

非对称 β -二亚氨基镁络合物催化丙交酯、己内酯开环聚合/共聚研究

布美热木·克力木 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 合成了一系列非对称 β -二亚氨基镁硅氨基络合物, 通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和元素分析进行了表征, 典型络合物经 X-射线单晶衍射确定了其晶体结构。利用上述镁络合物在四氢呋喃中催化外消旋丙交酯开环聚合主要得到较低至中等杂规度的聚合物($P_f=0.64\sim 0.80$)。镁络合物在室温、甲苯中对 ε -己内酯开环聚合表现出中等的催化活性, 得到较宽分子量分布的聚合物($M_w/M_n=1.37\sim 1.67$)。利用典型镁络合物 **2** 进行催化 *L*-丙交酯和 ε -己内酯共聚的研究, 采用分步加料法(两种不同加料顺序)以及一锅法均得到了两嵌段结构为主的共聚物。所得共聚物通过核磁共振、碳谱等测试, 进一步确定了其微观链结构。

关键词 β -二亚氨基配体; 镁络合物; 内酯; 开环聚合; 共聚

Non-symmetric β -Diketiminate Magnesium Complexes as Initiators for Ring-Opening Polymerization/Copolymerization of Lactide, ε -Caprolactone

Maryam Keram Ma, Haiyan*

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

Abstract Magnesium silylamido complexes **1~7** bearing non-symmetric β -diketiminate ligands were synthesized via the reactions of corresponding proligands **HL**^{1~7} with one equivalent of $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ at 80 °C in toluene. All complexes were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR and elemental analysis. The monomeric nature of complexes **1** and **5** in the solid state was further confirmed by X-ray diffraction studies. In both complexes, the metal center is tri-coordinated by the β -diketiminate ligand and one silylamido group. The very close bond lengths of two Mg—N bonds as well as close C—N distances of the chelate ring indicate significant delocalization. The apparent deviation of the magnesium center from the ligand backbone plane suggests a certain η^{n} -coordination nature of the ligand to the metal center. These magnesium silylamido complexes showed good catalytic activities for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide under ambient conditions, and could polymerize 300 equivalents of *rac*-lactide to high molecular weight polymers within short time in THF. The solvent effect played a critical role during the polymerization process. All complexes showed higher catalytic activity in THF than in toluene. Taking complex **2** as an example, a monomer conversion of 96% could be achieved within 10 min in THF, whereas a conversion of 80% could only be achieved within extended polymerization time of 210 min in toluene (Table 1, Entries 6 and 9, $[\text{LA}]_0/[\text{Mg}]_0=100$). Upon the addition of isopropanol, the activities of magnesium silylamido complexes **1~7** increased significantly. For instance, when the polymerization runs were carried in THF in the presence of isopropanol, the reaction time could be reduced to 10~20 min even with a high molar ratio of $[\text{LA}]_0/[\text{Mg}]_0=300$. Moreover, the type and location of the substituent(s) on the *N*-aryl group of the β -diketiminate ligand exerts a significant influence on the catalytic activity of the corresponding complex toward the polymerization of *rac*-lactide. In the absence of excess isopropanol, the introduction of sterically demanding substituent to the *ortho*-position of *N*-aryl ring leads to a decrease of the polymerization activity, but the influence of electron-withdrawing group is different in different solvents (toluene or THF). These magnesium complexes could produce heterotactic polymers in THF ($P_f=0.64\sim 0.80$) and atactic polymers in toluene ($P_f=0.45\sim 0.58$). Magnesium complexes **1~7** also displayed high catalytic activities for the ring-opening polymerization (ROP) of ε -caprolactone, among them complexes bearing β -diketiminate ligand with bulky *ortho*-substituted *N*-aryl rings showed higher activities. Generally, the ROPs of ε -caprolactone initiated by these magnesium silylamido complexes were not well-controlled, giving moderately distributed polymers ($M_w/M_n=1.37\sim 1.67$). Additionally, diblock copolymers of *L*-lactide and ε -caprolactone were obtained by using **2** as the initiator via both sequential feeding of two monomers (in either order) and the one-pot method. The formation of diblock copolymers were verified by ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC and GPC analysis.

Keywords β -diketiminate ligand; magnesium complex; cyclic ester; ring-opening polymerization; copolymerization

* E-mail: haiyanma@ecust.edu.cn; Tel.: 021-64253519

Received September 28, 2017; published January 2, 2018.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21074032, 21474028).

国家自然科学基金(Nos. 21074032, 21474028)资助项目。

1 引言

在脂肪族聚酯中, 聚乳酸(polylactide, PLA)具有良好的生物相容性和生物可降解性, 而且其加工性能与聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)等塑料相似, 因此不仅能作为外科手术缝合线、骨科材料等用于医疗行业, 还在食品包装、纺织及农业等领域具有更广泛的应用前景^[1~3]。聚己内酯(polycaprolactone, PCL)是另一类具有广泛用途的脂肪族聚酯, 安全、无毒, 且具有良好的药物渗透性和生物相容性^[4]。此外, 由于这两种聚合物的主要物理机械性能具有互补性, 它们的共聚物更具有优于母体均聚物的性能, 也因此吸引了广泛的研究兴趣, 成为生物医学材料研究和应用的热点^[5~7]。目前, 制备这类高分子量脂肪族聚酯材料最主要的方法是采用金属络合物催化剂催化相应内酯单体如丙交酯、 ϵ -己内酯可控开环聚合或共聚^[8~26]。至今为止, 用于开环聚合的金属络合物催化剂主要涉及铝^[14~22, 27~47]、锌^[23, 48~74]、镁^[24, 45, 46, 49, 50, 53, 55, 62, 68, 69, 75~84]、钙^[50, 85~89]、铟^[90~95]、钾^[96~99]、第 IVB 族^[100~107]、稀土^[108~123]等金属。

锌、镁、钙等作为人体必须的金属元素, 近年来被广泛用于生物金属化合物的研究中。其中, 镁是酶的激活剂, 在人体的新陈代谢中起着重要作用^[24]。在催化应用中, 镁络合物普遍对内酯开环聚合表现出高催化活性。例如, Coates 等^[49]报道了异丙氧基桥联结构的双核双配 β -二亚氨基镁络合物, 在室温、二氯甲烷中催化 300 当量丙交酯聚合反应 5 min, 单体转化率即达到 98%。本组报道的四齿单酚氧基镁硅氨基络合物可催化 5000 当量外消旋丙交酯单体在几分钟内达到高单体转化率, TOF 值为 135750 h⁻¹, 是迄今为止活性最高的络合物催化剂^[75]。从文献报道可知, 镁络合物主要用于催化内酯单体均聚^[45, 46, 48~50, 53, 55, 62, 68, 69, 75~84], 鲜有催化不同内酯单体共聚的报道^[24]。

β -二亚胺配体因其合成简单, 很容易通过改变苯胺上的取代基以调整金属周围的空间位阻和电子性质, 故广泛用于与不同的金属形成络合物催化剂, 但目前为止, 系统研究其取代基对络合物催化活性和可控性影响的报道并不多^[48~53, 55, 56, 59, 60]。在本组之前的工作中, 我们合成了一系列基于非对称 β -二亚胺配体的锌硅氨基络合物, 对外消旋丙交酯和 ϵ -己内酯聚合表现出较高的催化活性, 并可催化两种单体共聚主要得到两嵌段共聚物^[72]。在此基础上, 本文进一步设计合成了相应的非对称 β -二亚氨基镁络合物, 系统研究了配体其中一个 N-芳基为 2,6-二异丙基苯基、同时在另一个 N-芳基上引入具有较小位阻效应的供电子或吸电子基团时, 该类取代基因素对镁络合物催化外消旋丙交酯、 ϵ -己内酯开环聚合及 L-丙交酯和 ϵ -己内酯共聚性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 镁络合物的合成

非对称 β -二亚胺配体 **HL**^{1~7}(见图 1)主要参照文献方法合成^[37, 72]; 镁硅氨基络合物 **1~7** 的合成路线如图 1 所示。将配体的甲苯溶液分别加到等当量 $Mg[N(SiMe_3)_2]_2$ 的甲苯溶液中, 在 80 °C 下搅拌反应, 之后将反应液过滤、抽干, 所得固体用正己烷重结晶, 可得到分析纯的淡黄色晶体, 即为非对称 β -二亚氨基镁络合物 **1~7**。由于该类镁络合物对空气和潮气非常敏感, 且在正己烷中具有好的溶解度, 故分离产率普遍较低, 为 14%~22%。所有络合物均通过 ¹H NMR、¹³C NMR 和 EA 进行了分析鉴定。

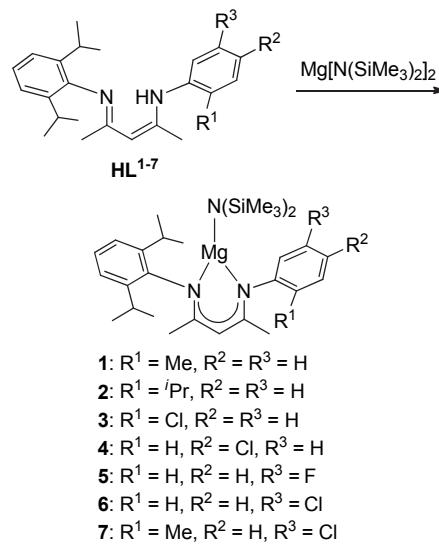


图 1 镁络合物 **1~7** 的合成路线

Figure 1 Synthetic route of magnesium complexes **1~7**

以镁络合物 **3**为例简单说明该系列镁络合物的氢谱特点。与配体 **HL**³ 的 ¹H NMR 谱图(附图 S1)相比, 镁络合物 **3**的氢谱中(附图 S2), 在 δ 12.67 处归属于自由配体 NH 的氢信号消失, 表明配体与金属之间形成了 Mg—N σ -共价键; 络合物配体 γ -H 的共振信号峰较自由配体的 γ -H 信号峰仅向低场移动了 δ 0.01, 表明在溶液中 β -二亚氨基仅以 κ^2 -配位模式与镁金属中心作用, 这与相应锌络合物的情况一致^[72]; 络合物 **3**的硅氨基只显示一个尖峰, 说明 Mg—N(SiMe₃)₂ 键能自由转动; 同时, N-芳基上异丙基的二个次甲基氢显示一组七重峰, 四个异丙基甲基显示两组双峰, 说明 Ar—N 键也能自由转动。

除了镁硅氨基络合物 **2** 外, 该系列镁络合物的氢谱特征都类似。对镁络合物 **2**而言, 由于另一个 N-芳基的邻位也引入了异丙基取代, 导致络合物各基团旋转受阻。核磁氢谱中出现两个不等价的硅氨基信号峰, 说明 Mg—N(SiMe₃)₂ 键的自由旋转受阻; N-芳基的三个异丙基显示五组甲基氢信号, 说明异丙基的自由旋转也受

阻。因此,镁络合物 $\mathbf{2}$ 中配体N-芳基邻位异丙基的存在不仅导致Ar—N键旋转受阻,而且也限制了Mg—N(SiMe₃)₂键的自由旋转。

2.2 镁络合物的晶体结构分析

镁络合物 $\mathbf{1}$ 和 $\mathbf{5}$ 的单晶是将其饱和正己烷溶液在−40 °C放置数天后得到,为黄色棱柱状晶体。络合物 $\mathbf{1}$ 呈单核结构,具有平面三角形配位构型(图2)。由支持信息(附表S2)可以看出, β -二亚氨基配体与镁中心形成的夹角N3—Mg1—N2=94.45(9)°,小于相应锌络合物中的夹角[99.35(12)°]^[72],这一点与对称取代 β -二亚氨基锌、镁络合物中的规律一致^[48,49]。镁金属中心与配体骨架中邻甲基取代苯氨基N原子的键长Mg1—N2=2.004(3) Å,略小于镁中心与2,6-二异丙基取代苯氨基N原子的键长Mg1—N3=2.017(3) Å;同时,配体骨架中两个C—N键长[N2—C7=1.324(3) Å和N3—C18=1.332(3) Å]较接近,说明配体与镁络合时负电荷发生了离域。此外,镁中心到 β -二亚氨基配体骨架平面(由N3—C18—C16—C7—N2构成)的距离为0.536 Å,远远大于文献报道的对称结构 β -二亚氨基镁络合物中的距离[如配体为HC(C(Me)N-2,6-ⁱPr₂C₆H₃)₂,0.05 Å]^[49,50,56],说明在固体状态下镁络合物 $\mathbf{1}$ 中 β -二亚氨基与金属配位时具有一定程度 η^n -配位的性质,这与其在溶液中的结构存在一定差异。配体结构中,2,6-二异丙基取代的芳基平面与 β -二亚氨基骨架的二面角为82.34°,略小于邻甲基取代基的芳基与配体骨架形成的二面角82.93°,说明镁络合物 $\mathbf{1}$ 中两个芳环与配体骨架平面基本垂直。

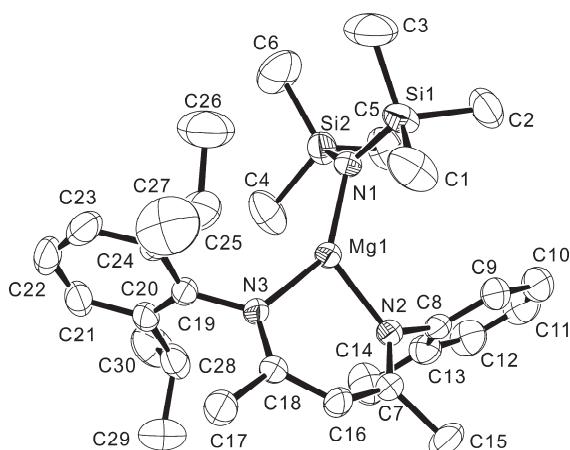


图2 络合物 $\mathbf{1}$ 的分子结构图

Figure 2 The molecular structure of complex **1**

络合物 $\mathbf{5}$ 的分子结构中(图3),镁金属中心与三个配位原子组成的夹角之和[N3—Mg1—N2=95.94(13)°,N3—Mg1—N1=127.86(15)°,N2—Mg1—N1=136.14(15)°]为359.94(43)°,非常接近360°,且金属中心到平面N1—N2—N3的距离为0.028 Å,表明Mg、N1、N2、N3具有很好的共面性,金属中心具有接近完美的平面三角形配位结构。络合物 $\mathbf{5}$ 中镁金属中心与配体骨架两个氮

原子之间的键长分别为Mg1—N2=2.015(3) Å和Mg1—N3=2.005(3) Å。配体骨架部分N3—C22=1.336(5) Å略短于N2—C20=1.327(5) Å,C20—C21=1.404(5) Å略长于C21—C22=1.383(5) Å,表明配体骨架部分也存在一定的离域。此外,镁金属中心与配体平面的距离为0.264 Å,大于前述文献报道值^[49,50],但小于络合物 $\mathbf{1}$ 中的距离,说明镁络合物 $\mathbf{5}$ 中 β -二亚氨基配体也具有一定的 η^n -配位形式,但程度小于络合物 $\mathbf{1}$ 。配体中氟原子与镁金属中心的距离较远(Mg—F=5.664 Å),说明处于间位的氟原子与金属中心之间没有配位作用。

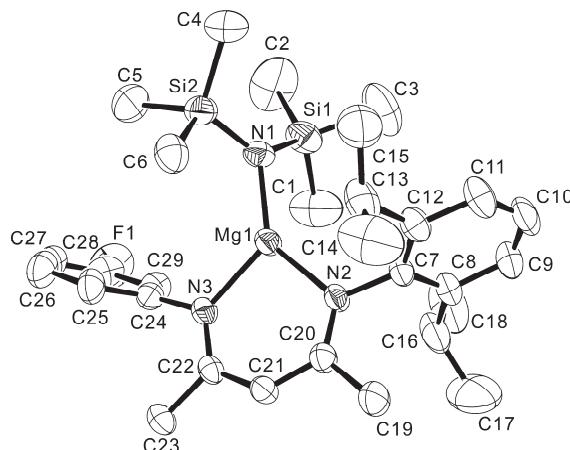


图3 络合物 $\mathbf{5}$ 的分子结构图

Figure 3 The molecular structure of complex **5**

2.3 镁络合物催化丙交酯聚合

本文首先研究了镁络合物 $\mathbf{1} \sim \mathbf{7}$ 催化外消旋丙交酯开环聚合的性能。如表1所示,络合物 $\mathbf{1} \sim \mathbf{7}$ 在室温条件下以甲苯或四氢呋喃为溶剂时,对外消旋丙交酯开环聚合表现出较好的催化活性。在两种溶剂中异丙醇的加入均使络合物催化活性显著增加。*N*-芳基取代基的性质及取代位置也对络合物的催化活性产生显著影响。此外,该系列镁络合物在THF中具有更高的催化活性,并表现出较低到中等程度的杂规选择性。

由表1可见,除共有的N-(2,6-二异丙基苯基)部分,在配体另一个N-芳基上引入不同的取代基,其空间电子因素和取代位置均对络合物 $\mathbf{1} \sim \mathbf{7}$ 的催化活性产生较显著的影响。首先,在室温甲苯中、不加异丙醇的条件下,随着N-芳基邻位取代基位阻增大,相应络合物催化活性有所降低。例如,N-芳基邻位为甲基取代的络合物 $\mathbf{1}(o\text{-Me})$ 催化100 equiv.单体反应210 min可达到90%的转化率(表1, Entry 4),当增加邻位取代基位阻引入异丙基时,络合物 $\mathbf{2}(o\text{-}^i\text{Pr})$ 在相同反应时间内只达80%的单体转化率(Entry 9)。这可能是因为本系列络合物配体的位阻总体较大,N-芳环邻位的位阻基团在一定程度上阻碍了丙交酯单体的配位/插入,导致络合物催化活性降低。之前本组报道的联萘基亚胺酚氧基镁络合物也具有类似的取代基效应^[68]。

表1 镁络合物1~7催化rac-丙交酯开环聚合^aTable 1 ROP of rac-lactide initiated by magnesium complexes 1~7^a

| Entry | Cat. | [LA] ₀ /[Mg] ₀ /[ⁱ PrOH] ₀ | Solvent | Time/min | Conv. ^b /% | $M_{n,\text{calcd}}^c (\times 10^4)$ | $M_n^d (\times 10^4)$ | M_w/M_n^d | P_r^e |
|-------|----------|---|---------|----------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|-------------|---------|
| 1 | 1 | 100:1:0 | THF | 10 | 90 | 1.29 | 4.47 | 1.45 | 0.64 |
| 2 | | 100:1:1 | THF | 6 | 96 | 1.38 | 1.90 | 1.32 | 0.66 |
| 3 | | 300:1:1 | THF | 10 | 95 | 4.11 | 4.34 | 1.45 | 0.64 |
| 4 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 90 | 1.29 | 3.58 | 1.52 | 0.58 |
| 5 | | 100:1:1 | Tol. | 60 | 96 | 1.38 | 1.39 | 1.10 | 0.54 |
| 6 | 2 | 100:1:0 | THF | 10 | 96 | 1.38 | 3.23 | 1.43 | 0.73 |
| 7 | | 100:1:1 | THF | 6 | 95 | 1.36 | 2.34 | 1.41 | 0.71 |
| 8 | | 300:1:1 | THF | 10 | 88 | 3.81 | 4.62 | 1.28 | 0.70 |
| 9 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 80 | 1.15 | 3.58 | 1.37 | 0.51 |
| 10 | | 100:1:1 | Tol. | 15 | 92 | 1.33 | 1.80 | 1.52 | 0.53 |
| 11 | 3 | 100:1:0 | THF | 10 | 90 | 1.29 | 2.98 | 1.54 | 0.77 |
| 12 | | 100:1:1 | THF | 6 | 88 | 1.26 | 2.23 | 1.31 | 0.72 |
| 13 | | 300:1:1 | THF | 20 | 90 | 3.89 | 2.49 | 1.26 | 0.70 |
| 14 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 84 | 1.15 | 3.78 | 1.37 | 0.47 |
| 15 | | 100:1:1 | Tol. | 50 | 97 | 1.38 | 2.60 | 1.43 | 0.45 |
| 16 | 4 | 100:1:0 | THF | 10 | 96 | 1.38 | 4.79 | 1.40 | 0.78 |
| 17 | | 100:1:1 | THF | 6 | 95 | 1.36 | 2.33 | 1.41 | 0.73 |
| 18 | | 300:1:1 | THF | 15 | 95 | 4.11 | 4.42 | 1.25 | 0.71 |
| 19 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 80 | 1.15 | 3.41 | 1.38 | 0.48 |
| 20 | | 100:1:1 | Tol. | 70 | 97 | 1.38 | 0.80 | 1.13 | 0.47 |
| 21 | 5 | 100:1:0 | THF | 10 | 93 | 1.34 | 4.78 | 1.45 | 0.80 |
| 22 | | 100:1:1 | THF | 6 | 94 | 1.35 | 1.60 | 1.57 | 0.76 |
| 23 | | 300:1:1 | THF | 15 | 89 | 3.48 | 4.03 | 1.56 | 0.75 |
| 24 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 90 | 1.29 | 3.35 | 1.52 | 0.49 |
| 25 | | 100:1:1 | Tol. | 60 | 96 | 1.38 | 1.15 | 1.39 | 0.46 |
| 26 | 6 | 100:1:0 | THF | 10 | 90 | 1.29 | 6.14 | 1.37 | 0.80 |
| 27 | | 100:1:1 | THF | 6 | 94 | 1.35 | 2.70 | 1.65 | 0.77 |
| 28 | | 300:1:1 | THF | 10 | 89 | 3.85 | 4.90 | 1.64 | 0.76 |
| 29 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 90 | 1.29 | 2.15 | 1.56 | 0.52 |
| 30 | | 100:1:1 | Tol. | 70 | 96 | 1.38 | 0.89 | 1.10 | 0.49 |
| 31 | 7 | 100:1:0 | THF | 10 | 93 | 1.34 | 4.81 | 1.47 | 0.77 |
| 32 | | 100:1:1 | THF | 6 | 95 | 1.37 | 1.80 | 1.33 | 0.72 |
| 33 | | 300:1:1 | THF | 15 | 83 | 3.59 | 3.65 | 1.93 | 0.70 |
| 34 | | 100:1:0 | Tol. | 210 | 93 | 1.34 | 2.09 | 1.37 | 0.53 |
| 35 | | 100:1:1 | Tol. | 55 | 95 | 1.38 | 0.79 | 1.24 | 0.57 |

^a [rac-LA]₀=1.0 mol/L, 25 °C; ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy; ^c $M_{n,\text{calcd}} = ([\text{LA}]_0/[\text{Mg}]_0) \times 144.13 \times \text{Conv.}\%$; with ⁱPrOH, $M_{n,\text{calcd}} = ([\text{LA}]_0/[{}^i\text{PrOH}]_0) \times 144.13 \times \text{Conv.}\% + 60.10$; ^d Determined by GPC; ^e P_r is the probability of forming a new *r*-dyad, determined by homonuclear decoupled ¹H NMR spectroscopy.

当在 *N*-芳基邻位引入吸电子取代基时, 络合物 **3**(*o*-Cl)的催化活性仍然低于络合物 **1**(*o*-Me)。同时发现, 吸电子取代基的取代位置对络合物的活性影响较大, 在 *N*-芳基间位引入吸电子基团的络合物 **5**(*m*-F)和 **6**(*m*-Cl)催化活性最高; 而在 *N*-芳基邻、对位引入Cl原子时, 络合物 **3**(*o*-Cl)和 **4**(*p*-Cl)的催化活性均有所降低。这些结果说明 *N*-芳基邻、对位的吸电子基团可能由于共轭效应

的存在, 主要起到位阻基团的作用, 而 *N*-芳基间位的吸电子基团主要表现出吸电子的诱导效应^[38]。为进一步了解取代基空间电子因素的影响, 考察了 *N*-芳基邻位为甲基、间位为氯取代的络合物 **7**(2-Me-5-Cl)催化外消旋丙交酯聚合的活性, 发现该络合物的催化活性有所提高, 反应 210 min 可达到 93%的单体转化率(Entry 34)。由此可见, 该系列镁络合物在甲苯中单独催化丙交酯聚

合时，在位阻效应占主导作用。使催化活性降低的同时，吸电子效应则有利于催化活性的提高。

值得注意的是，以甲苯为溶剂、在异丙醇存在下催化 *rac*-LA 聚合时，配体取代基的位阻因素却产生了相反的影响。配体取代基位阻较大的络合物均比较小位阻基团取代的络合物催化活性高。例如，**2**(*o*-Pr)>**3**(*o*-Cl)>**7**(2-Me-5-Cl)>**1**(*o*-Me)>**6**(*m*-Cl) (Entry 5、10、15、30 和 35)。我们认为这可能是因为在甲苯中，镁硅氨基络合物与异丙醇反应生成的异丙氧基络合物具有双核结构^[49]，这时配体取代基位阻越大反而有利于其解离成单核结构，从而更有效地引发聚合。Coates 小组^[49]曾报道，对称取代 β -二亚氨基锌异丙氧基络合物中，*N*-芳基邻位异丙基取代基的络合物催化活性显著高于乙基取代的络合物。

在 THF 中，当选用 $[rac\text{-LA}]_0/[Cat.]_0=100:1$ 时，无论是否加入异丙醇，由于络合物的催化活性很高，很难对其进行比较并得出规律，因此选择 $[rac\text{-LA}]_0/[Cat.]_0=300:1$ 、加入异丙醇的结果进行讨论。从表 1 所列数据可以看出，在 *N*-芳基邻位引入位阻取代基使络合物催化活性显著降低，即 **1**(*o*-Me)>**2**(*o*-Pr) (Entry 3 和 8)，这一点与在甲苯中、不外加醇聚合时的规律一致。但与甲苯中所得结果不同的是，在 THF 中催化聚合时，吸电子取代基的引入普遍使络合物催化活性降低，且间位取代的影响更大，即 **4**(*p*-Cl)>**6**(*m*-Cl)>**5**(*m*-F) (Entry 18、23 和 28)；而当选用邻位位阻因素与吸电子因素结合在一起的催化剂时，相应络合物催化活性最低，如络合物 **3**(*o*-Cl) 和 **7**(2-Me-5-Cl) 是此系列中活性最低的(Entry 13 和 33)。对此我们认为，四氢呋喃是配位性溶剂，配体上吸电子基团的引入使得金属中心的亲电性增强，由此造成金属中心与溶剂分子的作用增强，一定程度上抑制了单体配位插入，从而导致催化活性有所降低。

所有镁络合物在甲苯中对外消旋丙交酯聚合均不具有立体选择性，但在四氢呋喃中可催化得到较低到中等杂规度的聚合物(甲苯中 $P_r=0.45\sim 0.58$ ；THF 中 $P_r=0.64\sim 0.80$)。Chisholm 课题组报道的 β -二亚氨基镁络合物 $L'Mg''Bu(\text{THF})$ 也具有类似的立体选择性趋势，即其在 THF 中表现出比在甲苯/二氯甲烷混合物中更高的杂规选择性^[50,53,76]。值得注意的是，在 THF 中、加入异丙醇的条件下催化外消旋丙交酯聚合时，镁络合物所得聚合物的立体规整度总体上均有所下降。

总体上，在异丙醇存在下，镁络合物**1**~**7** 催化丙交酯聚合所得聚合物分子量与理论值比较接近，可控性较好；不加异丙醇时，所得聚合物分子量均明显高于理论值，而这是金属硅氨基络合物直接引发内酯聚合的普遍现象，通常认为是由于硅氨基亲核性较差，不能很好地引发丙交酯开环聚合所致^[49,68,69,72,75,79]。

该系列镁络合物无论是在甲苯还是四氢呋喃中，其催化活性均略低于相同配体的锌络合物^[72]，此现象与大部分文献报道的结果相反^[48~50]。与锌络合物相比，该

系列镁络合物的立体选择性也小于相应的锌络合物。Coates 等^[49]也曾报道， β -二亚氨基镁络合物的立体选择性低于相应的锌络合物。这主要是因为镁金属中心容易形成高配位数结构，因此需要更为拥挤的配位环境才能有效实现链端控制获得高杂规选择性。

为了解镁硅氨基络合物单独以及在异丙醇存在下引发丙交酯开环聚合的机理，我们进行了相应的核磁跟踪实验。研究发现，将镁络合物 **7** 与 10 equiv. *rac*-丙交酯单体在 C_6D_6 中混合反应 30 min 后，其氢谱(附图 S3)显示大部分单体已转化为齐聚物。在化学位移 δ 0.089 处可以清楚地观察到自由 $\text{HN}(\text{SiMe}_2)_3$ 的甲基信号峰，其与所生成齐聚物次甲基氢的比例约为 1:1(18H versus 20H)，说明络合物的硅氨基已基本完全转化为自由硅胶。同时，在谱图中没有观察到络合物解离产生的自由 β -二亚胺配体，也难以归属出完整的络合物 **7** 的信号峰。在所得齐聚物的氢谱中可以清晰地观察到聚丙交酯羟基端基，说明为线性聚合物。为进一步了解齐聚物的另一个端基，对其进行 ESI-TOF 质谱分析(附图 S4)，显示同时有环状齐聚物以及端基为羟基和羧基的线型齐聚物存在。谱图中没有观察到其中一个端基归属为硅氨基的分子量序列。以上这些结果说明镁硅氨基络合物催化聚合时，可能与单体中的杂质发生反应，释放出自由硅胶，生成仍含有 β -二亚氨基配体的镁活性物种，进而引发聚合，水解后得到羟基和羧基端基的聚合物。ESI-TOF 质谱中检测到的环状聚合物主要是在聚合后期通过酯交换反应生成^[57,58,68,78]。

当向镁络合物 **7** 的 C_6D_6 溶液中加入等物质的量异丙醇时，核磁结果表明大部分催化剂分解，有较多自由 β -二亚胺配体生成。而当向丙交酯和异丙醇(10:1)的 C_6D_6 溶液中加入一份镁络合物 **7** 的 C_6D_6 溶液时，发现络合物的硅氨基解离，丙交酯单体快速聚合，并可观察到活性齐聚物链的异丙氧基端基；此外，没有明显的自由 β -二亚胺配体出现(附图 S5)。所得齐聚物的氢谱(附图 S6)进一步表明是以异丙氧基和羟基为链端的线性聚合物。据此，我们认为镁硅氨基络合物/异丙醇体系催化丙交酯聚合时，在单体存在下，镁硅氨基络合物首先与等当量的异丙醇反应，形成镁异丙氧基活性物种“ $\text{LMg}-(\text{O}'\text{P}_r)$ ”，之后按照配位-插入聚合机理催化丙交酯聚合，得到羟基和异丙氧基封端的线性聚合物^[49,57,58,68,75,78]。

上述核磁跟踪反应表明该系列镁硅氨基络合物对质子源非常敏感，可以设想采用较大的单体当量或加入异丙醇聚合时，溶剂或单体引入的杂质可能会导致生成少量不含 β -二亚氨基配体的镁中心，其没有立体选择性，从而使得整体选择性有所降低。

2.4 镁络合物催化 ε -己内酯聚合

该系列镁络合物在温和条件下对 ε -己内酯开环聚合也表现出较高的催化活性。同样，*N*-芳环上取代基类型及位置对络合物催化活性影响显著，但影响规律与催

化丙交酯聚合时不同。由表 2 可知, *N*-芳基邻位具较大位阻取代基即异丙基的络合物 **2** 对 ε -己内酯聚合表现出最高的催化活性, 在甲苯中、室温条件下催化 100 equiv. ε -己内酯单体聚合, 仅需 6 min 即可达到 97% 单体转化率(表 2, Entry 2)。而当 *N*-芳基上邻位取代基由异丙基变成较小位阻甲基时, 络合物催化活性有明显下降趋势, 相应络合物 **1**(*o*-Me)在相同条件下催化聚合 15 min, 单体转化率才达到 91%(表 2, Entry 1)。当邻位甲基换成吸电子基团 Cl 时, 催化活性有所提高, 络合物 **3**(*o*-Cl)催化反应 10 min 可达到 98% 的单体转化率。在 *N*-芳基的对位、间位引入吸电子取代基时, 络合物的催化活性却有所降低, 其间位氟取代的络合物是此系列中催化活性最低的络合物, 催化聚合 15 min 达到 88% 的单体转化率。此外, 2-甲基-5-氟取代的镁络合物 **7** 表现出了高催化活性, 催化 100 equiv. ε -己内酯单体聚合反应 6 min 即可达到 96% 的转化率(表 2, Entry 8)。可见该系列镁络合物催化 ε -己内酯聚合时, 配体位阻越大反而有利于催化活性提高。

由表 2 可知, 该系列镁络合物催化 ε -己内酯聚合所得聚合物的分子量与理论分子量差别很大, 程度甚于催化丙交酯聚合时的情况, 同时分子量分布较宽($M_w/M_n=1.37\sim1.67$), 说明聚合过程很不可控。这可能是因为镁络合物对 ε -己内酯聚合具有更高的催化活性, 导致链增长显著快于链引发所致^[49,68,69,72,75,79]。

表 2 镁络合物 1~7 催化 ε -己内酯开环聚合^a

Table 2 ROP of ε -caprolactone initiated by magnesium complexes 1~7^a

| Entry | Cat. | [CL] ₀ /[Mg] ₀ | Solvent | Time/min | Conv. ^b /% | $M_{n,\text{calcd.}}^c (\times 10^4)$ | $M_n^d (\times 10^4)$ | M_w/M_n^d |
|-------|----------|--------------------------------------|---------|----------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------|
| 1 | 1 | 100:1 | Tol. | 15 | 91 | 1.03 | 9.07 | 1.37 |
| 2 | 2 | 100:1 | Tol. | 6 | 97 | 1.11 | 11.66 | 1.67 |
| 3 | 3 | 100:1 | Tol. | 10 | 98 | 1.11 | 18.57 | 1.57 |
| 4 | 4 | 100:1 | Tol. | 10 | 82 | 0.93 | 8.01 | 1.62 |
| 5 | 4 | 100:1 | Tol. | 15 | 97 | 1.11 | | |
| 6 | 5 | 100:1 | Tol. | 15 | 88 | 1.00 | 15.01 | 1.62 |
| 7 | 6 | 100:1 | Tol. | 10 | 81 | 0.92 | 8.93 | 1.52 |
| 8 | 7 | 100:1 | Tol. | 6 | 96 | 1.09 | 12.23 | 1.54 |

^a [CL]₀=1.5 mol/L, 25 °C; ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy; ^c $M_{n,\text{calcd.}}=[(\text{CL}_0/\text{Mg}_0)\times 114.14\times \text{Conv.}]/\text{Conv.}$; ^d Determined by GPC.

表 3 镁络合物 **2** 催化 L-丙交酯和 ε -己内酯共聚^a

Table 3 Copolymerization of L-lactide and ε -caprolactone initiated by magnesium complex **2**^a

| Entry | Method | Stage 1 | | | | Stage 2 | | | | LA/CL in Co- polym. ^c / [%] | $M_{n,\text{calcd.}}^d (10^4)$ | $M_n^e (10^4)$ | M_w/M_n^e | | |
|-------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------|--|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---------|---|--------------------------------|----------------|-------------|------|------|
| | | [CL] ₀ /[Mg] ₀ | [LA] ₀ /[Mg] ₀ | t_1/h | Conv. of CL ^b / [%] | Conv. of LA ^b / [%] | [CL] ₀ /[Mg] ₀ | [LA] ₀ /[Mg] ₀ | t_2/h | | | | | | |
| 1 | A | 100 | — | 0.08 | 86 | — | — | 100 | 24 | 100 | 73 | 42/58 | 2.19 | 15.3 | 1.30 |
| 2 | B | — | 100 | 3.5 | — | 92 | 100 | — | 24 | 53 | 95 | 64/36 | 1.97 | 11.1 | 1.67 |
| 3 | C | 100 | 100 | 4 | 1 | 95 | — | — | — | — | — | 99/1 | 1.38 | 4.22 | 1.22 |
| 4 | C | 100 | 100 | 12 | 90 | 100 | — | — | — | — | — | 53/47 | 2.47 | 8.45 | 1.43 |
| 5 | C | 100 | 100 | 48 | 97 | 100 | — | — | — | — | — | 51/49 | 2.55 | 10.1 | 1.47 |

^a [L-LA]₀=0.5 mol/L, [ε -CL]=0.5 mol/L, [Mg]₀=0.005 mol/L, 25 °C in toluene; ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy; ^c LA/CL mole ratio in the copolymer;

^d $M_{n,\text{calcd.}}=[(\text{CL}_0/\text{Mg}_0)\times 114.14\times \text{Conv.}]+[(\text{LA}_0/\text{Mg}_0)\times 144.13\times \text{Conv.}]$; ^e Determined by GPC.

鉴于该系列镁硅氨基络合物对质子源非常敏感, 没有进一步研究异丙醇存在下的 ε -己内酯聚合反应。

2.5 镁络合物催化 L-丙交酯与 ε -己内酯共聚

根据文献报道^[14], 丙交酯和 ε -己内酯的二嵌段共聚物可以通过在 ε -己内酯完全转化后再加入丙交酯聚合的方法来制备。然而, 如果加料顺序颠倒或采用一锅法聚合时, 则往往难以得到共聚物。目前, 仅个别金属催化剂体系实现了以多种方式催化丙交酯和 ε -己内酯共聚^[14~26,72], 所涉及的金属主要为铝^[14~22]、锌^[23]、钛^[25]。至今为止, 鲜有镁络合物催化内酯共聚的报道^[24]。因此, 为了解该系列镁络合物催化 L-丙交酯和 ε -己内酯共聚的性能, 进一步选用镁络合物 **2** 采用三种不同的聚合方法进行相关研究, 具体结果如表 3 所示。

采用第一种方式(方法 A), 首先在反应瓶中加入 ε -己内酯及络合物 **2**, 在 25 °C 反应 5 min, 使大部分己内酯转化, 再加入等物质的量的 L-丙交酯单体, 继续反应 24 h, ε -己内酯的转化率已达到 100%, 而丙交酯转化率达到 73%(表 3, Entry 1)。所得聚合物提纯处理、抽干后进行 ¹H 和 ¹³C NMR 分析。

由其氢核磁谱图(图 4)可知, 所得聚合物链中主要含有 CL-CL 以及 LA-LA 这两种均聚链节, 此外在化学位移 δ 4.13 处可观察到少量 CL-LA 相连的链节。由于所得聚合物分子量很大, 在氢谱中未能观察到任何端

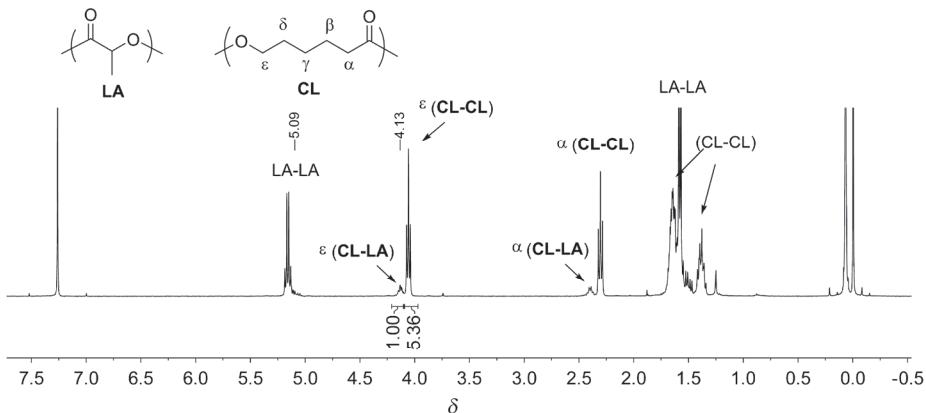


图 4 由方法 A 所得两嵌段共聚物(PCL-block-PLLA)的核磁共振谱(表 3, Entry 1; CDCl₃, 400 MHz)

Figure 4 The ¹H NMR spectrum of diblock copolymer (PCL-block-PLLA) obtained by method A (Table 3, Entry 1; CDCl₃, 400 MHz)

基。该聚合物的碳核磁共振谱图(附图 S8)中, 化学位移为 δ 169.8 处的信号峰归属为丙交酯均聚链节 LLLLLL 的羰基碳, 而 δ 173.8 处的峰归属为 ε -己内酯均聚链节 CapCapCap 的羰基碳(其中 L 为一个乳酸结构单元, Cap 为一个己内酯链节)。在这两个信号峰之间没有观察到明显的归属为其他链节结构的羰基碳信号, 同时在 δ 171 附近也没有出现由酯交换副反应产生的“CapLCap”的特征峰^[124], 说明在聚合过程中酯交换副反应很少。由于表 3 中数据显示所得聚合物分子量分布呈单分散 (PDI=1.30, 附图 S9), 而聚合物的 DSC 结果显示在 63.28 °C 和 171.99 °C 处出现了熔融峰(附图 S10), 根据文献报道^[14,125]可分别归属于 PCL 和 PLA 链段的熔点。综合以上结果说明采用方法 A 得到了两嵌段共聚物。

采用方法 B, 即首先在反应瓶中加入 L-LA 及催化剂 2, 在 25 °C 下反应 3.5 h, 使大部分单体转化成聚合物, 再加入等物质的量的 ε -己内酯单体, 继续反应 24 h, 这时 L-LA 已达到 95% 的转化率, 而 ε -己内酯的转化率才达到 53% (表 3, Entry 2)。可见, 共聚活性直接受到了单体加入顺序的影响。所得聚合物经提纯处理、抽干后进行 ¹H 和 ¹³C NMR 分析(见附图 S11 及 S12)。氢谱显示由方法 B 所得聚合物中主要也含有 CL-CL 以及 LA-LA 这两种均聚链节, 此外在化学位移 δ 4.13 处也可观察到少量 CL-LA 相连的链节。与方法 A 所得共聚物的氢谱相比, 方法 B 所得聚合物 CL-LA 相连链节的含量略高。所得聚合物的核磁碳谱中, 也主要在化学位移 δ 169.8 和 173.8 处出现了丙交酯和 ε -己内酯均聚链节的羰基碳信号峰。可能由于信号较弱, 在这两个信号峰之间没有观察到明显的归属为其他链节结构的羰基碳信号。在核磁碳谱中也没有发现明显属于酯交换产生的信号峰(δ 171 附近)。由于表 3 中数据显示所得聚合物分子量分布虽然比方法 A 所得略宽, 但仍呈单分散分布(PDI=1.67, 附图 S13)。聚合物的 DSC 谱图(图 5)中分别在 64.46 °C 和 171.71 °C 处可以看到属于聚丙交酯和聚己内酯链段的熔融峰^[14,125]。结合其氢谱、碳谱及 DSC 结果, 我们认为由方法 B 即先催化 L-丙交酯聚合、再加入己内酯的方

法也得到了两嵌段共聚物。

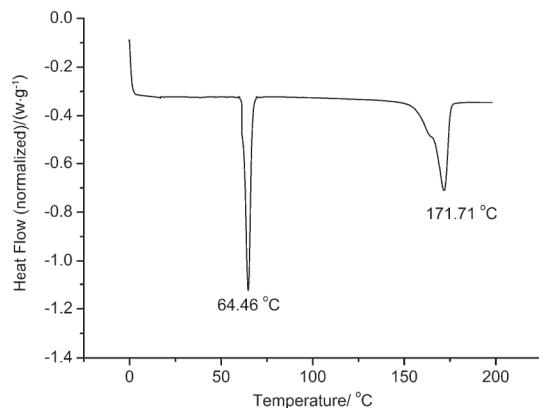


图 5 由方法 B 所得共聚物(PLLA-block-PCL)的 DSC 曲线(表 3, Entry 2)

Figure 5 DSC curve of (PLLA-block-PCL) copolymer obtained by method B (Table 3, Entry 2)

采用一锅法(方法 C), 同时向反应瓶中加入等物质的量的 L-丙交酯和 ε -己内酯, 并加入相应量的催化剂 2, 在 25 °C 分别反应 4 h、12 h 及 48 h 后终止反应, 发现首先是丙交酯发生聚合, 转化完全后己内酯单体才开始转化(表 3, Entries 3~5)。由图 6A 可知, 采用一锅法所得聚合物的核磁氢谱中仍主要显示两种均聚物链节的信号峰, 在 δ 4.13 处也可观察到较少的 CL-LA 相连链节的信号峰, 说明聚合物主要为嵌段结构。此外, 该聚合物的 GPC 检测结果显示分子量分布比较窄(PDI=1.43, 附图 15), 进一步说明是丙交酯和己内酯的共聚物, 而不是聚丙交酯和聚己内酯的混合物, 故采用一锅法也得到了两嵌段共聚物。

当两种单体达到高转化率后, 进一步延长反应时间, 所得聚合物的氢谱(图 6B)显示, 聚合物中无规链节 CL-LA 含量显著增加, CL-LA 和 CL-CL 链节含量的比例基本达到 1:1, 表明此时聚合物链呈无规结构, 说明在后续反应过程中发生了严重的酯交换副反应。该聚合物的核磁碳谱(图 7)中, 除属于 Cap-Cap-Cap 链节的羰基碳

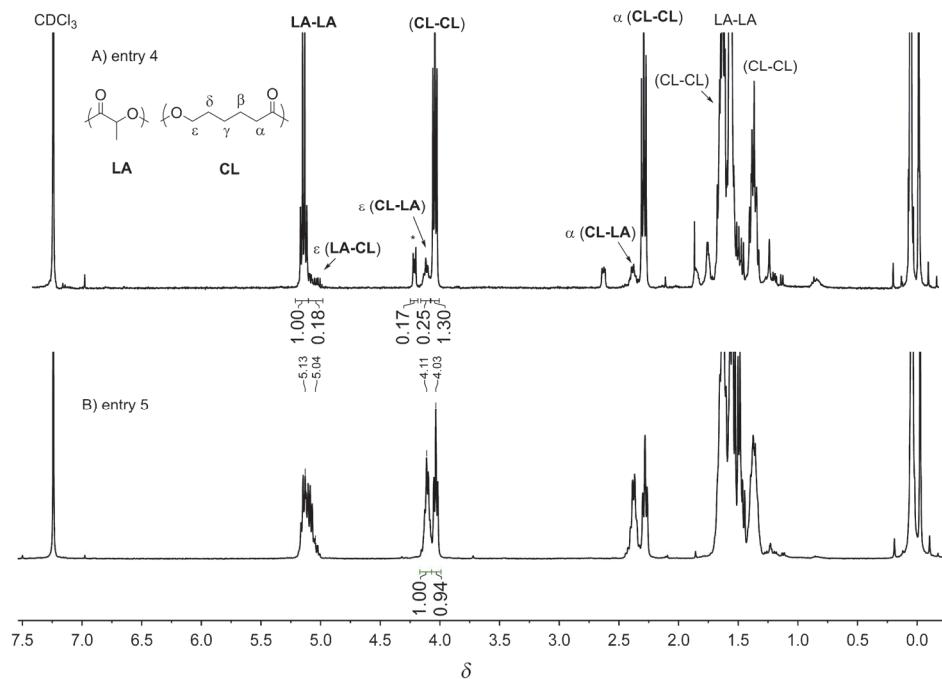


图 6 由方法 C 所得共聚物 poly(ε -CL-*co*-L-LA)的核磁氢谱(表 3, Entry 4 和 5; CDCl₃, 400 MHz; *, CL monomer)

Figure 6 The ¹H NMR spectra of poly(ε -CL-*co*-L-LA) copolymers obtained by method C (Table 3, Entries 4 and 5; CDCl₃, 400 MHz; *, CL monomer)

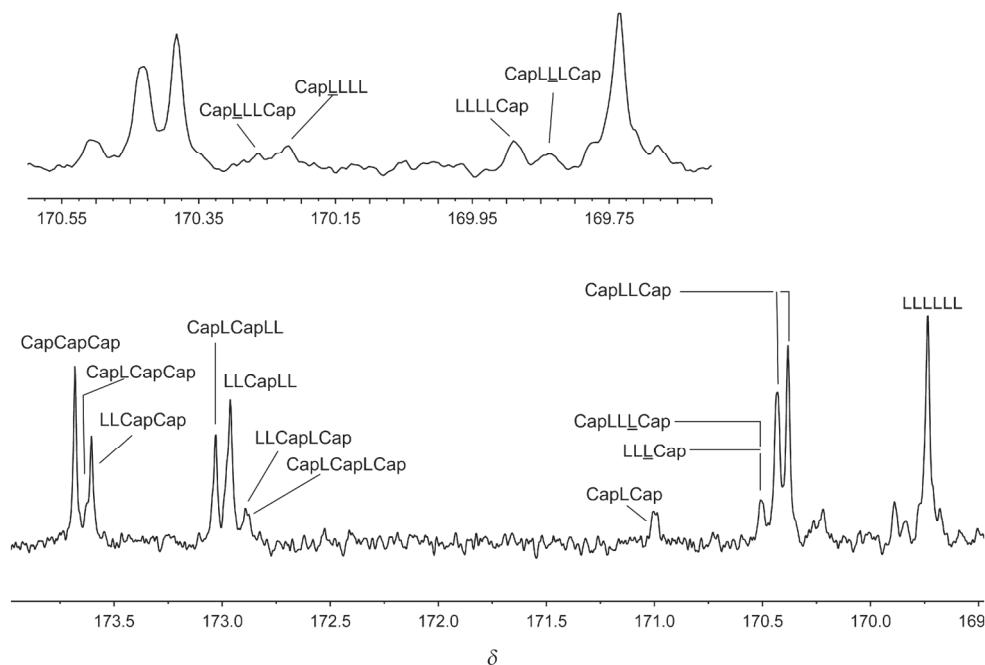


图 7 由方法 C 所得共聚物 poly(ε -CL-*co*-L-LA)的核磁碳谱图(羰基区域; 表 3, Entry 5; CDCl₃, 100 MHz)

Figure 7 The ¹³C NMR spectrum of poly(ε -CL-*co*-L-LA) obtained by method C (carbonyl region; Table 3, Entry 5; CDCl₃, 100 MHz)

信号峰(δ 173.8)和属于 LLLLLL 链节的羰基碳信号峰(δ 169.8), 还存在其他链节结构如 LLCapCap、CapCapLL 和 LLCapLL 等的信号峰, 并出现了明显的酯交换链节 CapLCap 的信号峰, 说明当单体转化基本完全后继续延长反应时间将导致酯交换反应加剧。文献报道采用辛酸镁催化 *L*-丙交酯与 ε -己内酯一锅法本体共聚时, 严重的

酯交换反应导致生成无规共聚物^[24]。

该共聚物的 DSC 图(附图 S17)显示其玻璃化温度为 $-18.97\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在整个测试过程中并没有出熔点峰, 而这与文献报道相吻合^[15], 进一步说明所得聚合物为丙交酯与己内酯的无规共聚物。根据相关文献可知, 当共聚物中丙交酯均聚链节(或己内酯均聚链节)链长比较短时

将引起共聚物熔点峰的消失。

3 结论

本文合成了一系列非对称 β -二亚氨基镁硅氨基络合物，并系统研究了其催化外消旋丙交酯、 ε -己内酯均聚以及 ε -己内酯/L-丙交酯共聚的性能。结果表明，镁络合物单独在甲苯中催化外消旋丙交酯聚合时，*N*-芳基邻位取代基的位阻效应占主导作用，使催化活性降低，间位吸电子取代基的引入则有利于催化活性的提高。在 THF 中，*N*-芳基邻位取代基的位阻效应对络合物催化活性的影响与在甲苯中的一致；但与甲苯中不同的是，在 THF 中催化聚合时，吸电子取代基的引入使络合物催化活性降低，且间位取代的影响更大，而当邻位位阻因素与吸电子因素结合在一起时，所得络合物催化活性最低。镁络合物在 THF 中催化外消旋丙交酯开环聚合均得到具有较低到中等杂规度的聚合物。镁络合物在甲苯催化 ε -己内酯开环聚合反应，表现出中等的催化活性，得到较宽分子量分布的聚合物(PDI=1.37~1.67)。其中 *N*-芳基邻位引入较大位阻取代基使催化活性提高，邻位异丙基取代的络合物 **2** 催化活性最高；当 *N*-芳基的对位、间位引入吸电子取代基时，络合物的催化活性有所降低。最后，利用镁络合物 **2** 进行催化 L-丙交酯和 ε -己内酯共聚，通过采用分步加料法和一锅法均得到了两嵌段结构为主的共聚物。

4 实验部分

4.1 络合物的合成

4.1.1 镁络合物[(L¹)MgN(SiMe₃)₂] (1) 的合成

在手套箱里，向盛有 20 mL 甲苯的 Schlenk 瓶中加入 Mg[N(SiMe₃)₂] (0.52 g, 1.5 mmol)，搅拌使之溶解，再慢慢加入配体 HL¹ (0.52 g, 1.5 mmol)，80 °C 搅拌过夜。减压抽除溶剂及挥发性物质至干，用甲苯溶解，过滤，滤液浓缩至干，用正己烷重结晶，放入 -40 °C 低温冰箱，得 0.130 g 淡黄色晶体，产率 15.1%；¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ: 0.06 (br s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.16 (d, ³J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.36 (d, ³J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.62 (s, 3H, CH₃), 1.65 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.24 (sept, ³J=6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.83 (s, 1H, γ -CH), 6.97 (td, ³J=7.4 Hz, ²J=1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (d, ³J=7.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.09~7.12 (m, 5H, Ar-H); ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ: 5.3 (Si(CH₃)₃), 18.3 (Ar-Me), 23.7 (CMe), 24.5 (CMe), 24.8 (CHMe₂), 28.9 (CH), 95.9, 124.6, 125.6, 126.4, 126.6, 127.4, 131.4, 131.6, 142.6, 144.2, 148.1 (all Ar-C), 169.6 (NCMe), 171.0 (NCMe)。Anal. calcd for C₃₀H₄₉MgN₃Si₂: C 67.70, H 9.28, N 7.90; found C 66.72, H 9.36, N 7.89。

4.1.2 镁络合物[(L²)MgN(SiMe₃)₂] (2) 的合成

合成方法与 **1** 相同，原料为 Mg[N(SiMe₃)₂] (0.52 g, 1.5 mmol)，配体 HL² (0.56 g, 1.5 mmol)，得 0.130 g 淡黄色晶体，产率 14.4%；¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ: -0.16 (s, 9H, N(Si(CH₃)₃)₂), 0.24 (s, 9H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.09 (d, ³J=6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.12 (d, ³J=6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, ³J=6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.46 (d, ³J=6.8 Hz, 3H, CH(CH₃)₂), 1.63 (s, 3H, CH₃), 1.67 (s, 3H, CH₃), 3.17 (sept, ³J=6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.28 (sept, ³J=6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂), 4.80 (s, 1H, γ -CH), 7.02~7.12 (m, 3H, Ar-H), 7.13~7.16 (m, 3H, Ar-H, overlapped with C₆D₆), 7.17~7.19 (m, 1H, Ar-H); ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ: 5.6 (Si(CH₃)₃), 23.3 (CMe), 24.4 (CMe), 24.5 (CHMe₂), 24.7 (CHMe₂), 25.1 (CHMe₂), 25.5 (CHMe₂), 28.9 (CHMe₂), 29.1 (CHMe₂), 29.3 (CHMe₂), 96.2 (CH), 124.5, 124.7, 126.4, 126.6, 126.7, 127.4, 142.0, 142.4, 142.8, 147.1 (all Ar-C), 168.9 (NCMe), 169.9 (NCMe)。Anal. calcd for C₃₂H₅₃MgN₃Si₂: C 68.60, H 9.54, N 7.50; found C 68.53, H 9.48, N 7.46。

4.1.3 镁络合物[(L³)MgN(SiMe₃)₂] (3) 的合成

合成方法与 **1** 相同，原料为 Mg[N(SiMe₃)₂] (0.52 g, 1.5 mmol)，配体 HL³ (0.55 g, 1.5 mmol)，得 0.200 g 淡黄色晶体，产率 22.5%；¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ: 0.06 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.15 (d, ³J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.42 (d, ³J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.70 (s, 3H, CH₃), 1.74 (s, 3H, CH₃), 3.29 (sept, ³J=6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 1H, γ -CH), 6.70 (td, ³J=8.0, 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (td, ³J=8.0, 1.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (dd, ³J=8.0, 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (br s, 2H, Ar-H, overlapped with C₆D₆), 7.19 (br s, 1H, Ar-H), 7.21 (dd, ³J=8.0, 1.4 Hz, 1H, Ar-H); ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ: 5.4 (Si(CH₃)₃), 23.5 (CMe), 24.7 (CMe), 24.9 (CHMe₂), 25.0 (CHMe₂), 28.9 (CHMe₂), 97.4 (CH), 124.7, 125.8, 126.7, 129.9, 142.6, 144.0, 146.0 (all Ar-C), 167.1 (NCMe), 171.9 (NCMe)。Anal. calcd for C₂₉H₄₆ClMg-N₃Si₂: C 63.03, H 8.39, N 7.60; found C 63.04, H 8.69, N 7.59。

4.1.4 镁络合物[(L⁴)MgN(SiMe₃)₂] (4) 的合成

合成方法与 **1** 相同，原料为 Mg[N(SiMe₃)₂] (0.52 g, 1.5 mmol)，配体 HL⁴ (0.55 g, 1.5 mmol)，得 0.220 g 淡黄色晶体，产率 24.7%；¹H NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ: 0.07 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.19 (d, ³J=6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.38 (d, ³J=6.9 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.69 (s, 3H, CH₃), 1.73 (s, 3H, CH₃), 3.19 (sept, ³J=6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.87 (s, 1H, γ -CH), 6.83 (d, ³J=8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.16 (br s, 2H, Ar-H, overlapped with C₆D₆), 7.20 (d, ³J=8.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.23 (br s, 1H, Ar-H); ¹³C NMR

(C₆D₆, 100 MHz) δ : 5.2 (Si(CH₃)₃), 23.8 (CMe), 24.5 (CMe), 24.7 (CHMe₂), 25.1 (CHMe₂), 28.9 (CHMe₂), 96.9 (CH), 124.7, 126.6, 127.0, 129.7, 130.5, 142.4, 143.8, 147.9 (all Ar-C), 168.6 (NCMe), 171.7 (NCMe). Anal. calcd for C₂₉H₄₆ClMgN₃Si₂: C 63.03, H 8.39, N 7.60; found C 63.26, H 8.30, N 7.78.

4.1.5 镁络合物[(L⁵)MgN(SiMe₃)₂](5)的合成

合成方法与 **1** 相同, 原料为 Mg[N(SiMe₃)₂]₂ (0.52 g, 1.5 mmol), 配体 HL⁵ (0.53 g, 1.5 mmol), 得 0.130 g 淡黄色晶体, 产率 14.5%; ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ : 0.12 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.19 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.39 (d, ³J = 6.9 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂), 1.68 (s, 3H, CH₃), 1.76 (s, 3H, CH₃), 3.20 (sept, ³J = 6.9 Hz, 2H, -CH(CH₃)₂), 4.86 (s, 1H, γ -CH), 6.72 (td, ³J = 8.1 Hz, ²J = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.79 (dt, 1H, ³J = 10.0 Hz, ²J = 2.2 Hz, Ar-H), 6.93 (dt, 1H, ³J = 10.0 Hz, ²J = 2.2 Hz, Ar-H), 6.99 (td, ³J = 8.1 Hz, ²J = 6.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (s, 3H, Ar-H); ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ : 5.2 (Si(CH₃)₃), 23.7 (CMe), 24.4 (CMe), 24.7 (CHMe₂), 25.1 (CHMe₂), 28.9 (CHMe₂), 97.0 (CH), 111.7 (d, ²J = 21.3 Hz, Ar-C), 113.0 (d, ²J = 21.3 Hz, Ar-C), 121.5 (d, ⁴J = 2.8 Hz, Ar-C), 124.7, 126.6, 130.8 (d, ³J_{CF} = 9.0 Hz, Ar-C), 142.4, 143.8, 151.3 (d, ³J_{CF} = 9.0 Hz, Ar-C), 164.1 (d, ¹J_{CF} = 247.1 Hz, Ar-C) (all Ar-C), 168.4 (NCMe), 171.8 (NCMe). Anal. calcd for C₂₉H₄₆F-MgN₃Si₂: C 64.96, H 8.65, N 7.84; found 64.48, H 8.49, N 7.58.

4.1.6 镁络合物[(L⁶)MgN(SiMe₃)₂](6)的合成

合成方法与 **1** 相同, 原料为 Mg[N(SiMe₃)₂]₂ (0.52 g, 1.5 mmol), 配体 HL⁶ (0.53 g, 1.5 mmol), 得 0.196 g 淡黄色晶体, 产率 22.0%; ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ : 0.06 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.11 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.30 (d, ³J = 6.8 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.60 (s, 3H, CH₃), 1.65 (s, 3H, CH₃), 3.12 (step, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.77 (s, 1H, γ -CH), 6.77 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.84 (td, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.94 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (br s, 3H, Ar-H), 7.19 (br s, 1H); ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ : 5.2 (Si(CH₃)₃), 23.8 (CMe), 24.4 (CMe), 24.7 (CHMe₂), 25.1 (CHMe₂), 28.9 (CHMe₂), 97.1 (CH), 123.9, 124.7, 125.0, 126.0, 126.7, 130.6, 135.4, 142.4, 143.7, 150.9 (all Ar-C), 168.4 (NCMe), 171.9 (NCMe). Anal. calcd for C₂₉H₄₆ClMgN₃Si₂: C 63.03, H 8.39, N 7.60; found C 63.01, H 8.47, N 7.56.

4.1.7 镁络合物[(L⁷)MgN(SiMe₃)₂](7)的合成

合成方法与 **1** 相同, 原料为 Mg[N(SiMe₃)₂]₂ (0.52 g, 1.5 mmol), 配体 HL⁷ (0.57 g, 1.5 mmol), 得 0.198 g 淡黄色晶体, 产率 21.7%; ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ : 0.06 (s, 18H, N(Si(CH₃)₃)₂), 1.12 (d, ³J = 6.7 Hz, 6H,

CH(CH₃)₂), 1.32 (br s, 6H, CH(CH₃)₂), 1.50 (s, 3H, CH₃), 1.59 (s, 3H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 3.15 (step, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 4.77 (s, 1H, γ -CH), 6.73 (d, ³J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.95 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 3H, Ar-H), 7.29 (s, 1H, Ar-H); ¹³C NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ : 5.2 (Si(CH₃)₃), 17.6 (Ar-Me), 23.6 (CMe), 24.4 (CMe), 24.8 (CHMe₂), 25.2 (CHMe₂), 28.9 (CHMe₂), 96.1 (CH), 124.6, 125.5, 126.6, 126.7, 130.4, 132.4, 132.7, 142.4, 143.9, 149.4 (all Ar-C), 169.1 (NCMe), 171.7 (NCMe). Anal. calcd for C₃₀H₄₈ClMgN₃Si₂: C 63.59, H 8.54, N 7.42; found C 63.56, H 8.47, N 7.44.

4.2 内酯开环聚合实验

4.2.1 外消旋丙交酯聚合实验步骤

将已编号的多个 10 mL Schlenk 瓶抽烤三次, 带入手套箱中。在手套箱中, 于室温下分别称取一定量的外消旋丙交酯单体加入上述 Schlenk 瓶中。再准确称取定量的镁络合物配成一定浓度的甲苯或 THF 溶液。取一定体积的镁络合物溶液快速注射入装有外消旋丙交酯单体的聚合瓶, 并开始计时。将 Schlenk 瓶迅速带出手套箱, 于室温下搅拌反应, 在不同时间间隔加入少量含水石油醚于其中一个聚合瓶, 终止聚合反应。用 CH₂Cl₂ 溶解聚合物, 取一部分溶液抽干后测核磁共振确定单体的转化率。剩余溶液浓缩后, 加入甲醇使聚合物沉淀, 过滤收集, 放入真空烘箱干燥 16 h 至恒重, 用于分子量、分子量分布以及立体规整度等相关测试。当反应体系中加入一份异丙醇时, 先配置一定浓度的异丙醇甲苯或四氢呋喃溶液, 取一定量注射入装有丙交酯单体的聚合瓶中摇匀, 之后再快速注射入镁络合物溶液, 其它操作与以上操作相同。

4.2.2 ε -己内酯开环聚合实验步骤

在手套箱中, 先配好 ε -己内酯单体的甲苯溶液, 以及一定浓度的催化剂甲苯溶液。向盛有 ε -己内酯单体的聚合瓶中加入催化剂的甲苯溶液, 并开始计时。在氩气保护下迅速带出手套箱, 并放入 25 °C 油浴中, 立即搅拌。在不同时间间隔加入少量含水石油醚于其中一个聚合瓶, 终止聚合反应。用二氯甲烷溶解聚合物, 取少量溶液略微抽干溶剂, 用于 ¹H NMR 测试以确定单体转化率。将剩余溶液在室温下旋蒸除去大部分溶剂, 用甲醇沉淀、洗涤, 即可得到聚 ε -己内酯。将其放入 60 °C 烘箱真空干燥 16 h 至恒重, 用于相关分析。

4.2.3 L-丙交酯和 ε -己内酯共聚实验步骤

一锅共聚法: 在手套箱中, 配制络合物的甲苯溶液。分别向数个已充分干燥的 Schlenk 瓶中加入等物质的量的 L-丙交酯和 ε -己内酯单体。向上述 Schlenk 瓶中依次加入甲苯、络合物的甲苯溶液。在氩气保护下, 快速带出手套箱, 分别浸入 25 °C 的油浴中迅速搅拌并开始计时。在不同时间段后, 分别加入含水石油醚终止聚合反

应。用二氯甲烷溶解聚合物，取少量溶液，抽干，用于¹H NMR测试以确定单体转化率，将剩余溶液旋蒸除去大部分溶剂，用甲醇沉淀、充分洗涤，即可得共聚物。将其放入60℃烘箱真空干燥16 h，用于相关分析。

分步共聚法：在手套箱中，配制络合物的甲苯溶液。向三个已充分干燥的Schlenk瓶中分别加入 ε -己内酯（或L-丙交酯），再加入络合物的甲苯溶液，并开始计时。将聚合瓶迅速带出手套箱并在25℃的油浴中搅拌。聚合到一定时间后，向其中一Schlenk瓶中加入含水石油醚终止聚合，同时另两个聚合瓶带入手套箱中、加入L-丙交酯（或 ε -己内酯），带出手套箱浸入油浴中继续搅拌，在不同时间段后，分别加入含水石油醚终止聚合反应。用二氯甲烷溶解聚合物，取少量溶液，抽干，用于¹H NMR测试以确定单体转化率。将剩余溶液在室温下旋蒸除去大部分溶剂，用甲醇沉淀、充分洗涤，即可得到共聚物。将其放入60℃烘箱真空干燥16 h，用于相关测试分析。

References

- [1] Mecking, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078.
- [2] Tsuji, H. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 569.
- [3] Fukushima, K.; Kimura, Y. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 626.
- [4] Woodruff, M. A.; Hutmacher, D. W. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*(10), 1217.
- [5] Ye, W.-P.; Chien, Y. W. *J. Control. Release* **1996**, *41*(3), 259.
- [6] Huang, M.-H.; Li, S.; Vert, M. *Polymer* **2004**, *45*(26), 8675.
- [7] Guo, B.; Glavas, L.; Albertsson, A.-C. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*(9), 1263.
- [8] Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [9] Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; Williams, C. K. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11.
- [10] Thomas, C. M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 165.
- [11] Stanford, M. J.; Dove, A. P. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 486.
- [12] Dijkstra, P. J.; Du, H.; Feijen, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 520.
- [13] Wei, Y.; Wang, S.; Zhou, S. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4471.
- [14] Pappalardo, D.; Annunziata, L.; Pellecchia, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6056.
- [15] Nomura, N.; Akita, A.; Ishii, R.; Mizuno, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1750.
- [16] Qian, F.; Liu, K.; Ma, H. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 189 (in Chinese). (钱峰, 刘克印, 马海燕, 催化学报, **2011**, *32*, 189.)
- [17] Wang, Y.; Ma, H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6729.
- [18] Li, G.; Lamberti, M.; Pappalardo, D.; Pellecchia, C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8614.
- [19] Cross, E. D.; Allan, L. E. N.; Decken, A.; Shaver, M. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1137.
- [20] Liu, Y.; Dong, W.-S.; Liu, J.-Y.; Li, Y.-S. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2244.
- [21] Kan, C.; Ma, H. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 47402.
- [22] Meléndez, D. O.; Castro-Osma, J. A.; Lara-Sánchez, A.; Rojas, R. S.; Otero, A. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2397.
- [23] Daresbourg, D. J.; Karroonirum, O. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8880.
- [24] Wei, Z.; Liu, L.; Wang, P.; Gao, J.; Qi, M. *Acta Polym. Sinica* **2008**, *10*, 947 (in Chinese). (魏志勇, 刘炼, 王沛, 高军, 齐民, 高分子学报, **2008**, *10*, 947.)
- [25] Pappuru, S.; Chakraborty, D.; Sundar, J. V.; Roymuhury, S. K.; Ramkumar, V.; Subramanian, V.; Chand, D. K. *Polymer* **2016**, *102*, 231.
- [26] Olsén, P.; Borke, T.; Odelius, K.; Albertsson, A.-C. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 2883.
- [27] Radano, C. P.; Baker, G. L.; Smith, M. R. III. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1552.
- [28] Zhong, Z.-Y.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4510.
- [29] Zhong, Z.-Y.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11291.
- [30] Nomura, N.; Ishii, R.; Akakura, M.; Aoi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5938.
- [31] Ovitt, T. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1316.
- [32] Tang, Z.-H.; Chen, X.-S.; Pang, X.; Yang, Y.-K.; Zhang, X.-F.; Jing, X.-B. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 965.
- [33] Hormnientry, P.; Marshall, E. L.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2688.
- [34] Dagorne, S.; Le-Bideau, F.; Welter, R.; Bellemin-Laponnaz, S.; Maisse-Francoise, A. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 3202.
- [35] Nomura, N.; Ishii, R.; Yamamoto, Y.; Kondo, T. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 4433.
- [36] Du, H.; Pang, X.; Yu, H.; Zhuang, X.; Chen, X.; Cui, D.; Wang, X.; Jing, X. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1904.
- [37] Gong, S.; Ma, H. *Dalton Trans.* **2008**, *25*, 3345.
- [38] Qian, F.; Liu, K.-Y.; Ma, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8071.
- [39] Chen, H.-L.; Dutta, S.; Huang, P.-H.; Lin, C.-C. *Organometallics* **2012**, *31*, 2016.
- [40] Hild, F.; Neehaul, N.; Bier, F.; Wirsum, M.; Gourlaouen, C.; Dagorne, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 587.
- [41] Altaf, C. T.; Wang, H.; Keram, M.; Yang, Y.; Ma, H. *Polyhedron* **2014**, *81*, 11.
- [42] Pilone, A.; Press, K.; Goldberg, I.; Kol, M.; Mazzeo, M.; Lamberti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2940.
- [43] Qu, Z.; Li, X.; Pang, X.; Duan, R.; Gao, B.; Chen, X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, *35*(3), 626 (in Chinese). (曲智, 李想, 庞煊, 段然龙, 高波, 陈学思, 高等学校化学学报, **2014**, *35*(3), 626.)
- [44] Marlier, E. E.; Macaranas, J. A.; Marell, D. J.; Dunbar, C. R.; Johnson, M. A.; DePorre, Y.; Miranda, M. O.; Neisen, B. D.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1215.
- [45] Xi, Y.; Rajendran, N. M.; Zhang, W.-J.; Sun, Y.; Lei, M.; Sun, W.-H. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5660.
- [46] Rajendran, N. M.; Xi, Y.; Zhang, W.-J.; Braunstein, P.; Liang, T. L.; Sun, W.-H. *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3*, 1317.
- [47] Jia, B.; Hao, J.-S.; Tong, H.-B.; Wei, X.-H.; Zhou, M.-S.; Liu, D.-S. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2017**, *33*(10), 1876. (贾斌, 郝俊生, 童红波, 魏学红, 周梅素, 刘滇生, 无机化学学报, **2017**, *33*(10), 1876.)
- [48] Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- [49] Chamberlain, B.; Cheng, M.; Moore, D.; Ovitt, T.; Lobkovsky, E.; Coates, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [50] Chisholm, M. H.; Gallucci, J.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2785.
- [51] Williams, C. K.; Breyfogle, L. E.; Choi, S. K.; Nam, W.; Young, V. G.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11350.
- [52] Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2004**, 570.
- [53] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8004.
- [54] Huai, J.; Yang, J.; Hu, Y.; Wei, J.; Li, S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2730 (in Chinese). (华佳捷, 杨建, 胡艳飞, 韦嘉, 李速明, 化学学报, **2008**, *66*, 2730.)
- [55] Huang, Y.; Hung, W.-C.; Liao, M.-Y.; Tsai, T.-E.; Peng, Y.-L.; Lin, C.-C. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2318.
- [56] Xu, X.; Chen, Y.; Zou, G.; Ma, Z.; Li, G. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1155.
- [57] Wang, L.; Ma, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7897.
- [58] Song, S.; Zhang, X.; Ma, H.; Yang, Y. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3266.
- [59] Chuang, H.-J.; Chen, H.-L.; Huang, B.-H.; Tsai, T.-E.; Huang, P.-L.; Liao, T.-T.; Lin, C.-C. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1185.
- [60] Whitehorne, T. J. J.; Vabre, B.; Schaper, F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6339.
- [61] Wang, H.; Ma, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8686.
- [62] Wang, H.; Yang, Y.; Ma, H. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7750.
- [63] Mou, Z.; Liu, B.; Wang, M.; Xie, H.; Li, P.; Li, L.; Li, S.; Cui, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11411.
- [64] Abbina, S.; Du, G. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 689.
- [65] Yang, Y.; Wang, H.; Ma, H. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5839.
- [66] Wang, H.; Yang, Y.; Ma, H. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7356.
- [67] Rosen, T.; Popowski, Y.; Goldberg, I.; Kol, M. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 11533.
- [68] Huang, M.; Ma, H. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12420.

- [69] Huang, M.; Ma, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3791.
- [70] Thevenon, A.; Romain, C.; Bennington, M. S.; White, A. J. P.; Davidson, H. J.; Brooker, S.; Williams, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 8680.
- [71] Akpan, E. D.; Ojwach, S. O.; Omondi, B.; Nyamoria, V. O. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 3499.
- [72] Keram, M.; Ma, H. *Appl. Organomet. Chem.* **2017**, 3893.
- [73] Jędrziewicz, D.; Adamus, G.; Kwiecień, M.; John, L.; Ejfler. *J. Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1349.
- [74] Bai, J.; Xiao, X.; Zhang, Y.; Chao, J.; Chen, X. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9846.
- [75] Wang, L.; Ma, H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6535.
- [76] Chisholm, M.; Choojun, K.; Gallucci, J.; Wambua, P. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3445.
- [77] Wang, Y.; Zhao, W.; Liu, X.; Cui, D.; Chen, Y.-X. E. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6957.
- [78] Song, S.; Ma, H.; Yang, Y. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14200.
- [79] Xie, H.; Mou, Z.; Liu, B.; Li, P.; Rong, W.; Li, S.; Cui, D. *Organometallics* **2014**, *33*, 722.
- [80] Walton, M. J.; Lancaster, S. J.; Redshaw, C. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1892.
- [81] Yang, Y.; Wang, H.; Ma, H. *Polyhedron* **2016**, *117*, 569.
- [82] Wang, H.; Guo, J.; Yang, Y.; Ma, H. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10942.
- [83] Rosen, T.; Goldberg, I.; Venditto, V.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12041.
- [84] Rosen, T.; Goldberg, I.; Navarra, W.; Venditto, V.; Kol, M. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5476.
- [85] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Chem. Commun.* **2003**, 48.
- [86] Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6717.
- [87] Daresbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3493.
- [88] Chen, H.-Y.; Tang, H.-Y.; Lin, C.-C. *Polymer* **2007**, *48*, 2257.
- [89] Bhattacharjee, J.; Harinath, A.; Nayek, H. P.; Sarkar, A.; Panda, T. K. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *24*, 9319.
- [90] Douglas, A. F.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *120*, 2322.
- [91] Yu, I.; Acosta-Ramirez, A.; Mehrkhodavandi, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12758.
- [92] Aluthge, D. C.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4295.
- [93] Aluthge, D. C.; Ahn, J. M.; Mehrkhodavandi, P. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5284.
- [94] Myers, D.; White, A. J. P.; Forsyth, C. M.; Bown, M.; Williams, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 5277.
- [95] Ebrahimi, T.; Aluthge, D. C.; Patrick, B. O.; Hatzikiriakos, S. G.; Mehrkhodavandi, P. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6413.
- [96] Zhang, J.; Xiong, J.; Sun, Y.; Tang, N.; Wu, J. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7789.
- [97] Dai, Z.; Sun, Y.; Xiong, J.; Pan, X.; Wu, J. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 556.
- [98] Sun, Y.; Xiong, J.; Dai, Z.; Pan, X.; Tang, N.; Wu, J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 136.
- [99] Chen, C.; Cui, Y.; Mao, X.; Pan, X.; Wu, J. *Macromolecules* **2017**, *50*, 83.
- [100] Romain, C.; Brelo, L.; Bellemin-Laponnaz, S.; Dagorne, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 1191.
- [101] Whitelaw, E.; Jones, M.; Mahon, M. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7176.
- [102] Whitelaw, E.; Davidson, M.; Jones, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10004.
- [103] Stopper, A.; Okuda, J.; Kol, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, 698.
- [104] Jones, M. D.; Hancock, S. L.; McKeown, P.; Schafer, P. M.; Buchard, A.; Thomas, L. H.; Mahon, M. F.; Lowe, J. P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15967.
- [105] Mandal, M.; Chakraborty, D.; Ramkumar, V. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 28536.
- [106] Jones, M. D.; Brady, L.; McKeown, P.; Buchard, A.; Schafer, P. M.; Thomas, L. H.; Mahon, M. F.; Woodman, T. J.; Lowe, J. P. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5034.
- [107] Pappuru, S.; Chakraborty, D.; Ramkumar, V.; Chand, D. K. *Polymer* **2017**, *123*, 267.
- [108] Cai, C.-X.; Amgoune, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. *Chem. Commun.* **2004**, 330.
- [109] Ma, H.; Spaniol, T.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7818.
- [110] Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 169.
- [111] Liu, X.; Shang, X.; Tang, T.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 2747.
- [112] Arnold, P. L.; Buffet, J. C.; Blaudeck, R.; Sugecki, S.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6033.
- [113] Zhang, Z.; Xu, X.; Sun, S.; Yao, Y.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Chem. Commun.* **2009**, 7414.
- [114] Dyer, H. E.; Huijsler, S.; Susperregui, N.; Bonnet, F.; Schwarz, A. D.; Duchateau, R.; Maron, L.; Mountford, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 3602.
- [115] Clark, L.; Cushion, M.; Dyer, H.; Schwarz, A.; Duchateau, R.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 273.
- [116] Bing, X.; Yao, Y.-M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2011**, *27*, 1805 (in Chinese). (徐宾, 姚英明, 无机化学学报, 2011, 27, 1805).
- [117] Yang, S.; Du, Z.; Zhang, Y.; Shen, Q. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9780.
- [118] Cao, T.-P.-A.; Buchard, A.; Goff, X.-F.-L.; Auffrant, A.; Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2157.
- [119] Bakewell, C.; Cao, T.-P.-A.; Long, N.-J.; Goff, X.-F.-L.; Auffrant, A.; Williams, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20577.
- [120] Bie, Z.-Y.; Zheng, H.; Pan, Y.-W.; Ye, Y. *J. Zhejiang Univ. (Sci. Ed.)* **2013**, *40*(6), 650 (in Chinese). (别振英, 郑豪, 潘依雯, 叶瑛, 浙江大学学报(理学版), 2013, 40(6), 650)
- [121] Bakewell, C.; White, A. J. P.; Long, N.-J.; Williams, C. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9226.
- [122] Bakewell, C.; White, A. J. P.; Long, N.-J.; Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2204.
- [123] Xu, T.-Q.; Yang, G.-W.; Liu, C.; Lu, X.-B. *Macromolecules* **2017**, *50*, 515.
- [124] Wei, Z.-Y.; Liu, L.; Yu, F.-Y.; Wang, P.; Qu, C.; Qi, M. *Polym. Bull.* **2008**, *61*, 407.
- [125] Wang, S.; Lu, L.; Gruetzmacher, J.; Currier, B.; Yaszemski, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7358.

(Cheng, F.)