性能的影响^[12]。在此基础上,本文选择了 2 个 1,10-邻菲罗啉衍生物 4,7-二甲基-1,10-邻菲罗啉(dmphen)和 4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(dpphen),分别在不同溶剂中与三氯化铋反应,得到两个新的铋(Ⅲ)配合物,并对其进行了红外、晶体结构及热稳定表征,详细研究了它们在催化己内酯本体 ROP 反应中对 CL 转化率、PCL 的分子质量及其分布的影响,并考察了不同位次取代的己内酯底物对该催化体系的适用性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

4,7-二甲基-1,10-邻菲罗啉,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;三氯化铋,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;2-氨基-4,6-二甲基嘧啶,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;其他试剂及溶剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

红外光谱由 Bruker 红外光谱仪测定,KBr 压片,收集 4 000~400 cm^{-1} 区间数据;元素分析仪,Perkin-Elmer EA-2400II;热重分析数据通 SDTQ600 热分析仪在 N_2 氛围下,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 800 $^{\circ}\text{C}$ 收集;X-射线单晶衍射仪,Bruker Smart Apex II CCD 型;X-射线粉末衍射仪,Rigaku D/max-2500 型,Cu 靶($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),扫描速率 0.2($^{\circ}$)/min。

1.2 铋(Ⅲ)配合物的合成

$\text{Bi}_2(\text{dmphen})_2\text{Cl}_6(\text{DMSO})_2$ (**1**):在 10 mL 溶有三氯化铋(63.1 mg, 0.2 mmol)的 DMSO 溶液中加入 5 mL 溶有 2-氨基-4,6-二甲基嘧啶(24.6 mg, 0.2 mmol)的水溶液,然后滴入适量的 10% 盐酸使溶液澄清,再加入 5 mL 溶有 dmphen(41.7 mg, 0.2 mmol)的水溶液,室温下搅拌 0.5 h 后过滤,滤液用保鲜膜密封扎孔,10 d 后得到无色针状晶体,将之过滤收集,然后用无水乙醇洗涤,自然干燥,产率为

75% (基于 dmphen)。元素分析理论值($C_{32}H_{36}Bi_2Cl_6N_4O_2S_2$): C 31.94, H 3.02, N 4.66%; 实验值 C 31.83, H 3.03, N 4.64%。红外数据(KBr, cm^{-1}): 3 054 (m), 2 958 (m), 2 921 (m), 2 861 (m), 1 619 (s), 1 598 (s), 1 574 (m), 1 521 (s), 1 426 (s), 1 379 (m), 1 270 (w), 1 253 (m), 1 182 (w), 1 114 (w), 1 029 (m), 929 (w), 857 (s), 846 (s), 725 (m), 689 (w), 646 (w), 544 (w)。

$[Bi(dpphen)Cl_4] \cdot Hdpphen \cdot DMF$ (**2**): 制备方法与 **1** 类似, 除起始原料用 dpphen (41.7 mg, 0.2 mmol) 代替 dmphen 以及用 DMF (10 mL) 代替 DMSO, 五天后得到配合物 **2** 的无色针状晶体, 产率为 50% (基于 dpphen)。元素分析理论值($C_{51}H_{40}BiCl_4N_5O$): C 56.21, H 3.70, N 6.43%; 实验值 C 56.36, H 3.68, N 6.41%。红外数据(KBr, cm^{-1}): 3 424 (m), 3 100 (m), 3 053 (m), 2 925 (m), 2 852 (m), 1 669 (s), 1 617 (m), 1 586 (s), 1 560 (m), 1 491 (m), 1 462 (m), 1 429 (s), 1 384 (s), 1 336 (w), 1 232 (m), 1 213 (m), 1 089 (s), 1 016 (w), 929 (w), 866 (m), 842 (s), 767 (s), 737 (m), 704 (s), 666 (m), 631 (m), 575 (m)。

1.3 晶体数据收集与解析

配合物 **1** 和 **2** 的 X-射线单晶衍射结构测定采用 Bruker Apex II CCD 衍射仪。于 293(2) K 下, 用经石墨单色化的 Mo $K\alpha$ 射线($\lambda = 0.071\ 073\ nm$) 收集衍射点, 收集的数据是通过 SAINT 程序进行还原并利用 SADABS 方法进行半经验吸收校正^[13]。并分别采用 SHELXTL 程序的 SHELXS 和 SHELXL 进行结构解析和精修, 对 F^2 进行修正, 通过全矩阵最小二乘方法, 获得全部非氢原子的坐标及各向异性参数^[14]。所有氢原子在结构精修过程中会被理论固定在母原子上, 并赋予比母原子位移参数稍大(C—H, 1.2 或 O—H, N—H, 1.5 倍)的各向同性位移参数。重要的晶体学参数见表 1。

1.4 催化活性研究

将己内酯 (7.0 mmol) 和铋(III) 配合物 (摩尔分数为 0.025%) 依次加入至 10 mL Schlenk 反应管中, 在密闭条件下, 在一定反应温度下磁力搅拌进行反应。

定量分析方法: 通过 1H NMR 面积归一化法监测己内酯本体开环聚合反应过程中的转化率。

分子质量测定色谱条件: 示差检测器 (RID-10A), 柱温箱 (CTO-10AS); 流动相: THF (HPLC); 柱箱温度: 40 $^{\circ}C$; 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 20 μL ; 主柱 (8.0 mm \times 300 mm; Shodex GPC KD-806 M) 和预柱 (10 mm \times 4.6 mm; Shodex GPC KD-G)。

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

参数	配合物 1	配合物 2
Empirical formula	$C_{32}H_{36}Bi_2Cl_6N_4O_2S_2$	$C_{51}H_{40}BiCl_4N_5O$
Formula weight	1 203.45	1 089.66
Crystalsize/ mm	0.22 \times 0.16 \times 0.18	0.24 \times 0.18 \times 0.18
Cryst system	triclinic	triclinic
Space group	$P-1$	$P-1$
a/ nm	0.878 35(9)	1.250 45(8)
b/ nm	1.060 35(11)	1.252 41(8)
c/ nm	1.108 28(11)	1.607 56(10)
V/ nm^3	0.948 69(17)	2.287 0(3)
Z	1	2
$D_{calc}/ (g \cdot cm^{-3})$	2.106	1.582
μ/ mm^{-1}	9.831	4.132
$F(000)$	572	1 080
Total/independent reflections	5 162/ 2 915	12 601/ 7 869
Parameters	221	575
R_{int}	0.026 8	0.0244
R indices($I > 2\sigma(I)$)	0.032 8, 0.116 0	0.033 2, 1.083
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.023	1.081

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

室温下, 等摩尔的 dmphen、2-氨基-4,6-二甲基嘧啶和三氯化铋在 DMSO/ H_2O 的混合溶剂中反应,

得到配合物 **1**;当配体改为 dpphen 时,发现在相同溶剂体系下,只能得到无定形的粉末,而在 DMF/ H_2O 混合溶剂中能得配合物 **2**,说明溶剂体系对配合物 **1** 和 **2** 的合成有着显著的影响。配合物 **1** 和 **2** 常温下不溶于水,也不溶于常见的有机溶剂,如甲醇、氯仿、丙酮、乙腈以及 DMF 和 DMSO,它们的相纯度都经 PXRD 证实(如图 1 所示)。IR 分析表明,配合物 **1** 和 **2** 中在 $3\,050\text{ cm}^{-1}$ 附近均有特征的芳环 C—H 伸缩振动,其中在配合物 **2** 中 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 的峰应该归属于 N—H 的伸缩振动,这也与下面晶体结构描述相一致。所得配合物在 $1\,400\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ 范围都存在强的吸收峰,对着的苯环骨架振动;配合物 **1** 在 857 和 846 cm^{-1} 以及配合物 **2** 在 842 和 767 cm^{-1} 处存在强的吸收峰对应着两个配合物存在多种 Bi—Cl 键的振动。

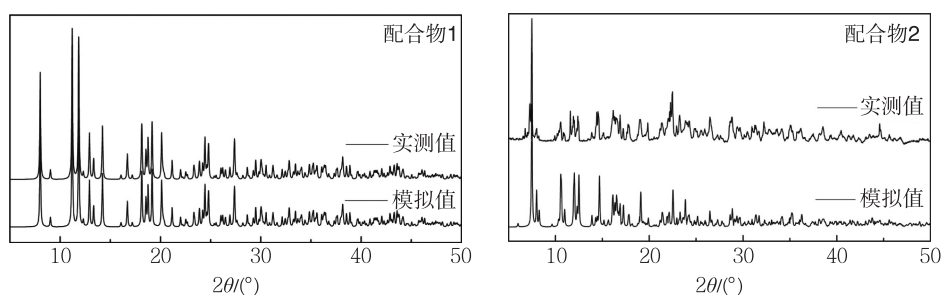


图 1 配合物 **1** 和 **2** 的模拟和实测 PXRD 图

2.2 配合物的晶体结构分析

单晶测试结果表明,配合物 **1** 和 **2** 都属于三斜晶系,空间群都为 $P-1$ (晶胞参数见表 1),但分别为双核和单核的结构(如图 2 所示)。配合物 **1**, **2** 的主要键长和键角分别见表 2。配合物 **1** 的不对称单元含有一个 Bi(III)离子,一个 dmphen 配体,3 个配位的氯离子和一个终端配位的 DMSO 分子;而配合物 **2** 的不对称单元含有一个 Bi(III)离子,一个 dpphen 配体,一个质子化的 dpphen 分子,4 个配位的氯离子和一个游离的 DMF 分子。在配合物 **1** 中,Bi(III)离子是七配位的,分别被 4 个氯原子,2 个 dmphen 的氮原子和一个来自于 DMSO 的氧原子所包围,形成了一个扭曲的五角双锥构型。配体 dmphen 采用常见的螯合配位模式,Cl1 和 Cl2 原子终端配位,而 Cl3 原子通过对称采用桥联的模式连接一对 Bi(III)离子,构成了最终的双核结构。在配合物 **2** 中,Bi(III)离子是六配位的,显示为八面体构型,分别被 4 个氯原子和两个来自于 dpphen 的氮原子所包围,形成了一个阴离子型部分,与未配位且质子化的 dpphen 分子电荷平衡。进一步通过 PLATON 分析显示,配合物 **1** 和 **2** 中存在着丰富的强 C—H \cdots Cl 氢键作用,从而将分散的结构连结成三维的超分子结构。由于在合成配合物 **1** 和 **2** 过程中,由于反应溶剂的不同,导致配合物 **1** 中出现一个终端配位的 DMSO 分子,而在配合物 **2** 中 DMF 是仅作为客体分子存在,从而改变了最终 Bi(III)离子的构型和配合物的结构。1,10-邻菲罗啉配体取代基的不同,也影响了最终配合物的超分子排布方式。

2.3 配合物的热稳定性分析

配合物 **1** 和 **2** 热重曲线如图 3 所示。配合物 **1** 的第一段失重 12.56% 发生在 $125\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,对应于配合物中配位的 DMSO 分子的失去(理论值为 12.98%),剩余物质能一直稳定到 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右开始出现结构的分解,至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 未停止。对于配合物 **2** 而言,有 3 个明显的失重过程,7.12% 客体 DMF 分子的失去持续到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (理论值为 6.69%),随即就是 Hdpphen 阳离子的分解,然后就是配位结构中配体 dpphen 的失去,一直延续到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,对应 dpphen 的失重 60.79%(理论值为 61.01%)。2 个配合物的最终残重显示,最终残余物既不是 Bi_2O_3 ,也不是 BiCl_3 ,可能是两者之间的混合物。

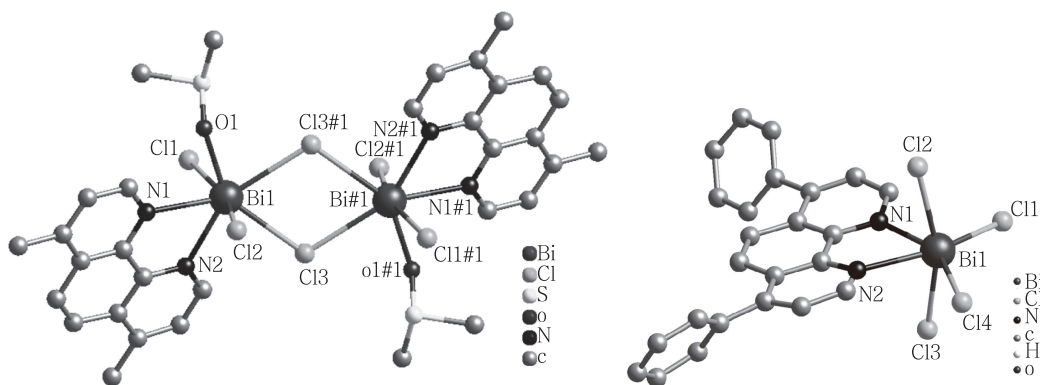


图 2 配合物 1 和 2 的配位环境图

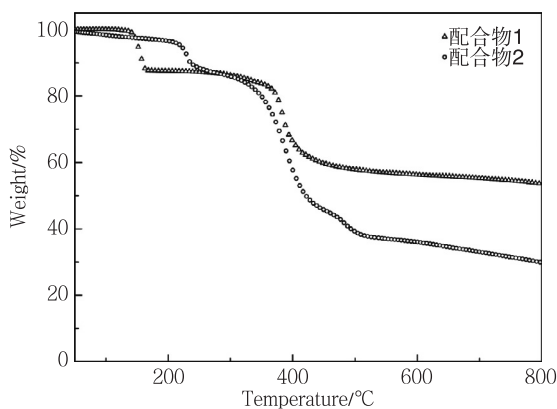


图 3 配合物 1 和 2 的热重曲线图

2.4 配合物的催化性质研究

2.4.1 配合物结构对反应的影响

以配合物 1 和 2 催化 CL 本体开环聚合为反应模型,首先考察了它们在摩尔分数为 0.025% 时,在 160 °C 下,催化 CL 本体 ROP 反应过程中转化率与时间的变化关系。如图 4 所示,随着聚合时间的变化,配合物 1 催化 CL 本体开环聚合的反应速率比配合物 2 稍快,反应 48 h 后,配合物 1 催化 CL 本体聚合反应的转化率达到 95%,而以配合物 2 为催化剂在同样条件下,转化率则达到 90%。活性的差别可能是由于双核和单核 Bi(Ⅲ) 的配位环境以及空间位阻的不同造成的。

2.4.2 反应温度对反应的影响

在上述基础上,选用摩尔分数 0.05% 的配合物 1 为催化剂。首先研究了其在 130,140,150,160,170,180,190 °C 下,催化 CL 本体开环聚合反应转化率随时间的变化。如图 5 所示,随着反应时间的延长,反应温度越高,聚合反应相应加快;

表 2 配合物 1 和 2 的主要键长 (nm) 和键角 (°)

配合物 1			
Bi1—O	0.233 8(7)	Bi1—N1	0.251 5(8)
Bi1—N2	0.257 7(9)	Bi1—Cl1	0.271 5(4)
Bi1—Cl2	0.261 6(3)	Bi1—Cl3	0.299 4(3)
Bi1—Cl3 # 1	0.295 5(3)		
O1—Bi1—N1	76.2(3)	O1—Bi1—N2	136.3(3)
N1—Bi1—N2	64.3(3)	O1—Bi1—Cl2	88.8(2)
N1—Bi1—Cl2	75.7(2)	N2—Bi1—Cl2	98.3(2)
O1—Bi1—Cl1	82.3(2)	N1—Bi1—Cl1	87.4(2)
N2—Bi1—Cl1	78.2(2)	Cl2—Bi1—Cl1	162.4(1)
O1—Bi1—Cl3	145.2(2)	O1—Bi1—Cl3 # 1	74.8(2)
N1—Bi1—Cl3	136.7(2)	N1—Bi1—Cl3 # 1	147.9(2)
N2—Bi1—Cl3	78.1(2)	N2—Bi1—Cl3 # 1	147.4(2)
Cl1—Bi1—Cl3	106.0(1)	Cl1—Bi1—Cl3 # 1	102.0(1)
Cl2—Bi1—Cl3	90.0(1)	Cl2—Bi1—Cl3 # 1	90.3(1)
Cl3 # 1—Bi1—Cl3 ¹⁾	70.4(1)		

配合物 2			
Bi1—N1	0.241 8(4)	Bi1—N2	0.245 9(4)
Bi1—Cl1	0.268 4(2)	Bi1—Cl2	0.269 1(2)
Bi1—Cl3	0.263 1(1)	Bi1—Cl4	0.283 4(2)
N1—Bi1—Cl1	87.0(1)	N1—Bi1—Cl2	79.8(1)
N1—Bi1—Cl3	83.5(1)	N1—Bi1—Cl4	150.2(1)
N1—Bi1—N2	67.3(1)	N2—Bi1—Cl1	153.6(1)
N2—Bi1—Cl2	83.2(1)	N2—Bi1—Cl3	81.3(1)
N2—Bi1—Cl4	83.0(1)		

1) 对称操作: For 1, #1: $-x+1, -y+1, -z$ 。

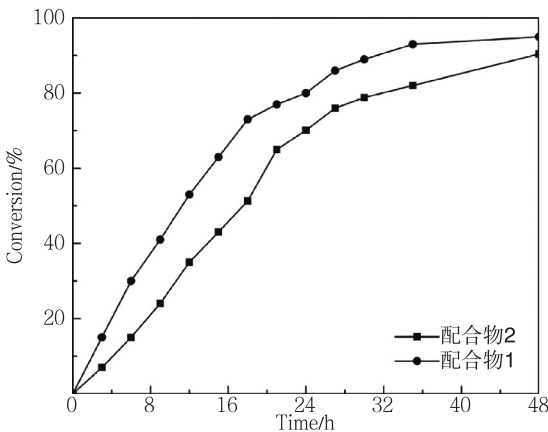


图 4 配合物 1 和 2 催化 CL 本体开环聚合转化率与时间的关系

随着反应温度的升高,聚合反应的转化率先呈上升趋势慢慢趋于平稳。当反应温度为 140 ℃时,反应 48 h 后,转化率仅为 59%;随着温度增加至 160 ℃时,反应 48 h 后,反应转化率为 98%。采用 GPC 检测了不同温度下 PCL 的分子质量及其分布指数,结果如表 3 所示。当反应温度低于 150 ℃时,随着反应温度的升高,PCL 的相对分子质量是升高的;但当温度高于 150 ℃时,分子质量则逐渐降低,该现象可归结于 PCL 在高温下热降解加速引起的。综合上述反应温度对 CL 转化率和 PCL 分子质量的影响,结果表明,配合物 1 催化 CL 开环聚合较优的反应温度为 150 ℃。

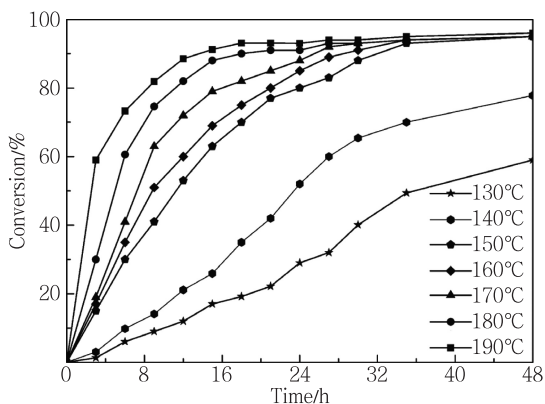


图 5 反应温度对配合物 1 催化 CL 本体开环聚合转化率的影响

2.4.3 催化剂浓度对反应的影响

在温度为 150 ℃时,分别考察了摩尔分数为 0,0.010%,0.025%,0.05%,0.10%,0.20%的配合物 1 催化剂对 CL 转化率和 PCL 分子质量的影响。如图 6 所示,当不加催化剂时,转化率极低;随着催化剂浓度的增加,聚合反应速率不断加快。当催化剂摩尔分数为 0.010%时,反应 48 h,聚合反应的转化率为 14%;当催化剂摩尔分数增加至 0.05%时,反应 48 h 后,聚合反应转化率大于 98%;随着催化剂摩尔分数增加到 0.20%,聚合反应速率进一步加快。随着反应时间延长至 60 h,当催化剂摩尔分数为 0.025%时,单体聚合反应后的转化率大于 98%。GPC 对不同温度下合成的 PCL 分析显示(见表 4),低催化剂含量对高分子质量有利,当催化剂摩尔分数为 0.025%时,PCL 的重均分子质量达到 66 100 u,聚合物分子质量分布指数为 1.44。但随着催化剂含量进一步增加,PCL 的分子质量虽然下降幅度较小,但其分子质量分布明显变宽,当催化剂摩尔分数为 0.2% 时,PDI 值达到 1.95。上述结果表明,

表 3 配合物 1 在不同温度下对 PCL 分子质量及其分布指数的影响

编号	反应温度/℃	数均分子质量/u	重均分子质量/u	分子质量分布指数
1	130	15 600	25 000	1.60
2	140	17 300	31 400	1.81
3	150	44 600	62 500	1.40
4	160	34 500	59 400	1.72
5	170	29 000	53 700	1.85
6	180	28 800	47 900	1.66
7	190	14 600	28 200	1.93

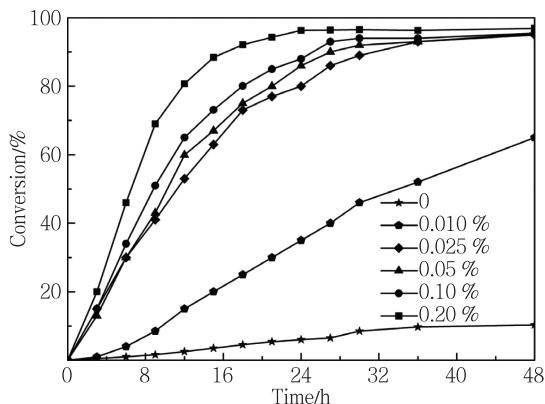


图 6 配合物 1 的用量对催化 CL 本体开环聚合转化率的影响

表 4 配合物 1 的用量对 PCL 分子质量及其分布指数的影响

编号	x (催化剂)/%	数均分子质量/u	重均分子质量/u	分子质量分布指数
1	0	4 500	5 600	1.23
2	0.010	31 600	54 500	1.72
3	0.025	47 200	66 100	1.40
4	0.050	44 300	62 500	1.44
5	0.100	32 700	60 100	1.84
6	0.200	29 000	56 600	1.95

催化剂的浓度对聚合反应的转化率和分子质量影响较大,在该催化体系中,较优的催化剂摩尔分数为 0.025%。

2.4.4 催化体系适应性考察

在上述较优反应条件下,进行了单体底物的拓展,利用带有不同取代基团的己内酯、以及其它一些多元环脂和碳酸酯探讨配合物 **1** 催化本体开环聚合反应的适用性,如表 5 所示。对己内酯衍生物而言,由于空间位阻效应的影响,当甲基在邻位和对位时,单体转化率较好(编号 2 和 3),但分子质量相对较低;当对位有两个甲基时,虽然聚合反应比前者略慢,但重均分子质量可达到 58 800 u(编号 4)。进一步研究发现,配合物 **1** 对催化六元环的丙交酯、戊内酯和碳酸二甲酯以及八元环的环庚酯也显示较好的活性,单体转化率为 82%~99%,重均分子质量在 42 300~58 800 u 范围内(编号 5~8)。需要指出的是,当选用五元环丁内酯在同样条件下尝试进行本体开环聚合,结果发现,配合物 **1** 未能实现催化其开环,这应该是由于丁内酯的环张力极小的缘故。

2.4.5 催化机理的推测

Bi(III)配合物催化 CL 本体开环聚合的反应机理可能与文献报道的其它金属配合物类似,都属于“配位-插入”机理^[15],如图 7 所示。

该过程中,CL 首先与配合物结构中的 Bi(III)离子配位;然后通过“配位-插入”开环引发,CL 的羰基在与 Bi(III)离子配位作用下,羰基双键被加成,酰氧键断裂开环,该过程中金属 Bi(III)部分迁移到单体羰基相邻的氧原子上,形成新的 Bi—O 键活性中心。此后,不断重复上述过程,进而实现链增长。

3 结 论

本文基于 1,10-邻菲罗啉衍生物配体 dmphen 和 dpphen,分别于 Bi(III)盐常温下反应得到两个新的 Bi(III)的配合物 **1** 和 **2**,并采用元素分析、红外光谱、热重、X-射线粉末和单晶衍射等手段对其进行表征。单晶结构解析显示,**1** 是一个基于氯桥连的双核结构,而 **2** 则是一个单核的离子型配合物。首次将些类配合物应用于己内酯的本体开环聚合反应中,结果表明,配合物 **1** 具有较好的催化活性。详细研究了聚合温度以及催化剂量对单体转化率及聚酯产物分子质量的影响,发现在 150℃下和催化剂摩尔分数为 0.025%为较优的反应条件,48 h 后,己内酯转化率达 99%,重均分子质量为 66 100 u,分子质量分布指数为 1.40。对环脂底物适用性的考察发现,配合物 **1** 也能较好的催化不同取代基的己内酯以及六元环和八元环内脂的本体开环聚合,具有一定的普适性。

表 5 配合物 **1** 催化系列环内酯和碳酸酯本体开环聚合

编号	单体	转化率/ %	数均分子 质量 /u	重均分子 质量 /u	分子质量 分布指数
1	己内酯	99	47 200	66 100	1.40
2	2-甲基己内酯	99	30 600	42 300	1.38
3	4-甲基己内酯	99	36 300	52 800	1.45
4	4,4-二甲基己内酯	86	38 200	58 800	1.54
5	丙交酯	99	36 800	56 500	1.54
6	戊内酯	82	38 700	53 700	1.39
7	碳酸二甲酯	96	32 400	42 300	1.55
8	环庚酯	99	27 300	46 500	1.71

说明:反应条件为环酯 13.9 mmol,0.025%配合物 **1**,150℃,48 h。

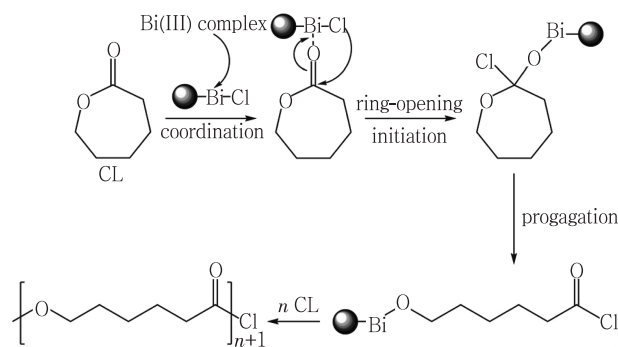


图 7 Bi(III)配合物催化 CL 本体开环聚合可能的反应机理

参考文献:

- [1] HABIBI Y, GOFFIN A L, SCHILTZ N, et al. Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization [J]. *J Mater Chem*, 2008, 18(41): 5002-5010.
- [2] BOUYAHYI M, PEPELS M P F, HEISE A, et al. ω -Pentadecalactone polymerization and ω -pentadecalactone/ ϵ -caprolactone copolymerization reactions using organic catalysts [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(8): 3356-3366.
- [3] CHENH Y, HUANG B H, LIN C C. A highly efficient initiator for the ring-opening polymerization of lactides and ϵ -caprolactone: a kinetic study [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5400-5405.
- [4] CHAGNEUX N, TRIMAILLE T, ROLLET M, et al. Synthesis of poly(n-butyl acrylate)-b-poly(ϵ -caprolactone) through combination of SG1 nitroxide-mediated polymerization and Sn(Oct)₂-catalyzed ring-opening polymerization: study of sequential and one-step approaches from a dual initiator [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(24): 9435-9442.
- [5] YANG N, SUN H. Biocoordination chemistry of bismuth: recent advances [J]. *Coord Chem Rev*, 2007, 251(17): 2354-2366.
- [6] PARK Y, MCDONALD K J, CHOI K-S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(6): 2321-2337.
- [7] GUAN M, XIAO C, ZHANG J, et al. Vacancy associates promoting solar-driven photocataytic activity of ultrathin bismuth oxychloride nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(28): 10411-10417.
- [8] 郭纯晶, 杨超, 曹剑瑜, 等. 水热法合成 NCQD/BiOCl 复合物及其光催化分解水性能 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2018, 30(3): 41-49.
- [9] LU Y, SCHMIDT C, BEUERMANN S. Fast synthesis of high-molecular-weight polyglycolide using diphenyl bismuth bromide as catalyst [J]. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216(4): 395-399.
- [10] DUVAL C, NOUVEL C, SIX J L. Is bismuth subsalicylate an effective nontoxic catalyst for PLGA synthesis [J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2014, 52(8): 1130-1138.
- [11] VUORINEN S, LAHCINI M, HATANPAEAE T, et al. Bismuth(III) alkoxide catalyst for ring-opening polymerization of lactides and ϵ -caprolactone [J]. *Macromol Chem Phys*, 2013, 214(6): 707-715.
- [12] GAO J, YUAN Y, CUI A J, et al. Bismuth(III) complexes based on bis(triazol) ligands: effect of fluorine substitution on the structure and catalysis for the polymerization of glycolide [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2016, 642(11): 698-703.
- [13] BRUKER A X S. SAINT software reference manual V. 6.23 [M]. Madison: WI, 2002.
- [14] SHELDRICK G M. A short history of SHELX [J]. *Acta Crystallogr*, 2008, A64: 112-122.
- [15] DECHY-CABARET O, MARTIN-VACA B, BOURISSOU D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide [J]. *Chem REV*, 2004, 104(12): 6147-6176.

(责任编辑:殷丽莉)