

文章编号: 1006-3080(2025)03-0295-12

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240807002

# 多齿氨基酚氧基锌络合物催化外消旋 $\beta$ -丁内酯开环聚合研究

王 真, 马海燕

(华东理工大学化学与分子工程学院, 金属有机化学研究室, 上海 200237)

**摘要:** 聚-3-羟基丁酸酯(P3HB)的立体规整性对其力学性能有很大影响, 设计合成高效催化剂实现外消旋 $\beta$ -丁内酯立体选择性开环聚合成为该领域的难点和热点问题。本文合成了一系列具悬垂苯并咪唑结构的氨基酚氧基锌络合物 **Zn1~Zn7**, 并对 **Zn4** 的分子结构进行 X-ray 单晶衍射表征。在异丙醇存在下, 该系列锌络合物对外消旋 $\beta$ -丁内酯开环聚合具有较好的催化活性, 周转频率(TOF)最高达  $116 \text{ h}^{-1}$ , 并具有一定的间规立体选择性, 其间规度( $P_r$ )范围为  $0.58\sim 0.66$ 。配体的各取代基, 尤其是酚氧基邻位取代基, 对络合物催化活性影响显著, 但对立体选择性的影响不明显。基于活性中心结构、聚合物端基的分析结果, 推测该系列络合物通过配位-插入机理催化外消旋 $\beta$ -丁内酯, 聚合得到异丙氧基和羟基封端的线性 P3HB。此外, 在不影响立体规整度判断的情况下, 开发了一种利用核磁共振谱评价 P3HB 规整度的方式, 该方式较传统定量碳谱的表征方式更加便捷、经济。

**关键词:** 苯并咪唑取代氨基酚类配体; 锌络合物; 外消旋 $\beta$ -丁内酯; 开环聚合; 间规选择性

中图分类号: O621.3

文献标志码: A

以聚烯烃为代表的合成高分子的广泛应用, 给人们的生活带来很多便利, 但同时也对环境和生态造成了较大的伤害。近年来, 随着对自然资源可持续利用和环境保护的重视, 为从根源上解决白色污染问题, 开发生物可降解高分子材料成为当前的趋势<sup>[1-4]</sup>。作为一类重要的生物可降解性聚合物, 聚羟基脂肪酸酯<sup>[5]</sup>(PHA)受到学术界和工业界越来越广泛的关注, 其中聚-3-羟基丁酸酯(P3HB)是最简单且被研究最多的聚羟基脂肪酸酯。通过微生物合成的聚-(*R*)-3-羟基丁酸酯(*P*-(*R*)-3HB)具有全同结构, 是一种结晶性的热塑性材料, 在力学性能方面与等规聚丙烯(*i*-PP)非常接近, 因此高等规 P3HB 被认为是性能媲美等规聚丙烯的生物可降解高分子材料<sup>[6-8]</sup>。单一手性的(*R*)- $\beta$ -丁内酯成本较高, 而(*S*)- $\beta$ -丁内酯较难获取, 因此以经济易得的外消旋 $\beta$ -丁内酯(*rac*- $\beta$ -BL)为单体, 利用催化剂高效催化实现其立体选择性开环

聚合(ROP), 特别是等规选择性聚合, 制备高性能 P3HB 具有重要意义<sup>[9-11]</sup>。

目前可实现高活性、高立体选择性催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合的催化剂主要为稀土金属如钪<sup>[12-15]</sup>、镧<sup>[16-18]</sup>、铈<sup>[19]</sup>等的络合物。2006年, Carpentier 课题组<sup>[12]</sup>报道了 *N*-甲氧乙基取代氨基双酚氧基钪络合物, 首次实现高活性、高间规选择性催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合。在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  下、甲苯中, 用酚氧基邻位三苯甲基取代的钪络合物催化 400 倍物质的量的 *rac*- $\beta$ -BL (即催化剂与 *rac*- $\beta$ -BL 的物质的量之比为  $1:400$ , 全文表述同), 并聚合  $1 \text{ min}$ , 单体转化率( $\alpha$ )可达到  $98\%$  以上, 聚合物间规度( $P_r$ )为  $0.94$ , 熔点达到  $183 \text{ }^\circ\text{C}$ , 高于全同 P3HB 的熔点( $T_m = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[20]</sup>。2023年, Rieger 课题组<sup>[21]</sup>合成了一系列 Salan 型配体, 通过与  $\text{Y}(\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2)_3(\text{THF})_2$  原位反应生成催化剂的方式催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合。他们通过调控配体骨架氮原

收稿日期: 2024-08-07

基金项目: 国家自然科学基金 (21871082)

作者简介: 王 真(1998—), 男, 浙江嘉兴人, 硕士生, 主要研究方向为金属有机催化聚合。E-mail: wz40131@163.com

通信联系人: 马海燕, E-mail: haiyanma@ecust.edu.cn

引用本文: 王 真, 马海燕. 多齿氨基酚氧基锌络合物催化外消旋  $\beta$ -丁内酯开环聚合研究 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(3): 295-306.

Citation: WANG Zhen, MA Haiyan. Ring-Opening Polymerization of *rac*- $\beta$ -Butyrolactone Catalyzed by Zinc Complexes Bearing Multidentate Aminophenolate Ligands[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(3): 295-306.

子上取代基的类型,实现了由间规选择性向等规选择性的转化。其中当骨架氮未取代时,具有环己亚基桥联、酚氧基邻位引入枯基的 Salan 配体/ $Y(N(SiHMe_2)_3)(THF)_2$ 组合,在室温下催化 2000 倍物质的量的 *rac*- $\beta$ -BL 聚合,仅 3 min 可达 80% 的单体转化率,周转频率(TOF)为  $32\,000\ h^{-1}$ ,等规度( $P_m$ )为 0.84;当降低反应温度至  $-35\ ^\circ C$  时, $P_m$  提升至 0.89,所得 P3HB 断裂伸长量为 392%,与等规聚丙烯相当。同年,朱剑波课题组<sup>[8]</sup>采用相同的策略,将不同手性基团桥联的 Salen 型配体与  $Y[N(SiHMe_2)_3](THF)_2$  和  $Ph_2CHCH_2OH$  原位反应催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合。采用外消旋手性 Spiro 基团桥联的 Salen 型配体时,相应催化体系具有极高的活性(TOF =  $43\,200\ h^{-1}$ )和间规选择性, $P_r > 0.99$ ;采用 Spiro-BINOL-Salen 型配体时,当 Spiro 基团与 BINOL 基团构型相同时,催化体系表现出等规选择性,在室温下、甲苯中催化 200 倍物质的量的 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时,仅需 10 min,  $\alpha$  达 70%,  $P_m = 0.91$ ;当温度降低至  $-35\ ^\circ C$  时, $P_m = 0.99$ 。这些高效体系推动了 *rac*- $\beta$ -BL 立体选择性聚合的研究。

稀土金属价格较昂贵,且其生物相容性情况仍不确定,基于廉价易得、生物相容性好的金属元素开发高效催化剂,在生物可降解材料领域具有更广阔的应用前景。迄今为止,利用锌<sup>[22-25]</sup>、镁<sup>[26]</sup>等环境友好金属的络合物催化 *rac*- $\beta$ -BL,实现高活性、较高立体选择性开环聚合的报道仍非常有限。2010 年, Liu 课题组<sup>[22]</sup>报道了三齿氨基亚氨基苯胺配体的锌和镁络合物,在蒽基甲醇存在下引发 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合,锌络合物在  $30\ ^\circ C$  下、甲苯中,单体、催化剂与蒽基甲醇的物质的量之比为 100 : 1 : 1 时,催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合 16 h,  $\alpha$  为 92%,活性高于镁络合物,但立体选择性低于镁络合物(Zn:  $P_r = 0.47$ ; Mg:  $P_r = 0.69$ )。2016 年, Mehrkhodavandi 课题组<sup>[27]</sup>报道了一类手性环己二氮取代酚配体的高活性双核锌络合物,在  $25\ ^\circ C$  下、二氯甲烷中,酚氧基邻、对位叔丁基取代的络合物催化 400 倍物质的量的 *rac*- $\beta$ -BL 聚合 1 min,单体就能基本转化完全,TOF =  $23\,760\ h^{-1}$ ,  $P_r = 0.71$ ;当温度降低至  $-30\ ^\circ C$  时, $P_r$  提高至 0.75。2020 年, Garden 课题组<sup>[28]</sup>报道了邻位二(氨基醇)取代酚配体的双核锌络合物,在  $60\ ^\circ C$  下、甲苯中催化 100 倍物质的量的 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合,在聚合初期、单体转化率较低( $\alpha=18\%$ )时, $P_r$  为 0.70;聚合 6 h 后, $\alpha$  为 60%, $P_r$  下降至 0.65。

由上可见,锌络合物用于催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合取得了一定的进展,但至今仍鲜有兼具高活性和高立体选择性的锌催化剂报道,有待于进一步研究构效

关系,以提升其催化性能。2019 年,我们课题组<sup>[29]</sup>报道了具悬垂苯并咪唑结构的氨基酚氧基锌络合物对外消旋丙交酯(*rac*-LA)聚合具有高活性和高等规选择性。鉴于 *rac*-LA 和 *rac*- $\beta$ -BL 的聚合具有一定的相似性,本文利用该系列锌络合物,进一步研究其催化 *rac*- $\beta$ -BL 立体选择性开环聚合的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

配体合成过程中所用药品均为分析纯:苯酚、邻苯二胺、多聚甲醛、六甲基硅胺、苄溴均购自国药集团化学试剂有限公司;甲苯、四氢呋喃、正己烷均购自上海凌峰化学试剂有限公司。凡涉及金属有机反应以及聚合相关的实验操作均使用严格 Schlenk 操作和手套箱技术。甲苯、四氢呋喃及正己烷等均在氩气保护下加入钠丝和二苯甲酮回流,进行无水处理,变蓝色或深紫色后收集使用;苄苯在氩气保护下加入钠丝回流进行无水处理,存放于手套箱中使用。*rac*- $\beta$ -BL 中加入氯化钙浸泡数天,然后进行减压蒸馏,收集 133 Pa 真空下、 $10\ ^\circ C$  时的馏分,该馏分为无色透明液体。

### 1.2 测试与表征

$^1H$ -NMR 和  $^{13}C$ -NMR 谱图用 AVNCE-400 氢核磁共振仪(德国 Bruker 公司)检测,  $CDCl_3$  为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。元素分析采用 EA-1106 元素分析仪(意大利 Carlo-Erba 公司)测定。聚合物分子量和分子量分布数据用 Water-1515 LC 凝胶渗透色谱仪(德国 Water 公司)测定,四氢呋喃为流动相,流速  $1\ mL/min$ ,柱温和检测器温度均为  $35\ ^\circ C$ ,以分子量在  $1.3 \times 10^3 \sim 7.2 \times 10^6\ g/mol$  范围的窄分布线性聚苯乙烯为标样制定标准曲线。

### 1.3 配体及络合物的合成

2-溴甲基-4,6-二氯苯酚、2-溴甲基-4,6-二枯基苯酚、2-氯甲基-N-烃基取代苯并咪唑、配体  $L^1H$ 、 $L^2H$ 、 $L^3H$ 、 $L^4H$ 、 $L^6H$  以及锌络合物 Zn1、Zn2、Zn3、Zn5、Zn6 参考文献<sup>[29]</sup>制备,六甲基硅胺基锌参考文献<sup>[30]</sup>合成。

1.3.1 2- $\{[N-(1-苄基-1H-苯并咪唑-2-基)甲基-N-环己基]氨基甲基\}$ -4,6-二氯苯酚( $L^4H$ )的合成 在氩气保护下,于 250 mL Schlenk 瓶中加入  $N-[(1-苄基-1H-苯并咪唑-2-基)甲基]$ 环己基胺(3.18 g, 纯度 95% 以上,约  $10.0\ mmol$ )、 $K_2CO_3$ (2.07 g,  $15.0\ mmol$ )以及 50 mL  $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF),搅拌约 10 min,溶液呈黑棕色。将 2-溴甲基-4,6-二氯苯酚(2.79 g,  $11.0\ mmol$ )

溶于 40 mL DMF 中, 缓慢滴加入上述溶液中, 滴毕继续反应 12 h。反应液用二氯甲烷萃取, 有机相用水洗多次, 除去 DMF, 用无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸馏除去溶剂后得到深棕色黏稠液体。加入 200 mL 甲醇, 快速搅拌 1 h 后, 有固体析出, 倾倒掉母液, 固体残余物中加入甲醇洗涤, 直至溶液澄清, 过滤后即可得到白色固体粉末 (3.68 g, 收率 75%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 11.99 (br s, 1H, OH), 7.81~7.78 (m, 1H, ArH), 7.29~7.25 (m, 4H, PhH), 7.24~7.22 (m, 2H, ArH & PhH), 7.16 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 1H, ArH), 6.95~6.93 (m, 2H, ArH), 6.82~6.81 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 1H, ArH), 5.38 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>=N), 2.71 (m, 1H, NCH of cyclohexyl), 1.92~1.90 (m, 2H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.80~1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.64~1.61 (m, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.29~1.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.05~0.99 (m, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 152.45, 150.85, 142.07, 135.72, 129.16, 128.55, 127.67, 126.07, 124.94, 123.23, 122.71, 121.61, 119.98, 110.41 (all ArC), 59.14 (ArCH<sub>2</sub>), 53.93 (PhCH<sub>2</sub>), 47.03 (NCH<sub>2</sub>C=N), 46.22 (NCH), 27.97 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 26.05 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 25.45 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl)。Anal. Calcd. For C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O: C, 68.02; H, 5.91; N, 8.50。Found: C, 67.81; H, 6.01; N, 8.38%。

1.3.2 2- $\{[N-(1\text{-甲基-1H-苯并咪唑-2-基})\text{甲基-N-苯基氨基}]\text{甲基}\}$ -4,6-二(2-苯基丙-2-基)苯酚 (**L<sup>7</sup>H**) 的合成

除底物  $N-[1\text{-甲基-1H-苯并咪唑-2-基})\text{甲基}]$  苯胺 (2.37 g, 纯度 95% 以上, 约 10.0 mmol) 和 2-溴甲基-4,6-二(2-苯基丙烷-2-基) 酚 (5.79 g, 纯度约 80%, 11.0 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.38 g, 10.0 mmol) 外, 其他实验步骤及操作与 **L<sup>4</sup>H** 一致, 过滤后即可得到白色固体粉末 (4.82 g, 收率 83%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.37 (br s, 1H, OH), 7.66~7.64 (m, 1H, ArH), 7.29~7.15 (m, 14H, ArH), 6.96~6.92 (m, 3H, ArH), 6.80 (d,  $^4J = 2.3$  Hz, 1H, ArH), 4.43 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 4.35 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>=N), 3.35 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 152.23, 151.36, 150.77, 150.71, 149.17, 141.90, 141.09, 136.13, 135.84, 129.27, 129.02, 128.14, 127.96, 127.84, 126.67, 126.02, 125.71, 125.26, 124.74, 123.26, 120.38, 120.14, 119.85, 119.63, 109.53 (all ArC), 54.98 (PhCH<sub>2</sub>), 49.95 (NCH<sub>2</sub>C=N), 42.58 (NCH), 42.18 (NCH<sub>3</sub>), 31.11 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CPh), 31.06 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CPh), 29.77 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CPh)。Anal. Calcd. For C<sub>40</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O: C, 82.86; H, 7.13; N, 7.25。Found: C, 82.74; H, 7.12; N, 7.30%。

1.3.3 络合物 **Zn4** 的合成 在手套箱称取 Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.384 g, 1.00 mmol) 于 50 mL Schlenk 瓶中, 加入 5 mL 甲苯溶解, 分批多次加入配体 **L<sup>4</sup>H** (0.439 g, 1.00 mmol) 的粉末, 搅拌反应 12 h, 固体逐渐溶解, 呈透明液体。浓缩溶液至大量固体析出, 过滤出固体, 用正己烷洗涤固体, 抽干后得到白色固体粉末 (432 mg, 收率 60%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 7.92 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H, ArH), 7.15~7.12 (m, 2H, toluene), 7.06~6.97 (m, 8H, ArH & toluene), 6.81 (t,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, ArH), 6.54~6.49 (m, 4H, ArH), 4.46 (d,  $^3J = 16.6$  Hz, 1H, ArCH<sub>2</sub>), 4.31 (d,  $^3J = 16.6$  Hz, 1H, ArCH<sub>2</sub>), 3.83 (d,  $^3J = 11.6$  Hz, 1H, PhCH<sub>2</sub>), 3.37 (d,  $^3J = 16.3$  Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>C=N), 3.09 (d,  $^3J = 16.3$  Hz, 1H, NCH<sub>2</sub>C=N), 2.85~2.75 (m, 1H, NCH), 2.68 (d,  $^3J = 11.6$  Hz, 1H, PhCH<sub>2</sub>), 2.58 (br d,  $^3J = 10.1$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 2.10 (s, 3H, toluene), 1.85 (br s, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.71 (br d,  $^3J = 12.8$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.65~1.55 (m, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.44 (br d,  $^3J = 12.8$  Hz, 1H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 1.19~0.84 (m, 4H, CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 0.55 (s, 18H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 163.08, 152.14, 137.91 (toluene), 137.76, 134.99, 134.35, 129.95, 129.64, 129.33 (toluene), 128.71, 128.56 (toluene), 126.69, 126.24, 125.68 (toluene), 124.86, 124.79, 124.29, 119.06, 116.11, 110.37 (All ArC), 66.33 (ArCH<sub>2</sub>N), 55.31 (NCH<sub>2</sub>Ph), 49.61 (NCH<sub>2</sub>C=N), 47.01 (NCH), 27.54 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 27.47 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 26.16 (CH of cyclohexyl), 25.97 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 25.92 (CH<sub>2</sub> of cyclohexyl), 21.43 (toluene), 6.10 (N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。Anal. Calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>OSi<sub>2</sub>Zn·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>: C, 60.69; H, 6.71; N, 6.91。Found: C, 60.50; H, 6.72; N, 6.90%。

1.3.4 络合物 **Zn7** 的合成 除反应物 **L<sup>7</sup>H** (0.579 g, 1.00 mmol) 和 Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0.384 g, 1.00 mmol) 外, 其他实验步骤操作与 **Zn4** 一致, 重结晶得到白色固体粉末 (421 mg, 收率 52%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 7.72~7.70 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1H, ArH), 7.25~6.86 (m, 18H, ArH), 6.56 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 1H, ArH), 6.45 (d,  $^3J = 2.5$  Hz, 1H, ArH), 4.52 (d,  $^3J = 11.4$  Hz, 1H, ArCH<sub>2</sub>), 3.51 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.93 (d,  $^3J = 11.0$  Hz, 1H, ArCH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.29 (s, 18H, N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta$ ): 164.87, 152.68, 152.31, 151.34, 138.53, 137.77, 135.17, 133.16, 129.51, 128.23, 128.18, 127.94, 127.74,

126.97, 126.74, 125.83, 125.44, 124.82, 123.97, 123.93, 122.58, 121.46, 119.56, 109.54 (All ArC), 65.79 (ArCH<sub>2</sub>), 51.18 (NCH<sub>2</sub>C=N), 43.31, 42.20 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.88, 31.32, 31.02, 28.54 (PhC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.28 (NCH<sub>3</sub>), 6.08 (N(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Anal. Calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>58</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zn: C, 68.67; H, 7.27; N, 6.96. Found: C, 68.37; H, 7.23; N, 7.03.

#### 1.4 Zn4 的单晶衍射分析

**Zn4** 的单晶结构采用 SMART Apex II CCD 单晶衍射仪(德国 Bruker 公司)于 -60 °C 下测定, 石墨单色化 Mo-K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )。单晶解析采用 SHELXS-97 和 SHELXL-2013 程序, 采用全矩阵最小二乘法对所有非氢原子进行各向异性的  $F^2$  细化。氢原子被放置在计算位置, 并包括在结构计算中, 无需进一步细化参数。数据收集、还原和精修由 Bruker SAINT 程序完成。用 ORTEP 程序生成分子结构图, **Zn4** 的分子式为 C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Zn, 晶体属于单斜晶系, P 21/c 空间群。晶胞参数(括号中数据表示偏差):  $a = 10.3827(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.4296(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.7199(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 98.827(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ 。

#### 1.5 典型聚合反应

在手套箱中, 于干燥的样品瓶中称取 0.04 mmol 锌络合物 **Zn1**, 加入 1 mL 甲苯溶解, 滴加 1 mL 的异丙醇甲苯溶液(2.4 mg/mL), 配制成浓度为 0.04 mol/L 的催化剂溶液。分别在数个干燥的 10 mL Schlenk 瓶中称取 172 mg *rac*- $\beta$ -BL(2 mmol), 并加入 0.5 mL 甲苯溶解。向前述每个瓶中加入 0.5 mL 的催化剂溶液, 保持单体浓度为 2.00 mol/L, 催化剂浓度为 0.01 mol/L, 快速带出手套箱并置于  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  水浴中搅拌。到一定反应时间后, 取少量反应液加入非干燥氩代氯仿终止聚合, 经 <sup>1</sup>H-NMR 检测计算单体转化率。反应瓶中加入常规非干燥处理石油醚终止聚合, 聚合物析出, 再加入二氯甲烷溶解转移至 10 mL 圆底烧瓶中, 用旋蒸除去绝大部分溶剂后加入甲醇使聚合物沉淀, 并洗去残留的 *rac*- $\beta$ -BL 单体, 收集聚合物, 用真空油泵抽除溶剂, 经 <sup>1</sup>H-NMR 或 <sup>13</sup>C-NMR 测试计算规整度, 利用凝胶渗透色谱法(GPC)测得聚合物数均分子量及分子量分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锌络合物的合成及结构分析

参照文献 [29] 报道, 将具悬垂苯并咪唑结构的氨基酚配体 **L<sup>1</sup>H**~**L<sup>7</sup>H** 与 Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 在甲苯中反应, 通过消除中性硅胶得到锌络合物 **Zn1**~**Zn7**, 如

图 1 所示。该系列络合物溶解度较差, 反应中生成的中性硅胶不会对纯化过程产生较大影响, 故对文献纯化方法进行改进, 直接浓缩反应液使络合物析出, 经洗涤即可得到分析纯络合物, 产率提高, 达到 52%~62%。所有络合物经核磁检测结构正确, 未知化合物 **L<sup>4</sup>H**、**L<sup>7</sup>H** 以及 **Zn4** 和 **Zn7** 则进一步通过元素分析表征。

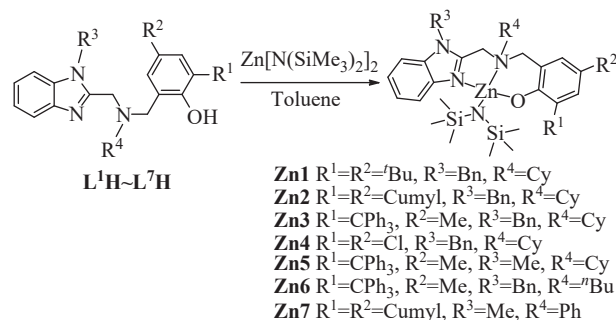


图 1 锌络合物 **Zn1**~**Zn7** 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of zinc complexes **Zn1**~**Zn7**

从四氢呋喃/正己烷饱和溶液中培养得到 **Zn4** 的单晶, 为无色透明棱柱型晶体。经 X-ray 单晶衍射分析, 其分子结构如图 2 所示, 典型键长、键角数据见表 1。络合物 **Zn4** 在固体状态下为单核结构, 属于单斜晶系, 多齿配体的两个氮原子、酚氧原子均与锌金属中心配位。与 **Zn2** 的结构对比<sup>[29]</sup>, **Zn4** 中金属中心与配体酚氧原子之间键长更短(**Zn2**: Zn1-O1 键长为 1.9723(13)  $\text{\AA}$ ; **Zn4**: Zn1-O1 键长为 1.9445(17)  $\text{\AA}$ ); 苯并咪唑氮原子与锌金属中心之间的键长也更短(**Zn2**: Zn1-N1 键长为 2.0669(17)  $\text{\AA}$ ; **Zn4**: Zn1-N1 键长为 2.0470(2)  $\text{\AA}$ )。由于 Zn1-O1 键长和 Zn1-N1 键长同时变短, 在环张力的影响下, 导

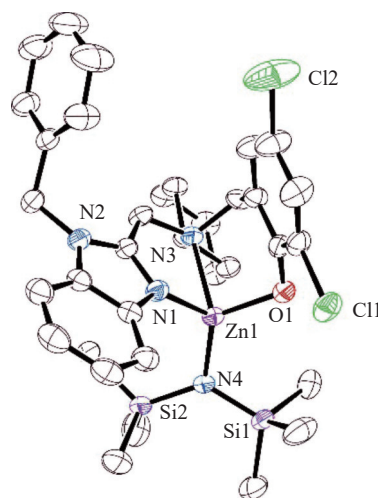


图 2 络合物 **Zn4** 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of complex **Zn4**

表 1 络合物 **Zn4** 的部分键长和键角数据  
Table 1 Selected bond length and angle for complex **Zn4**

Bond length/Å				Bond angle/(°)					
Zn1-O1	Zn1-N1	Zn1-N3	Zn1-N4	O1-Zn1-N1	O1-Zn1-N3	O1-Zn1-N4	N1-Zn1-N3	N1-Zn1-N4	N3-Zn1-N4
1.944 5(17)	2.047 0(2)	2.230 6(19)	1.915 0(2)	101.51(8)	94.01(7)	123.35(8)	80.71(8)	120.79(9)	126.36(8)

Data in parentheses are deviations

致 **Zn4** 中锌金属中心与骨架氮原子之间的键长相比 **Zn2** 拉长。与 **Zn2** 相比, **Zn4** 中金属中心与硅氨基氮之间的键更长(**Zn2** 中 Zn1-N4 键长为 1.912 7(16) Å; **Zn4** 中 Zn1-N4 键长为 1.915 0(2) Å)。这些变化主要是由于配体酚氧基邻、对位氯取代基的吸电子效应导致氧原子上电子云密度降低, 使得多齿配体与金属中心键合更紧密, 在金属中心周围造成更大的位阻效应, 进而导致酚氧基邻位取代基对硅氨基排阻作用更强。与 **Zn2** 相比, **Zn4** 中金属中心与多齿配体各配位原子构成的键角更小, 而硅氨基与配体各配位原子之间构成的键角更大。

## 2.2 锌络合物催化外消旋 $\beta$ -丁内酯开环聚合

2.2.1 影响催化活性的因素 以所合成锌络合物 **Zn1**~**Zn7** 为催化剂, 进行了催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合实验。首先选取典型络合物 **Zn3** 进行聚合条件的筛选, 发现 **Zn3** 作为单组分催化剂引发 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时活性较低, 反应 35 h 才能使 200 倍物质的量的 *rac*- $\beta$ -BL 聚合达到高单体转化率(表 2, Run 8)。将络合物 **Zn3** 预先与异丙醇混合, 生成锌异丙氧基物种后用于催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合。结果表明, 醇的加入显著提高了体系的催化活性, 大大缩短了聚合时间(表 2, Run 9)。因此, 最终采用催化剂与等物质的量的异丙醇

表 2 络合物 **Zn1**~**Zn7** 催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合  
Table 2 Ring-opening polymerization of *rac*- $\beta$ -BL catalyzed by complexes **Zn1**~**Zn7**

Run	Catalyst	$c(\beta\text{-BL})_0:c(\text{Zn})_0:c(\text{PrOH})_0$	Solvent	Time/h	$\alpha^1/\%$	TOF/h <sup>-1</sup>	$M_{n,\text{calcd}}^{2)}/$ (10 <sup>4</sup> g·mol <sup>-1</sup> )	$M_n^{3)}/$ (10 <sup>4</sup> g·mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n^{3)}$	$P_r^{4)}$
1	<b>Zn1</b>	200 : 1 : 1	Toluene	1.5	87	116	1.50	1.60	1.32	0.64
2 <sup>5)</sup>	<b>Zn1</b>	200 : 1 : 1	Toluene	2.0	94	94	1.62	1.74	1.27	0.66
3 <sup>6)</sup>	<b>Zn1</b>	200 : 1 : 1	Toluene	3.8	94	50	1.34	1.62	1.33	0.63
4	<b>Zn1</b>	500 : 1 : 1	Toluene	6.5	91	76	3.91	4.05	1.31	0.64
5	<b>Zn1</b>	200 : 1 : 1	THF	4.0	89	44	1.53	1.39	1.33	0.66
6	<b>Zn2</b>	200 : 1 : 1	Toluene	1.5	82	109	1.41	1.47	1.38	0.58
7	<b>Zn2</b>	200 : 1 : 1	THF	5.5	82	30	1.41	1.20	1.32	0.63
8 <sup>7)</sup>	<b>Zn3</b>	$c(\beta\text{-BL})_0 : c(\text{Zn})_0=200 : 1$	Toluene	35	98	6	1.68	1.78	1.39	0.61
9	<b>Zn3</b>	200 : 1 : 1	Toluene	7.7	90	23	1.55	1.41	1.32	0.60
10	<b>Zn3</b>	200 : 1 : 1	THF	11.5	79	14	1.36	1.59	1.19	0.59
11	<b>Zn4</b>	200 : 1 : 1	Toluene	4.0	95	47	1.63	1.18	1.36	0.60
12	<b>Zn4</b>	200 : 1 : 1	THF	8.0	81	20	1.39	1.79	1.23	0.64
13	<b>Zn5</b>	200 : 1 : 1	Toluene	8.0	91	23	1.57	1.24	1.33	0.59
14	<b>Zn5</b>	200 : 1 : 1	THF	13	81	12	1.39	1.46	1.15	0.59
15	<b>Zn6</b>	200 : 1 : 1	Toluene	4.0	93	46	1.60	1.30	1.38	0.59
16	<b>Zn6</b>	200 : 1 : 1	THF	7.0	80	23	1.38	1.16	1.24	0.62
17	<b>Zn7</b>	200 : 1 : 1	Toluene	1.5	84	112	1.44	1.78	1.68	0.58
18	<b>Zn7</b>	200 : 1 : 1	THF	9.0	92	20	1.58	1.50	1.23	0.56

Polymerization runs were performed at (25 ± 1) °C,  $c(\text{rac-}\beta\text{-BL})_0 = 2.0 \text{ mol/L}$ ; 1) Conversions of *rac*- $\beta$ -BL, determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy; 2)  $M_{n,\text{calcd}} = (c(\text{rac-}\beta\text{-BL})_0/c(\text{Zn})_0) \times 86.04 \times \alpha + 60$ ; 3) Determined by GPC; 4)  $P_r$  is the probability of forming a new *r*-dyad, determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy; 5) THF was added,  $c(\text{THF})_0/c(\text{Zn})_0=20/1$ ; 6) THF was added,  $c(\text{THF})_0/c(\text{Zn})_0=200/1$ ; 7) No <sup>1</sup>PrOH was added

预先混合 5 min 后再加入 *rac*-β-BL 溶液中的方式, 进行系统聚合研究。

该系列锌硅氨基络合物用于催化 *rac*-LA 聚合时<sup>[30]</sup>, 在四氢呋喃中的活性普遍高于在甲苯中的活性。当将 **Zn1**~**Zn7** 用于催化 *rac*-β-BL 聚合时, 发现溶剂的影响与催化 *rac*-LA 聚合时相反。如以 **Zn3** 为催化剂, 采用  $c(\text{rac-}\beta\text{-BL})_0 : c(\text{Zn3})_0 : c(\text{PrOH})_0 = 200 : 1 : 1$ , 在甲苯中催化 *rac*-β-BL 聚合 7.7 h, 单体转化率达 90%; 而以四氢呋喃为溶剂, 聚合 11.5 h, 单体转化率仅达到 79%(表 2, Run 9~10)。动力学研究表明, **Zn3** 在甲苯中催化 *rac*-β-BL 聚合的表观速率常数为  $k_{\text{obs(Tol)}} = (0.44 \pm 0.01) \text{ h}^{-1}$ , 约是在四氢呋喃中表观速率常数的 3 倍( $k_{\text{obs(THF)}} = (0.14 \pm 0.01) \text{ h}^{-1}$ )。由于 *rac*-β-BL 在四氢呋喃和甲苯中没有明显的溶解度差异, 在所采取实验条件下均能得到澄清的聚合反应液, 因此可以忽略单体溶解度对聚合的影响。排除单体在两种溶剂中溶解度差异的影响后, 四氢呋喃与甲苯的区别主要在于两者极性不同以及四氢呋喃是配位性溶剂。

基于此, 选择该系列中活性最高的络合物 **Zn1** 为催化剂, 进一步研究了在甲苯中添加不同量四氢呋喃后对聚合活性的影响。如表 2 中 Run 1 所示, 在室温条件下、以甲苯为溶剂, **Zn1** 催化 200 倍物质的量的 *rac*-β-BL 聚合 1.5 h,  $\alpha$  为 87%, 此时 TOF 值为  $116 \text{ h}^{-1}$ ; 当在甲苯中加入单体 0.1 倍物质的量的四氢呋喃后, TOF 值有所降低; 进一步增加四氢呋喃的量, 加入与单体等物质的量的四氢呋喃, 聚合活性明显下降(表 2, Run 1~3, Run 5)。我们认为在甲苯中添加如此少量的四氢呋喃不会对混合溶剂的极性产生明显的影响, 添加四氢呋喃导致的聚合活性显著降低主要应归因于四氢呋喃的配位性能, 在聚合过程中四氢呋喃与单体的配位竞争作用导致 *rac*-β-BL 聚合活性下降。

由表 2 可知, 络合物酚氧基邻位取代基类型对其催化 *rac*-β-BL 聚合活性的影响较为显著, 尤其是酚氧基邻位为大位阻三苯甲基的 **Zn3**、**Zn5** 和 **Zn6**, 催化活性均较低。络合物中其他位置各取代基的结构对催化 *rac*-β-BL 聚合活性也有一定的影响。当骨架氮取代基为环己基、苯并咪唑氮上为苄基时, 酚氧基邻位较小位阻叔丁基取代的 **Zn1**, 在 25 °C 下、甲苯中,  $c(\text{rac-}\beta\text{-BL})_0 : c(\text{Zn1})_0 : c(\text{PrOH})_0 = 200 : 1 : 1$  时, 催化 *rac*-β-BL 聚合 1.5 h,  $\alpha$  为 87%, TOF =  $116 \text{ h}^{-1}$ (表 2, Run 1)。将酚氧基邻位位阻进一步增大至枯基, 络合物 **Zn2** 在同样条件下催化 200 倍物质的量的 *rac*-β-BL 聚合, 1.5 h 达到 82% 的单体转化率, 活

性略有降低, TOF =  $109 \text{ h}^{-1}$ (表 2, Run 6)。进一步增大酚氧基邻位位阻为三苯甲基, 络合物 **Zn3** 催化 200 倍物质的量的 *rac*-β-BL 聚合 7.7 h 时  $\alpha$  为 90%, 活性显著降低, TOF =  $23 \text{ h}^{-1}$ (表 2, Run 9)。显然, 随酚氧基邻位位阻增大, 催化 *rac*-β-BL 聚合活性降低, 特别是引入三苯甲基后, 活性降低幅度很大。

与 **Zn1** 相比, **Zn4** 邻位氯原子的空间位阻小于叔丁基, 有利于单体配位, 但 **Zn4** 的活性低于 **Zn1**, 说明氯原子的电子效应在起主要作用。氯原子属于吸电子基团, 使金属中心电子云密度降低, 金属中心的 Lewis 酸性增强, 有利于单体的配位, 但由于相应的烷氧基亲核性降低, 不利于聚合过程中金属-烷氧基键对配位单体的亲核进攻<sup>[31]</sup>。**Zn4** 的活性明显低于 **Zn1**, 说明氯原子的拉电子效应对金属-烷氧基键向配位单体的亲核进攻(即单体插入一步)的影响更大, 导致活性降低。这个结果与噁唑啉取代氨基酚氧基锌络合物催化 *rac*-LA 开环聚合结果<sup>[31]</sup>一致, 该系列络合物在酚氧基邻位引入氯原子时也导致催化剂的活性降低。此外, 不排除邻位氯取代时, 由于位阻较小, 聚合过程中金属烷氧基活性物种易发生团聚, 导致活性降低。

与 **Zn3** 相比, **Zn5** 只改变了苯并咪唑氮上的取代基, 在甲苯中催化 *rac*-β-BL 开环聚合时络合物 **Zn3** 与 **Zn5** 的活性基本相同(表 2, Run 9, Run 13); 在四氢呋喃中, **Zn5** 的活性略低于 **Zn3**。甲基的位阻小于苄基, 但 **Zn5** 的活性低于 **Zn3**, 说明苄基的拉电子效应起主要作用, 在该位置引入拉电子基团有利于提高催化活性, 而这一点也与该系列络合物催化 *rac*-LA 开环聚合时的构效规律<sup>[29]</sup>一致。

骨架氮取代基对该系列络合物的活性影响较大。其他取代基不变, 对比刚性环己基取代的络合物 **Zn3** 和柔性正丁基取代的络合物 **Zn6**, 后者催化活性显著提高。在甲苯中, **Zn6** 催化聚合 4 h 即可达到 93% 的单体转化率, TOF =  $93 \text{ h}^{-1}$ ; 而络合物 **Zn3** 催化 7.7 h 才达到 90% 的单体转化率, TOF =  $23 \text{ h}^{-1}$ (表 2, Run 15, Run 9)。与该系列络合物催化 *rac*-LA 聚合时相同<sup>[29]</sup>, 骨架氮上引入柔性的小位阻基团如正丁基对提高活性更为有利。

对比络合物 **Zn2** 和络合物 **Zn7**, 酚氧基邻位取代基都为枯基, **Zn2** 在甲苯中催化 200 倍物质的量的 *rac*-β-BL 聚合 1.5 h,  $\alpha$  为 82%(TOF =  $109 \text{ h}^{-1}$ ), 络合物 **Zn7** 在相同条件下、相同时间的  $\alpha$  为 84%, 活性略有增加(TOF =  $112 \text{ h}^{-1}$ )。与其他络合物不同, **Zn7** 的骨架氮上引入了苄基, 在苯并咪唑环上引入电子效应不利的甲基的前提下, **Zn7** 仍表现出略高的催化活

性,说明骨架氮上苯基的引入是有利因素。苯环是拉电子基团,同时也是较为刚性的基团,具有平面位阻效应,综合分析说明,骨架氮上引入相对位阻较小的拉电子基团对提高催化活性有利。在四氢呋喃中络合物 **Zn7** 催化活性下降明显,低于同等条件下 **Zn2** 的催化活性,可能是由于四氢呋喃的竞争配位作用对 **Zn7** 的影响更大。

### 2.2.2 影响络合物立体选择性的因素

**2.2.2.1 P3HB规整度的表征** 由于 *rac*- $\beta$ -BL 只有一个手性中心,故 P3HB 链中两个单体单元连接形成的序列共有 RR、RS、SR 和 SS 这 4 种情况。用 m 代表 RR 和 SS, r 代表 RS 和 SR, 单个 m 或 r 表示一个二元组的构成。以此类推,聚合物链中 3 个单体单元顺序连接形成 8 种三元组链节序列,可以分别用 mm、mr、rm 和 rr 表示<sup>[8]</sup>。图 3 所示是络合物 **Zn2** 在甲苯中催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合所得典型聚合物的核磁氢谱。图中所示  $\delta$  为 1.29~1.25 处是 P3HB 单元的甲基信号,峰形是两个部分重叠的双重峰。甲基受邻位次甲基氢的耦合形成 d 峰,除此之外不存在其他耦合关系。在聚合物的氢谱中显示为两个部分重叠的双重峰,说明该信号进一步受到相邻单元手性碳构型的影响,处于不同环境中的甲基具有不同的化学位移;形成两组部分重叠的 d 峰,则说明甲基的共振信号仅对相邻的一个单元构型敏感,即对甲基信号可以区分出两种不同的二元组 m 和 r 信号<sup>[8]</sup>。

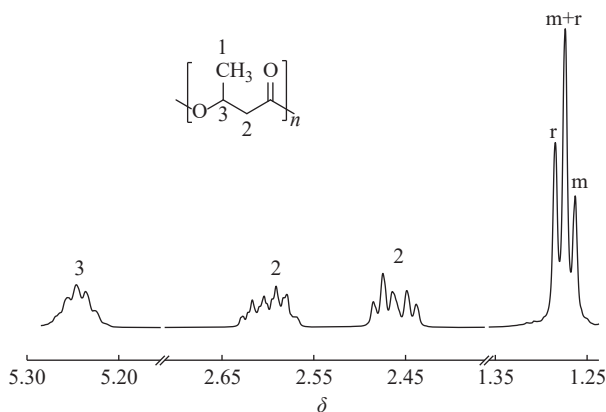


图 3 典型 P3HB 的核磁氢谱(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR of typical P3HB (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

图 3 中所示的  $\delta$  为 2.65~2.55 和 2.49~2.43 处是聚合物单体单元的亚甲基氢信号,处于较低场的一组为多重峰,较高场的一组显示为两个部分重叠的三重峰。由于同碳上的两个氢磁不等价,单体单元的亚甲基氢,除了与相邻次甲基氢耦合,还与同碳上另一个亚甲基氢耦合,理论上峰形应是 dd 峰或准三重峰。在  $\delta$  为 2.49~2.43 处显示为两个部分重叠的三

重峰,说明该信号也如甲基信号的情况一样,对相邻单体单元构型敏感,可以区分出二元组 m 和 r 的信号;对于  $\delta$  为 2.65~2.55 处的信号,由于重叠严重,已不能区别二元组信号。图中所示  $\delta$  为 5.30~5.20 处为聚合物单体单元次甲基的氢,受到甲基氢和亚甲基两种氢的耦合,表现为一组多重峰,从峰形上也不能进一步区分二元组 m 和 r 的信号。总体上看,由于亚甲基与次甲基信号受到较多耦合,裂分严重,不利于对二元组 m 和 r 信号的判断和归属,因此不适合用于规整度的分析。

由于从核磁氢谱仅能了解聚合物链二元组序列的情况,对 P3HB 进行了核磁碳谱检测分析,以进一步观察其精细结构,结果如图 4 所示。图 4 所示的  $\delta$  为 19.8~19.7 处为甲基碳的信号峰,有两种不同的峰,按照前述对氢谱各信号的分析,说明其对二元组序列敏感,两个峰分别对应 m、r 二元组, m 位于较高场。 $\delta$  为 40.8~40.6 处为亚甲基碳的信号峰, $\delta$  为 169.3~169.1 处为羰基碳的信号峰,两组峰均清楚地显示出 4 个峰,说明对三元组序列敏感,其分别对应 mm、mr、rm、rr 这 4 种三元组,具体归属见图中所示。 $\delta$  为 67.7~67.5 处为次甲基碳的信号峰,从图中可辨别出 5 个峰,说明其对更高一级的四元组敏感,但由于重叠严重,并未能对全部(共 8 种)四元组(mmm、mmm、rmm、mrm、mrr、rrm、rrr)均显示出可分辨的信号峰。

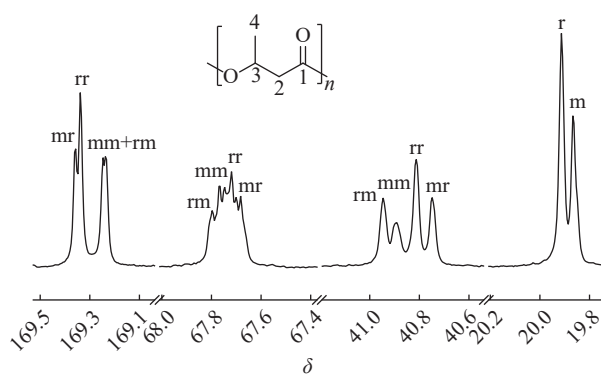


图 4 **Zn1** 催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合所得 P3HB 的定量碳谱(CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz; 表 2, Run 1)

Fig. 4 Quantitative <sup>13</sup>C-NMR spectrum of P3HB prepared from ROP of *rac*- $\beta$ -BL catalyzed by **Zn1** (CDCl<sub>3</sub>, 151 MHz; Table 2, Run 1)

根据氢谱和定量碳谱图中各信号峰的裂分情况以及是否能较准确积分,选取定量碳谱中对三元组序列敏感的亚甲基碳信号进行规整度分析。该系列络合物对 *rac*-LA 聚合表现为链端控制机理<sup>[29]</sup>,而  $\beta$ -BL 单体与 LA 单体结构相近,我们首先采用链端控制

机理进行分析( $x$  表示聚合物中所含链节的摩尔分数)。

$P_r$  表示形成一个间同连接结构的概率,  $P_m$  表示形成一个全同连接结构的概率,  $P_r + P_m = 1$ ; 根据 Bernoullian 分布以及链端控制的一级 Markov 方程, 基于三元组序列, 存在:

$$x(\text{mm}) = P_m^2 \quad (1)$$

$$x(\text{mr}) = x(\text{rm}) = P_r \cdot P_m = P_m(1 - P_m) \quad (2)$$

$$x(\text{rr}) = P_r^2 = (1 - P_m)^2 \quad (3)$$

对典型 P3HB 样品定量碳谱的亚甲基碳信号(图 3)进行线性拟合分峰并积分, 得出  $x(\text{rm}) : x(\text{mm}) : x(\text{rr}) : x(\text{mr}) = 24 : 19 : 34 : 22$ 。该比例与链端控制机理的比例吻合, 说明该系列络合物确实通过链端控制机理催化 *rac*- $\beta$ -BL 立体选择性开环聚合。由此利用式(1)、式(2)和式(3)分别计算出相应的  $P_r$  值, 并得出  $P_r$  平均值为 0.60, 即相应 P3HB 链中形成间同连接结构的概率为 0.60, 也即聚合物的间规度为 0.60, 络合物的间规选择性为 0.60。

由于利用定量碳谱来确定所得聚合物的立体规整度比较耗时且成本比较高, 本文进一步对同一聚合物样品的氢谱信号采取同样的手段进行分析。对图 2 中 P3HB 的甲基氢信号进行分峰拟合, 分出 4 个峰, 中间两个峰重叠严重, 拟合准确度低, 故采用两侧的两个信号峰面积比分别代表二元组 r 和 m 的含量。积分得出处于较低场二元组 r 信号的含量为 0.64, 即催化体系的  $P_r$  为 0.64, 与定量碳谱结果较为接近。另行选取 2 个 P3HB 样品进行分析, 发现氢谱与定量碳谱结果均较一致, 说明基于氢谱对 P3HB 规整度进行表征是可行的。

**2.2.2.2 影响络合物立体选择性的因素** 该系列锌络合物虽然对 *rac*-LA 聚合表现出中等至高等规选择性, 但遗憾的是用于催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时, 仅表现出了偏间规选择性,  $P_r$  为 0.58~0.66。配体各位置取代基对立体选择性的影响并不明显。尽管在配体酚氧基邻、对位引入了不同位阻效应、电子效应的取代基, 在骨架氮上引入了柔性链状烷基、刚性环己基以及平面位阻的苯基, 在咪唑氮上也引入了不同位阻效应和电子效应的基团, 如表 2 所示, 但各取代基的调整并没有使立体选择性得到优化提升。以甲苯中的聚合结果为例, 络合物酚氧基邻位的位阻从叔丁基(**Zn1**,  $P_r = 0.64$ )增大成枯基(**Zn2**,  $P_r = 0.58$ )、三苯甲基(**Zn3**,  $P_r = 0.60$ )时, 间规选择性甚至还略有下降, 这可能与枯基和三苯甲基的吸电子效应有关, 其会影响到金属中心周围的键长、键角等参数<sup>[30]</sup>, 继而对立体选择性产生影响; 虽然 Cl 原子位阻较小, 但由于吸电子效应的影响, **Zn4** 间规选择性也低于络合

物 **Zn1**。骨架氮与苯并咪唑氮上取代基对立体选择性几乎没有影响, 苯并咪唑氮取代基为甲基的络合物 **Zn5**, 以及骨架氮取代基为正丁基的络合物 **Zn6**, 在甲苯中的间规选择性都为 0.59; 而酚氧基邻、对位同为枯基的 **Zn2** 和 **Zn7**, 虽然其他位置取代基不同, 但间规选择性也相同,  $P_r$  皆为 0.58。我们认为, 之所以没有明显的取代基效应, 主要可能归因于本系列络合物催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时立体选择性整体较低。

溶剂的类型对立体选择性有一些影响, 整体上络合物配体酚氧基邻位为位阻小一些的叔丁基、枯基以及氯时, 相应络合物在 THF 中的间规选择性要略高于在甲苯中的间规选择性, 如 **Zn1**、**Zn2**、**Zn4**。**Zn6** 中虽然配体酚氧基邻位三苯甲基取代, 但其骨架氮上为柔性位阻的正丁基, 使之整体位阻小于邻位同为三苯甲基取代、但骨架氮上环己基取代的 **Zn3** 和 **Zn5**, 使 **Zn6** 在 THF 中的选择性也略有提升。**Zn7** 为邻位枯基取代, 但在 THF 中的选择性反而降低, 我们认为可能与其骨架氮上为吸电子的苯基取代有关, 文献[31]报道吸电子基团的引入会影响金属中心周围的几何参数, 使配位环境发生变化, 影响立体选择性。

**2.2.3 影响聚合物分子量及其分布的因素** 从表 2 中 Run 8 显示, 不额外加入醇、锌络合物 **Zn3** 单独引发 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时, 由于 Zn-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的引发效率不如 Zn-O'Pr, 络合物的活性很低, 需要长达 35 h 才能使 200 倍物质的量的单体达到高聚合转化率。这一点与催化 *rac*-LA 聚合时类似, 即不额外加入醇, 络合物催化活性下降很多。但两者不同的是, 在不加醇条件下催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时, 所得聚合物的数均分子量仍然与理论值接近, 分子量分布与加醇时相比也仅略为变宽(表 2, Run 8, Run 9); 而文献[29]报道不加醇条件下催化 *rac*-LA 聚合时, 所得聚丙交酯的分子量普遍是理论值的 5~6 倍以上, 显然该系列锌络合物在催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合时更可控。我们认为这主要是因为该系列络合物催化 *rac*- $\beta$ -BL 聚合的活性较低, 链增长速率与链引发速率相当, 从而表现出更好的可控性, 使分子量测量值与理论值接近。

溶剂的类型对分子量没有较明显的影响, 但对分子量分布存在一定的影响, 除了 **Zn1** 在甲苯中催化所得聚合物的分子量分布与四氢呋喃中所得的基本相同外, 其余 6 个催化剂在四氢呋喃中催化所得聚合物的分子量分布更窄。尤其是苯并咪唑氮上取代基为甲基的络合物 **Zn5**、**Zn7**, 在两种溶剂中所制备的 P3HB 的分子量分布相差较多。

**2.2.4 开环聚合机理研究** 对络合物 **Zn3** 与 'PrOH、*rac*- $\beta$ -BL 在甲苯中的反应进行探讨, 结果如图 5 所

示。室温下,首先在核磁管中加入络合物以及等物质的量的 $^i\text{PrOH}$ ,溶液澄清透明,其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图5(b)所示,与原络合物的信号相比,图中主体信号的化学位移发生了变化,但峰形与精细耦合结构没有变化;此外,在 $\delta=4.72$ 处出现了异丙氧基次甲基氢的信号,并且络合物硅氨基信号消失,出现了自由硅胺的信号。这些与我们先前的报道<sup>[29]</sup>一致,说明生成了结构明确的异丙氧基物种 $\text{L}^3\text{Zn}(\text{O}^i\text{Pr})$ 。后续添

加7倍物质的量的 $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ 后,在 $\delta$ 为5.40、2.46、2.22、1.11处均出现了聚合物P3HB的信号,并且对应多齿配体的各个氢信号明确且单一,说明聚合活性中心为单一物种。对 $\text{Zn1}$ 与 $^i\text{PrOH}$ 、 $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ 在苊苯中的反应也进行了跟踪,可能由于其配体邻、对位取代基位阻较小,生成的 $\text{L}^1\text{Zn}(\text{O}^i\text{Pr})$ 结构并不单一,但在加入 $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ 后,也得到了结构单一的活性聚合物增长链。

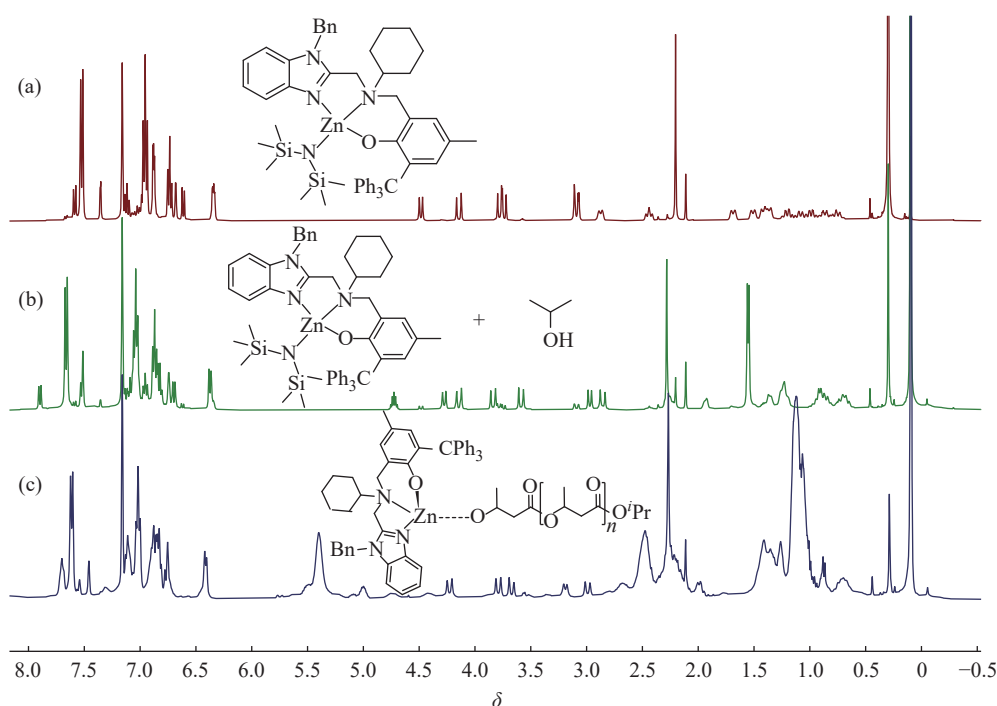


图5 核磁氢谱( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz): 络合物  $\text{Zn3}$ (a);  $\text{Zn3}$  与 $^i\text{PrOH}$ 反应 ( $n(\text{Zn3}) : n(^i\text{PrOH})=1 : 1$ )(b);  $\text{Zn3}$  与 $^i\text{PrOH}$ 、 $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ 反应 ( $n(\text{Zn3}) : n(^i\text{PrOH}) : n(\text{rac-}\beta\text{-BL})=1 : 1 : 7$ )(c)

Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  spectra ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz): Complex  $\text{Zn3}$  (a); Reaction mixture of  $\text{Zn3}$  with  $^i\text{PrOH}$  ( $n(\text{Zn3}) : n(^i\text{PrOH})=1 : 1$ ) (b); Reaction mixture of  $\text{Zn3}$  with  $^i\text{PrOH}$  and  $\text{rac-}\beta\text{-BL}$  ( $n(\text{Zn3}) : n(^i\text{PrOH}) : n(\text{rac-}\beta\text{-BL})=1 : 1 : 7$ ) (c)

为了更直观地了解聚合齐聚物的端基结构,室温下、以甲苯( $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ ): $c(\text{Zn3}) : c(^i\text{PrOH}) = 40 : 1 : 1$ 条件下制备了齐聚物,进行 $^1\text{H-NMR}$ 检测,结果如图6所示, $\delta$ 为5.30~5.20、2.66~2.38、1.30~1.20处依次为P3HB聚合物单体单元次甲基氢、亚甲基氢和甲基氢的信号;基于积分值和化学位移,可以确定 $\delta=4.99$ 处和 $\delta=1.22$ 处依次为聚合物异丙氧基端基的次甲基氢和甲基氢的信号; $\delta=4.22$ 处为P3HB另一端连接羟基的第1个链节的次甲基氢的信号; $\delta=3.13$ 处为P3HB链端的羟基氢信号。以上结果表明,由 $\text{Zn3}/^i\text{PrOH}$ 制备的齐聚物为线性聚合物,一端为异丙氧基封端,另一端为羟基封端。该结果进一步说明络合物与 $^i\text{PrOH}$ 反应生成了多齿配体配位的锌异丙氧基结构,并引发 $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ 聚合,得到两端分别是异丙氧基和羟基封端的线性聚合物。

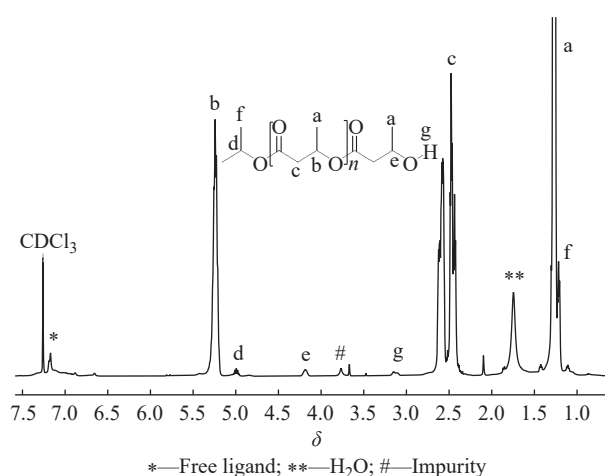


图6  $\text{Zn3}/^i\text{PrOH}$ 催化 $\text{rac-}\beta\text{-BL}$ 聚合所得聚合物 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

Fig. 6  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of  $\text{rac-}\beta\text{-BL}$  oligomer obtained by  $\text{Zn3}/^i\text{PrOH}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)

综上,我们认为该系列锌络合物/*i*PrOH 体系催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合时均为单活性中心引发,符合链端控制的配位-插入机理(图 7):加入异丙醇后,络合物中原本的硅氨基被替换成异丙氧基;*rac*- $\beta$ -BL 单体的羰基与金属中心配位,异丙氧基对单体的羰基

碳亲核进攻,羰基  $\pi$  键断裂,后酰氧键断裂, $\pi$  键重新形成,并形成新的金属-烷氧基键;随后新的单体插入,催化循环,聚合物链不断增长。当聚合终止时,水的加入,金属中心被破坏,聚合物链解离,得到一端为羟基、一端为异丙氧基的聚合物链。

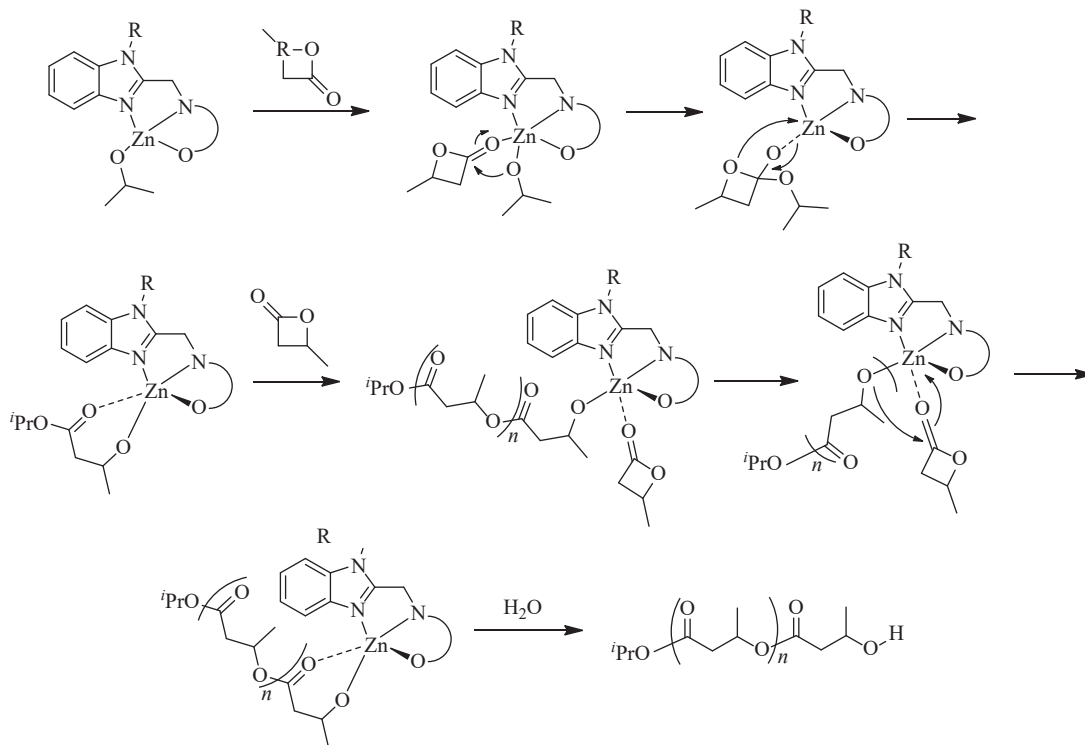


图 7 锌络合物/*i*PrOH 体系催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合的链端控制配位插入机理假设

Fig. 7 Hypothesis of chain-end control coordination-insertion mechanism of the ring-opening polymerization of *rac*- $\beta$ -BL catalyzed by zinc complex/*i*PrOH system

### 3 结 论

本文合成了一系列具悬垂苯并咪唑结构的氨基酚氧基锌络合物,在异丙醇存在下均能够有效催化 *rac*- $\beta$ -BL 开环聚合,表现出较好的催化活性,TOF 值最高达  $116 \text{ h}^{-1}$ 。配体酚氧基邻位取代基位阻越大以及引入吸电子取代基时,相应络合物的催化活性越低。该系列络合物在甲苯中的催化活性高于在四氢呋喃中的催化活性,四氢呋喃与  $\beta$ -丁内酯在聚合过程中形成配位竞争,导致活性大大下降。通过调节配体各位置取代基未能显著提升其立体选择性,整体表现出偏间规选择性,Pr 最高达到 0.66。采用核磁氢谱的方式对 P3HB 立体规整度进行表征,相比传统定量碳谱的表征方式更加便捷、经济,且两种方式所得结果无显著差异。通过活性中心结构表征、聚合物端基分析探究其聚合机理,表明络合物与醇反应生成多齿配体配位的金属异丙氧基结构,并在聚合过程中形成结构单一、明确的活性增长链,单体通

过链端控制配位插入方式实现链增长,得到异丙氧基和羟基封端线性聚合物。

#### 参考文献:

- [1] CYWAR R, LING C, CLARKE R, *et al.* Elastomeric vitrimers from designer polyhydroxyalkanoates with recyclability and biodegradability[J]. *Science Advances*, 2023, 9(47): eadi1735.
- [2] ZHOU X, LIU Q, XU G, *et al.* Chemical upcycling of poly(lactide) plastic waste to lactate ester, lactide and new poly(lactide) under Mg-catalysis condition[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(10): 1001-8417.
- [3] ZHANG Z, QUINN E C, OLMEDO M, *et al.* Toughening brittle bio-P3HB with synthetic P3HB of engineered stereo-microstructures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): e202311264.
- [4] LIAO X, SU Y, TANG X. Stereoselective synthesis of biodegradable polymers by salen-type metal catalysts [J]. *Science China Chemistry*, 2022, 65 (11): 2096-2121.

- [5] ZHOU W, COLPA D I, PERMENTIER H, *et al.* Insight into polyhydroxyalkanoate (PHA) production from xylose and extracellular PHA degradation by a thermophilic *Schlegella thermodepolymerans*[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 194: 107006.
- [6] 廖曦, 秦娇娇, 唐小燕. 结晶性生物可降解聚羟基脂肪酸酯的化学合成 [J]. *高分子学报*, 2023, 54(10): 1426-1467.
- [7] LI Z, YANG J, LOH X J. Polyhydroxyalkanoates: Opening doors for a sustainable future[J]. *NPG Asia Materials*, 2016, 8(4): e265-e265.
- [8] HUANG H, XIONG W, HUANG Y, *et al.* Spiro-salen catalysts enable the chemical synthesis of stereoregular polyhydroxyalkanoates[J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6(8): 720-728.
- [9] TAN D, WANG Y, TONG Y, *et al.* Grand challenges for industrializing polyhydroxyalkanoates (PHAs) [J]. *Trends in Biotechnology*, 2021, 39 (9): 953-963.
- [10] INOUE S, TOMOI Y, TSURUTA T, *et al.* Organometallic-catalyzed polymerization of propiolactone [J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1961, 48 (1): 229-233.
- [11] SHELTON J R, AGOSTINI D E, LANDO J B. Synthesis and characterization of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate. II. Synthesis of D-poly- $\beta$ -hydroxybutyrate and the mechanism of ring-opening polymerization of  $\beta$ -butyrolactone[J]. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971, 9(10): 2789-2799.
- [12] AMOUGONE A, THOMAS C M, ILINCA S, *et al.* Highly active, productive, and syndiospecific yttrium initiators for the polymerization of racemic  $\beta$ -Butyrolactone[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(17): 2782-2784.
- [13] TIAN T, FENG C, WANG Y, *et al.* Synthesis of *N*-methyl-*O*-phenylenediamine-bridged bis(phenolato) lanthanide alkoxides and their catalytic performance for the (co)polymerization of *rac*-butyrolactone and *L*-lactide[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(26): 9918-9929.
- [14] MAHROVA T V, FUKIN G K, CHERKASOV A V, *et al.* Yttrium complexes supported by linked bis(amide) ligand: Synthesis, structure, and catalytic activity in the ring-opening polymerization of cyclic esters[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(9): 4258-4266.
- [15] PAPPALARDO D, BRUNO M, LAMBERTI M, *et al.* Ring-opening polymerization of racemic  $\beta$ -butyrolactone promoted by salan- and salen-type yttrium amido complexes[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214(17): 1965-1972.
- [16] CASEY K C, APPIAH J K, ROBINSON J R. Low-symmetry  $\beta$ -diketimine aryloxide rare-earth complexes: Flexible, reactive, and selective[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(20): 14827-14837.
- [17] WEISS C J, MARKS T J. Organo-f-element catalysts for efficient and highly selective hydroalkoxylation and hydrothiolation [J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39 (29): 6576-6588.
- [18] DONG X, BROWN A M, WOODSIDE A J, *et al.* *N*-oxides amplify catalyst reactivity and isoselectivity in the ring-opening polymerization of *rac*- $\beta$ -butyrolactone[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(17): 2854-2857.
- [19] ZHOU Z, ZHANG C, LUO Y, *et al.* Stereo-selectivity switchable ROP of *rac*- $\beta$ -butyrolactone initiated by salan-ligated rare-earth metal amide complexes: The key role of the substituents on ligand frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(85): 11998-12001.
- [20] AJELLAL N, BOUYAHYI M, AMGOUNE A, *et al.* Syndiotactic-enriched poly(3-hydroxybutyrate)s via stereoselective ring-opening polymerization of racemic  $\beta$ -butyrolactone with discrete yttrium catalysts[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(4): 987-993.
- [21] BRUCKMOSER J, PONGRATZ S, STIEGLITZ L, *et al.* Highly isoselective ring-opening polymerization of *rac*- $\beta$ -butyrolactone: Access to synthetic poly(3-hydroxybutyrate) with polyolefin-like material properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(21): 11494-11498.
- [22] LIU Y C, LIN C H, KO B T, *et al.* Ring-opening polymerization of  $\beta$ -butyrolactone catalyzed by efficient magnesium and zinc complexes derived from tridentate anilido-aldimine ligand[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(23): 5339-5347.
- [23] WILLIAMS C K, BREYFOGLE L E, CHOI S K, *et al.* A highly active zinc catalyst for the controlled polymerization of lactide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(37): 11350-11359.
- [24] POIRIER V, ROISIENEL T, CARPENTIER J F, *et al.* Versatile catalytic systems based on complexes of zinc, magnesium and calcium supported by a bulky bis(morpholinomethyl)phenoxy ligand for the large-scale immortal ring-opening polymerisation of cyclic esters [J]. *Dalton Transactions*, 2009, 44: 98207.
- [25] CHUANG H J, CHEN H L, HUANG B H, *et al.* Efficient zinc initiators supported by *NNO*-tridentate ketiminate ligands for cyclic esters polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 51(5): 1185-1196.
- [26] WANG H, GUO J, YANG Y, *et al.* Diastereoselective synthesis of chiral aminophenolate magnesium complexes and their application in the stereoselective polymerization of *rac*-lactide and *rac*- $\beta$ -butyrolactone[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(27): 10942-10953.
- [27] EBRAHIMI T, ALUTHGE D C, HATZIKIRIAKOS S

- G, *et al.* Highly active chiral zinc catalysts for immortal polymerization of  $\beta$ -butyrolactone from melt processable syndio-rich poly(hydroxybutyrate)[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 8812-8824.
- [28] GRUSZKA W, WALKER L C, SHAVER M P, *et al.* *In-situ* versus isolated zinc catalysts in the selective synthesis of homo and multi-block polyesters [J]. *Macromolecules*, 2020, 53 (11), 4294-4302.
- [29] 龚艳梅. 苯并咪唑取代氨基酚氧基锌络合物的合成及催化外消旋丙交酯等规选择性开环聚合研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- [30] GONG Y, MA H. High performance benzoimidazolyl-based aminophenolate zinc complexes for isoselective polymerization of *rac*-lactide[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(68): 10112-10115.
- [31] 胡建文. 恶唑(啉)取代氨基酚氧基锌、镁、钾络合物的合成及催化外消旋丙交酯等规选择性开环聚合研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.

## Ring-Opening Polymerization of *rac*- $\beta$ -Butyrolactone Catalyzed by Zinc Complexes Bearing Multidentate Aminophenolate Ligands

WANG Zhen, MA Haiyan

(Laboratory for Organometallic Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The stereotacticity of poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) has a great impact on its physical and mechanical properties, thus the design and synthesis of high-performance catalysts capable of catalyzing the stereoselective ring-opening polymerization of racemic  $\beta$ -butyrolactone (*rac*- $\beta$ -BL) are challenging and becoming a hot issue. In this work, a series of aminophenolate zinc complexes with pendant benzoimidazolyl groups **Zn1**—**Zn7** were synthesized via the reaction of the corresponding proligands **L<sup>1</sup>H**—**L<sup>7</sup>H** with the same amount of Zn[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, respectively. Among them, the proligands **L<sup>4</sup>H**, **L<sup>7</sup>H** and zinc complexes **Zn4**, **Zn7** were newly reported, which were further characterized by elemental analysis and NMR spectroscopy. The molecular structure of complex **Zn4** was further determined by X-ray diffractonal analysis, where the metal center is four-coordinated by the tridentate aminophenolate ligand and one silylamido group. Complexes **Zn1**—**Zn7** could catalyze the ring-opening polymerization of *rac*- $\beta$ -BL with moderate activities, producing P3HBs with syndiotacticities up to  $P_r = 0.66$ . The substituents on the ligand frameworks showed noticeable influences on the activities of these complexes, with the influence of *ortho*-substituent of the phenolate ring most remarkable. Complex **Zn1** with an *ortho-tert*-butyl group of less steric bulkiness meanwhile electron-donating exhibited the highest activity, TOF = 116 h<sup>-1</sup>; the introduction of electron-withdrawing chlorine brought unfavorable effect on the polymerization of *rac*- $\beta$ -BL, leading to complex **Zn4** exhibiting a decreased activity. The molecular weights of resultant P3HBs are in good consistency with the theoretical values, and the molecular weight distributions are generally narrow ( $M_w/M_n \approx 1.15$ — $1.38$ ). On the basis of <sup>1</sup>H-NMR tracking reactions and the result of <sup>1</sup>H-NMR spectrum of typical oligomer, it is proposed that the polymerization of *rac*- $\beta$ -BL is initiated by the *in-situ* formed unique zinc isopropoxide species and the P3HB chain is propagated via coordination-insertion process to give linear polymers end-capped with one isopropoxyl group and one hydroxy group. Moreover, an easy way of evaluating the stereoregularity of P3HB using inexpensive and convenient <sup>1</sup>H-NMR spectrometry was developed.

**Key words:** benzoimidazolyl substituted aminophenol ligand; zinc complex; *rac*- $\beta$ -butyrolactone; ring-opening polymerization; syndioselective

(责任编辑: 李娟)