

## 均配型三[2-(二甲胺基)苄基]钕配合物的合成、 表征及在催化 L-丙交酯聚合中的应用

徐 宾<sup>\*1,2</sup> 姚英明<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 拉萨师范高等专科学校, 拉萨 850003)

(<sup>2</sup> 苏州大学材料与化学化工学院, 江苏省重点有机实验室, 苏州 215123)

**摘要:** 在无水无氧的条件下, 利用 2-(二甲胺基)苄基钾盐 KR( $R=CH_2C_6H_4-NMe_2-o$ )与三氯化钕反应制得相应的均配型的三[2-(二甲胺基)苄基]钕稀土配合物 NdR<sub>3</sub>, 并培养出单晶。通过元素分析、IR 和 X-射线单晶衍射表征了其结构, 配合物 NdR<sub>3</sub> 属单斜晶系,  $P2_1/c$  空间群,  $a=1.710\,01(19)$  nm,  $b=0.949\,54(9)$  nm,  $c=1.678\,27(18)$  nm,  $\beta=110.776(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=2.547\,8(5)$  nm<sup>3</sup>,  $R=0.037\,1$ ,  $wR=0.079\,2$ 。该配合物的中心金属 Nd 为六配位, 几何构型为三棱柱型。配合物 NdR<sub>3</sub> 能够有效地催化 L-丙交酯的开环聚合。

**关键词:** 苄基; 均配型; 稀土; 丙交酯; 聚合

中图分类号: O614.33<sup>+5</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)09-1805-05

## Synthesis, Characterization of Homoleptic Tris(*o*-Dimethylaminobenzyl) Neodymium Complex and Its Application in the Polymerization of *L*-Lactide

XU Bin<sup>\*1,2</sup> YAO Ying-Ming<sup>2</sup>

(*Teachers College in Lhasa, Lhasa 850003, China*)

(*Key Laboratory of Organic Synthesis of Jiangsu Province, Department of Chemistry and Chemical  
Engineering, Dushu Lake Campus, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215123, China*)

**Abstract:** A homoleptic tris(*o*-dimethylaminobenzyl) complex NdR<sub>3</sub> ( $R=CH_2C_6H_4-NMe_2-o$ ) has been prepared by the reaction of anhydrous NdCl<sub>3</sub> and KR under pure argon with rigorous exclusion of air and moisture using standard Schlenk techniques, and characterized by IR, elemental analysis and X-ray structure determination. The crystal for NdR<sub>3</sub> belongs to monoclinic system, space group  $P2_1/c$  with  $a=1.710\,01(19)$  nm,  $b=0.949\,54(9)$  nm,  $c=1.678\,27(18)$  nm,  $\beta=110.776(2)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=2.547\,8(5)$  nm<sup>3</sup>,  $R=0.037\,1$ ,  $wR=0.079\,2$ . The crystal structure shows three bidendate benzyl ligands bound to Nd, which has a prismatic coordination sphere. It was found that tris(*o*-dimethylaminobenzyl) neodymium complex can be used as an efficient initiator for the ring-opening polymerization of *L*-lactide. CCDC: 829209.

**Key words:** benzyl; homoleptic; lanthanide; lactide; polymerization

## 0 引言

均配型三烷基稀土配合物(R<sub>3</sub>Ln)是合成许多复杂稀土催化剂的前体, 并且由于烷基稀土配合物具

有较高的催化活性逐渐成为人们研究的热点<sup>[1-5]</sup>。但是, 三烷基稀土配合物通常不稳定, 容易发生配体再分配或  $\beta$ -H 消除等反应, 往往需要合适的烷基化试剂( $R=(Me_3Si)_2CH-$ ,  $Me_3SiCH_2-$ ,  $t$ -BuCH<sub>2</sub>-,  $(Ph_2P)_2CH-$ )<sup>[6]</sup>

收稿日期: 2011-01-12。收修改稿日期: 2011-05-15。

国家自然科学基金(No.20771078)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: youjihuaxuebin@126.com

和辅助配体来稳定它。常用的辅助配体有氮氧配体<sup>[7]</sup>, 脍基配体<sup>[8]</sup>,  $\beta$ -二酮亚胺配体<sup>[9]</sup>等。

由于稀土的高配位性, 要稳定所生成的烷基稀土配合物, 往往需要空间位阻大的烷基化试剂, 并且合成的均配型三烷基配合物很不稳定。如直到 2001 年, Evans 等才测定了  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_3$  的晶体结构<sup>[10]</sup>, 2008 年 Roesky 等<sup>[11]</sup>测得  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{Ph})_3(\text{THF})_3$  的晶体结构。均配型的烷基稀土配合物往往是合成具有辅助配体的二烷基或单烷基稀土配合物的前驱体<sup>[3,5,12-16]</sup>。而对于配合物性质的研究也往往注重于单烷基配合物和二烷基配合物, 对于均配型三烷基配合物的研究较少。

烷基稀土配合物本身就是高活性的单组分催化剂, 烷基稀土化合物虽然不稳定, 合成较困难, 但是具有很高的活性, 不但具有高效催化烯烃聚合<sup>[1-2]</sup>的性质, 而且也是催化氢胺化环化<sup>[17]</sup>、杂 D-A 反应<sup>[18]</sup>等有机反应的催化剂。2005 年, Harder<sup>[6]</sup>结合前人的研究结果, 以 2-(二甲胺基) 苄基钾盐为烷基化试剂与无水三氯化镧、三氯化钇反应得到均配型的三[2-(二甲胺基) 苄基] 镧稀土化合物, 此类化合物与其它如硅甲基类烷基化合物相比具有稳定、易于制备、价格低廉的特点, 而且活性也很高。但是到目前为止人们对均配型烷基稀土金属配合物本身的催化反应性质的研究还很少。因此, 我们合成了三[2-(二甲胺基) 苄基] 镧稀土配合物, 并以此为催化剂, 考察了它在催化 L-丙交酯聚合中的行为。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

由于合成的金属有机配合物对空气和水汽都很敏感, 所有操作均需采用 Schlenk 技术, 在严格的无水无氧及氩气保护条件下进行。实验时, 高温用油浴加热获得, 低温用低温循环泵调控获得。

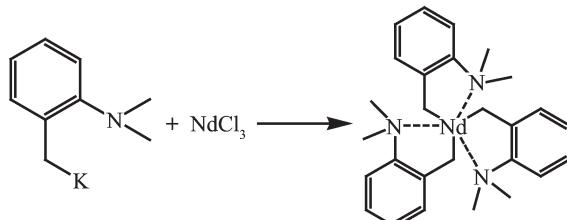
所用试剂四氢呋喃, 甲苯, 正己烷, 经无水氯化钙干燥 1 周后, 加钠回流至加入二苯甲酮后呈蓝紫色, 蒸出备用; 将  $N,N$ -二甲基邻甲苯胺用氯化钙干燥数日, 然后减压蒸出, 封管备用; 叔丁醇: 在叔丁醇里加入少量洁净的钠丝, 待钠丝反应完后将叔丁醇蒸出, 封管备用;  $L$ -丙交酯在氩气保护条件下, 在油浴中升华, 甲苯中重结晶后, 抽干封管备用。

Magna-500 红外光谱仪( $4\,000\sim400\,\text{cm}^{-1}$ , KBr 压片法); Carlo Erba 1110 型元素分析仪; Electrother-

mal Engineering Limited 8100 系列数字熔点仪; Rigaku Mercury CCD 单晶衍射仪; 聚合物的数均分子量及分子量分布在 PL-GPC 50 凝胶渗透色谱仪上测定, 温度  $40\,^\circ\text{C}$ , 四氢呋喃作淋洗剂, 淋洗液流速  $1\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 采用聚苯乙烯标样对分子量进行校正。

### 1.2 配合物的合成

均配型的三[2-(二甲胺基) 苄基] 镧稀土配合物可参考文献方法<sup>[6]</sup>由 2-(二甲胺基) 苄基的钾盐与相应的无水三氯化钕反应制得如 Scheme 1, 具体步骤如下: 在  $-50\,^\circ\text{C}$  条件下, 将 2-(二甲胺基) 苄基钾(18 mmol) 的四氢呋喃溶液慢慢加入到  $\text{NdCl}_3$  (6 mmol, 1.50 g) 的四氢呋喃溶液(15 mL) 中, 慢慢恢复至室温, 继续搅拌 2 h, 离心除去  $\text{KCl}$ , 上层清液转移一瓶中,  $\text{KCl}$  固体用四氢呋喃洗涤( $10\,\text{mL}\times 2$ ), 将清液和洗液合并, 然后将其全部抽干。加入甲苯, 如有少量不溶物再离心弃去, 浓缩甲苯溶液, 室温下放置, 可得到淡蓝色片状结晶 1.84 g, 产率 56%。熔点:  $147\,^\circ\text{C}$ (变黑分解), IR( $\text{cm}^{-1}$ , KBr 粉末压片): 2941(s), 2 859(s), 2 786(m), 2 361(s), 1 494(m), 1 384(m), 1 187(m), 1 051(m), 947(s), 861(s), 764(s), 725(s)。元素分析按  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Nd}$  计算, 理论值(%): Nd 26.38, C 59.02, H 6.28, N 7.65; 实测值 (%): Nd 26.88, C 59.60, H 6.60, N 7.68。



Scheme 1 Chemical reaction of *o*-dimethylaminobenzylpotassium with  $\text{NdCl}_3$

### 1.3 晶体结构的测定

在氩气保护下, 选择合适的单晶, 样品尺寸为  $0.80\,\text{mm}\times 0.80\,\text{mm}\times 0.60\,\text{mm}$  封于毛细管中。单晶结构测试在 Rigaku Mercury CCD 单晶衍射仪上进行, 入射波长为  $0.071\,073\,\text{nm}$  ( $\text{Mo K}\alpha$  射线, 石墨单色器), 采用  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式收集强度衍射数据, 全部衍射数据经 Lorentz 极化校正。晶体结构采用直接法解析, 所有非氢原子坐标和各向异性温度因子均进行全矩阵最小二乘法修正, 所有计算均采用 SHELX-97 程序<sup>[19]</sup>。有关晶体学数据见表 1。

CCDC: 829209。

表1 配合物的晶体学及结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for complex NdR<sub>3</sub>

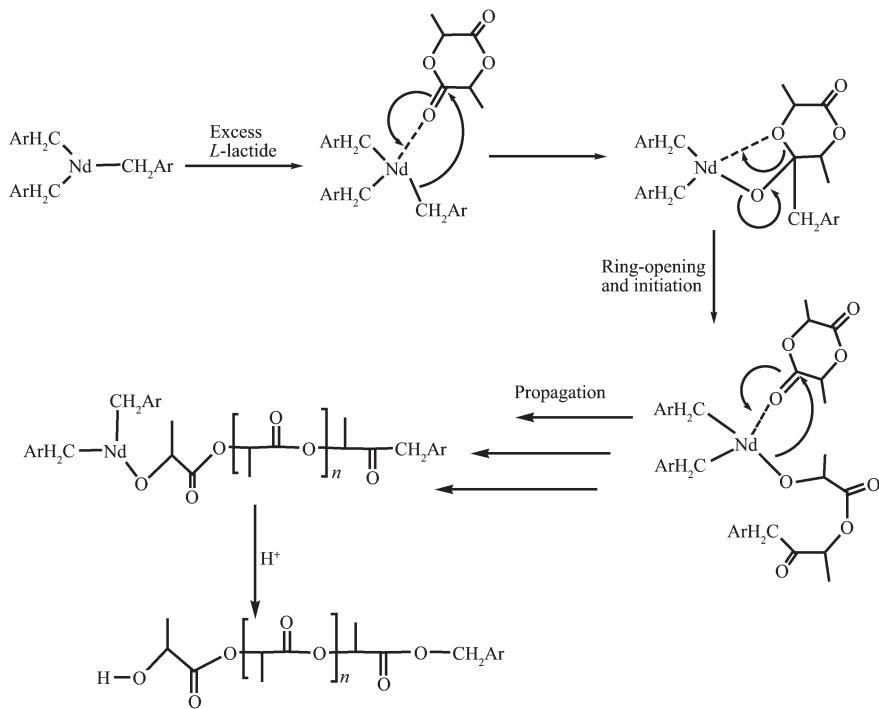
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> N <sub>3</sub> Nd	$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.055
Formula weight	546.83	F(000)	1 116
T / K	293(2)	Crystal size / mm	0.80×0.80×0.60
Crystal system	Monoclinic	$\theta$ range for data collection / (°)	3.23~25.34
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	Collected reflections	23 414
a / nm	1.710 01(19)	Unique reflections	4 662
b / nm	0.949 54(9)	Observed reflections ( $I > 2.0\sigma(I)$ )	4 255
c / nm	1.678 27(18)	No. of variables	287
$\beta / (^\circ)$	110.776(2)	GOF	1.146
V / nm <sup>3</sup>	2.547 8(5)	R	0.037 1
Z	4	wR	0.079 2
$D_c / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.426		

#### 1.4 三[2-(二甲胺基)苯基]钕配合物催化丙交酯开环聚合

将催化剂配成一定浓度的溶液,在经严格脱水脱氧充氩气的聚合瓶中,先加入计量的单体(L-丙交酯)和溶剂,置于指定温度(70 °C)的油浴中搅拌。用

注射器加入所需要催化剂的溶液,反应预设时间。聚合结束后用5%盐酸/工业甲醇终止。最后用大量工业乙醇沉淀出聚合物,聚合物在真空下干燥,称重,计算转化率。

其催化丙交酯的聚合过程<sup>[20]</sup>如 Scheme 2:



Scheme 2 Polymerization proceeds by tris(*o*-dimethylaminobenzyl) neodymium complex

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

配合物 NdR<sub>3</sub> 主要键长、键角数据见表 2, 晶体结构见图 1。

晶体结构测定表明,整个分子构型如同三叶螺

旋桨,与文献报道<sup>[6]</sup>的三[2-(二甲胺基)苯基]钇、三[2-(二甲胺基)苯基]镧的结构相似。中心金属的配位数为6,配位原子分别为3个2-(二甲胺基)苯基上的亚甲基C原子和N原子。配合物的几何构型为三棱柱,N(1),N(2),C(10)组成一个三角面,C(1),C(19),N(3)组成另一个三角面。Nd-C键的键长(范围:0.251~

表 2 三[2-(二甲胺基)苄基]钕配合物重要的键长和键角

Table 2 Selected bond length (nm) and bond angles ( $^{\circ}$ ) for complex  $\text{NdR}_3$ 

Nd(1)-C(1)	0.255 1(5)	Nd(1)…C(20)	0.280 7(4)	Nd(1)-C(19)	0.255 8(5)
Nd(1)…C(21)	0.284 0(4)	Nd(1)-C(10)	0.258 5(4)	Nd(1)…C(11)	0.284 8(4)
Nd(1)-N(1)	0.267 2(4)	Nd(1)…C(12)	0.286 3(4)	Nd(1)-N(2)	0.264 2(3)
Nd(1)…C(2)	0.288 2(4)	Nd(1)-N(3)	0.264 8(4)	Nd(1)…C(3)	0.292 1(4)
C(10)-Nd(1)-N(1)	93.13(15)	N(2)-Nd(1)-N(1)	124.16(12)	C(10)-Nd(1)-N(3)	95.43(15)
C(1)-Nd(1)-N(3)	127.14(15)	C(1)-Nd(1)-C(10)	134.34(17)	C(19)-Nd(1)-N(3)	65.95(15)
C(10)-Nd(1)-N(2)	66.01(13)	N(2)-Nd(1)-N(3)	131.17(12)	C(19)-Nd(1)-C(10)	127.87(17)
C(1)-Nd(1)-N(2)	91.55(15)	N(3)-Nd(1)-N(1)	100.43(13)	C(1)-Nd(1)-C(19)	88.76(17)
C(1)-Nd(1)-N(1)	66.33(15)	C(19)-Nd(1)-N(2)	89.73(13)	C(19)-Nd(1)-N(1)	136.53(15)

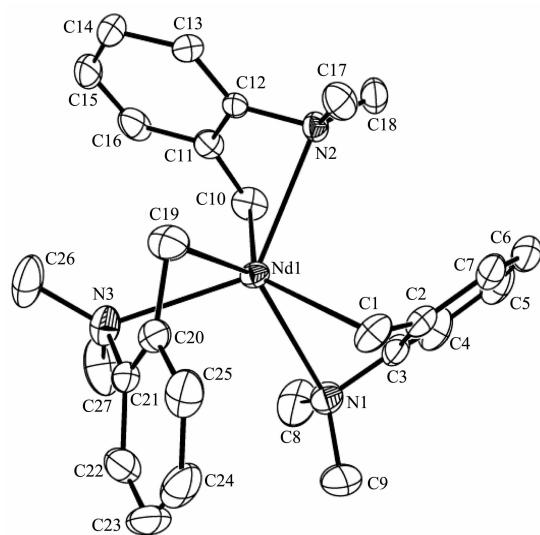
图 1 三[2-(二甲胺基)苄基]钕配合物的分子结构  
椭球图(椭球几率为 30%)

Fig.1 ORTEP diagram of  $\text{NdR}_3$  showing an atom numbering scheme with thermal ellipsoids at 30% probability

0.258 nm)介于文献报道的三[2-(二甲胺基)苄基]钇与三[2-(二甲胺基)苄基]镧的 Ln-C 键的键长之间,

符合稀土金属离子半径越大, 其相应的 Ln-C 键的键长越长的事实。Nd-N 键的键长(范围: 0.264~0.267 nm)较 N 负离子与钕离子形成 Nd-N 键<sup>[21]</sup>(0.235 nm)的键长长, 说明此类 Nd-N 键为配位键, N 原子上的孤对电子与中心金属的空轨道进行配位, 3 个 Nd-N 键相似的键长表明它们的配位环境相似。苯环上的部分碳原子与中心金属离子也有一定的作用, 但是作用较弱, 键长较长(范围: 0.281~0.292 nm), 长度也介于文献报道的三[2-(二甲胺基)苄基]钇和三[2-(二甲胺基)苄基]镧的相应的 Ln-C 键的键长之间。

## 2.2 三[2-(二甲胺基)苄基]钕配合物催化丙交酯开环聚合

为了更好的了解其性质, 我们考察了均配型三[2-(二甲胺基)苄基]钕配合物催化丙交酯聚合的行为, 其催化结果列于表 3。

从表中数据, 我们可以看出, 三[2-(二甲胺基)苄基]钕对催化丙交酯聚合有一定的活性(当单体与催化剂的比例  $c(\text{M})/c(\text{I})=600$ (Run 4)时仍能在较短时间内使聚合完全, 100 min 内产率为 94%)。在聚合范围内(产率>90), 所得聚合物的分子量分布(PDI)较

表 3  $\text{NdR}_3$  催化丙交酯聚合的结果<sup>a</sup>Table 3 Polymerization of L-lactide with complex  $\text{NdR}_3$  as catalyst

Run	$c(\text{M})/c(\text{I})$	$t / \text{min}$	Yield <sup>b</sup> / %	$M_n^e (\times 10^{-4})$	$M_w^d (\times 10^{-4})$	PDI
1	300	80	97	5.42	4.19	1.33
2	400	60	91	5.19	5.24	1.41
3	500	25	98	6.99	7.05	1.17
4	600	100	94	6.96	8.12	1.24
5	700	340	57	3.85	5.74	1.27
6	800	360	—	—	—	—

<sup>a</sup> General polymerization conditions: toluene as the solvent,  $c(\text{L-LA})=1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; <sup>b</sup> Yield: weight of polymer obtained/weight of monomer used; <sup>c</sup> Measured by GPC calibrated with standard polystyrene samples; <sup>d</sup>  $M_w=144.13 \times c_0(\text{M})/c_0(\text{I}) \times (\text{polymer yield})(\%)$ .

窄,基本维持在1.3左右,测得数均分子量( $M_n^c$ )接近于只有一个活性中心引发聚合时的理论计算数均分子量( $M_n^d$ )。但随着 $c(M)/c(I)$ 的增大(当 $c(M)/c(I)=700$ 时),从数均分子量的实验值( $M_n^c$ )与计算值( $M_n^d$ )对比,可推测出此时存在2个活性中心。另外 $c(M)/c(I)$ 与聚合物的数均分子量( $M_n^c$ )不成线性关系,显示该聚合体系不是一个可控聚合体系。

### 3 结 论

本文合成了一种新型的均配型三[2-(二甲胺基)苯基]钕稀土配合物。通过X射线单晶衍射对配合物晶体进行了表征,实验结果表明,配合物属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,配体2-(二甲胺基)苯基以螯合、双齿方式参与配位,中心金属原子Nd为六配位结构。并且初步考察了其催化丙交酯开环聚合的行为,发现由于存在多个引发基团,聚合体系不是一个可控聚合体系。

### 参考文献:

- [1] Edelmann F T, Freckmann D M M, Schumann H. *Chem. Rev.*, **2002**,**102**(6):1851-1896
- [2] Zeimentz P M, Elvidge B R, Okuda J, et al. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**(6):2404-2433
- [3] Yao Y M, Ma M T, Xu X P, et al. *Organometallics*, **2005**,**24**(16):4014-4020
- [4] Meyer N, Roesky P W, Bambirra S, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**(7):1501-1505
- [5] Bambirra S, Perazzolo F, Hessen B, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**(4):704-712
- [6] Harder S. *Organometallics*, **2005**,**24**(3):373-379
- [7] Marinescu S C, Agapie T, Bercaw J E, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**(5):1178-1190
- [8] Trifonov A A, Lyubov D M, Fukin G K, et al. *Organometallic*, **2006**,**25**(16):3935-3942
- [9] Hayes P G, Piers W E, Lee L W M, et al. *Organometallics*, **2001**,**20**(12):2533-2544
- [10] Evans W J, Brady J C, Ziller J W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**(31):7711-7712
- [11] Meyer N, Roesky P W, Takats J, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**(7):1501-1505
- [12] Luo Y J, Lin D, Yao Y M, et al. *Organometallics*, **2010**,**29**(16):3507-3514
- [13] Liu X L, Tang T, Cui D M, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**(10):2747-2757
- [14] Gao W, Cui D M, Liu X M, et al. *Organometallics*, **2008**,**27**(22):5889-5893
- [15] Wang B L, Cui D M, Gao W, et al. *Organometallics*, **2007**, **26**(13):3167-3172
- [16] Platell R H, Hodgson L M, Williams C K, et al. *Organometallics*, **2007**,**26**(20):4955-4963
- [17] Lauterwasser F, Hayes P G, Schafer L L, et al. *Organometallics*, **2004**,**23**(10):2234-2237
- [18] Xu X P, Ma M T, Yao Y M, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**(4):676-684
- [19] Sheldrick G M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, and SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [20] Zhang Z J, Xu X P, Yao Y M, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(13):5715-5724
- [21] Xu X P, Zhang Z J, Yao M, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(22):9379-9388