丙交酯立体选择性聚合研究进展

周延川, 张涵, 段然龙, 孙志强*, 庞烜*, 陈学思*

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

*通讯作者, E-mail: xpang@ciac.ac.cn; xschen@ciac.ac.cn

收稿日期: 2020-01-09; 接受日期: 2020-03-09; 网络版发表日期: 2020-04-27

国家自然科学基金资助项目(编号: 21574124, 51503203和51233004)

摘要 聚乳酸是一类以可再生资源为原料的具有生物可降解性和生物相容性的热塑性材料, 已被广泛应用于生物医学、制药和环境等领域. 聚乳酸通常是由单体丙交酯开环聚合得到. 丙交酯单体有三种旋光异构体, 分别为左旋, 右旋和内消旋. 由于聚合物链段的立体构型对材料的热力学和力学性能起着决定性的作用, 因此制备对丙交酯不同立体选择性的催化剂是一个重要的研究课题. 目前在丙交酯开环聚合反应中具有良好立体选择性的单活性点金属配合物的设计和合成方面已经取得了显著的进展. 本文基于本课题组的研究工作, 讨论了金属配合物的金属中心种类、配体结构等对丙交酯立体选择性聚合的影响.

关键词 丙交酯, 聚乳酸, 立体选择性, 开环聚合

1 引言

随着石油基不可再生资源含量的逐渐减少, 可再生高分子材料的推广应用对维持社会经济的可持续发展的作用越来越重要^[1]. 聚酯是一类合成可降解高分子材料, 广泛应用于包装、纤维、塑料和涂料等方面, 其中由乳酸作为重复单元形成的聚乳酸(PLA)是一类可再生材料, 其原料来源于玉米、甜菜等农作物资源, 经发酵、纯化、聚合等工艺流程制备得到, 这类材料具有优异的生物可降解性和生物相容性, 近年来在药物缓释载体和生物医学等领域也已有推广应用.

聚乳酸通常是由丙交酯(LA)的开环聚合反应制备得到, 具有反应条件温和、聚合物分子量高和结构可控等优点. 在聚合反应过程中催化剂起着重要的作用, 不仅决定着聚合反应速率, 同时也决定所得聚合物的

分子量及链段规整度. 目前已经报道了有机金属配合物^[2,3]、烷(氧)基金属^[4,5]、非金属催化剂^[6,7]等体系用于LA的开环聚合反应, 不同催化体系对LA开环聚合反应的机理不尽相同, 根据LA单体被进攻开环的方式的区别可分为三种聚合机理, 即阴离子开环聚合^[8~11]、阳离子开环聚合^[12~14]和配位-插入开环聚合^[15]. 其中阴离子和阳离子开环聚合反应通常表现出聚合反应不可控, 聚合物链段消旋化等副反应严重以及不易得到高分子量聚合物等缺点. 相比而言, 配位-插入开环聚合反应可以制备得到高分子量、规整度可控的聚乳酸, 这种开环聚合反应机理的单体插入分为四步(图1): (i) 路易斯酸性的金属中心与LA单体的羰基氧配位; (ii) LA单体通过亲核加成反应插入到金属-烷氧基键之间; (iii) 通过被活化酰氧键的断裂引起LA单体的开环, 形成一个新聚合物链单元; (iv)继续下一

引用格式: Zhou Y, Zhang H, Duan R, Sun Z, Pang X, Chen X. Recent developments of stereoselective ring-opening polymerization of lactides. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 806–815, doi: 10.1360/SSC-2020-0005

图 1 金属配合物催化LA开环聚合的配位插入机理^[15]

Figure 1 Coordination-insertion mechanism in the ROP of LA catalyzed by metal complexes [15].

个LA单体的配位和开环插入循环。

受乳酸单元中手性次甲基碳的影响, LA有三种旋光异构体(图2), 分别为左旋丙交酯((L)-LA), 右旋丙交酯((D)-LA)和内消旋丙交酯(*meso*-LA)。等量的(L)-LA和(D)-LA均匀混合则形成外消旋丙交酯(*rac*-LA)。不同旋光性LA的开环聚合反应可以制备得到立体构型多样的聚乳酸, 根据其微观链段的差别可以分为全同(isotactic)、间同(syndiotactic)、杂同(heterotactic)和无规(atactic)四种立体构型。LA开环聚合反应中聚合物链的立体规整度一般用外消旋或内消旋链段单元所占的比例来表达, 即 P_r 或 P_m ($P_r+P_m=1$), 这些参数可以通过聚合物的¹H NMR同核去耦谱图的对应峰面积比计算得到^[16]。其中完全无规立构聚乳酸的 $P_m=P_r=0.5$; 对于*rac*-LA, $P_m=1$ 是指聚合过程中相同手性单体的连续开环插入, 形成全同立构聚乳酸, 而 $P_r=1$ 则指(L)-LA和(D)-LA的交替开环插入形成的杂同立构聚乳酸; 对于*meso*-LA, $P_m=1$ 和 $P_r=1$ 分别对应间同立构和杂同立构聚乳酸。聚乳酸的立体规整度直接影响到材料的理化性能和机械性能, 如高度规整的全同PLLA是 T_m 在160~180°C之间的半结晶聚合物, 其拉伸强度为50~60 MPa; 而无规PDLLA则是无定形聚合物($T_g=50\sim60^\circ\text{C}$), 拉伸强度降至30~35 MPa; 将等量的PLLA和PDLA混合则形成 T_m 可达~254°C的立体复合物^[17]。

单位点配合物是一类由配体、中心金属和引发基团组成, 在催化LA开环聚合反应中表现出对分子量和分子量分布优异可控性的催化剂。其中配体结构和中心金属类型影响着对单体构型的选择性, 而聚合过程中链末端结构也决定着下一个插入单体的立体构型。根据LA开环聚合反应过程中对单体立体构型控制的来源不同可分为链末端控制机理和位点控制机理两种

图 2 LA单体及PLA微观链结构^[16]

Figure 2 Structures of LA stereoisomers and stereoregular PLA [16].

机理。链末端控制机理是指连接在催化剂上的聚合物链末端构型决定着对下一个插入LA单体的立体构型, 在聚合过程中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; 而位点控制机理是指插入单体的立体构型取决于催化剂的手性, 一般适用于手性催化剂。然而这两种控制机理不能单纯的通过催化剂的结构来判断, 要根据具体的实验现象来分析^[2]。

基于本课题组的工作, 本文介绍了LA开环聚合反应体系中有有机金属配合物的设计、表征及催化性能等方面的研究进展, 探讨了金属中心种类、配体结构和聚合反应条件等不同因素对*rac*-LA或*meso*-LA立体选择性的影响^[16,18,19]。

2 铝系有机金属配合物

席夫碱(Salen)配合物是一类易合成并在催化领域有着重要应用的配合物^[20], 其中Salen铝系配合物在催化*rac*-LA开环聚合反应中有着广泛的研究, 具有结构相对稳定和催化活性适中等优点, 是科研工作者研究LA开环聚合反应机理常用的催化模型^[21,22]。该类配合物催化*rac*-LA聚合反应表现出全同立构选择性, 通过优化配体构型可以得到高链段规整度的聚乳酸。如胺基化合物和等当量水杨醛缩合后, 与AlEt₃反应形成的Half-Salen铝配合物催化*rac*-LA的最高全同选择性 $P_m=0.76$ ^[23]; 而二胺基化合物和两当量水杨醛反应所形

成的Salen铝配合物, 调节胺基结构和水杨醛取代基位阻, 其对 rac -LA的全同选择性可以在0.62-0.97之间调节^[24-26]。

为了详细比较配体构型对Salen铝配合物催化 rac -LA开环聚合的立体选择性的影响, 本课题组选用不同构型二胺化合物与不同取代基团水杨醛缩水反应合成一系列Salen配体, 进一步与三乙基铝反应得到了对应的Salen铝配合物(图3)^[26]。该系列配合物分别在原位醇解后用于催化 rac -LA的开环聚合反应。聚合反应动力学表明该系列配合物的催化反应速率对单体浓度呈一级反应。进一步分析了配体结构对LA立体选择性的影响。对于水杨醛的取代基团, 酚羟基邻位氢被较大位阻的叔丁基取代可以显著提高聚合物的全同立构规整度, 这是由于非手性的Salen铝系对 rac -LA聚合反应的立体选择性主要遵循着链末端控制机理, 提高配合物的空间位阻可以增强对同一类型手性单体的选择性^[27,28]。胺桥的结构对配合物的立体选择性也有影响, 在相同胺桥间隔长度条件下, 配合物2和5的全同选择性分别高于配合物14和13, 这是由于胺桥上的苯环导致配合物14和13呈刚性平面几何, 从而降低了对单体立体构型的选择性; 而胺桥链段长度对LA的立体选择性没有规律, 如无取代水杨醛, 三个亚甲基碳链接的胺桥的配合物4的选择性略低于两个亚甲基1和四个亚甲基6的选择性, 而叔丁基取代的水杨醛, 配合物5的选择性则高于2和7。

在以上研究的基础上, 本课题组进一步分析了胺桥的手性对立体选择性的影响^[29]。以环己基为连接胺桥的手性Salen铝配合物(图4)在甲苯溶剂中催化LA开环聚合反应, 反应动力学表明吸电子基团有助于提高配合物的催化活性。对聚乳酸的微观链结构分析发现, 吸电子基团取代的16的全同选择性只有0.57, 而配合物15和17的 P_m 提到0.85和0.88; 反应溶剂对立体选择性也有显著地影响, 如在四氢呋喃溶剂中配合物17的全同选择性达到了0.91。

多核配合物金属间的协同效应有助于提高催化性能^[30], 受其启发, 本课题组设计合成了一系列由脂肪族单元或芳香族单元连接的双核Salen铝配合物(图5)^[31-36]。该系列配合物在原位醇解之后用于催化 rac -LA的开环聚合反应, 相较于对应取代结构的单核配合物^[26], 双核Salen铝配合物的催化活性都有不同程度的提高。反应动力学实验表明该系列催化体系为活性聚

Y	R	P_m	Y	R	P_m
(CH ₂) ₂	H	0.71	CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂	H	0.67
	^t Bu	0.82		^t Bu	0.90
	Cl	0.70		Cl	0.71
(CH ₂) ₃	H	0.67	(CH ₃) ₂ CCH ₂	^t Bu	0.72
	^t Bu	0.86		o-C ₆ H ₃ CH ₂	H
(CH ₂) ₄	H	0.71	o-C ₆ H ₄	^t Bu	0.82
	^t Bu	0.69		^t Bu	0.62

图3 单核Salen铝系配合物^[26]

Figure 3 Structures of mononuclear Salen Al complexes [26].

图4 手性Salen铝系催化剂^[29]

Figure 4 Structure of chiral Salen Al complexes [29].

合, 得到与理论计算分子量相符、窄分子量分布的聚合物。反应活化能分析发现对于相同水杨醛取代基团的配合物, 34的活化能(54.3 kJ/mol)远高于20, 24和29的活化能(分别为34.8, 37.7和33.8 kJ/mol), 这可能是由于34较远的金属中心间距降低了金属间的协同催化效应。对所得聚乳酸的微观链结构分析可知, 该系列配合物对LA的立体选择性表现为链末端控制机理, 提高配体的空间位阻可以提高全同选择性, 其中配合物22, 26, 31和36的 P_m 值分别达到了0.95, 0.97, 0.89和0.88。

2018年, 本课题组设计合成了以间苯三酚作为中心, 连接三个半席夫碱化合物形成的三核Salen铝配合物(图6)^[37]。配合物的晶体结构解析发现该配合物呈“碗”状构型, 其乙基轴向基团全部在“碗”内; 核磁共振发现这三个乙基轴向基团在溶液中存在不同结构间的快速转化; 同时通过比较配合物39和对应单核配合物的紫外可见光谱发现三核配合物有强的紫外吸收, 表

图 5 双核Salen铝催化剂^[31~36]

Figure 5 Structures of dinuclear Salen Al complexes [31~36].

图 6 三核Salen铝系列催化剂^[37]

Figure 6 Structures of trinuclear Salen Al complexes [37].

明共轭构型的配体促使三个金属中心存在由经中心苯环的电子转移, 这为催化性能的提升提供了可能. 在催化 rac -LA开环聚合反应中, 三核配合物的催化活性比相同取代基水杨醛和二胺形成的单核配合物提高了上百倍. 同时对LA的立体选择性也有显著的提升. 其中大位阻的配合物**40**在室温条件下有高达0.98的全同立构选择性, 得到熔点为219.9 °C的立体复合的聚乳酸, 这是目前文献报道中直接由 rac -LA制备立体复合聚乳酸的最高熔融温度.

通过二胺化合物与吡咯甲醛类化合物的缩水反应, 我们合成了基于吡咯的Salen铝配合物(图7)^[38]. 配合物中较小的吡咯空间位阻使其催化活性较对应取代水杨醛基配合物有一定的提升. 在70 °C条件下催化 rac -LA开环聚合反应中, 配合物**41**的全同选择性 $P_m=0.65$; 增加胺桥位阻(配合物**42**)不仅提高了其聚合速率, 同时也提高了对 rac -LA的全同立体选择性($P_m=0.74$); 进一步提高吡咯环的位阻, 配合物**43**的全同选择性降低至0.60, 这是由于吡咯环上甲基取代基

在聚合反应中通过链末端控制增加了对杂同构型的选择性^[39]。而系列配合物催化*meso*-LA得到接近无规构型的聚乳酸(P_r 分别为0.56, 0.57和0.53), 这些聚合物微小的立体规整度差别是由于配体的取代基位阻对聚合过程中*meso*-LA的链末端控制的影响较小导致的。

此外, 以联苯作为胺桥, 本课题组合成了含部分席夫碱结构的 (*S*- or *rac*-) Hemi-Salen铝配合物(图8)^[40], 单晶解析表明配合物(*S*)-**46**和(*rac*)-**47**的中心铝都在扭曲的四方锥结构中。该系列配合物在催化LA聚合反应中, 增加取代基位阻在降低催化活性的同时, 会提高对单体的全同选择性(**44**和**45**的 P_m 分别为0.50和0.57); 吸电子取代基团则会较大幅度提高催化活性, 其中**49**的 $k_p=18.3 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。

Salen配体是Salen化合物的席夫碱键还原得到的柔性配体, 与金属反应可以形成非平面空间构型, 这赋

图7 吡咯Salen铝配合物^[38]

Figure 7 Structures of pyrrolidene derived Salen Al complexes [38].

图8 Hemi-Salen铝配合物^[40]

Figure 8 Structures of Hemi-Salen Al complexes [40].

予了其不同于Salen系配合物的催化性能。本课题组合成了以环己基为连接基团的手性和外消旋Salen铝配合物(图9)^[41], 单晶解析表明配合物是金属中心铝为五配位的单核构型。系列配合物原位醇解反应后用于催化*rac*-LA的开环聚合反应, 配合物**50**和**53**表现出一定的全同立构选择性(P_m 分别为0.66和0.62), 而水杨醛被甲基或氯取代的配合物则偏向于杂同立构的选择性(**51**, **52**, **54**和**55**的 P_r 值分别为0.64, 0.55, 0.73和0.57)。其中手性配合物对LA的立体选择性主要由链末端控制机理控制; 外消旋配合物**55**表现出最高的杂同选择性, 这可能是由于插入的单体在不同链末端间快速交换, 使立体选择性由链末端控制机理和位点控制机理的协同作用引起的^[42]。手性配合物**50**, **51**, **52**催化*meso*-LA表现出杂同选择性(P_r 分别为0.64, 0.69和0.70), 证明这些手性配合物在*meso*-LA聚合过程中的立体选择性符合位点控制机理。

3 钛系有机金属配合物

本课题组选用经典Salen配体与四异丙醇基钛反应合成了系列Salen钛系配合物(图10)^[43], 单晶解析表明中心金属钛整合于扭曲的八面体结构中, 其中配体呈 β -*cis*构型。该系列配合物在催化*rac*-LA开环聚合反应中的, 水杨醛取代基团对催化活性的影响与铝系配合物类似, 即增加取代基团位阻会降低催化活性, 吸电子的氯取代基提高了配合物的催化活性。然而该系列配合物催化*rac*-LA得到偏向于杂同构型的聚乳酸, 增大位阻可以提高杂同选择性, 其中大位阻配合物**57**的 P_r 为0.67。

图9 Salan铝配合物^[41]

Figure 9 Structures of Salan Al complexes [41].

4 铁系有机金属配合物

以上配合物在催化LA聚合反应中虽然表现出优异的性能, 然而对空气、水分敏感等因素限制了其应用推广, 为此本课题组设计了一系列对环境稳定的以氯离子为轴配位基团的Salen铁配合物(图11), 并详细研究了对*rac*-LA开环聚合反应的催化性能^[44]. 为了克服Fe-Cl键对LA开环的催化惰性, 我们选用环氧丙烷作为反应溶剂, 通过Fe-Cl键原位引发环氧丙烷开环形成的烷氧基团来引发*rac*-LA聚合反应. 采用聚合反应动力学分析了水杨醛取代基团对催化活性的影响: 对于以乙二胺为胺桥的配合物, 被大位阻叔丁基取代的**64**的催化活性高于**63**, 这与Salen铝系配合物中提高空间位阻会降低催化活性的规律相反; 水杨醛被吸电子氯取代的配合物的催化活性最高(**65**>**64**, **67**>**66**). 进一步通过比较配合物外消旋**60**, (*R,R*)-**61**和非手性的**62**催化不同构型LA的动力学反应, 发现Salen铁系配合物对*rac*-LA的立体选择性符合链末端控制机理. 对于铁系配合物, 调节配体上二胺或水杨醛取代基结构, 可以在全同或杂同立构间调节所得聚乳酸的立体规整度. 如配合物**60**和**61**对*rac*-LA的全同选择性达到了0.78和0.77; 而配合物**63**和**67**则偏向于得到杂同构型的聚乳酸(P_r 分别为 0.56和0.53). 同时发现一个有趣的现象, 配合物**66**催化*rac*-LA得到 $P_m=0.56$ 的聚乳酸, 延长加热时间会引发分子链的消旋化反应, 得到 $P_r=0.73$ 的聚合物.

5 锌系和镁系金属配合物

锌系配合物是一类对LA开环聚合反应表现出高催化活性的催化剂^[45-48], 在催化*rac*-LA开环聚合反应中的立体选择性与Salen铝系配合物不同, 通常得到杂同立构的聚乳酸. 如本课题组合成的Salen锌配合物**68**^[49], 在室温条件下催化*rac*-LA的开环聚合反应表现出活性聚合的特点, 得到分子量可控、窄分布的聚合物. ¹H NMR同核去耦表征发现所得聚合物偏向于杂同立构构型($P_r=0.73$), 通过降低聚合温度可以提高杂同立构比例(反应温度为0°C时的 $P_r=0.78$). Darensbourg等^[50]报道的手性Half-Salen锌配合物**68-71**对*rac*-LA同样表现出杂同立构选择性, 其中较大位阻的**70**在-30 °C温度条件下的 P_r 达到了0.89, 由于该系列配合

图 10 Salen钛系配合物^[43]

Figure 10 Structures of Salen Ti complexes [43].

图 11 Salen铁系催化剂^[44]

Figure 11 Structures of Fe complexes [44].

物分别催化(L)和(D)-LA的活性相当, 表明其手性单元对LA的构型选择性没有影响, 该聚合反应机理主要遵循链末端控制机理.

镁系配合物催化*rac*-LA聚合反应同样得到偏向杂同立构的聚乳酸. 如配合物**72-74**(图12)^[51]在70°C反应条件下对*rac*-LA表现出一定的杂同选择性(P_r 分别为 0.51, 0.55和0.58), 而当反应温度降至20°C后**74**的杂同选择性提高至0.76.

6 稀土金属型催化剂

镧系金属配合物对 rac -LA的立体选择性通常表现出杂同选择性。崔等人^[52]报道了一系列由O,N,N,O-螯合的单核镧系配合物。聚合反应发现两个氮原子之间的间距对配合物催化 rac -LA的立体选择性起到决定性作用: N、N间由两个碳连接的配合物**75**、**76**和**77**为扭曲的八面体结构, 表现出高的杂同选择性(P_r 分别为0.90, 0.96和0.97); 而由三个碳连接N、N原子的**78**呈四方双锥形, 杂同选择性仅为0.75 (图13)。为了验证

图12 Salen锌和镁系配合物^[49-51]

Figure 12 Structures of Salen Zn and Mg complexes [49-51].

图13 镧系配合物^[52]

Figure 13 Structures of Lanthanide complexes [52].

配合物的几何构型对立体选择性的影响, 作者研究了配合物结构在反应体系中的稳定性。核磁表征证明在溶液中配合物**76**的几何结构没有坍塌, 并通过单体的连续配位和插入保持结构稳定。在链增长过程中, 反应中间体的空间立体环境导致构型相反单体的插入具有较低的过渡态能量, 形成杂同构型聚乳酸链段。

7 总结与展望

在近二十年发展中, LA的立体控制开环聚合反应取得的显著的成果, 通过催化体系结构的合适设计提高了聚乳酸的链段规整度。以本课题组的研究进展为基础, 本文介绍了有机金属配合物结构对LA开环聚合反应立体选择性的影响, 主要包括中心金属种类和数量, 配体骨架, 以及取代基结构等, 一般而言: Salen铝系配合物催化 rac -LA所得聚合物偏向于全同规整度; 锌系、镁系、钛系等对 rac -LA的开环聚合反应则偏向于杂同选择性; 增加水杨醛取代基团的空间位阻可以提高对单体构型的选择性; 多核配合物金属间的协同催化作用即可以提高催化活性, 同时也可以提高立体选择性。特别注意的是, 本文总结的规律为科研工作者进一步开发新的催化体系提供的设计思路, 而并不具有普适性, 对具体配合物结构需要进行具体分析, 如最近Williams课题组报道的磷修饰的Salen钛配合物对 rac -LA表现出全同立构选择性^[53], 这与前面介绍崔等人的结果相反。催化体系的设计开发是优化聚乳酸材料性能的一个重要发展方向, 其中包括提高催化活性、催化稳定性、定性设计聚合物链构型和单体适用性等。

虽然调控分子链立体构型可以在一定范围内调节聚乳酸的热学性能和力学性能, 但是其固有的局限性(如高结晶性、脆性和分子链不可修饰性等)仍然限制了材料在较宽范围的应用^[54]。一种优化材料性能的方法是通过丙交酯和其它单体的共聚反应制备精确结构的共聚物, ϵ -己内酯等环内酯是通常选用的共聚单体^[27,51-55], 调节催化体系和反应条件等可以制备得到链段结构多样的梯型共聚酯^[55-58], 然而两类单体间较大差别的竞聚率^[59]导致只有经特定修饰的催化体系才能制备得到无规共聚酯^[60,61]。近年来, 随着对环氧化物和CO₂(或环状酸酐)共聚物的深入研究^[62-64], 其聚合物链段与聚乳酸连接合成为嵌段共聚物引起了科研工

作者的兴趣^[65-70], 这是由于环氧化物、环状酸酐的单体结构丰富, 调节单体结构和聚合插入序列可以简便地调控所得材料的物理/化学性质和机械性能, 同时含有官能团的单体也赋予了聚合物的可修饰性. 然而, 环氧化物基共聚反应和环酯单体开环聚合反应在催化体

系和聚合机理方面有一定区别^[71,72], 这导致LA、环氧化物与CO₂(或环状酸酐)的共聚体系仍有一些不足亟待解决, 如筛选合适催化体系以提高聚合物的立体规整度; 降低酯交换等副反应以提高嵌段共聚物的分子量等.

参考文献

- 1 Zhu Y, Romain C, Williams CK. *Nature*, 2016, 540: 354–362
- 2 Pilone A, Press K, Goldberg I, Kol M, Mazzeo M, Lamberti M. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2940–2943
- 3 Buffet JC, Okuda J. *Chem Commun*, 2011, 47: 4796–4798
- 4 Bero M, Dobrzyński P, Kasperczyk J. *J Polym Sci A Polym Chem*, 1999, 37: 4038–4042
- 5 Kowalski A, Libiszowski J, Duda A, Penczek S. *Macromolecules*, 2000, 33: 1964–1971
- 6 Hua G, Franzén J, Odelius K. *Macromolecules*, 2019, 52: 2681–2690
- 7 Katiyar V, Nanavati H. *Polym Chem*, 2010, 1: 1491
- 8 Stere C, Iovu M, Boborodea A, Vasilescu DS, Fazakas-Anca IS. *Polym Adv Technol*, 1998, 9: 322–325
- 9 Bhaw-Luximon A, Jhurry D, Spassky N, Pensac S, Belleney J. *Polymer*, 2001, 42: 9651–9656
- 10 McGuinness DS, Marshall EL, Gibson VC, Steed JW. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2003, 41: 3798–3803
- 11 Csihony S, Beaudette T, Sentman A, Nyce G, Waymouth R, Hedrick J. *Adv Synthesis Catal*, 2004, 346: 1081–1086
- 12 Emig N, Nguyen H, Krautscheid H, Réau R, Cazaux JB, Bertrand G. *Organometallics*, 1998, 17: 3599–3608
- 13 Bourissou D, Martin-Vaca B, Dumitrescu A, Graullier M, Lacombe F. *Macromolecules*, 2005, 38: 9993–9998
- 14 Baško M, Kubisa P. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2006, 44: 7071–7081
- 15 Dechy-Cabaret O, Martin-Vaca B, Bourissou D. *Chem Rev*, 2004, 104: 6147–6176
- 16 Stanford MJ, Dove AP. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 486–494
- 17 Hu X, Shao J, Zhou D, Li G, Ding J, Chen X. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134
- 18 Wu J, Yu T, Chen C, Lin C. *Coord Chem Rev*, 2006, 250: 602–626
- 19 Dijkstra PJ, Du H, Feijen J. *Polym Chem*, 2011, 2: 520–527
- 20 Gupta KC, Sutar AK. *Coord Chem Rev*, 2008, 252: 1420–1450
- 21 Robert C, Schmid TE, Richard V, Haquette P, Raman SK, Rager MN, Gauvin RM, Morin Y, Trivelli X, Guérineau V, Del Rosal I, Maron L, Thomas CM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6217–6225
- 22 Luke AM, Peterson A, Chiniforush S, Mandal M, Popowski Y, Sajjad H, Bouchev CJ, Shopov DY, Graziano BJ, Yao LJ, Cramer CJ, Reineke TM, Tolman WB. *Macromolecules*, 2020, ams.macro.0c00092
- 23 Darensbourg DJ, Karroonnirun O. *Organometallics*, 2010, 29: 5627–5634
- 24 Nomura N, Ishii R, Yamamoto Y, Kondo T. *Chem Eur J*, 2007, 13: 4433–4451
- 25 Chen HL, Dutta S, Huang PY, Lin CC. *Organometallics*, 2012, 31: 2016–2025
- 26 Du H, Pang X, Yu H, Zhuang X, Chen X, Cui D, Wang X, Jing X. *Macromolecules*, 2007, 40: 1904–1913
- 27 Nomura N, Ishii R, Akakura M, Aoi K. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5938–5939
- 28 Tang Z, Chen X, Pang X, Yang Y, Zhang X, Jing X. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 965–970
- 29 Gao B, Li D, Li Y, Duan Q, Duan R, Pang X. *New J Chem*, 2015, 39: 4670–4675
- 30 Matsunaga S, Shibasaki M. *Synthesis*, 2013, 45: 421–437
- 31 Sun Z, Duan R, Yang J, Zhang H, Li S, Pang X, Chen W, Chen X. *RSC Adv*, 2016, 6: 17531–17538
- 32 Sun Z, Duan R, Zhang H, Pang X, Wang X, Chen X. *J renew mater*, 2015, 3: 82–90
- 33 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
- 34 Pang X, Duan R, Li X, Sun Z, Zhang H, Wang X, Chen X. *RSC Adv*, 2014, 4: 57210–57217
- 35 Pang X, Duan R, Li X, Gao B, Sun Z, Wang X, Chen X. *RSC Adv*, 2014, 4: 22561–22566

- 36 Pang X, Duan R, Li X, Chen X. *Polym Chem*, 2014, 5: 3894–3900
- 37 Pang X, Duan R, Li X, Hu C, Wang X, Chen X. *Macromolecules*, 2018, 51: 906–913
- 38 Du H, Velders AH, Dijkstra PJ, Zhong Z, Chen X, Feijen J. *Macromolecules*, 2009, 42: 1058–1066
- 39 Hormnirun P, Marshall EL, Gibson VC, Pugh RI, White AJP. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 15343–15348
- 40 Gao B, Duan R, Pang X, Li X, Qu Z, Tang Z, Zhuang X, Chen X. *Organometallics*, 2013, 32: 5435–5444
- 41 Du H, Velders AH, Dijkstra PJ, Sun J, Zhong Z, Chen X, Feijen J. *Chem Eur J*, 2009, 15: 9836–9845
- 42 Ovitt TM, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 1316–1326
- 43 Gao B, Li X, Duan R, Pang X. *New J Chem*, 2015, 39: 2404–2408
- 44 Duan R, Hu C, Li X, Pang X, Sun Z, Chen X, Wang X. *Macromolecules*, 2017, 50: 9188–9195
- 45 Chamberlain BM, Cheng M, Moore DR, Ovitt TM, Lobkovsky EB, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 3229–3238
- 46 Chen HY, Tang HY, Lin CC. *Macromolecules*, 2006, 39: 3745–3752
- 47 Drouin F, Oguadinma PO, Whitehorne TJJ, Prud'homme RE, Schaper F. *Organometallics*, 2010, 29: 2139–2147
- 48 Duan R, Gao B, Li X, Pang X, Wang X, Shao H, Chen X. *Polymer*, 2015, 71: 1–7
- 49 Pang X, Chen X, Zhuang X, Jing X. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2008, 46: 643–649
- 50 Darensbourg DJ, Karroonnirun O. *Inorg Chem*, 2010, 49: 2360–2371
- 51 Gao B, Zhao D, Li X, Cui Y, Duan R, Pang X. *RSC Adv*, 2015, 5: 440–447
- 52 Liu X, Shang X, Tang T, Hu N, Pei F, Cui D, Chen X, Jing X. *Organometallics*, 2007, 26: 2747–2757
- 53 Bakewell C, White AJP, Long NJ, Williams CK. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9226–9230
- 54 Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP. *Bioresource Tech*, 2010, 101: 8493–8501
- 55 Yang J, Sun Z, Duan R, Li L, Pang X, Chen X. *Sci China Chem*, 2016, 59: 1384–1389
- 56 Florczak M, Duda A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9088–9091
- 57 Li L, Liu B, Liu D, Wu C, Li S, Liu B, Cui D. *Organometallics*, 2014, 33: 6474–6480
- 58 Pappuru S, Chakraborty D, Vijaya Sundar J, Roymuhury SK, Ramkumar V, Subramanian V, Chand DK. *Polymer*, 2016, 102: 231–247
- 59 Chandanabodhi D, Nanok T. *Mol Catal*, 2017, 436: 145–156
- 60 Nomura N, Akita A, Ishii R, Mizuno M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1750–1751
- 61 Honrado M, Otero A, Fernández-Baeza J, Sánchez-Barba LF, Garcés A, Lara-Sánchez A, Rodríguez AM. *Organometallics*, 2016, 35: 189–197
- 62 Longo JM, Sanford MJ, Coates GW. *Chem Rev*, 2016, 116: 15167–15197
- 63 Paul S, Zhu Y, Romain C, Brooks R, Saini PK, Williams CK. *Chem Commun*, 2015, 51: 6459–6479
- 64 Taherimehr M, Pescarmona PP. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131
- 65 Stöber T, Mulryan D, Williams CK. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16893–16897
- 66 Ji HY, Wang B, Pan L, Li YS. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 16888–16892
- 67 Li H, Luo H, Zhao J, Zhang G. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 1420–1425
- 68 Li X, Hu C, Pang X, Duan R, Chen X. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 6452–6457
- 69 Zhou Y, Hu C, Zhang T, Xu X, Duan R, Luo Y, Sun Z, Pang X, Chen X. *Macromolecules*, 2019, 52: 3462–3470
- 70 Hu C, Duan R, Yang S, Pang X, Chen X. *Macromolecules*, 2018, 51: 4699–4704
- 71 Romain C, Zhu Y, Dingwall P, Paul S, Rzepa HS, Buchard A, Williams CK. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4120–4131
- 72 Stöber T, Chen TTD, Zhu Y, Williams CK. *Phil Trans R Soc A*, 2018, 376: 20170066

Recent developments of stereoselective ring-opening polymerization of lactides

Yanchuan Zhou, Han Zhang, Ranlong Duan, Zhiqiang Sun, Xuan Pang^{*}, Xuesi Chen^{*}

Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

^{*}Corresponding authors (email: xpang@ciac.ac.cn; xchen@ciac.ac.cn)

Abstract: Polylactide (PLA), derived from renewable resources, is a kind of important materials with biodegradable and biocompatible properties, which has wide applications in the fields of biomedicine, pharmacy and environment. PLA is commonly obtained from ring-opening polymerization of lactide (LA), which has three kinds of stereo-isomers, (L)-LA, (D)-LA and *meso*-LA. Since PLA's stereochemistry plays a decisive role in the thermodynamic and mechanical properties of the materials, it is an important topic to prepare stereospecific catalysts for different PLA architectures. Nowadays, significant progress has been made in the fields of single active site catalyst systems for stereoselective ring-opening polymerization of lactides. Based on our group's work, this paper discusses the effects of metal complexes on the stereoselective polymerization of lactides, including metal center types and ligand structures.

Keywords: lactide, polylactide, stereoselective, ring-opening polymerization

doi: [10.1360/SSC-2020-0005](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0005)