

文章编号: 1008-9357(2025)06-0471-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250618001

多功能单分子催化丙交酯开环聚合和共聚合

冯西敏, 耿晓维, 张成建, 张兴宏

(浙江大学高分子科学与工程学系, 生物基运输燃料技术全国重点实验室, 杭州 310058)

摘要: 聚乳酸及其共聚物是可持续高分子材料发展的重要方向。近年来, 在聚乳酸合成领域出现了一类新型的单分子多功能催化剂, 这类催化剂能够利用氢键、有机配位等超分子作用活化丙交酯并稳定增长链末端, 从而可在活性和选择性两方面呈现协同增长的催化效应, 相较于金属催化剂具有低毒和低成本等优势, 相较于多组分有机催化剂具有聚合可控性高和选择性优的特点。本文综述了若干代表性的单分子双功能催化剂, 包括基于氢键作用的有机双功能催化剂、三位点有机催化剂和集氢键效应与引发作用于同一分子的碱金属离子型催化剂, 并比较了这些催化剂在丙交酯开环聚合及嵌段共聚中表现出的催化性能。提出未来应聚焦发展兼顾催化活性和立体选择性的单分子多功能催化剂体系, 从超分子作用视角系统阐述和总结了该类催化剂的构效关系和独特作用机制。

关键词: 丙交酯; 聚乳酸; 催化聚合; 立体选择性聚合; 开环共聚

中图分类号: O63

文献标志码: A

Multifunctional Single-Molecule Catalysts for Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of Lactide

FENG Ximin, GENG Xiaowei, ZHANG Chengjian, ZHANG Xinghong

(State Key Laboratory of Biobased Transportation Fuel Technology, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) and its copolymers represent a critical direction in the development of sustainable polymeric materials. In recent years, a novel class of single-molecule multifunctional catalysts has emerged in the field of PLA synthesis. These catalysts utilize supramolecular interactions such as hydrogen bonding and organic coordination to activate lactide and stabilize the growing chain end, thereby exhibiting a synergistic enhancement in both catalytic activity and selectivity. Compared to metal-based catalysts, they offer advantages such as low toxicity and low cost. When compared to multicomponent organic catalysts, they demonstrate superior polymerization controllability and enhanced selectivity. This review summarizes several representative single-molecule bifunctional catalysts, including hydrogen-bonding-based organic bifunctional catalysts, trifunctional organic catalysts, and alkali metal ion-based catalysts that integrate hydrogen-bonding effects and initiation functions within a single molecule, along with their characteristics in catalyzing the ring-opening

收稿日期: 2025-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (52373014; U23A2083; 52203129)

作者简介: 冯西敏 (1999—), 男, 河南新乡人, 博士生, 主要研究方向为有机催化聚酯的合成。E-mail: 22129017@zju.edu.cn

通信联系人: 张成建, E-mail: chengjian.zhang@zju.edu.cn; 张兴宏, E-mail: xhzhang@zju.edu.cn

引用格式: 冯西敏, 耿晓维, 张成建, 张兴宏. 多功能单分子催化丙交酯开环聚合和共聚合 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 471-480.

Citation: FENG Ximin, GENG Xiaowei, ZHANG Chengjian, ZHANG Xinghong. Multifunctional Single-Molecule Catalysts for Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of Lactide [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 471-480.

polymerization of lactide and block copolymerization are discussed. This review proposes that future research should focus on developing single-molecule multifunctional catalyst systems that balance high catalytic activity with stereoselectivity, systematically elucidating the structure-activity relationships and unique mechanisms of this class of catalysts from the perspective of supramolecular interactions.

Key words: lactide; polylactic acid; catalytic polymerization; stereoselective polymerization; ring-opening copolymerization

聚乳酸(PLA)是一种具有代表性的生物基脂肪族聚酯,因其生物可降解性和生物相容性而备受关注,由丙交酯(LA)催化聚合合成 PLA 是工业上制备 PLA 材料的一条重要途径^[1,2]。制备 PLA 的催化体系种类繁多,其中以辛酸亚锡和碱金属醇盐为代表的金属催化剂因其高效、廉价和良好普适性等优点而成为工业生产的首选催化剂^[3,4];随着后续发展,研究者开发了一系列基于锌系^[5,6]、镁系^[7,8]和铁系^[9,10]等金属配合物催化剂。金属催化体系在温和条件下表现出较高的催化活性和聚合可控性,但存在金属残留和生物相容性差等问题,其潜在的生物毒性限制了其在生物医学领域的应用。近年来,绿色化学和可持续发展理念推动了催化体系的进一步优化,通过有机催化过程,不仅减少了聚合物中金属残留对环境和人体的潜在危害,而且拓展了 PLA 材料在生物医学和民用塑料制品等领域的应用前景。

相比于金属催化剂,传统有机催化剂(Brønsted 酸和有机碱等)与引发剂构成的多组分催化体系催化 LA 开环均聚或共聚面临无法兼顾催化剂催化活性和选择性(聚合过程中抑制链转移的能力)以及立体选择性(对单一构型单体的识别能力)低等问题。近年来,单分子多功能催化剂作为 PLA 合成领域的新型催化剂备受关注,其通过分子内活化基团的协同作用,在催化活性与选择性上实现协同提升,目前已在 LA 开环聚合及共聚中取得可观进展,展现出巨大应用潜力;但相较于金属催化剂,其在催化活性与立体选择性上仍有较大提升空间。本文综述了若干具有代表性的单分子双功能/三功能催化剂,从催化机制和催化性能两个角度去理解和总结催化剂的独特机制和构效关系,并阐述了未来发展趋势。

1 丙交酯的开环聚合

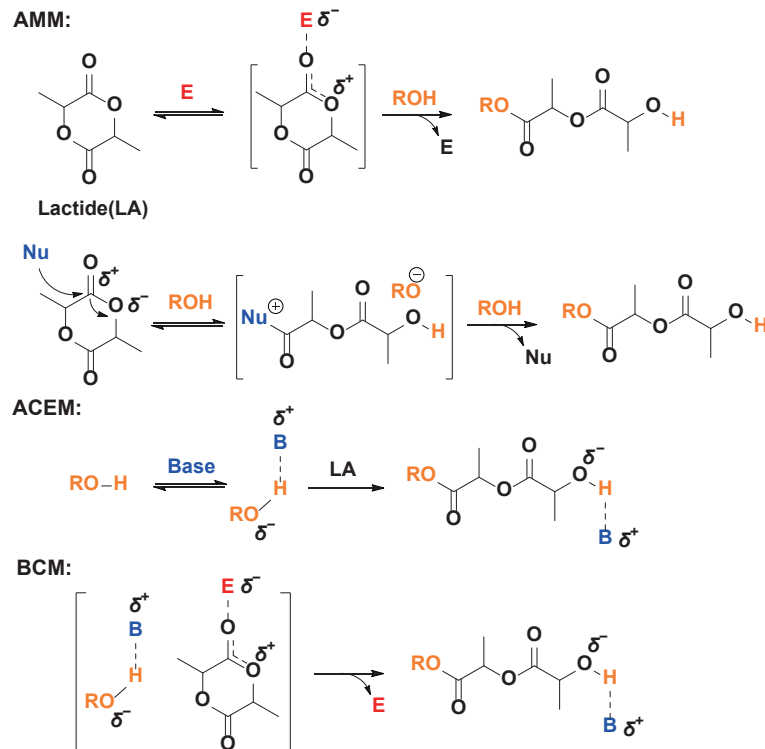
1.1 丙交酯聚合机制及催化剂设计

根据催化剂与反应底物物种的相互作用方式,有机催化 LA 开环聚合的机制(图 1)主要分为三种^[11]:活化单体机制(Activated Monomer Mechanism, AMM)、活化链末端机制(Activated Chain-End Mechanism, ACEM)以及双功能催化机制(Bifunctional Catalysis Mechanism, BCM)。在 AMM 中,催化剂通过活化单体促进其开环反应;在 ACEM 中,催化剂通过活化引发剂/活性链末端推动聚合过程;BCM 则结合了前两者的特点,催化剂可以双重协同活化单体和引发剂/活性链末端,从而实现更高的反应效率和选择性。

在双组分催化剂催化 LA 开环聚合反应中,亲核试剂^[12-15](如 *N*-杂环卡宾)和强碱性催化剂^[16-18](如磷腈碱)对于开环聚合反应可以实现极高的反应速率,但这些催化剂在选择性与反应活性之间往往存在一定的权衡:催化剂的亲核性或碱性增强虽然可以加速反应,但会诱发酯交换反应及其他竞争性亲核路径(两性离子聚合生成环状聚合物)^[19,20],从而导致较低的数均分子量(M_n)和更宽的分子量分布(D)^[21]。例如 *N*-杂环卡宾体系得到的 PLA 数均分子量为 $1.5 \times 10^3 \sim 17.3 \times 10^3$, $D = 1.09 \sim 1.33$;磷腈碱-醇双组分体系得到的 PLA,其 M_n 为 $13.0 \times 10^3 \sim 30.7 \times 10^3$, $D = 1.08 \sim 1.23$ 。

相比之下,利用 BCM 机制,即依靠氢键作用对单体和引发剂/活性链末端的双重协同活化是提高开环聚合速率和选择性的一种非常有效的策略,具有代表性的单分子双功能有机催化剂有以下三类:小分子有机强碱、硫脲-叔胺和硫脲-醇盐有机催化剂。这些有机催化剂中的氢键供体与单体相互作用,碱作为氢键受体与引发剂发生相互作用,从而控制聚合反应的活性和选择性。

用于 LA 开环均聚的代表性单分子多功能有机催化剂及其性能如表 1 所示。以有机碱为主的单分子双功能有机催化剂,以叔胺基团活化引发剂或者增长链末端,以仲胺或者羟基通过氢键作用活化 LA,两者于同一分子内形成协同作用,从而有效催化 LA 均聚。2006 年,Waymouth 和 Hedrick 团队^[22]报道了一种有机碱 1,5,7-三氮杂二环 [4.4.0] 癸-5-烯(1, TBD),此催化剂具备同时活化单体和引发剂的双重活化中心,因此引发

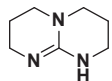
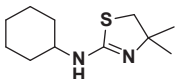
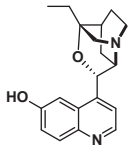
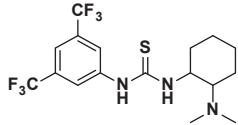
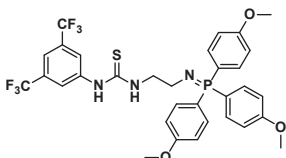
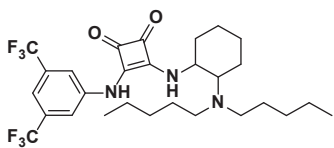
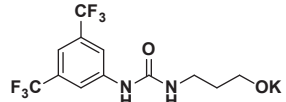
图 1 LA 开环聚合单体活化机制^[11]Fig. 1 Monomer activation mechanism in ring-opening polymerization of LA^[11]

LA 聚合效率较高, 反应迅速, 但是相较于 Takemoto 双组分催化剂更容易发生酯交换反应(图 2(a)), Takemoto 催化剂与单体的羰基形成了双重氢键, 对于链增长反应的选择性更高, 得到的 PLA 数均分子量为 12.5×10^3 , $D = 1.11$ 。2008 年, Waymouth 和 Hedrik 团队^[23] 又通过分子建模和模型动力学研究详细阐述了基于氢键作用的反应机制(图 2(b)): 反应路径涉及 2 个连续过渡态, 即 TBD 与单体的羰基和醇羟基之间的氢键络合物和 TBD 继续与羰基氧的氢键作用, 醇羟基质子转移到 TBD 上与羰基相邻氧形成氢键的中间体, 这 2 个步骤分别对应于对单体的亲核攻击和随后的开环反应。2010 年, Dove 团队^[24] 报道了氨基嘧啶(2)催化 LA 开环聚合, 即使温度(T)至提高 $40 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$, 也未观察到酯交换反应发生, 聚合反应表现出良好的控制特性, 有效地实现“活性聚合”, 其氢键作用的双重催化机制与 TBD 相类似。2011 年, Chen 团队^[25] 报道了金鸡纳碱(3)作为立体选择性双功能有机催化剂在 *rac*-LA(*L*-丙交酯(*L*-LA)与 *D*-丙交酯(*D*-LA)物质的量之比为 1:1 的混合物)与 *L*-LA 的开环聚合反应中的应用。带有酚基和叔胺基团的 β -异辛可宁(β -ICD)与 LA 和引发剂发生相互作用, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的二氯甲烷中表现出高效性。*L*-LA 在 31.5 h 内以 86% 的转化率生成了 PLLA($M_n = 14.4 \times 10^3$, $D = 1.12$), 且反应具有可控性, 未观察到酯交换反应的发生。

以硫脲为氢键供体的单分子功能催化剂最为常见。这类催化剂中以硫脲或者方酰胺的双氢键活化 LA。相较于伯胺或者羟基等单氢键供体, 该类催化剂有着比较好的聚合选择性。2005 年, Waymouth 团队^[26] 首次报道了使用氢键催化剂 Takemoto 双功能催化剂(4)用于 LA 的开环聚合, 提出了该催化体系的协同催化机制: 叔胺基团通过氢键激活引发剂/活性链末端, 而硫脲基团通过氢键激活单体(图 2(c)), 通过氢键作用可以控制聚合反应中链增长反应的高选择性, 从而避免链转移反应的发生, 能够合成分子量分布($D = 1.05 \sim 1.08$)窄且结构明确的 PLA。尽管胺基和硫脲基团被结合到同一分子中, 相比于金属催化剂^[27], 该催化体系的反应活性仍然相对较低, 反应时间需要 48 h。2014 年, Dixon 团队^[28] 合成了新型高效的单分子双功能亚氨基磷烷/硫脲催化剂(5), 其中亚氨基磷烷具有高碱性($\text{p}K_a \approx 22$)。在室温下, 以茈丁醇为引发剂、二氯甲烷为溶剂, 将催化剂 5 用于 *rac*-LA 和内酯的 ROP 反应, 该催化剂对 *rac*-LA 的 ROP 反应表现出高活性, 并在 3 min 内生成 PLA。2017 年, Ahmadi 团队^[29] 报道了一系列双官能团催化剂——叔胺基方酰胺催化剂(6)对 *L*-LA 进行开环聚合, 实验结果表明, 叔胺基方酰胺催化剂表现出较好的催化活性, 其中叔胺上 N 原子取代基为戊基的叔胺基方酰胺催化剂的催化活性最好, 且聚合过程具有可控性。

表 1 用于 LA 开环均聚的代表性单分子多功能有机催化剂及其性能

Table 1 Representative single-molecule multifunctional organic catalysts for LA ring-opening polymerization and their performance

No.	Catalyst structure	c(LA):c(Catalyst):c(Initiator)	T/°C	TON	TOF/min ⁻¹	M _n	D	Ref.
1		1000:1:10	25	950	4750	62.6×10 ³	1.11	[22]
2		100:7:1	22	14	0.05	20.4×10 ³	1.09	[24]
3		100:1:1	25	86	0.46	14.4×10 ³	1.12	[25]
4		200:10:1	25	20	0.03	42.0×10 ³	1.05	[26]
5		200:2:1	25	99	4.95	32.9×10 ³	1.04	[28]
6		30:1:1	50	19	0.02	4.6×10 ³	1.07	[29]
7		500:1	25	405	4860	40.7×10 ³	1.15	[30]

TON: Turnover number; TOF: Turnover frequency

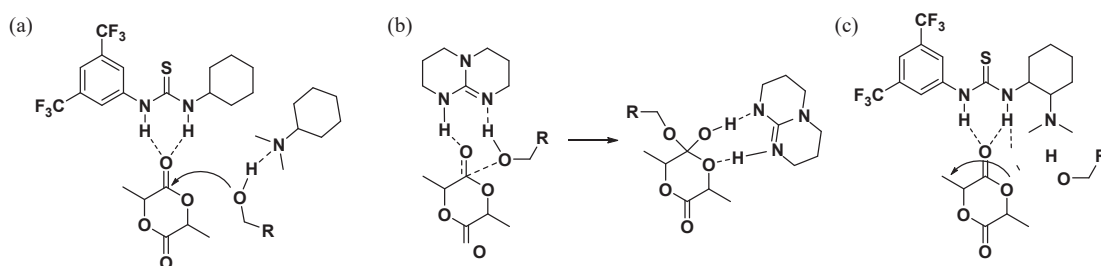


图 2 (a) Takemoto 双组分催化剂协同催化机制^[26]; (b) TBD 基于氢键作用的双重激活机制^[23]; (c) Takemoto 双功能催化剂协同催化机制^[26]

Fig. 2 (a) Synergistic catalytic mechanism of Takemoto's bicomponent catalyst^[26]; (b) Dual activation mechanism based on hydrogen bonding of TBD^[23]; (c) Synergistic catalytic mechanism of Takemoto's bifunctional catalyst^[26]

上述两类催化体系均需要外来引发剂(如苄醇)的加入,当把叔胺基团替换为碱性更强的碱金属醇盐时,就成为一类集氢键活化作用与聚合引发作用为一体的催化剂。2024年,张兴宏课题组^[30]报道了一系列极高效催化环状酯且可控开环聚合的碱金属离子型催化剂(7),该催化剂通过两步合成,先合成带有羟基的硫脲,随后通过碱金属(钠和钾)与其反应得到结构为(硫)脲和烷氧基碱金属盐共价结合的分子,总产率高达95%。该催化剂集氢键作用与引发作用于一体,其中烷氧基碱金属盐具有强引发聚合的能力,(硫)脲则通过氢键作用活化环状内酯单体(图3(a))。这些有机催化剂表现出与金属络合物(转化频率(TOF)为600~12000 min⁻¹)

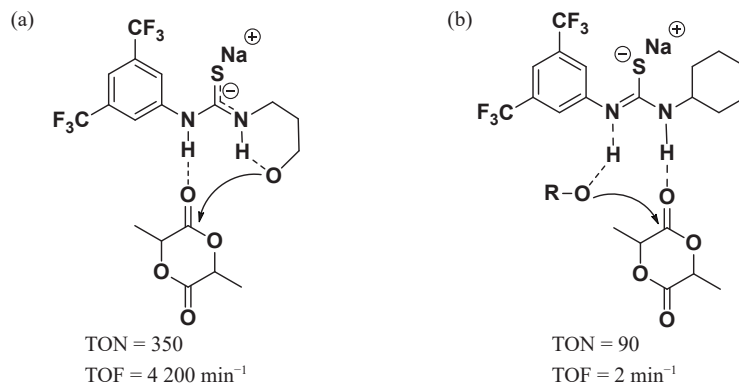


图3 (a) 硫脲和烷氧基碱金属盐共价结合的分子及作用机制^[30]; (b) 硫脲醇盐双组分体系作用机制^[31]

Fig. 3 (a) Mechanism of action of single-molecule bifunctional catalyst containing thiourea and alkoxide^[30]; (b) Mechanism of action of thiourea-alkoxide bicomponent systems^[31]

相当的高活性,转化数(TON)高达900,TOF高达4860 min⁻¹,所得聚酯结构明确、数均分子量高达 95.1×10^3 、分子量分布窄(约1.05),分子内调控的链增长反应显著抑制了外消旋化和酯交换等副反应。密度泛函理论(DFT)计算结果支持其分子内激活引发剂/活性链末端的聚合机制,该碱金属离子型催化剂易于合成,可依据不同的单体设计相应的催化剂,表现出卓越的催化性能。与经典的(硫)脲/碱金属醇盐二元体系(图3(b))相比^[31],催化剂7具有更高的活性,减少了催化剂的用量。

上述三类催化剂均依据双功能活化机制。在氢键供体基团的选择上,硫脲基团与催化剂1~3相比,氢键作用更强,活化LA的效果更显著,并且硫脲可由伯胺与硫代异氰酸酯一步法简单合成,后期修饰调整空间相对于TBD等市售催化剂更大;碱性基团活化引发剂/活性链末端是碱攫取氢离子后的平衡反应,以叔胺为主的弱碱基团与端羟基形成平衡后,催化剂本身与活性链末端形成了有机配位作用,从而稳定了链末端,增强了LA聚合的可控性,如催化剂4~6与1~3的性能对比。碱性越强,引发剂/活性链末端的阴离子更加裸露,聚合速率会再次加快,如催化剂7通过将叔胺替换为醇盐基团,极大程度上提升了硫脲类单分子双功能催化剂的催化效率。

1.2 LA 立体选择性开环聚合

LA分子有2个手性中心,因此存在3种旋光异构体,分别为内消旋丙交酯(*meso*-LA)、*D*-LA和*L*-LA。*rac*-LA的立体选择性聚合产物根据其微观链段的差别可以分为全同(*isotactic*)、杂同(*heterotactic*)和无规(*atactic*)这3种产物(图4(a))。PLA的立构规整度(P_m)直接影响到材料的理化性能和力学性能,如高度规整的全同PLLA($P_m=1$)是熔融温度(T_m)在160~180℃之间的半结晶聚合物,其拉伸强度为50~60 MPa;无规PLA则是无定形聚合物,玻璃化转变温度(T_g)为50~60℃,拉伸强度降至30~35 MPa。近年来,有机催化在*rac*-LA的立体选择性开环聚合领域引起了广泛关注^[32]。与金属配合物催化剂和酶催化剂相比,有机催化剂具有较低的湿气和氧气敏感性、易于获取、低毒性和低成本等优势。迄今为止,关于使用非手性或手性有机催化剂对*rac*-LA进行立体控制开环聚合的研究相对较少,有机催化立体选择聚合往往需要引入手性基团或者大位阻基团,这无疑增大了合成难度。此外,为了达到良好的选择性,聚合过程往往需要室温或者低温进行,这导致了有机催化剂活性低和聚合物分子量小的缺点。

立体选择性聚合通过链末端控制(Chain-End Control, CEC)机制和对映体立构控制(Enantiomorphic Site Control, ESC)机制进行调控(图4(b))。用于LA立体选择性聚合的双功能单分子有机催化剂及性能如表2所示。CEC机制中,单体聚合过程不受催化剂结构的影响,其中大多数非手性配合物主要遵循这一种控制机理。2019年,Williams团队^[33]首次报道的机械互锁的轮烷/硫脲单分子双功能催化剂(8)。利用大位阻轮烷的动态构象来控制PLA活性链末端,通过位阻效应实现LA立体选择性聚合,可得到 P_m 为0.81的聚合物,但是聚合活性较低,且生成的PLA分子量较低。

ESC机制是指插入LA单体的立体构型取决于催化剂的手性,与链末端无关,一般适用于手性催化剂。2018年,Taton团队^[34]对手性硫脲-叔胺Takemoto催化剂(9)进行了*rac*-LA的立体选择性聚合的研究,实现了较高温(85℃)下的立体选择性聚合,得到 P_m 为0.82的PLA,但是分子量分布(约1.45)较宽,并且使用2

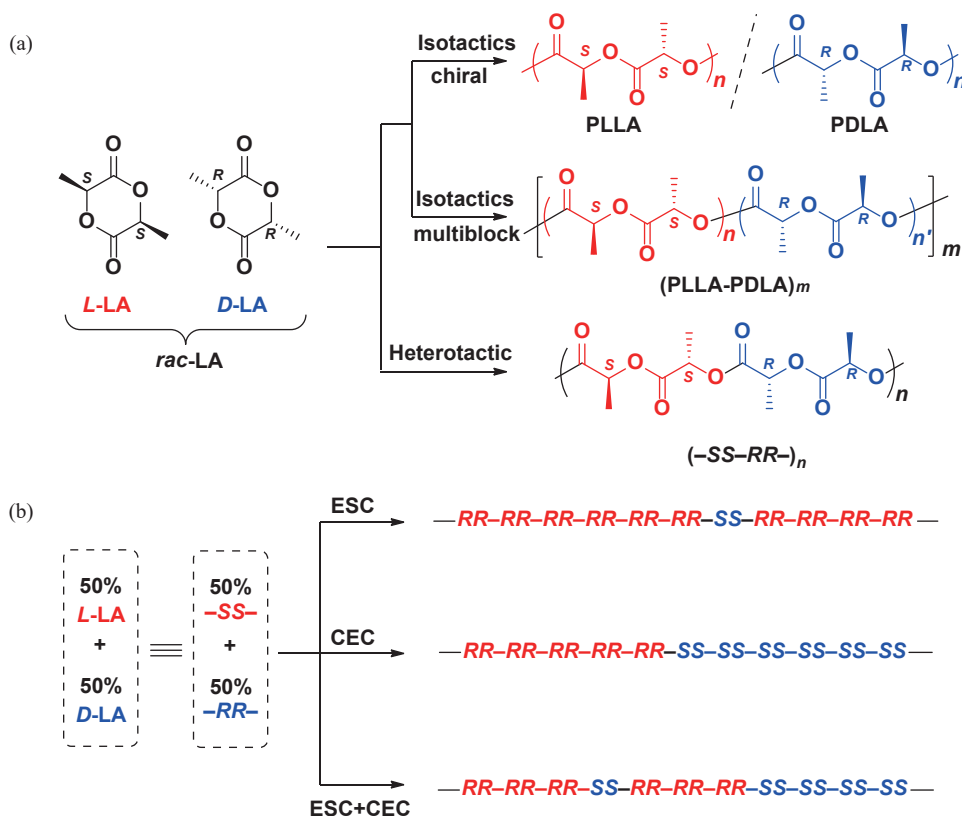


图 4 (a) *rac*-LA 单体及 PLA 微观链结构; (b) *rac*-LA 立体选择性聚合的机制

Fig. 4 (a) Structures of *rac*-LA stereoisomers and stereoregular PLA; (b) Mechanism in stereoselective polymerization of *rac*-LA

表 2 用于 LA 立体选择性聚合的双功能单分子有机催化剂及性能

Table 2 Single-molecule bifunctional organic catalysts for LA stereoselective polymerization and their performance

No.	Catalyst structure	P_m	TON	TOF/h ⁻¹	M_n	\bar{D}	Ref.
8		0.81	40	0.4	5.8×10^3	1.08	[33]
9		0.88	17	0.5	9.3×10^3	1.07	[34]
10		0.96	712	89	23×10^3	1.08	[35]
11		0.90	86	14.3	6.2×10^3	1.06	[36]

种不同手性的 Takemoto 催化剂进行动力学研究, 结果表明 (*S,S*)-Takemoto 催化剂优先聚合 *D*-LA, 而 (*R,R*)-Takemoto 催化剂则始终倾向于聚合 *L*-LA。在室温下生成的立体嵌段 PLA 的 P_m 为 0.88。在该体系中加入磷腈碱催化剂(10)后, 聚合速率显著提升, 生成的立体嵌段 PLA 的 P_m 达到 0.96^[35]。此外, 他们揭示了聚合机制,

该催化剂的催化过程以 ESC 机制占主导作用, 但 CEC 机制也同时存在。

2023 年, 张兴宏课题组^[36]报道了一种包含硼、硫脲和叔胺基团的单分子三位点多功能有机催化剂(**11**), 可应用于 LA 均聚和共聚反应中。在催化 LA 均聚的反应过程中, 硫脲和叔胺基团通过氢键作用分别对引发剂和 LA 进行活化, 通过引入手性叔胺基团, 实现了对 *rac*-LA 立体控制聚合, 获得了 P_m 为 0.90 的立构规整度较大的半结晶性 PLA, 其拉伸强度(σ_B)为 (52.8 ± 1.5) MPa, 伸长率(ϵ_B)为 $(40 \pm 5)\%$ 。此外, 在反应活性的表现上, 虽然烷基硼基团对酯羰基的活化作用有限, 但在聚合实验中, 不含烷基硼的硫脲-叔胺催化剂的 TOF 只有 3 h^{-1} , 而相应的三位点催化剂在相同条件下 TOF 可达 14.3 h^{-1} , $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 TOF 为 1116 h^{-1} , 得到的 PLA 数均分子量最大可达 62.4×10^3 ($D = 1.08$, $P_m = 0.80$), 因此烷基硼的存在下, 催化剂 **11** 的三位点协同作用可以兼顾催化反应活性及立体选择性。在立体选择性聚合机制研究上, CEC 和 ESC 机制在 LA 的开环聚合反应中同时存在。

2 丙交酯的开环共聚

发展 PLA 相关的共聚合方法, 对于改善聚合物性能、拓展其应用场景有着不可或缺的作用^[37, 38]。具体而言, 将柔性链段通过嵌段共聚或无规共聚的方式引入 PLA 主链可实现对 PLA 的改性, 以期提高 PLA 的韧性和耐冲击性^[39]。

2023 年, 张兴宏课题组^[36]合成的有机催化剂 **11** 除了在催化 LA 立体选择性聚合中表现出优异的效果外, 还可以催化 *rac*-LA、环氧丙烷(PO)和 COS 混合单体“一锅”共聚反应。通过切换体系内有/无 COS 的方法得到 PLA 段立构选择度高、共聚反应区域选择性好且共聚物序列精确的含硫嵌段共聚物, 其机制是三位点催化剂在混合单体中具有位点-单体选择性活化的能力(图 5), 即硫脲活化 LA、硼烷活化 PO, 且两者互不干扰; 同时, COS 反应活性较高, 当 COS 与 LA 共存时, 动力学上 COS 会先与 PO 发生共聚。因此, 通过气态 COS 的引入与去除, 可精确调控活性链的位点在硼烷基与硫脲之间切换, 进而精准制备不同 PLA 链段与聚硫代碳酸酯链段长度的嵌段共聚物(包括全同立构 PLA 链段、区域规整的交替排列聚硫代碳酸酯链段), 其本质可归结于 B—O 弱配位、硫脲氢键两种超分子作用在催化过程中的精确应用。三位点催化剂的显著优势还在于易获得超高分子量嵌段共聚物(数均分子量达 144.8×10^3), 且分子量分布(约 1.1)窄, 这一结果表明, 分子内超分子作用与活性链的切换可有效避免酯交换、链转移等导致分子量降低的副反应。由此可见, 通过调控 COS 的引入量, 可实现各链段含量与长度的精准控制, 进而获得不同结构与性能的嵌段共聚物(图 6)。

以上是通过引入聚硫代碳酸酯这种柔性链段去改善 PLA 的韧性, 类似的, 聚醚也可以作为一种柔性链段通过嵌段或者无规共聚的方式掺入 PLA 中。有机硼-碱阴离子引发体系催化环氧化物聚合形成聚醚这一过程已广为人知, 当有机硼数目与引发剂数目比为 1 或者更低时, 由于没有多余的硼活化中心作为 Lewis 酸去稳定阴离子链末端, 该催化体系无法高效催化聚醚合成^[40]。因此, 当有机硼、硫脲和有机碱数目各自相同时, 无法催化 LA 与环氧化物共聚。

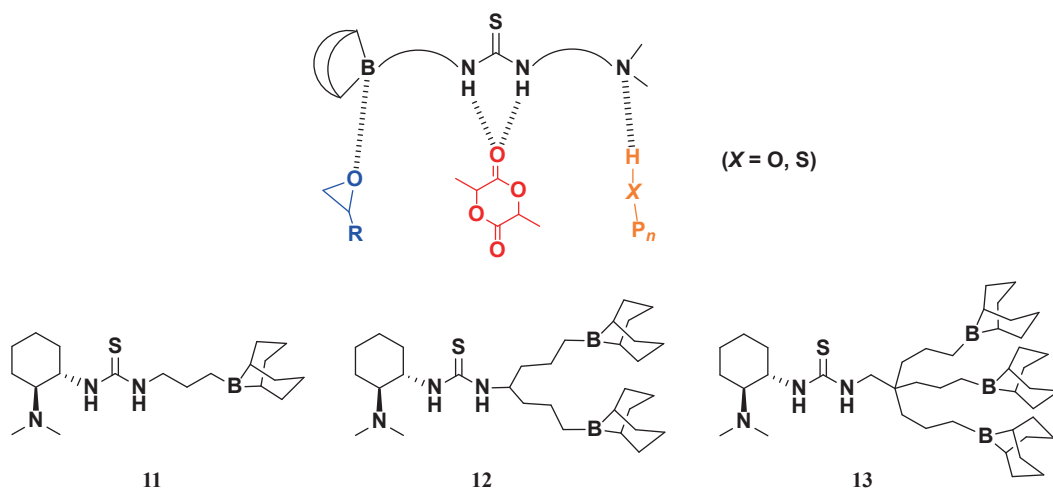


图 5 用于合成 PLA 共聚物的三位点催化剂^[36, 41]

Fig. 5 Trifunctional catalysts for the synthesis of PLA copolymers^[36, 41]

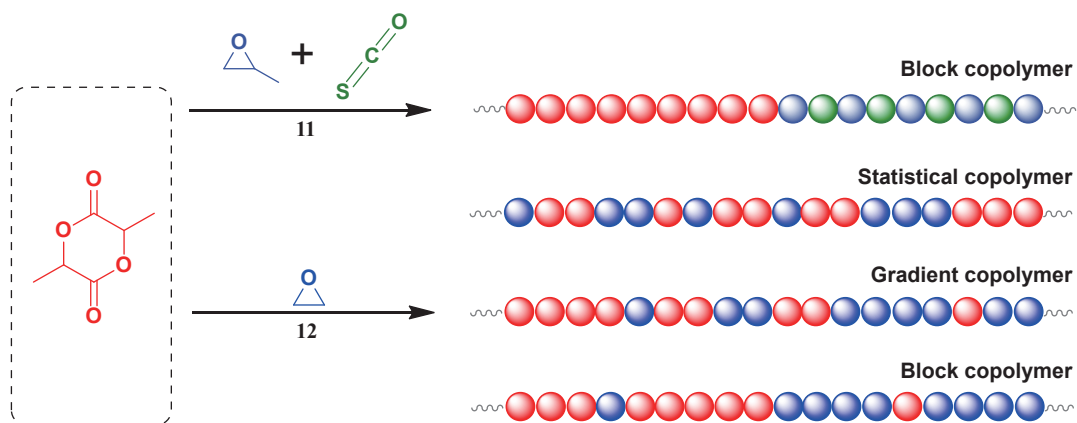


图 6 催化剂 **11** 和 **12** 催化 LA 与不同单体的共聚反应示意图^[36,41]

Fig. 6 Copolymerization of LA with different monomers catalyzed by catalysts **11** and **12**^[36,41]

基于此, 2024 年, 张兴宏课题组^[41]通过调节有机硼基团在催化剂中的数目, 设计了一种可应用于一锅法合成 PLA 与聚乙二醇(PEO)梯度、无规和嵌段共聚的单分子多功能有机催化剂 **12**。

当催化剂 **12** 的有机硼、硫脲和叔胺这 3 种功能基团的“有效活性位点”数目之比为 2:1:1 时, 多出来的 1 单位的硼可以用来稳定聚醚的活性链末端, 使得共聚反应顺利进行。当该比例为 1:1:1(催化剂 **11**)或者 3:1:1(催化剂 **13**)时, 聚合反应将分别以 LA 或环氧乙烷(EO)均聚为主。通过聚合动力学计算了不同条件下 2 种单体的竞聚率, 通过调控温度、单体种类、投料比例和溶剂种类, 可以得到一系列 PLA 与 PEO 的梯度、无规和嵌段共聚物(图 6)。通过差示扫描量热法(DSC)测试了聚合物的热性能, 考察了共聚方式对聚合物 T_g 与 T_m 的影响, 对于 PLA 与 PEO 链段比例相同的共聚物, 其中嵌段共聚物能表现出 PLA 链段结晶的现象, 无规共聚物与梯度共聚物则分别表现出弱结晶、不结晶现象; 对于 PLA 与 PEO 梯度共聚物, 其 T_g 随着 PEO 链段含量的升高而降低。相比于多组分体系^[42,43], 该催化剂可精准控制催化活性中心与引发剂的比例, 且操作简单; 通过调控反应条件(温度、单体投料比、溶剂极性), 还可实现不同类型共聚物的高效一锅法合成。

3 总结与展望

开发应用于丙交酯聚合反应的单分子多功能催化剂, 对高效、高选择性合成聚乳酸这一可持续高分子材料具有重要意义。此类多功能单分子催化剂凭借其毒性低、制备成本低及选择性高等优点, 已成为该领域的研究热点。在丙交酯的均聚中, 双功能单分子催化剂利用氢键、配位等超分子作用活化丙交酯, 同时可稳定增长链末端; 相对于双组分催化剂, 其在活性与选择性方面实现了氢键活化与链末端稳定的协同提升。基于这一作用机制, 目前已报道的代表性催化剂包括: 基于氢键作用的有机双功能催化剂, 以及集氢键作用与引发作用于同一分子的碱金属离子型催化剂。对于丙交酯的立体选择性共聚, 常用策略是在氢键作用催化剂的基础上引入手性基团或大位阻基团, 以调控立体选择性。然而, 目前报道的该类催化剂难以同时满足催化活性与立体选择性的实际应用需求。为此, 在单分子双功能催化剂的基础上, 通过引入针对不同单体的特异性活化基团, 构造得到的三位点有机催化剂可初步实现聚乳酸与聚碳酸酯(或聚醚)的嵌段、梯度共聚物的一锅高效合成。未来研究应聚焦于发展可同时满足催化活性与立体选择性的多功能单分子催化剂体系, 并从超分子作用角度, 系统认知和总结这一类催化剂的构效关系与独特作用机制。

参考文献:

- [1] TIAN H, TANG Z, ZHUANG X, CHEN X, JING X. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(2): 237-280.
- [2] HUANG Y, HU C, ZHOU Y, DUAN R, SUN Z, WANG P, XIAO C, PANG X, CHEN X. Monomer controlled switchable copolymerization: A feasible route for the functionalization of poly(lactide) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(17): 9274-9278.

- [3] DEGÉE P, DUBOIS P, JÉRÔME R, JACOBSEN S, FRITZ H G. New catalysis for fast bulk ring-opening polymerization of lactide monomers [J]. *Macromolecular Symposia*, 1999, 144(1): 289-302.
- [4] KRICHELDORF H R, KREISER-SAUNDERS I, BOETTCHER C. Polylactones: 31. Sn(II) octoate-initiated polymerization of *L*-lactide: A mechanistic study [J]. *Polymer*, 1995, 36(6): 1253-1259.
- [5] LIAN B, THOMAS C M, CASAGRANDE O L, LEHMANN C W, ROISNEL T, CARPENTIER J F. Aluminum and zinc complexes based on an amino-bis(pyrazolyl) ligand: Synthesis, structures, and use in MMA and lactide polymerization [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(1): 328-340.
- [6] CHENG M, ATTYGALLE A B, LOBKOVSKY E B, COATES G W. Single-site catalysts for ring-opening polymerization: Synthesis of heterotactic poly(lactic acid) from *rac*-lactide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(49): 11583-11584.
- [7] GAO B, ZHAO D, LI X, CUI Y, DUAN R, PANG X. Magnesium complexes bearing *N,N*-bidentate phenanthrene derivatives for the stereoselective ring-opening polymerization of *rac*-lactides [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(1): 440-447.
- [8] DEVAINE-PRESSING K, LEHR J H, PRATT M E, DAWE L N, SARJEANT A A, KOZAK C M. Magnesium amino-bis(phenolato) complexes for the ring-opening polymerization of *rac*-lactide [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(27): 12365-12375.
- [9] DUAN R, HU C, LI X, PANG X, SUN Z, CHEN X, WANG X. Air-stable salen-iron complexes: Stereoselective catalysts for lactide and ϵ -caprolactone polymerization through *in situ* initiation [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9188-9195.
- [10] BIERNESSER A B, DELLE-CHIAIE K R, CURLEY J B, BYERS J A. Block copolymerization of lactide and an epoxide facilitated by a redox switchable iron-based catalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(17): 5251-5254.
- [11] OTTOU W N, SARDON H, MECERREYES D, VIGNOLLE J, TATON D. Update and challenges in organo-mediated polymerization reactions [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 56: 64-115.
- [12] NYCE G W, GLAUSER T, CONNOR E F, MÖCK A, WAYMOUTH R M, HEDRICK J L. *In situ* generation of carbenes: A general and versatile platform for organocatalytic living polymerization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(10): 3046-3056.
- [13] FÈVRE M, PINAUD J, GNANOU Y, VIGNOLLE J, TATON D. *N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) as organocatalysts and structural components in metal-free polymer synthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5): 2142.
- [14] BROWN H A, WAYMOUTH R M. Zwitterionic ring-opening polymerization for the synthesis of high molecular weight cyclic polymers [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11): 2585-2596.
- [15] CULKIN D A, JEONG W, CSIHONY S, GOMEZ E D, BALSARA N P, HEDRICK J L, WAYMOUTH R M. Zwitterionic polymerization of lactide to cyclic poly(lactide) by using *N*-heterocyclic carbene organocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(15): 2627-2630.
- [16] ZHANG L, NEDERBERG F, PRATT R C, WAYMOUTH R M, HEDRICK J L, WADE C G. Phosphazene bases: A new category of organocatalysts for the living ring-opening polymerization of cyclic esters [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(12): 4154-4158.
- [17] OLSÉN P, ODELIUS K, KEUL H, ALBERTSSON A C. Macromolecular design via an organocatalytic, monomer-specific and temperature-dependent "on/off switch": High precision synthesis of polyester/polycarbonate multiblock copolymers [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(6): 1703-1710.
- [18] PRATT R C, LOHMEIJER B G G, LONG D A, LUNDBERG P N P, DOVE A P, LI H, WADE C G, WAYMOUTH R M, HEDRICK J L. Exploration, optimization, and application of supramolecular thiourea-amine catalysts for the synthesis of lactide (co)polymers [J]. *Macromolecules*, 2006, 39(23): 7863-7871.
- [19] BROWN H A, de CRISCI A G, HEDRICK J L, WAYMOUTH R M. Amidine-mediated zwitterionic polymerization of lactide [J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(9): 1113-1115.
- [20] ZHANG X, WAYMOUTH R M. Zwitterionic ring opening polymerization with isothioureas [J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(10): 1024-1028.
- [21] KIESEWETTER M K, SHIN E J, HEDRICK J L, WAYMOUTH R M. Organocatalysis: Opportunities and challenges for polymer synthesis [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2093-2107.
- [22] PRATT R C, LOHMEIJER B G G, LONG D A, WAYMOUTH R M, HEDRICK J L. Triazabicyclodecene: A simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(14): 4556-4557.
- [23] CHUMA A, HORN H W, SWOPE W C, PRATT R C, ZHANG L, LOHMEIJER B G G, WADE C G, WAYMOUTH R M, HEDRICK J L, RICE J E. The reaction mechanism for the organocatalytic ring-opening polymerization of *L*-lactide using a guanidine-based catalyst: Hydrogen-bonded or covalently bound [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(21): 6749-6754.
- [24] BECKER J M, TEMPELAAR S, STANFORD M J, POUNDER R J, COVINGTON J A, DOVE A P. Development of amino-

- oxazoline and amino-thiazoline organic catalysts for the ring-opening polymerisation of lactide [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2010, 16(20): 6099-6105.
- [25] MIYAKE G M, CHEN E Y X. Cinchona alkaloids as stereoselective organocatalysts for the partial kinetic resolution polymerization of *rac*-lactide [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(11): 4116-4124.
- [26] DOVE A P, PRATT R C, LOHMEIJER B G G, WAYMOUTH R M, HEDRICK J L. Thiourea-based bifunctional organocatalysis: Supramolecular recognition for living polymerization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(40): 13798-13799.
- [27] DECHY-CABARET O, MARTIN-VACA B, BOURISSOU D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 36(12): 6147-6176.
- [28] GOLDYS A M, DIXON D J. Organocatalytic ring-opening polymerization of cyclic esters mediated by highly active bifunctional iminophosphorane catalysts [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(4): 1277-1284.
- [29] ROSTAMI A, SADEH E, AHMADI S. Exploration of tertiary aminosquaramide bifunctional organocatalyst in controlled/living ring-opening polymerization of *L*-lactide [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(15): 2483-2493.
- [30] GENG X, LIU X, YU Q, ZHANG C, ZHANG X. Advancing H-bonding organocatalysis for ring-opening polymerization: Intramolecular activation of initiator/chain end [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(37): 25852-25859.
- [31] ZHANG X, JONES G O, HEDRICK J L, WAYMOUTH R M. Fast and selective ring-opening polymerizations by alkoxides and thioureas [J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(11): 1047-1053.
- [32] STANFORD M J, DOVE A P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(2): 486-494.
- [33] LIM J Y C, YUNTAWATTANA N, BEER P D, WILLIAMS C K. Isolelective lactide ring opening polymerisation using [2]rotaxane catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(18): 6007-6011.
- [34] ORHAN B, TSCHAN M J L, WIROTIUS A L, DOVE A P, COULEMBIER O, TATON D. Isolelective ring-opening polymerization of *rac*-lactide from chiral takemoto's organocatalysts: Elucidation of stereocontrol [J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(12): 1413-1419.
- [35] ZAKY M S, WIROTIUS A L, COULEMBIER O, GUICHARD G, TATON D. A chiral thiourea and a phosphazene for fast and stereoselective organocatalytic ring-opening-polymerization of racemic lactide [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(31): 3777-3780.
- [36] GENG X, LIU Z, ZHANG C, ZHANG X. Toward stereo- and sequence-defined block copolymers via a three-site organocatalyst [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(12): 4649-4657.
- [37] LI H, ZENG W, LI Z, ZHAO J, ZHANG G. One-step hybrid block copolymerization by organocatalysis [J]. *Progress in Polymer Science*, 2025, 163: 101955.
- [38] ZHANG C, GENG X, ZHANG X, GNANOU Y, FENG X. Alkyl borane-mediated metal-free ring-opening (co)polymerizations of oxygenated monomers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 136: 101644.
- [39] XIA Y, ZHANG C, WANG Y, LIU S, ZHANG X. From oxygenated monomers to well-defined low-carbon polymers [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 35: 108860.
- [40] ZHANG C, DUAN H, HU L, ZHANG C, ZHANG X. Metal-free route to precise synthesis of poly(propylene oxide) and its blocks with high activity [J]. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 2018, 11(24): 4209-4213.
- [41] FENG X, GENG X, ZHANG C, ZHANG X. Chain shuttle between dual sites of a monomolecular organocatalyst enables controlled ring-opening copolymerization [J]. *Macromolecules*, 2024, 57(17): 8401-8408.
- [42] XIA Y, CHEN Y, SONG Q, HU S, ZHAO J, ZHANG G. Base-to-base organocatalytic approach for one-pot construction of poly(ethylene oxide)-based macromolecular structures [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(18): 6817-6825.
- [43] VARGHESE J K, HADJICHRISTIDIS N, GNANOU Y, FENG X. Degradable poly(ethylene oxide) through metal-free copolymerization of ethylene oxide with *L*-lactide [J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10: 3764-3771.

(责任编辑: 王吉晶)