中国科学: 化学 2018 年 第 48 卷 第 8 期: 874 ~ 882
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
专题论述 中国科学院长春应用化学研究所70周年所庆专刊

有机金属催化剂与丙交酯(LA)开环聚合反应

胡晨阳[1,2], 庞烜[1*], 段然龙[1], 陈学思[1,2*]

1. 中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022
2. 中国科学院大学, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: xpang@ciac.ac.cn; xschen@ciac.ac.cn

收稿日期: 2018-04-16; 接受日期: 2018-05-11; 网络版发表日期: 2018-07-03
国家自然科学基金(编号: 21574124, 51503203, 51233004)资助项目

摘要 聚乳酸等聚酯是一类重要的新型生物可降解高分子材料, 可替代传统石油基塑料, 从而解决"白色污染"问题, 减少化石资源的消耗, 同时在许多生物医用材料和器件领域也有着广泛的应用. 聚乳酸通常是在催化剂的作用下, 通过丙交酯单体的开环聚合而得到. 本文基于本课题组前期的研究结果对丙交酯单体开环聚合催化剂进行了评述, 其中主要介绍了有机金属催化剂, 包括基于取代基、手性、中心金属等不同设计的单核有机金属催化剂; 另外也对双核和三核金属催化剂的进展进行了总结, 讨论了催化剂结构及其聚合反应中心的金属原子间相互作用对开环聚合性能的影响.

关键词 丙交酯, 聚乳酸, 开环聚合, 均相催化

1 引言

聚乳酸(或称为聚丙交酯, PLA)、聚ε-己内酯(PCL)等高分子聚酯是一类重要的新型可降解材料, 由于其出色的生物可降解性和生物相容性成为传统的石油基不可降解高分子材料的绿色替代材料. 近20年来, PLA作为一类最重要的生物基可降解材料被广泛深入研究, 并正在进行市场应用推广[1]. 高分子聚酯在许多领域上具有广泛的应用前景, 包括一次性包装袋、食品包装盒、餐具、纺织品、医用手术缝合线、医用支架、骨折固定器件以及药物控制释放载体等[2]. 另外, PLA及其单体, 即丙交酯(LA), 在全球许多大型化工企业如Nature works、PURAC、Sulzer等获得了产业化生产和应用推广. 作为国内最早进行聚乳酸产业化的企业之一, 浙江海正生物材料股份有限公司从2000年开始与中国科学院长春应用化学研究所开展合作, 致力于丙交酯、聚乳酸以及下游产品的产业开发推广.

PLA通常通过LA的开环聚合来制备. 作为最有效的合成方法, 开环聚合对聚合过程高度可控, 能够合成高分子量、窄分布的PLA. LA是两个乳酸单元的二聚体, 由于乳酸单元手性的不同, LA具有3种不同的立体结构, 分别是左旋丙交酯(LLA)、右旋丙交酯(DLA)和内消旋丙交酯(*meso*-LA); 等量LLA和DLA的混合物被称为外消旋丙交酯(*rac*-LA). 由于聚乳酸链上手性单元排列的不同, 相应的具有不同微观链结构的聚乳酸也被分为全同、间同、杂同和无规4种高分子链段结构. 聚合物链段的微结构对高分子材料的性能有着巨

引用格式: Hu C, Pang X, Duan R, Chen X. Organometallic catalysts for the ring-opening polymerization of lactide. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 874–882, doi: 10.1360/N032018-00096

© 2018 《中国科学》杂志社

大的影响. 例如, 无规的聚乳酸仅有一个在60℃左右的玻璃化转变温度, 而高度间同的聚乳酸则同样没有熔点. 然而, 全同的聚乳酸的熔点通常在160~180℃, 而旋光纯度不同的全同聚乳酸熔点差别也较大. 有趣的是, 全同左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)的等量混合物可以诱导两种不同链之间的立体复合作用, 进而使复合物熔点大幅提高到250℃以上[3]. 而高度杂同的聚乳酸也表现出一定的结晶性能, 熔点约为150℃[4], 远远低于聚乳酸立体复合物的熔点.

单活性中心的(或称“单位点”)有机金属配合物是一类非常重要的LA开环聚合催化剂. 单中心催化剂通常由中心金属、配体和引发单元三部分构成. 对该类催化剂的研究已经开展了数十年, 其在环酯开环聚合领域被证明对聚合物微结构、分子量和分子量分布都有很好的可控性[5]. 不同催化剂对LA开环聚合的机理不同, 具体分为阳离子、阴离子以及配位-插入机理. 而有机金属体系的催化主要遵循配位-插入机理. 根据该机理, 开环聚合过程被分为4步: LA单体靠近并配位到中心金属; LA插入到金属-引发单元的化学键之间, 通常为金属-醇盐键; 单体的酰氧键被切断进行开环; 下一个单体靠近与金属配位并重复上一循环进行聚合.

由于LA具有多种立体结构, 其立体选择性聚合及其机理研究成为了近年来的研究热点. 对于LA的立体选择性聚合, 学术界主要存在两种机理, 分别为位点控制机理和链末端控制机理. 其中, 位点控制机理认为, 单体的立体选择主要取决于催化剂配体的手性, 配体和单体的手性匹配控制着聚合过程中的立体选择性; 链末端控制机理则认为, 在聚合过程中最后一个插入的单体才是决定催化剂自身手性特征的主要原因, 其在连续聚合过程中不断影响着催化剂的选择性倾向. 根据大量实验研究发现, 手性的催化剂结构通常遵循位点控制机理, 而非手性催化剂则符合链末端控制机理. 有趣的是, Kol课题组[6]报道了一类手性铝配合物, 其在聚合过程中表现为前期和后期分别不同的选择性机理, 总体对LA的聚合具有两种选择性特征, 因此在某些情况下不能单纯地将立体选择性机理简单一概而论.

单位点有机金属催化剂的设计筛选非常重要而复杂. 幸运的是, 从最早Spassky等[7]的开创性研究以来, 在近20年中, 学术界研发了很多在各方面具备高催化性能的催化剂[8~10]. 在中心金属的选择上, 碱金属(锂、钠、钾)、碱土金属(镁、钙)、过渡金属(钛、铁、铜、锌、钇、锆、铝、锡、铟)以及镧系金属都被广泛应用于环酯的开环聚合并各具独特的性质. 在它们当中, 辛酸亚锡对LA的开环聚合活性较为温和, 是目前在工业上应用最多的催化剂. 通常来说, 锂、钠等亲电性较强的金属和镧、钇等核电荷大、电子云结构复杂的金属具有较强的催化活性. 催化剂的立体选择性也与中心金属有关, 锌、镁等金属通常具有杂同的立体选择性, 而铝则常为全同的选择性, 因此也可以较简单地就目标立体选择性对所用中心金属进行初步筛选. 其中, 我们所报道的三核铝结构催化剂对*rac*-LA聚合具有最高的立体选择性[11], 得到的立体嵌段复合物的全同规整度可以达到0.98以上, 相应的聚合物熔点为220℃, 具有极大的潜在应用价值.

而对于催化剂配体而言, 在文献中报道了许多基于不同基本化学结构的催化剂骨架. 总结而言, β-二酮配体、双酚配体和席夫碱配体是三大类最为普遍的配体, 目前大部分报道的有机金属催化剂都是基于这三类基本结构进行设计. 其他报道包括氮杂环卡宾配体[12]、氨基配体[13]等. 以上所述的配体都具有能够稳定中心金属的合适空间结构、便于合成以及可以引入不同功能基团的优势. 席夫碱配体在上述结构中是最为灵活的基本结构之一, 我们也基于该类催化剂骨架进行了十余年的研究和开发. 席夫碱结构可以通过水杨醛和胺的缩合反应进行合成, 通过改变所使用的反应物水杨醛和胺, 催化剂配体骨架可以灵活地进行调节. 在所有席夫碱结构中, Salen结构是最为重要的一类基本骨架, 其具体为两当量水杨醛和一当量二胺的结合物, 因而Salen具有NNOO的四齿配位结构. 其中Salen-铝配合物有着极其优越的催化性能, 因而对它的研究最为深入[14]. 另外值得一提的是, 通过引入手性的如联萘胺的二胺, 可以达到极高的立体选择性, 被认为是通过位点控制机理所实现的.

本文对近年来我们在LA开环聚合催化剂的设计、合成、催化性能表征的工作进行了介绍. 首先介绍了初期进行的单核有机金属催化剂的设计研究, 对催化剂配体各个单元的结构及其不同取代基进行细致的调节, 其中主要包括Salen型催化剂(水杨醛型、β-二酮型、吡咯啶型)和类Salen催化剂(半Salen、非对称Salen以及饱和Salen催化剂). 其次, 对近几年开展的双

核和三核催化剂的研究工作进行了介绍.

2 单核催化剂

2.1 Salen型单核催化剂

作为含有互为邻位的醛基和羟基的基本结构, 水杨醛可以通过缩合反应与二胺反应生成席夫碱, 而两当量水杨醛与一当量二胺的反应产物就是Salen基本结构. 然而作为基本结构调节单元的水杨醛的可选基本结构并不多, 其调节通常是通过羟基邻对位的取代基的变化而实现. 通常而言, 大位阻的取代基能够提高立体选择性, 但是同时会降低聚合活性[15]; 而吸电子取代基则往往会提高聚合活性. 在水杨醛基团调节有限的情况下, 许多报道也通过对作为胺桥的二胺分子的化学结构和基团进行调节实现较好的催化性能. 例如, Spassky等[7]通过把手性的联萘胺作为配体的胺桥, 通过位点控制机理实现了熔点约185℃的聚乳酸立体复合物. Nomura等[16]使用简单的非手性烷基二胺所制备的催化剂也表现出极好的立体选择性; 另外, 通过乙二胺和丙二胺的对比发现, 丙二胺对应的催化剂表现为活性与立体选择性同时提高[12]. Feijen等[17]通过使用市售的Jacobson配体也实现了在溶液和本体中的高立体选择性聚合.

为了开发更高性能的催化剂, 我们以水杨醛和非手性烷基二胺为基础反应试剂开始着手研究[18~21]. 由于空间位阻在开环聚合中起着重要的作用, 我们研究了不同的大位阻烷基二胺的作用, 即*N*,*N*′-1,3-丙二胺和*N*,*N*′-二甲基-1,3-丙二胺.

大位阻Salen配体**1**和**2**是通过3,5-二叔丁基水杨醛和上述两种乙二胺缩合所制备的. 对应具有聚合活性的配合物是通过具体Salen配体与异丙醇铝的直接反应或配体与烷基铝反应后原位醇解所合成. 配合物**1**和**2** (以及对应的乙基铝前体)都通过核磁共振氢谱(^{1}H NMR)和碳谱(^{13}C NMR)以及单晶X射线衍射进行了表征. 在所有配合物中铝原子都为5配位并保持扭转三角双锥的空间结构. 在核磁中可以看出所有配合物在溶液中都具有两种快速互变的对应异构体结构.

在与等量异丙醇的反应下, 配合物**1**和**2**能够有效地催化*rac*-LA的开环聚合. 系列聚合都表现为活性可控聚合: 单体的转化在聚合过程中表现为一级动力学, 聚合物也在始终保持窄分布的情况下其分子量与转化率呈线性关系. 然而, 由于较慢的原位醇解, **2**在聚合过程中呈现一定的诱导期. 对寡聚物的分析表明**1**和**2**的催化聚合都是始于单体向铝-异丙醇之间的插入. 聚合的活性种也通过活性寡聚物的研究得以证实, 铝原子在聚合过程中一直保持着5配位的结构, 没有与酰基氧发生配位. **1**和**2**都可以催化*rac*-LA合成得到结晶多嵌段聚乳酸立体复合物. 在70℃甲苯溶液中, **1**和**2**的全同选择性为0.9和0.82, 其聚合物的熔点分别达到了200和188℃, 丙交酯单元实现了较高的立体选择性[18~21]. 另外, **2**也能够实验以聚乙二醇为大分子引发剂制备聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸三嵌段立体复合物[20].

本课题组[22]继续以NNOO四齿席夫碱配合物基本骨架为基础进行拓展, 开展了进一步的工作. 对于新开发的系列配合物**3**~**14**、**19**以及相应的醇盐都通过单晶X射线衍射进行了研究, 系列催化剂都被证实为5配位的单核结构. 与大位阻的**1**和**2**不同的是, 类似配合物**6**这种小位阻的配合物结构在溶液中会发生单核与二聚体之间的快速转变. 我们进一步研究其对*rac*-LA的聚合特点, 发现聚合性能受水杨醛取代基和胺桥结构的影响很大. 对比而言, 有3个碳胺桥以及大位阻取代基的配合物**1**具有最高的立体选择性, 而氯取代的配合物**9**具有最高的聚合活性. 然而, **9**在聚合过程中其聚合动力学对LA单体为一级动力学, 但对催化剂为1.81级动力学, 因此可以说这种情况下聚合活性种与之前的大位阻催化剂是有所不同的. 大位阻的Salen铝系催化剂在催化丙交酯开环聚合时往往表现为对单体和催化剂均为一级动力学的聚合特征, 整个聚合过程严格符合活性聚合. 对于氯取代催化剂所表现出的非整数动力学特征, 在机理上目前没有确切的解释, 一般认为这是由于聚合时催化剂发生可逆的聚集造成的. 另外, **9**在0℃下也可以引发聚合, 且没有明显选择性变化.

在经典非手性催化剂**1**~**14**的基础上, 我们进一步设计研究了新型结构**15**~**19** (图1)[23]. **15**~**19**设计引入了路易斯碱吗啉结构, 希望其能实现对中心金属的活化作用. 在异丙醇的作用下, 我们着重研究了其对聚合活性和立体选择性的影响. 所有催化剂都表现为活性聚合的特征. 与大位阻叔丁基取代结构相比, 吗啉取代的催化剂立体选择性有所下降. 值得一提的是, 邻位吗啉取代的催化剂在一定程度上有助于高温下维持催化剂的立体选择性, 其亲核性对中心金属有一定的调控作用.

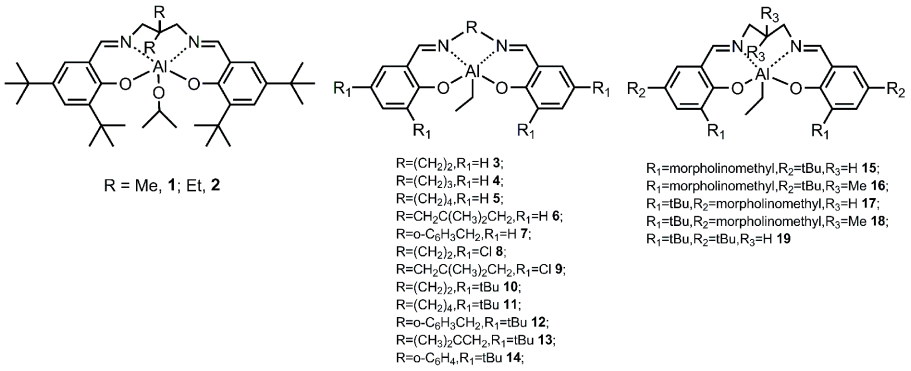


图 1　Salen铝系列催化剂的结构

Figure 1　Structures of Salen-Aluminum catalysts.

通过选用相同的配体骨架，我们同时研究了系列钛系配合物**20**~**23**（图2）[24]．作为代表，**20**具有扭转的八面体结构和β-*cis*构型．在聚合中聚合物分子量线性增长、分子量分布较窄．其中氯取代的配合物**22**由于吸电子作用具有最高的催化活性．大取代的配合物**20**具有最高的间同选择性(约0.67)．

2.2　联萘胺型单核催化剂

基于联萘作为胺桥的报道，我们开发了一系列联萘席夫碱(半Salen)配体．设计合成的配体与锌或铝进一步反应合成了系列催化剂**24**~**38**（图3）[25~28]．催化剂通过核磁共振进行了表征．另外，根据X射线单晶分析可知，所有配合物均为单核结构，*S*-(**30**)和*rac*-(**31**)中的铝原子都为扭转四方锥结构，而锌配合物**37**和**38**为八面体结构．

我们进一步研究了系列催化剂在原位醇解下对LA的聚合．动力学研究表明，其对单体和催化剂都表现为一级动力学，聚合物分子量和转化率也呈现出线性关系，聚合物分子量分布窄，聚合表现出活性聚合特征．具有小空间位阻以及吸电子基团的催化剂(如**25**、**33**和**35**)具有较高的催化活性．大位阻催化剂则在以降低活性为代价下表现出较高的全同选择性，其中**27**、*S*-(**29**)和**36**相比而言有最高的选择性(0.65、0.64和0.62)．

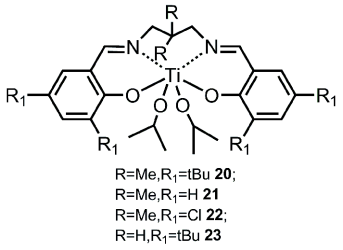


图 2　Salen钛系列催化剂的结构

Figure 2　Structure of Salen-Titanium catalysts.

2.3　类Salen单核催化剂

近年来，我们设计了两类新型的类Salen催化剂，即半Salen-锌催化剂(**39**~**43**)[29]和Salen-铝催化剂(**44**~**48**)（图4）[25]．通过核磁共振对系列配合物进行了结构和催化性能表征．在异丙醇的作用下，该两类催化剂都可以有效催化LA和己内酯的开环聚合，表现出可控活性聚合特征；另外，在空间位阻和电子效应上也表现出了类似的趋势．**47**和**48**等空间位阻较大的配合物具有最好的全同选择性，全同率约为0.65．

2.4　β-二酮类单核催化剂

β-二酮类环酯开环聚合催化剂是我们自主开发的一类新型催化剂．通过β-二酮与二胺的反应，可以制备一系列不同取代的配体．我们进一步通过酮-烯醇互变合成了相对应的铝(**49**~**58**)[30~32]和锌配合物(**59**)（图5）[33]．系列铝配合物均为单核5配位结构，空间构象为三角双锥或四方锥结构．而锌配合物容易发生聚集而形成六聚的冠状大环结构．

我们进一步对系列催化剂在异丙醇的作用下对*rac*-LA的开环聚合进行了研究，配体结构的调节会对催化性能造成极大的影响．对铝系催化剂而言，将胺桥从2个碳增加至3个碳会同时增加立体选择性和活

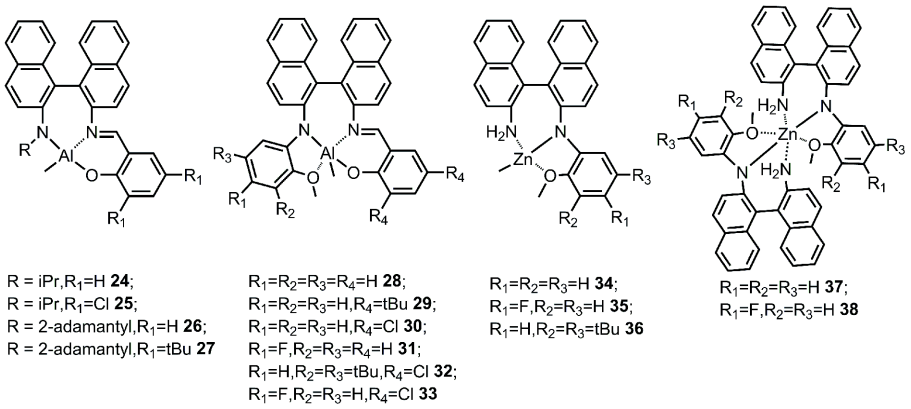


图 3 联萘胺型催化剂的结构

Figure 3 Structures of binaphthyl diamine derived catalysts.

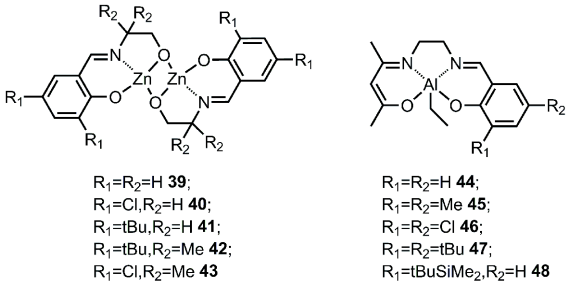


图 4 类Salen催化剂的结构

Figure 4 Structures of pseudo-Salen catalysts.

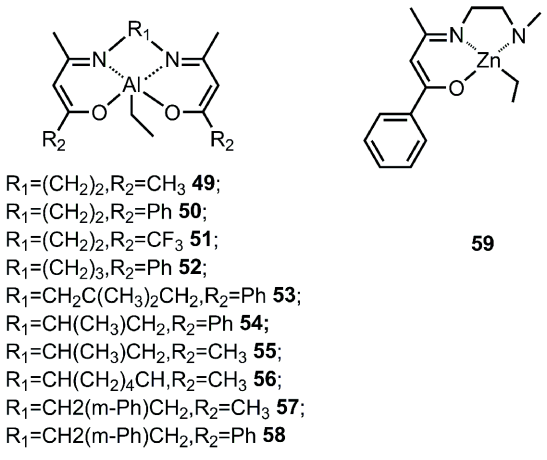


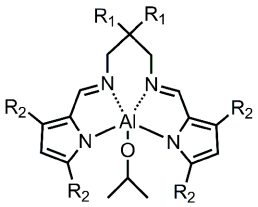
图 5 β-二酮类催化剂的结构

Figure 5 Structures of β-diketone derived catalysts.

性，这是由于配体骨架一定程度上的变大使得其与中心金属更加匹配，配位更加充分．与胺桥的变化相比，β-二酮取代基的变化对催化性能的影响较小．由于吸电子作用，氟取代的配合物具有最高的催化活性．在立体选择性方面，**56**具有最高的全同选择性，全同率达到0.78．锌系列配合物也能够有效可控地催化LA的开环聚合．有趣的是，锌催化剂表现出间同的立体选择性，间同率最高可达0.78. 此现象与前文所介绍的不同金属中心与立体选择性的对应关系是相符的，其中绝大部分铝系催化剂表现为全同的立体选择性，而锌系催化剂则往往为间同选择性．这被认为与中心金属电子云结构有着密切的关系．例如，在相同的铝系催化剂骨架上，取代基吸电子能力越强，立体选择性就越偏离全同选择性而偏向间同的立体选择性；而在一般的配体骨架上金属锌则在一定程度上比铝表现为更强的缺电子性，因而间规选择性就更强.

2.5 吡咯啶类单核催化剂

基于吡咯啶席夫碱配体，我们研究了两种新型铝催化剂**60**和**61** (图6)[34]．核磁结果表明，配合物在溶液中为对称结构，中心铝原子为单核5配位结构．这两个配合物都能有效催化LA开环聚合，所合成的PLA具有与理论值相符的分子量和较窄的分子量分布，聚合为一级动力学．系列催化剂在对LLA的开环聚合中几乎没有消旋化．在相同条件下，**61**的全同选择性为0.74而**60**为0.60，这是由于链末端控制机理的增强造成的．然而这两种配合物在对*meso*-LA的聚合中没有立体选择性．另外，对于LLA、*rac*-LA、*meso*-LA，催化速率逐渐减慢，可能是由于立体选择性的区别导致聚合活性的不同.



R_1=Me,R_2=H **60**;
R_1=R_2=Me **61**

图 6　吡咯啶类催化剂的结构
Figure 6　Structure of pyrrolidene derived catalysts.

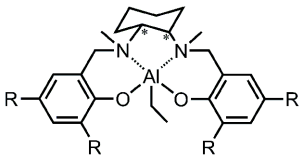
2.6　手性饱和单核催化剂

基于NNOO四齿Salen配体的对应饱和结构被称为Salan配体. 我们合成了一系列手性饱和的铝配合物, 其中包括单一手性的配合物**62**~**64**以及对映立构混合物**65**~**67** (图7)[35]. 系列配合物被证实为以5配位铝为中心的单核结构. 在异丙醇的原位醇解作用下, **62**~**67**被用于LA的聚合研究中, 所有催化剂均能够合成与理论分子量相符、分子量分布较窄的PLA. 配体的取代基对于立体选择性有着较大的与之前不同的影响, 其中**62**和**65**以*rac*-LA出发能够聚合出全同聚乳酸(全同率为0.66和0.62). 而**63**和**66**则只会聚合出无规的聚乳酸. 带有吸电子取代基的**64**和**67**则会反应生成间同聚乳酸(间同率0.64和0.73). 此体系中较大的立体选择性差别被认为是两种选择性机理的共同作用产生的.

3　双核催化剂

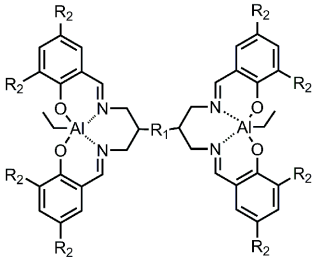
多金属之间的协同作用被认为是自然界中极重要的一种现象, 在如金属水解酶等天然体系中有重要的应用[36]. 受大自然启发, 对于烯烃聚合, 研究者设计了许多的双核乃至多核金属催化剂, 其往往表现出较单核更加优越的催化性能[37]. 然而, 对于环酯开环聚合催化体系多金属催化剂却仅有一定的初步研究[38,39]. 为此本课题组[40~43]设计合成了一系列双核铝配合物**68**~**80** (图8), 并系统研究了其催化性能. 所有配合物都经过了核磁和元素分析表征.

我们采用上述系列催化剂对*rac*-LA的立体选择性进行了系统研究. 动力学实验表明催化聚合过程对单体和催化剂都表现为一级动力学特征. 所得到的全同嵌段聚乳酸的分子量与理论计算相符, 分子量分布窄, 证明聚合过程为活性聚合. 在70℃下, 空间位阻较大的



R=H (*R*,*R*) **62** *rac* **65**;
R=Cl (*R*,*R*) **63** *rac* **66**;
R=Me (*R*,*R*) **64** *rac* **67**

图 7　手性饱和催化剂的结构
Figure 7　Structure of chiral saturated catalysts.



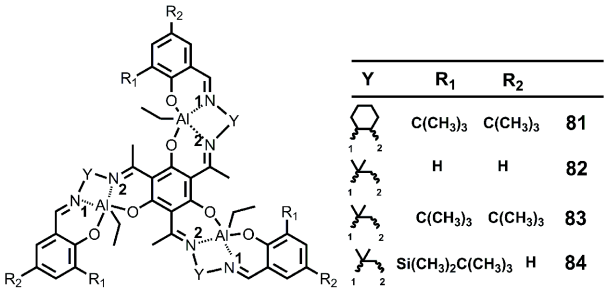
R_1=direct-linked,R_2=H **68**;
R_2=Me **69**;
R_2=tBu **70**;
R_1=CH_2,R_2= H **71**;
R_2= Me **72**;
R_2= tBu **73**;
R_2=TBDMS **74**;
R_1= ◇ ,R_2= Cl **75**;
R_2= Me **76**;
R_2= tBu **77**;
R_1= ⬡ ,R_2= Cl **78**;
R_2= Me **79**;
R_2= tBu **80**

图 8　双核催化剂的结构
Figure 8　Structure of dinuclear catalysts.

配合物**70**、**74**、**77**、**80**有高的立体选择性(全同率分别为0.90、0.97、0.90、0.88). 我们通过活化能E_a对各配合物的催化活性进行了比较, 其中对于各个配合物的活化能为34.83 (**70**)、37.7 (**73**)、33.84 (**77**)以及54.3 kJ mol^{-1}(**80**). 该系列催化剂活化能都远远小于工业化应用的辛酸亚锡催化剂(70.9 kJ mol^{-1}). 而**70**、**73**、**77**的活化能相近, **80**的稍高一些, 这被认为是由于每个不同催化剂中金属中心之间的距离不同, 进而双金属协同效应有所区别.

4　三核催化剂

在双核催化剂的基础上, 我们进一步设计合成了一系列三核铝催化剂[11]. 在三核催化剂中, 3个Salen单元通过共享中心苯环进行连接(图9). 催化剂结构能够进一步通过改变胺桥和水杨醛取代基进行调节. 系列催化剂通过核磁共振、单晶X射线衍射进行了研究. 实验结果表明, 在固体状态下催化剂呈现碗状结构, 3个乙基甩向碗内; 根据核磁结果可知, 3个乙基也在溶液中存在着不同结构之间的快速互变. 紫外可见光谱结果进一步证实, 3个催化单元之间存在经由中心苯环的电子转移, 表明3个铝原子会一定程度上在电子



Y	R_1	R_2	
	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	81
	H	H	82
	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	83
	$Si(CH_3)_2C(CH_3)_3$	H	84

图 9 三核催化剂的结构
Figure 9 Structure of trinuclear catalysts.

方面互相影响.

三核系列催化剂被用于*rac*-LA的立体选择性聚合. 与单核结构相比, 在相同取代基的条件下三核聚合速率有上百倍的提高, 另外值得一提的是, 其立体选择性也同时大幅提高. 这是极其少见的一种现象, 因为传统催化体系中立体选择性的提高往往伴随着活性的降低. 其中大空间位阻的催化剂**84**实现了一锅法合成目前世界上最高全同链段比率的聚乳酸, 其选择性达到了0.98, 而熔点则达到已知最高的220℃, 具有重要的工业应用前景.

5 结论

本文介绍了单核和多核丙交酯开环聚合催化剂, 其中大部分是基于经典席夫碱Salen配体的催化剂. 详细介绍了具有大位阻和电子效应的基本结构配合物, 不同取代基、不同中心金属、不同配体骨架结构对催化聚合性能的影响差别较大. 着重介绍了新型基团、手性骨架和多核结构的最新进展. 总而言之, 本文论述了丙交酯催化体系通过对配体和金属的调控实现了催化丙交酯开环聚合活性和选择性在一定范围的可调节性; 值得一提的是其实现了非常高的立体选择性以及比文献报道的相同金属催化剂更高的催化活性. 如何在保持原有催化特点的基础上进一步提高催化活性以达到工业化大规模生产的要求是下一步的一个研究重点, 另外也需要进一步针对催化剂的耐受性、立体选择性、单体的适用性以及特殊的共聚要求乃至聚合物的回收等方面进行优化. 聚乳酸的产业化推进是一个极有意义也面临很大挑战的工作, 实现对传统不可降解材料的替代仍然任重道远, 未来围绕如何有效降低生产成本、提高材料性能、开展更多的聚乳酸适配领域将是引领聚乳酸合成催化剂开发的方向.

参考文献

1 Pang X, Zhuang X, Tang Z, Chen X. *Biotech J*, 2010, 5: 1125–1136
2 Auras RA, Lim LT, Selke SE, Tsuji H. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 10
3 Shao J, Xiang S, Bian X, Sun J, Li G, Chen X. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 2246–2253
4 Ovitt TM, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4072–4073
5 Dijkstra PJ, Du H, Feijen J. *Polym Chem*, 2011, 2: 520–527
6 Pilone A, Press K, Goldberg I, Kol M, Mazzeo M, Lamberti M. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2940–2943
7 Spassky N, Wisniewski M, Pluta C, Le Borgne A. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 2627–2637
8 Zhang Z, Cui D. *Chem Eur J*, 2011, 17: 11520–11526
9 Wang H, Yang Y, Ma H. *Macromolecules*, 2014, 47: 7750–7764
10 Xu TQ, Yang GW, Liu C, Lu XB. *Macromolecules*, 2017, 50: 515–522
11 Pang X, Duan R, Li X, Hu C, Wang X, Chen X. *Macromolecules*, 2018, 51: 906–913
12 Jensen TR, Breyfogle LE, Hillmyer MA, Tolman WB. *Chem Commun*, 2004, 2504–2505
13 Kampová H, Riemlová E, Klikarová J, Pejchal V, Merna J, Vlasák P, Švec P, Růžičková Z, Růžička A. *J Organomet Chem*, 2015, 778: 35–41
14 Hormnirun P, Marshall EL, Gibson VC, Pugh RI, White AJP. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 15343–15348
15 Nomura N, Ishii R, Yamamoto Y, Kondo T. *Chem Eur J*, 2007, 13: 4433–4451
16 Nomura N, Ishii R, Akakura M, Aoi K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5938–5939
17 Zhong Z, Dijkstra PJ, Feijen J. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4510–4513
18 Tang Z, Chen X, Yang Y, Pang X, Sun J, Zhang X, Jing X. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2004, 42: 5974–5982

19 Tang Z, Chen X, Pang X, Yang Y, Zhang X, Jing X. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 965–970
20 Tang Z, Yang Y, Pang X, Hu J, Chen X, Hu N, Jing X. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 102–108
21 Tang Z, Pang X, Sun J, Du H, Chen X, Wang X, Jing X. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2006, 44: 4932–4938
22 Du H, Pang X, Yu H, Zhuang X, Chen X, Cui D, Wang X, Jing X. *Macromolecules*, 2007, 40: 1904–1913
23 Guo Z, Duan R, Deng M, Pang X, Hu C, Chen X. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1741–1747
24 Gao B, Li X, Duan R, Pang X. *New J Chem*, 2015, 39: 2404–2408
25 Gao B, Duan R, Pang X, Li X, Qu Z, Tang Z, Zhuang X, Chen X. *Organometallics*, 2013, 32: 5435–5444
26 Gao B, Duan R, Pang X, Li X, Qu Z, Shao H, Wang X, Chen X. *Dalton Trans*, 2013, 42: 16334–16342
27 Gao B, Li X, Duan R, Duan Q, Li Y, Pang X, Zhuang H, Chen X. *RSC Adv*, 2015, 5: 29412–29419
28 Duan R, Gao B, Li X, Pang X, Wang X, Shao H, Chen X. *Polymer*, 2015, 71: 1–7
29 Duan R, Sun Z, Pang X, Hu C, Shao H, Chen X, Wang X. *Polymer*, 2015, 77: 122–128
30 Pang X, Du H, Chen X, Zhuang X, Cui D, Jing X. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2005, 43: 6605–6612
31 Pang X, Chen X, Du H, Wang X, Jing X. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 5605–5613
32 Pang X, Du H, Chen X, Wang X, Jing X. *Chem Eur J*, 2008, 14: 3126–3136
33 Pang X, Chen X, Zhuang X, Jing X. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2008, 46: 643–649
34 Du H, Velders AH, Dijkstra PJ, Zhong Z, Chen X, Feijen J. *Macromolecules*, 2009, 42: 1058–1066
35 Du H, Velders AH, Dijkstra PJ, Sun J, Zhong Z, Chen X, Feijen J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 9836–9845
36 Mitić N, Smith SJ, Neves A, Guddat LW, Gahan LR, Schenk G. *Chem Rev*, 2006, 106: 3338–3363
37 Delferro M, Marks TJ. *Chem Rev*, 2011, 111: 2450–2485
38 Duan R, Qu Z, Pang X, Zhang Y, Sun Z, Zhang H, Bian X, Chen X. *Chin J Chem*, 2017, 35: 640–644
39 Shi T, Zheng QD, Zuo WW, Liu SF, Li ZB. *Chin J Polym Sci*, 2018, 36: 149–156
40 Pang X, Duan R, Li X, Chen X. *Polym Chem*, 2014, 5: 3894–3900
41 Pang X, Duan R, Li X, Gao B, Sun Z, Wang X, Chen X. *RSC Adv*, 2014, 4: 22561–22566
42 Pang X, Duan R, Li X, Sun Z, Zhang H, Wang X, Chen X. *RSC Adv*, 2014, 4: 57210–57217
43 Qu Z, Duan R, Pang X, Gao B, Li X, Tang Z, Wang X, Chen X. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2014, 52: 1344–1352

Organometallic catalysts for the ring-opening polymerization of lactide

Chenyang Hu[1,2], Xuan Pang[1*], Ranlong Duan[1], Xuesi Chen[1,2*]

[1] *Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*
[2] *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
**Corresponding authors (email:xpang@ciac.ac.cn; xschen@ciac.ac.cn)*

Abstract: As a novel type of biomaterials, polylactide (PLA) is an important alternative biodegradable material to traditional fossil-based plastics and shows wide applications in green plastics and biomedical field. PLA is commonly synthesized by the ring-opening polymerization of lactide. In this contribution, the discovery of organometallic catalysts for the ring-opening polymerization of lactide is briefly reviewed based on our group's work. Specifically, the organic compounds with different substitution groups, chirality and metal species are discussed for mononuclear and multinuclear catalysts, and the cooperation effects on the steric hindrance and mutual electron are focused for the multinuclear catalysts.

Keywords: lactide, polylactide, ring-opening polymerization, homogeneous catalysis

doi: 10.1360/N032018-00096