

· 专论 ·

## 通过开环聚合反应可控制备交替共聚酯的研究进展

黄罗艳<sup>1†</sup> 鲜记<sup>2†</sup> 贾朝玮<sup>1\*</sup> 邬金才<sup>2\*</sup>

(1) 广西大学化学化工学院 广西零碳智能化重点实验室 广西高校绿色低碳化工新技术重点实验室 南宁 530004)

(2) 兰州大学化学化工学院 天然产物化学全国重点实验室 兰州 730000)

**摘要** 可降解聚酯因具有良好的生物来源性、生物相容性和可降解性, 被视为替代传统石油基塑料的重要候选材料. 如何在环酯开环聚合过程中实现对共聚酯微观序列结构的精准调控已成为该领域亟待解决的关键科学问题. 本文系统综述了交替共聚酯序列控制的研究进展, 重点归纳了2类典型策略: 一是基于不对称环交酯的区域选择性开环均聚, 阐明了利用电子效应与位阻效应实现酯键选择性断裂的调控机制; 二是基于手性环酯的立体选择性开环共聚, 总结了利用间规选择性聚合实现二分体序列控制, 以及利用杂规选择性共聚实现三分体与四分体序列控制的作用规律. 进一步讨论了催化剂/引发剂在平衡单体反应活性, 提升聚合体系区域选择性、立体选择性及调控聚酯拓扑结构中的关键作用, 并指出精准序列调控可显著改善共聚酯的热性能、机械性能、降解行为及药物释放特性. 最后, 对该领域的发展方向进行了展望.

**关键词** 序列控制; 交替共聚酯; 开环聚合; 区域选择性; 立体选择性

**引用:** 黄罗艳, 鲜记, 贾朝玮, 邬金才. 通过开环聚合反应可控制备交替共聚酯的研究进展. 高分子学报, 2026, 57(8), 1641–1655.

**Citation:** Huang, L. Y.; Xian, J.; Jia, Z. W.; Wu, J. C. Research progress on the controlled preparation of alternating copolyesters via ring-opening polymerization. *Acta Polymerica Sinica*, 2026, 57(8), 1641–1655.

自20世纪中叶以来, 塑料作为一种质轻、耐用、易加工且机械强度优异的人工合成聚合物材料, 已深刻改变了现代生活方式, 其应用广泛渗透至从日用消费品到工业制造的各个领域<sup>[1–8]</sup>. 其中绝大多数为来源于石油、煤炭和天然气等化石资源的聚烯烃材料. 这类传统石油成本低廉、化学性质稳定, 在当前商业市场中仍占据主导地位. 然而, 随着环境污染与能源短缺问题日益凸显, 开发基于生物质的可降解聚酯以部分替代传统石油基塑料, 已成为缓解上述危机的重要途径之一<sup>[9–17]</sup>. 可降解聚酯不仅具备良好的生物相容性, 在生物医学领域亦展现出广阔应用前景, 其

典型代表包括聚丙交酯、聚己内酯等<sup>[18–34]</sup>. 此类聚酯通常通过环酯单体的活性开环聚合进行合成, 该方法能够实现对所得聚酯分子量及其分布的精准调控. 尽管如此, 天然来源单体前体(如羧基酸和氨基酸)的种类有限, 使得可降解聚酯的化学结构相对单一, 难以满足不同应用场景的性能需求, 进而限制了其应用领域的进一步拓展. 为克服上述局限, 共聚酯通过引入不同结构单元, 有望集多种聚酯的优异性能于一体, 从而突破单一聚酯的性能瓶颈. 因此, 通过精准控制共聚酯的微观序列结构来实现生物降解聚酯性能的提升与功能化定制, 已成为当前提升材料综合性

特约专论; 2026-03-25收稿, 2026-05-26录用, 2026-07-10网络出版.

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2023YFA1506804)和国家自然科学基金(基金号 22471110, 22401053).

<sup>†</sup> 共同第一作者.

\* 通信联系人, E-mail: jiazhaowei@gxu.edu.cn; wujc@lzu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26114; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7643

能及拓展其应用范畴的关键策略。

尽管序列结构对材料性能具有决定性影响,但在可控开环共聚合中实现共聚酯序列结构的精准控制仍面临严峻挑战。其中,交替序列作为最简单的周期性序列结构被广泛研究<sup>[35-46]</sup>。然而,受限于不同环酯单体的本征聚合活性差异,高活性单体往往优先发生均聚导致所得产物多为梯度、嵌段或随机序列<sup>[47-59]</sup>。因此,如何通过设计高效催化/引发体系克服单体间的固有反应性差异,在分子水平上实现单体单元的精准交替排列,已成为制备新一代高性能生物降解聚酯亟待解决的科学问题。鉴于序列结构可控共聚酯在生物医学和可持续材料领域的广阔应用前景以及现有催化体系面临的挑战,本专论重点介绍了环交酯的区域选择性开环均聚和手性环酯的间/杂规立体选择性开环共聚这2种典型的交替共聚酯合成策略,并讨论了催化剂和引发剂在控制共聚合体系区域选择性和立体选择性中的关键作用。除环酯单体的开环共聚合外,环氧-环酸酐或醛-环酸酐等的交替共聚也是构筑序列可控聚酯的有效策略<sup>[60-62]</sup>。本文以期为高性能生物降解聚酯材料的开发提供新思路和新方法。

## 1 利用环交酯的区域选择性开环均聚制备交替共聚酯

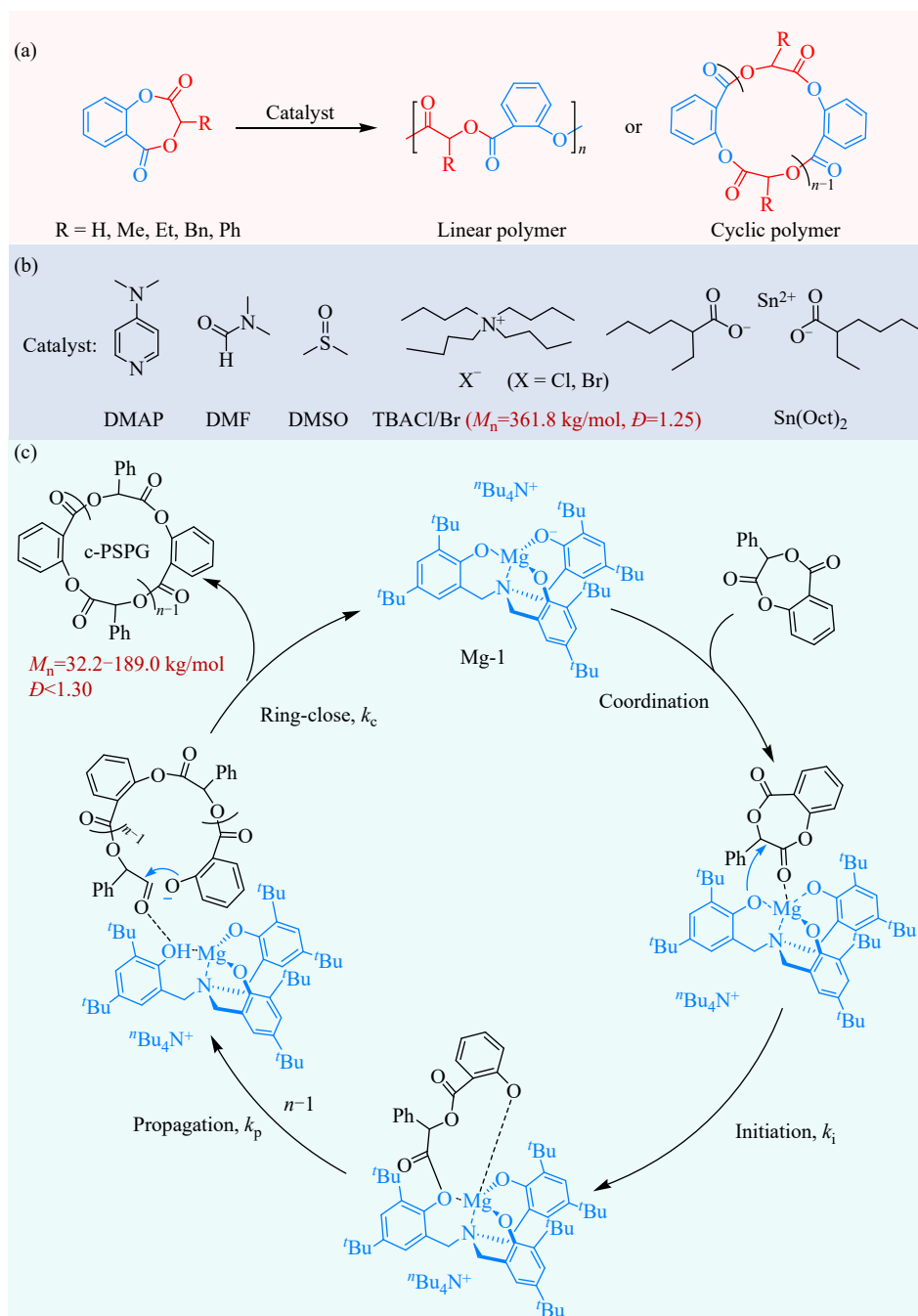
### 1.1 电子效应主导的区域选择性开环均聚

当不对称环交酯的2个开环位点(即2种酰氧键)由于取代基的电子性质存在显著差异而表现出不同的反应活性时,其开环聚合的区域选择性往往由单体的本征电子效应主导。在此类体系中,即使利用结构空间位阻相对敞开的催化剂/引发剂也能实现高度的区域选择性开环,从而获得近乎完美的交替序列结构。Hillmyer等<sup>[63]</sup>报道的水杨酸乙交酯(salicylate glycolide, SG)和水杨酸丙交酯(salicylate methylglycolide, SMG)的区域选择性开环聚合是这一策略的典型范例(图1)。研究表明,由于酚酯键的亲电性显著强于醇酯键,无论是使用 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 还是DMAP催化,开环反应均专一地发生在酚酯键而非醇酯键。这种由单体电子效应决定的区域选择性开环行为,使得所得聚(水杨酸乙交酯, PSG)和聚(水杨酸甲基乙交酯, PSMG)具有近乎完美的交替序列结构(图1(a))。得益于其规整的链结构,这些聚酯展现出与聚对苯

二甲酸乙二醇酯(PET)相当的玻璃化转变温度(约85℃)和杨氏模量,同时由于水杨酸单元的引入,其在温和条件下的降解速率远优于PET。

为实现高分子量水杨酸基共聚酯的可控合成,本团队发展了一系列基于电子效应识别的催化体系(图1(b))。首先,我们发现四丁基卤化铵(TBACl/TBABr)可作为高效的双功能有机催化剂实现SMG的活性开环聚合<sup>[64]</sup>。机理研究表明,四丁基卤化铵催化剂通过卤素阴离子与酚羟基的氢键作用活化引发剂/链末端,同时季铵阳离子通过非经典氢键活化单体中的酚酯键,这种协同作用能够精准识别并选择性断裂单体中的酚酯键,而对聚合物链中的酚酯键保持惰性,从而有效抑制了聚合过程中的酯交换和回咬等副反应。得益于这一可控的区域选择性开环聚合体系,本团队成功合成了数均分子量高达361.8 kg/mol的超高分子量PSMG,并保持较窄的分子量分布( $D=1.25$ )。在此基础上,我们进一步发展了以 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)作为弱氢键供体,通过三分子协同活化机制催化PSG和PSMG的耐水性开环聚合<sup>[65]</sup>。所得PSG和PSMG不但具有几乎完美的交替序列结构,分子量分别可达177.5 kg/mol( $D=1.24$ )和198.0 kg/mol( $D=1.25$ )。催化剂DMF和DMSO在聚合后可通过简单的脱挥处理完全去除,有助于提升共聚酯的生物安全性。

为实现在开环聚合中同步控制水杨酸基共聚酯的序列结构和拓扑结构,我们设计了一类新型镁离子对配合物催化剂(Mg-1),该催化剂中的三苯酚镁阴离子因与季铵阳离子形成松散离子对而具有更强的亲核性,能够有效进攻水杨酸-扁桃酸交酯(SPG)单体的羰基碳引发聚合(图1(c))<sup>[66]</sup>。更重要的是,这种基于环扩张机理的催化体系通过配体的空间位阻调控实现了聚合反应与分子内环化反应间的动力学平衡。在聚合过程中,增长链末端始终与镁中心配位并形成类似“拟环状”构象,当链长达到一定程度时,链末端氧负离子直接进攻链中酯键发生分子内回咬从而生成环状共聚酯。值得注意的是,所得环状共聚酯(c-PSPG)的分子量与单体和引发剂/催化剂的投料比无关,其分子量的自然对数与聚合温度的倒数呈线性关系,符合Arrhenius方程。由于共聚酯主链和侧链中刚性苯环的协同作用,该环状交替共聚



**Fig. 1** (a) The ring-opening polymerization (ROP) of salicylic acid-based monomers; (b) Reported catalysts for ROP of salicylic acid-based monomers; (c) Proposed mechanism of the polymerization of SPG to form c-PSPG by Mg-1.

物的玻璃化转变温度高达 116 °C, 优于大多数商品化聚酯材料。

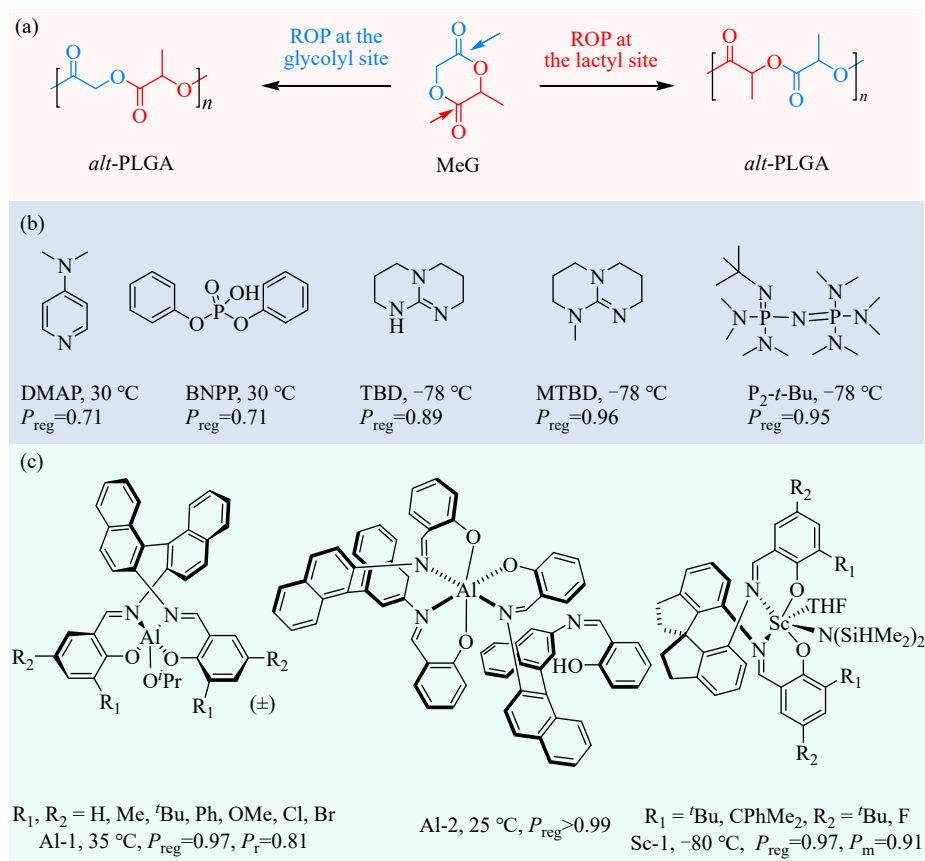
## 1.2 位阻效应主导的区域选择性开环均聚

当不对称环交酯的 2 个开环位点反应性相近时, 依赖于单体的本征电子效应难以实现高区域选择性聚合, 需借助催化剂活性中心的立体位阻来放大不同开环路径的能垒差异, 从而实现精准的酯键选择性断裂<sup>[67,68]</sup>. 在此类聚合体系中, 催化剂的受限空间微环境对区域选择性的高低显示

出重要影响. 乳酸-乙醇酸共聚物(poly(lactic-co-glycolic acid), PLGA)是生物医学领域应用最广泛的生物可降解材料之一, 其序列结构对材料的水解行为和药物缓释性能具有重要影响. 尽管已有研究利用 3-甲基乙交酯(MeG)单体中 2 个脂肪族酯键开环位点间微弱的电子效应差异实现区域选择性聚合, 但金属配合物引发/催化的区域选择性聚合体系则聚焦于放大不同开环位点间的位阻效应差异, 以实现交替结构 PLGA 的可控合成

(图2)<sup>[69]</sup>. 早期研究尝试使用辛酸亚锡催化 *rac*-MeG 的本体聚合以期制得分子量和序列结构受控的 PLGA, 但所得分子量偏离理论值并伴随较宽的分子量分布 ( $\bar{D}=1.27\sim1.74$ ), 区域选择性约为 85%. 为解决这一问题, Coates 等<sup>[70]</sup>发展了基于手性识别策略的催化体系. 当对映纯的 *S*-MeG 单体与 *R* 构型的 SalBinam-Al 配合物 (*R*-Al-1) 催化剂组合时, 由于催化剂与 MeG 单体乳酸单元的手性不匹配, 开环反应被限制发生在位阻较小的乙醇酸单元酰氧键上, 从而获得了高达 98% 的区域选择性. 该手性匹配策略的关键在于催化剂活性中心周围的手性环境对单体不同开环位点的立体识别能力, 当催化剂与单体手性匹配时, 乳酸单元的酰氧键也易被亲核进攻导致聚合体系区域选择性显著下降. 在此基础上, 他们进一步将该聚合体系拓展至 *rac*-MeG 单体的聚合<sup>[71]</sup>. 当使用 *rac*-SalBinam-Al 配合物 (*rac*-Al-1) 催化剂和 *rac*-MeG 单体时, 聚合体系中同时存在催化剂与单体的手性匹配与错配组合. 通过优化催化剂配体的邻位取代基(如引入溴原子), 可在保持催化活

性的同时显著增强对非优先开环位点的位阻排斥作用, 使区域选择性提升至 97%. 更重要的是, 该聚合体系表现出独特的“配对增强”效应, 使反应过程中优先消耗手性匹配的单体并在聚合过程始终维持高区域选择性. 此外, 该聚合体系还实现了中等程度的间规立构控制, 所得间规交替共聚酯为无定形态, 在药物负载和缓释等领域有广泛的应用前景(图2(c)). 最近, Wang 等<sup>[72]</sup>报道了空间更为拥挤的 BisSalen-Al 配合物 (Al-2) 催化剂在对映纯 MeG 聚合中的应用. 该催化剂的双联萘骨架提供了更为受限的手性配位空间, 使得区域选择性提升至 99% 以上, 突破了完全交替结构 PLGA 可控合成的挑战. 所得共聚酯显示出 143 °C 的熔点, 且其等规立构共聚酯可形成熔点高达 211.8 °C 的立体复合物. 降解和药物释放研究表明完全交替的 PLGA 具有线性降解行为和可控的药物释放曲线, 可作为长效缓释制剂的理想载体. Zhu 等<sup>[73]</sup>将螺环 Salen-Sc 配合物 (Sc-1) 催化体系拓展至 *rac*-MeG 的聚合, 通过优化螺环骨架的桥连结构并在配体邻位引入大位阻叔丁基、对



**Fig. 2** (a) The regioselective ROP of MeG; (b) Reported organocatalysts for ROP of MeG; (c) Reported metal-organic catalysts for ROP of MeG (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright (2025) John Wiley and Sons).

位引入吸电子氟原子构筑了空间拥挤且电子效应可调的手性催化环境, 实现了对 *rac*-MG 的区域选择性和立体选择性开环聚合. 当使用对映纯催化剂 *R*-Sc-1 在  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下催化 *rac*-MeG 聚合时, 显示出高达 97% 的区域选择性, 所得共聚酯的全同二分体组分数(meso dyad fraction,  $P_m$ )可达 0.91. 聚合过程具有典型的活性聚合特征, 所得等规富集交替聚乳酸-乙醇酸共聚酯的数均分子量可达  $151\text{ kg/mol}$  ( $D=1.13$ ). 更重要的是, 所得等规富集交替聚乳酸-乙醇酸共聚酯可与对映体形成立体复合物, 熔融温度提升至  $191\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 这显著改善了共聚酯的热性能和结晶行为, 为高性能生物基可降解 PLGA 材料的精准合成提供了新策略.

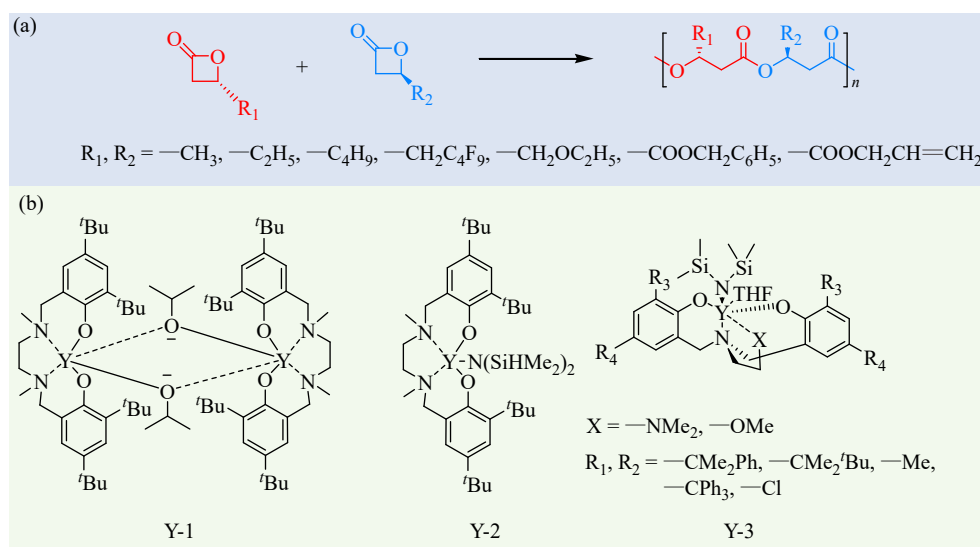
## 2 利用手性环酯的立体选择性开环共聚制备交替共聚酯

### 2.1 利用外消旋环状单体的间规选择性开环共聚制备间规立构交替共聚酯

当 2 种取代基不同且手性相反的对映纯环状单体以等摩尔比混合时, 若催化剂/引发剂具有高间规选择性, 则可通过链末端控制机制实现二者的交替插入, 从而获得间规立构交替共聚酯<sup>[74,75]</sup>. 受前期发现的钇配合物可高间规选择性地聚合 *rac*- $\beta$ -丁内酯启发, 研究者们将这一机制拓展至 2 种取代基不同且构型相反的对映纯单体混合物并成功实现了交替共聚(图 3). 这一策略最早由 Coates 等<sup>[76]</sup>于 2009 年提出, 他们利用环氧

羰化法合成了系列对映纯  $\beta$ -丁内酯单体, 并采用 Salan-Y 配合物(Y-1 和 Y-2)作为引发剂, 成功实现了 *R*- $\beta$ -丁内酯与 *S*-4-烷基取代- $\beta$ -丙内酯等单体对的交替共聚. 所得共聚物的间规交替度高达 94% 以上, 且分子量可控、分布较窄( $M_n=9.5\sim 57.4\text{ kg/mol}$ ,  $D=1.10\sim 1.49$ ). 该工作首次确立了通过间规选择性催化剂实现 2 种不同对映纯环酯交替共聚的一般性方法. 受此启发, Carpentier 等<sup>[77]</sup>于 2014 年将这一策略拓展至带有功能性侧基的  $\beta$ -苹果酸内酯体系. 他们以天冬氨酸为原料, 通过无金属的多步反应合成了对映纯的烯丙基和苄基取代  $\beta$ -苹果酸内酯, 并采用邻对位氯取代的双酚钪配合物(Y-3)为催化剂实现了高间规交替共聚. 更为重要的是, 所得共聚酯的苄酯基可通过氢解转化为羧基, 烯丙酯基则可加氢转化为丙酯, 从而实现了由完全疏水共聚酯向交替亲水/疏水两亲性共聚酯的高效转化. 这一工作不仅拓展了交替共聚酯的结构多样性, 也为后续的序列-性能关系研究提供了便利的官能化平台.

相较于四元环  $\beta$ -丁内酯, 五元环 *O*-羧酸内酯(OCAs)单体可由天然  $\alpha$ -羟基酸或  $\alpha$ -氨基酸为来源简易地制备, 且单体的绝对构型在聚合过程中得以保持, 为交替共聚酯的合成提供了更为丰富的单体来源. 然而, OCAs 的交替共聚长期受困于缺乏高间规选择性的引发体系. 2017 年, 本团队报道了胺基三苯酚配体支撑的锆/铪烷氧基配合物(Zr-1 和 Hf-1)引发剂对 *rac*-OCA 的间规



**Fig. 3** (a) The alternating copolymerization of  $\alpha$ -substituted- $\beta$ -propiolactone; (b) Reported catalysts/initiators for alternating copolymerization of  $\alpha$ -substituted- $\beta$ -propiolactone (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright (2021) John Wiley and Sons).

立体选择性开环聚合(图4)<sup>[78]</sup>. 该体系对 *rac*-苯丙氨酸内酸酐(*rac*-PheOCA)、*rac*-乳酸内酸酐(*rac*-LacOCA)和 *rac*-酪氨酸内酸酐(*rac*-TyrOCA)均表现出高间规选择性( $P_r$ 值最高可达0.95), 且聚合过程高度受控. 在此基础上, 利用这一高间规选择性的聚合体系实现了对映纯 PheOCA 与 TyrOCA 的交替共聚, 所得共聚酯的交替度高达95%. 进一步地, 本团队将这一策略应用于 LacOCA 与苹果酸内酸酐(MalOCA)的交替共聚<sup>[79]</sup>. 研究发现, 带有大位阻金刚烷基的胺基三苯酚钪配合物对 *rac*-LacOCA 的均聚表现出高度

的间规选择性( $P_r=0.91$ ), 但对 *rac*-MalOCA 的均聚几乎无立体选择性. 由于 MalOCA 侧基较大的位阻效应导致其聚合活性显著低于 LacOCA, 当以对映纯 *D*-LacOCA 和 *L*-MalOCA 作为共聚单体时, 活性链末端倾向于插入活性更高的 LacOCA, 除非在立体选择性限制下插入与链末端手性相反的 MalOCA. 这一动力学驱动的交替增长机制使得体系无需对2种单体均具有高间规选择性, 即可实现86%的交替度, 表明在交替共聚中单体的本征反应活性差异也可作为序列控制的重要补充机制.

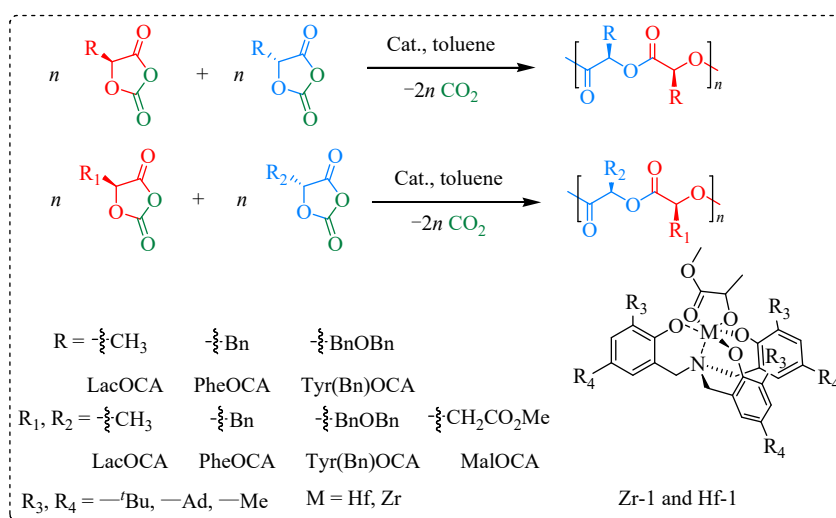


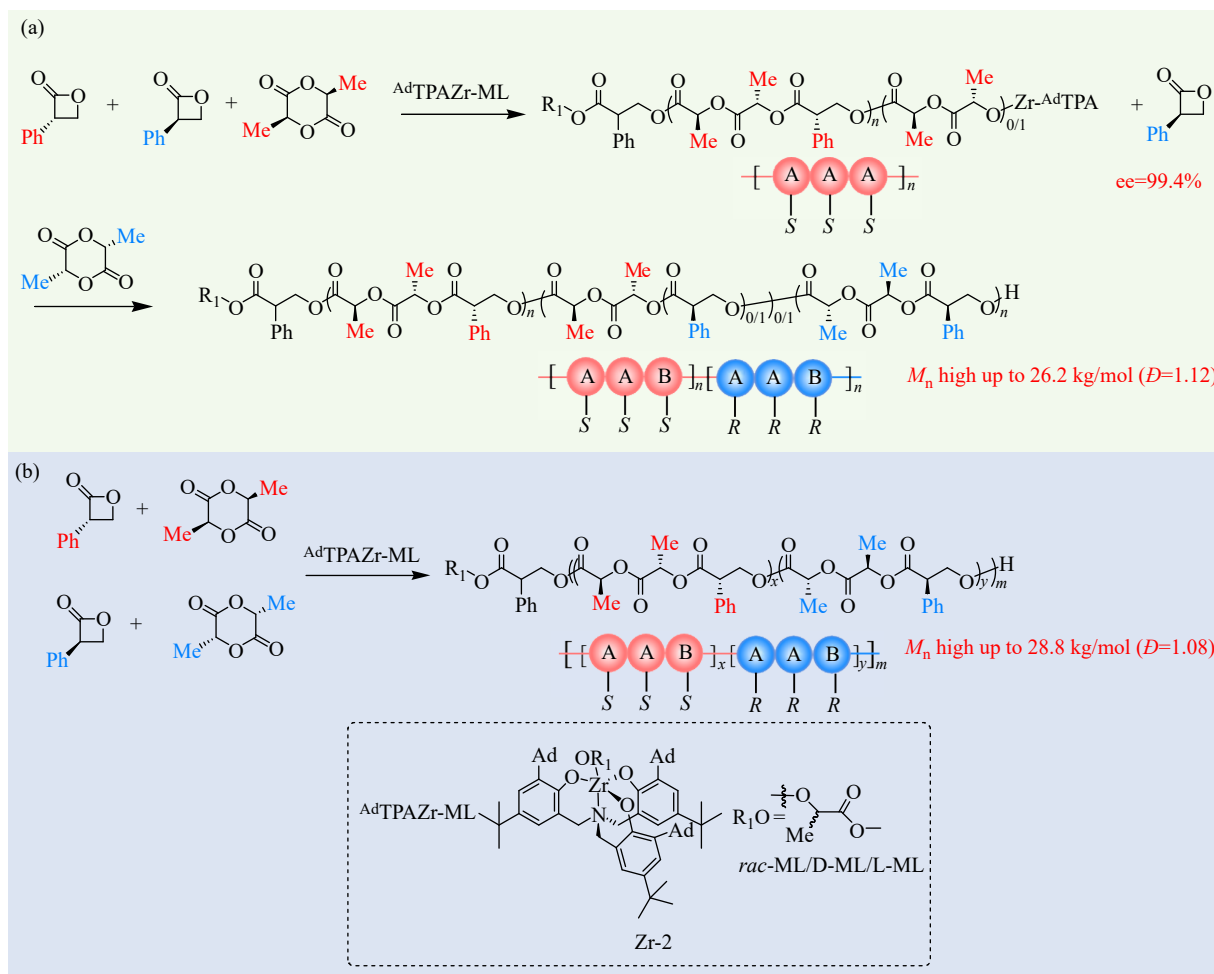
Fig. 4 The syndiospecific ROP and alternation copolymerization of OCAs initiated by Zr and Hf complexes.

在此基础上, 本团队发展了一种单体促进的不对称动力学拆分交替共聚策略, 实现了3组分单体的序列控制, 以外消旋托品酸内酯和等比例对映纯丙交酯为共聚单体并利用胺基三苯酚钪配合物(Zr-2)为引发剂合成了AAB型序列受控共聚酯<sup>[80]</sup>. 由于托品酸内酯苯环侧基较大空间位阻, 其均聚活性极低; 而丙交酯的均聚活性也受限于引发剂的立体识别. 然而, 当2种单体共聚时, 活性链末端始终倾向于插入与前一单体绝对构型相同(但取代基朝向相反)的丙交酯, 从而实现丙交酯对外消旋托品酸内酯的高效动力学拆分, 剩余托品酸内酯的对映体过量值可达99.4%. 所得共聚酯的交替度超过96%, 且通过分步投料可进一步获得AAB型立体嵌段共聚酯(图5(a)). 当以外消旋丙交酯替代对映纯丙交酯时, 这一聚合体系还能实现4组分混合单体的交替共聚, 交替度仍高达95% (图5(b)). 该研究仅通过单体自身的

立体识别完成对另一外消旋单体的动力学拆分和交替共聚, 为多组分序列规整共聚酯的可控合成提供了新思路.

## 2.2 利用外消旋环交酯单体的杂规选择性开环共聚制备杂规立构共聚酯

目前, 对于交替序列结构的研究主要集中于二分体序列控制, 即2种单体单元的交替排列. 然而, 若要更大范围地调控共聚酯材料的性能以拓展其应用范畴, 则需要追求更高的三分体、四分体乃至更复杂序列结构的精准控制. 直接通过多元共聚实现四分体序列控制仍面临挑战. 一种可行的策略是采用2种本身包含2个手性中心的环状单体进行二元共聚, 则所得共聚酯的重复单元对应四分体序列. 此时, 聚合物链的立构规整性不再表现为间规立构, 而是以相邻的2个手性中心为一组, 呈现构型相反且重复单元序列规整的杂规立构(-RRSS/-SSRR-). 基于这一思路, 本



**Fig. 5** (a) Asymmetric kinetic resolution copolymerization of a tricomponent mixture of *rac*-tropic lactone and enantiopure lactide to synthesize alternating copolymers and diblock copolymers with an AAB sequence type; (b) Copolymerization of a tetracomponent mixture of *rac*-tropic lactone and *rac*-lactide to afford stereostructure random AAB-type copolymers (Reprinted with permission from Ref. [80]; Copyright (2023) American Chemical Society).

团队开展了 AAB 型序列规整共聚物的合成研究，以对映纯 *L*-丙交酯(*L*-LA)和 *D*-苄基乙交酯(*D*-BG)为共聚单体，利用高杂规选择性的三酚氨基锆配合物(Zr-1)为引发剂，实现了二者的交替共聚<sup>[81]</sup>(图 6)。由于丙交酯含 2 个乳酸单元，苄基乙交酯含 2 个苄基乙醇酸单元，所得共聚物的重复单元为-LA-BG-LA-BG-的 AAB 型四分体序列结构，交替度高达 94%。

在二元共聚体系中，2 种单体的聚合活性差异往往导致高活性的单体优先插入并形成较长的均聚片段，从而导致较低的交替度。因此，平衡不同单体的反应活性是实现高交替度的关键。针对这一问题，本团队利用“手性位点辅助的链末端控制”机制提升低活性单体的聚合活性，从而实现了高度交替的 AAB 型乳酸-乙基乙交酯共聚物的可控合成，所得共聚酯的交替程度高达 96%

(图 7)<sup>[82]</sup>。机理研究表明，当采用对映纯 Salen-Al 配合物(Al-3)，催化剂固有的不对称微环境对相同构型单体显示出动力学偏好，放大了二者的活性差异。进一步地，该体系拓展至活性差异更大的 *S,S*-LA 与 *R,R*-丙基乙交酯(*R,R*-PG)共聚，交替度仍可维持在 91% 的高水平。机械性能测试表明，高交替度共聚酯的断裂伸长率可达 449%，远高于低交替度共聚物的断裂伸长率，证明了序列结构有序性对共聚酯机械性能的重要影响。

在上述工作的基础上，本团队将杂规选择性序列控制策略与区域选择性相结合，实现了共聚酯的复杂四分体序列结构控制(图 8)。首先，我们利用锌配合物(Zn-1)高区域选择性引发对映纯扁桃酸-乳酸交酯(MPDD)单体均聚制备了等规立构的扁桃酸-乳酸交替共聚酯<sup>[83]</sup>。进一步地，我们利用四氢呋喃与中心离子的配位效应协同构筑

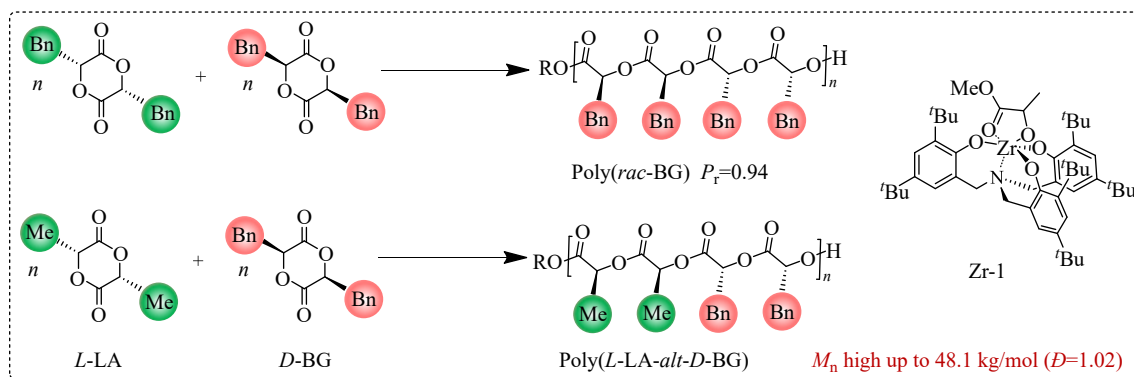


Fig. 6 The heteroselective alternation copolymerization of lactones initiated by Zr-1 complex.

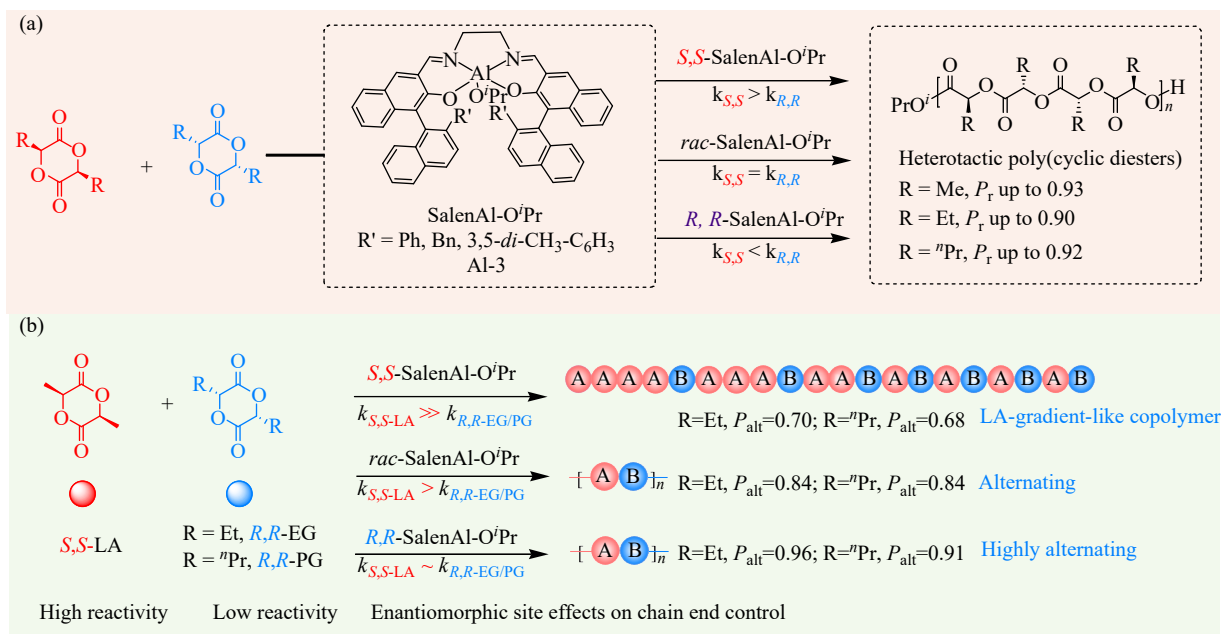


Fig. 7 (a) Enantiomorphic site-suppressed chain end control heterospecific ROP of  $\text{rac}$ -cyclic diesters and (b) enantiomorphic site-assisted chain end control stereospecific alternating copolymerization of  $S,S$ -LA and  $R,R$ -EG, and alternating copolymerization of  $S,S$ -LA and  $R,R$ -PG (Reprinted with permission from Ref. [82]; Copyright (2025) John Wiley and Sons).

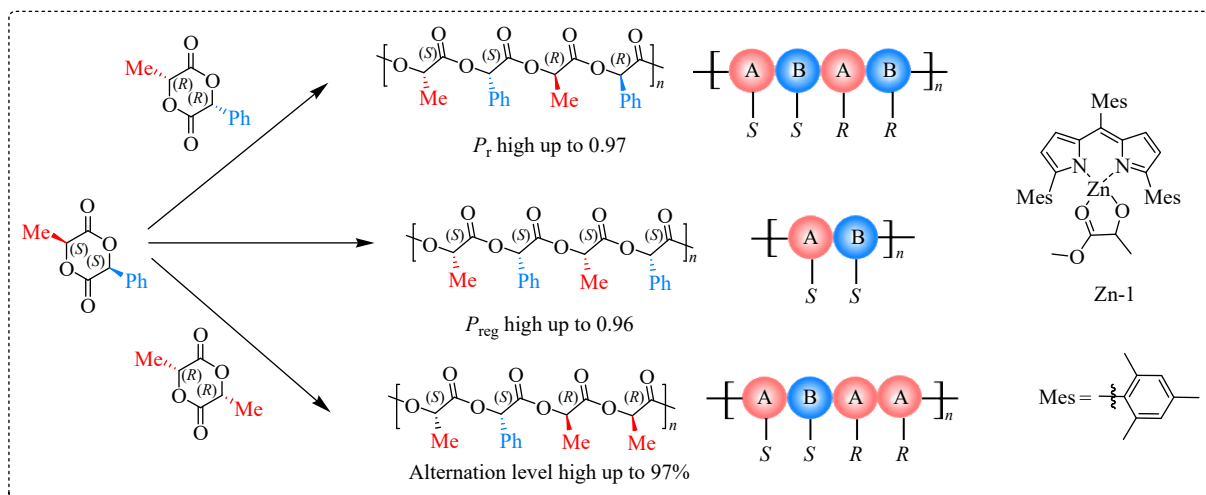


Fig. 8 Combining stereoselective and regioselective ROP of cyclic diesters for synthesizing complicated sequence-controlled copolyesters (Reprinted with permission from Ref. [83]; Copyright (2021) American Chemical Society).

更加拥挤催化空间,实现了兼具杂规立体选择性和区域选择性的MPDD与丙交酯交替共聚,从而制备了ABAA型杂规立构的扁桃酸-乳酸交替共聚酯.基质辅助激光解吸电离源飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)谱图中的交替增长序列信号证实了其高度规整的四分体序列结构.对所得共聚酯的热性能研究表明,随着扁桃酸单元规则的掺入,共聚酯的玻璃化转变温度( $T_g$ )从46.0 °C (杂规聚乳酸)逐步提升至82.3 °C (杂规立构乳酸-扁桃酸共聚酯),并最终提升至90.8 °C (等规立构乳酸-扁桃酸共聚酯),阐明了序列结构有序性对共聚酯热性能的调控作用.

### 3 总结与展望

单体序列结构对共聚酯性能的显著影响已被证实,例如:具有交替共聚序列结构的扁桃酸-乙醇酸共聚物,其玻璃化转变温( $T_g$ )高于相应的无规共聚物<sup>[84]</sup>;交替序列赋予PLGA以近零级的线性水解动力学行为,表现出优异的降解可控性与过程均一性,相比之下,无规序列PLGA的水解过程则呈现初期快速降解、随后显著减缓的非线性特征<sup>[85]</sup>;高度交替结构的聚( $\beta$ -苹果酸酯)共聚物具有结晶性并表现出明显熔点,而无规或低交替度共聚物为非晶态且无熔点等.但共聚酯合成中的序列控制研究仍处于起步阶段.因此,发展序列可控共聚酯的通用合成策略仍是高分子合成化学的重要任务之一.本文综述了近年来通过交酯单体的区域选择性开环均聚与手性环酯的立体选择性开环共聚制备序列可控交替共聚酯的研究进展.在区域选择性开环聚合中,不对称环交酯的2个开环位点存在本征反应性差异,催化体系可通过识别电子效应或放大位阻效应来精准控制酯键选择性断裂,从而实现交替共聚,区域选择性的高低直接决定了所得共聚酯的交替度.在立体选择性开环共聚中,催化剂需对至少一种外

消旋环酯单体具有高间规/杂规选择性,通过链末端控制机制协同催化剂位点控制实现2种单体的交替插入,催化体系的间规/杂规选择性是决定共聚酯交替度的关键.尽管在生物基环酯单体的交替共聚中已取得了系列进展,还需要在以下2个方面进行更深入的探索:

(1) 发展兼具多重选择性的催化体系是催化剂设计持续追求的目标之一.传统催化剂的开发多依赖于低效的经验试错,难以实现对复杂聚合体系的精准预测.因此,除了传统的经验试错法与理性设计外,近年来数据科学和机器学习技术的引入为催化剂设计提供了新的范式<sup>[86]</sup>,将机器学习与连续流自动化合成平台相结合,可在高时间分辨率下通过多目标帕累托优化高效地获得最优反应条件,实现聚合物对分子量、分子量分布等的精准控制.因此,应进一步结合高通量实验与机器学习辅助发展基于配体微环境精细调控的多维度的协同优化,以期在开环共聚中提升单体对的反应活性平衡,从而为序列可控可降解聚酯的精准合成提供强有力的工具.

(2) 当前环酯单体的交替共聚研究主要集中在二分体序列可控共聚酯的合成,为了进一步拓展共聚酯材料性能区间,需开发具有更复杂的三分体、四分体周期性序列结构共聚酯的通用制备范式,并结合色谱、质谱及核磁共振等表征手段对复杂序列结构进行精确解析.在此基础上,系统研究序列结构对共聚酯热性能、机械性能、降解行为及生物活性等的作用规律并阐明序列-性能相关性.通过将序列控制策略与可降解、可回收、生物活性等功能相结合,开发面向生物医药(如可控释药载体、组织工程支架)、绿色包装(如全降解高阻隔材料)、光电功能材料等领域的下一代高性能共聚酯材料,进一步推动序列可控共聚酯从基础研究走向实际应用.



**作者简介:** 贾朝玮,男,1995年生,广西大学化学化工学院助理教授,硕士生导师.2016年6月毕业于西北农林科技大学理学院(现化学与药学院)应用化学专业,获理学学士学位;同年9月进入兰州大学化学化工学院学习,从事高分子合成方法学和配位化学研究,并于2023年6月获理学博士学位.2023年7月进入广西大学化学化工学院工作,主要围绕生物降解聚酯的序列结构控制和立构规整度控制,开展环酯单体高选择性可控开环共聚研究,现主持国家自然科学基金1项,省部级项目2项.



**作者简介:** 邬金才, 男, 1975年生, 兰州大学化学化工学院教授, 博士生导师. 2003年6月获得兰州大学无机化学博士学位, 2003~2005年在台湾中兴大学进行博士后研究工作, 2006~2007年在瑞士伯尔尼大学进行博士后研究. 2005年9月被兰州大学化学化工学院聘为副教授, 2011年5月晋升为教授, 同年聘为博士生导师, 2022年被评为兰州大学三级萃英教授, 2024年聘为甘肃省第一层次领军人才. 长期从事高分子合成方法学, 催化化学、以及配位化学研究, 主持了科技部重点研发项目课题、多项国家自然科学基金面上项目、以及甘肃省重点自然科学基金项目.

## REFERENCES

- 1 Rahimi, A.; García, J. M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, 1(6), 46.
- 2 Patil, S.; Chawla, R.; de Souza, C. K.; Ezati, P.; Kalita, P.; Roy, S. Advances in PLA/PBAT-based blend film in food packaging applications: a review. *Food Packag. Shelf Life*, **2026**, 54, 101715.
- 3 Hong, S. J.; Ahn, K.; Kim, J. T.; Kim, Y. T. Polyhydroxyalkanoates for sustainable food packaging: a comprehensive review on production, applications, and end-of-life scenarios for food packaging. *Trends Food Sci. Technol.*, **2025**, 165, 105294.
- 4 Friesen, C. M.; Pulfer, J. Fluoropolymers in medical applications: recent progress and development. *Chem. Rev.*, **2025**, 125(16), 7389–7489.
- 5 Li, H. Y.; Yang, J.; Yang, D. M.; Zhang, N.; Nazar, S.; Wang, L. Fiber-reinforced polymer waste in the construction industry: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **2024**, 22(6), 2777–2844.
- 6 Hofmann, T.; Ghoshal, S.; Tufenkji, N.; Adamowski, J. F.; Bayen, S.; Chen, Q. Q.; Demokritou, P.; Flury, M.; Hüffer, T.; Ivleva, N. P.; Ji, R.; Leask, R. L.; Maric, M.; Mitrano, D. M.; Sander, M.; Pahl, S.; Rillig, M. C.; Walker, T. R.; White, J. C.; Wilkinson, K. J. Plastics can be used more sustainably in agriculture. *Commun. Earth Environ.*, **2023**, 4, 332.
- 7 阳明书, 张军, 王笃金, 何嘉松. 工程塑料实验室发展历程及展望. *高分子通报*, **2016**, (9), 275–277.
- 8 曹煜恒, 陈定江, 徐军, 任钰成, 于贺江, 郭宝华, 朱兵, 杨万泰. 塑料污染治理国际文书谈判背景下“塑料”的定义及内涵辨析. *高分子学报*, **2025**, 56(1), 166–178.
- 9 Velasquez, S. T. R.; Hu, Q. S.; Kramm, J.; Santin, V. C.; Völker, C.; Wurm, F. R. Plastics of the future? an interdisciplinary review on biobased and biodegradable polymers: progress in chemistry, societal views, and environmental implications. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(23), e202423406.
- 10 Kim, M. S.; Chang, H.; Zheng, L.; Yan, Q.; Pfleger, B. F.; Klier, J.; Nelson, K.; Majumder, E. L.; Huber, G. W. A review of biodegradable plastics: chemistry, applications, properties, and future research needs. *Chem. Rev.*, **2023**, 123(16), 9915–9939.
- 11 Samuel, H. S.; Ekpan, F. M.; Ori, M. O. Biodegradable, recyclable, and renewable polymers as alternatives to traditional petroleum-based plastics. *Asian J. Environ. Res.*, **2024**, 1(3), 152–165.
- 12 Kumari, S.; Rao, A.; Kaur, M.; Dhanias, G. Petroleum-based plastics versus bio-based plastics: a review. *Nat. Env. Poll. Tech.*, **2023**, 22(3), 1111–1124.
- 13 Tschan, M. J. L.; Gauvin, R. M.; Thomas, C. M. Controlling polymer stereochemistry in ring-opening polymerization: a decade of advances shaping the future of biodegradable polyesters. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(24), 13587–13608.
- 14 Mori, R. Replacing all petroleum-based chemical products with natural biomass-based chemical products: a tutorial review. *RSC Sustain.*, **2023**, 1(2), 179–212.
- 15 Rajendran, S.; Al-Samydai, A.; Palani, G.; Trilaksana, H.; Sathish, T.; Giri, J.; Saravanan, R.; Lalvani, J. I. J.; Nasri, F. Replacement of petroleum based products with plant-based materials, green and sustainable energy: a review. *Eng. Rep.*, **2025**, 7(4), e70108.
- 16 Stubbins, A.; Law, K. L.; Muñoz, S. E.; Bianchi, T. S.; Zhu, L. X. Plastics in the Earth system. *Science*, **2021**, 373(6550), 51–55.
- 17 马树刚, 才华, 辛世焯. FDCA基聚酯的合成、性能及应用研究进展. *高分子通报*, **2017**, (09), 1–9.

- 18 Espinoza, S. M.; Patil, H. I.; San Martin Martinez, E.; Casañas Pimentel, R.; Ige, P. P. Poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL), a promising polymer for pharmaceutical and biomedical applications: focus on nanomedicine in cancer. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **2020**, 69(2), 85–126.
- 19 Taghizadeh, F.; Heidari, M.; Mostafavi, S.; Mortazavi, S. M.; Haeri, A. A review of preparation methods and biomedical applications of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based novel formulations. *J. Mater. Sci.*, **2024**, 59(24), 10587–10622.
- 20 Sun, Z. Q.; Duan, R. L.; Xing, D. J.; Pang, X.; Li, Z. Y.; Chen, X. S. Recent advances in application of poly-epsilon-caprolactone and its derivative copolymers for controlled release of anti-tumor drugs. *Curr. Cancer Drug Targets*, **2017**, 17(5), 445–455.
- 21 Kopańska, A.; Brzeziński, M.; Draczyński, Z. Combination of polylactide with cellulose for biomedical applications: a recent overview. *Cellulose*, **2024**, 31(1), 101–145.
- 22 Attia, M. F.; Brummel, B. R.; Lex, T. R.; Van Horn, B. A.; Whitehead, D. C.; Alexis, F. Recent advances in polyesters for biomedical imaging. *Adv. Healthc. Mater.*, **2018**, 7(22), 1800798.
- 23 Nottelet, B.; Darcos, V.; Coudane, J. Aliphatic polyesters for medical imaging and theranostic applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **2015**, 97, 350–370.
- 24 Grivet-Brancot, A.; Boffito, M.; Ciardelli, G. Use of polyesters in fused deposition modeling for biomedical applications. *Macromol. Biosci.*, **2022**, 22(10), 2200039.
- 25 Das, A.; K N, C.; Salins, S. S.; Shetty, R.; Shetty, S. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) in biomedical applications: a comprehensive review of material properties, fabrication methods, and biofunctional potential. *Mater. Res. Express*, **2025**, 12(6), 062002.
- 26 王景昌, 杨昌盛, 万泽韬, 侯维敏, 詹世平. 生物医用脂肪族聚酯开环聚合的研究进展. *高分子通报*, **2018**, (12), 32–37.
- 27 冷雪菲, 王艳色, 任莹莹, 周城, 魏志勇, 李杨. 支化结构脂肪族聚酯的研究进展. *高分子通报*, **2019**, (02), 16–22.
- 28 Im, S. H.; Im, D. H.; Park, S. J.; Chung, J. J.; Jung, Y.; Kim, S. H. Stereo complex polylactide for drug delivery and biomedical applications: a review. *Molecules*, **2021**, 26(10), 2846.
- 29 Coudane, J.; Nottelet, B.; Mouton, J.; Garric, X.; Van Den Berghe, H. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based graft copolymers: synthesis methods and applications in the biomedical field: a review. *Molecules*, **2022**, 27(21), 7339.
- 30 Manavitehrani, I.; Fathi, A.; Badr, H.; Daly, S.; Negahi Shirazi, A.; Dehghani, F. Biomedical applications of biodegradable polyesters. *Polymers*, **2016**, 8(1), 20.
- 31 Moya-Lopez, C.; González-Fuentes, J.; Bravo, I.; Chapron, D.; Bourson, P.; Alonso-Moreno, C.; Hermida-Merino, D. Polylactide perspectives in biomedicine: from novel synthesis to the application performance. *Pharmaceutics*, **2022**, 14(8), 1673.
- 32 Huang, Y. T.; Huang, H. Y.; Xie, M.; Cui, J. H.; Wu, Z. J.; Yu, D. G.; Xiang, H. F.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Spirosalen-scandium catalysts enable the epimerization-tolerant closed-loop circularity of poly(l-lactic acid). *Natl. Sci. Rev.*, **2025**, 12(12), nwaf416.
- 33 Tu, Y. M.; Gong, F. L.; Wu, Y. C.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Insights into substitution strategy towards thermodynamic and property regulation of chemically recyclable polymers. *Nat. Commun.*, **2023**, 14, 3198.
- 34 Dai, J.; Xiong, W.; Li, D. Y.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Bifunctional thiourea-based organocatalyst promoted kinetic resolution polymerization of racemic lactide to isotactic polylactide. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(85), 12731–12734.
- 35 Deacy, A. C.; Moreby, E.; Phanopoulos, A.; Williams, C. K. Co(III)/alkali-metal(I) heterodinuclear catalysts for the ring-opening copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(45), 19150–19160.
- 36 Reddi, Y.; Cramer, C. J. Mechanism and design principles for controlling stereoselectivity in the copolymerization of CO<sub>2</sub>/cyclohexene oxide by indium(III) phosphasalen catalysts. *ACS Catal.*, **2021**, 11(24), 15244–15251.
- 37 Diment, W. T.; Lindeboom, W.; Fiorentini, F.; Deacy, A. C.; Williams, C. K. Synergic heterodinuclear catalysts for the ring-opening copolymerization (ROCOP) of epoxides, carbon dioxide, and anhydrides. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(15), 1997–2010.
- 38 Plajer, A. J.; Williams, C. K. Heterocycle/heteroallene ring-opening copolymerization: selective catalysis delivering alternating copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202104495.
- 39 Vidal, F.; Smith, S.; Williams, C. K. Ring opening copolymerization of boron-containing anhydride with epoxides as a controlled platform to functional polyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(25), 13888–13900.
- 40 Manjunatha, B. R.; Sengoden, M.; Stühler, M. R.; Langer, R.; Darensbourg, D. J.; Plajer, A. J. Monomer-dependent selectivity in sulfur-containing ring-opening copolymerisation: bimetallic catalysis for predictive design of degradable polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(42), e202508985.

- 41 Higuchi, M.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Tandem unzipping and scrambling reactions for the synthesis of alternating copolymers by the cationic ring-opening copolymerization of a cyclic acetal and a cyclic ester. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(1), 77–83.
- 42 Xu, J. X.; Hadjichristidis, N. Well-defined poly(ester amide)-based homo- and block copolymers by one-pot organocatalytic anionic ring-opening copolymerization of *N*-sulfonyl aziridines and cyclic anhydrides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(13), 6949–6954.
- 43 Azuma, J.; Kanazawa, A.; Aoshima, S. Cationic polymerizability of vinyl acetate: alternating copolymerization with 1,3-dioxolan-4-ones and branched copolymer formation with cyclic acetals. *Macromolecules*, **2022**, 55(14), 6110–6119.
- 44 Barquero, A.; Zanon, A.; Gabirondo, E.; González de San Román, E.; Hamzehlou, S.; Ximenis, M.; Moscatelli, D.; Sardon, H.; Leiza, J. R. Degradable alternating copolymers by radical copolymerization of 2-methylen-1,3-dioxepane and crotonate esters. *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13(3), 368–374.
- 45 Qiu, W. J.; Tang, X. Y. Regioselective ring-opening polymerization of asymmetric cyclic dimers for polyester-based alternating copolymers. *Chem.*, **2025**, 31(63), e02142.
- 46 Jia, Z. W.; Li, Y. J.; Wu, J. C. Sequence-controlled alternating copolyesters synthesis *via* selective ring-opening polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, **2021**, 222(24), 2100323.
- 47 Kivijärvi, T.; Pappalardo, D.; Olsén, P.; Finne-Wistrand, A. Inclusion of isolated  $\alpha$ -amino acids along the polylactide chain through organocatalytic ring-opening copolymerization. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 131, 109703.
- 48 Li, M.; Zhang, P.; Chen, C. L. Light-controlled switchable ring opening polymerization. *Macromolecules*, **2019**, 52(15), 5646–5651.
- 49 Anderson, R. J.; Fine, R. L.; Rapagnani, R. M.; Tonks, I. A. Ring-opening copolymerizations of a CO<sub>2</sub>-derived  $\delta$ -valerolactone with  $\epsilon$ -caprolactone and l-lactide. *Macromolecules*, **2024**, 57(13), 6248–6254.
- 50 Stouten, J.; Delgove, M. A. F.; De Vos, N.; Matthyssen, K.; Deroover, G. G. P.; Bernaerts, K. V. Investigation of monomer reactivity, polymer microstructure and solubility in the copolymerization of 1,5-dioxepan-2-one with alkyl substituted lactones. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 200, 112523.
- 51 Sagar, S.; Karmakar, H.; Nath, P.; Sarkar, A.; Chandrasekhar, V.; Panda, T. K. Highly efficient and well-controlled ROP and copolymerization of cyclic esters using a cesium complex. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(56), 8727–8730.
- 52 Cederholm, L.; Olsén, P.; Hakkarainen, M.; Odelius, K. Design for recycling: polyester- and polycarbonate-based A-B-A block copolymers and their recyclability back to monomers. *Macromolecules*, **2023**, 56(10), 3641–3649.
- 53 Kamavichanurat, S.; Jampakaew, K.; Hormnirun, P. Controlled and effective ring-opening (co)polymerization of rac-lactide,  $\epsilon$ -caprolactone and  $\epsilon$ -decalactone by  $\beta$ -pyrimidyl enolate aluminum complexes. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(15), 1752–1772.
- 54 Gravina, G.; Pierri, G.; Pellicchia, C. New highly active Fe(II) pyridylamido catalysts for the ring opening polymerization and copolymerization of cyclic esters. *Mol. Catal.*, **2024**, 555, 113891.
- 55 Liang, J. P.; Yang, J. Organocatalytic regulation from salicylic *O*-carboxyanhydrides and l-lactide mixtures to sequence-defined copolymers. *Macromolecules*, **2024**, 57(19), 9265–9274.
- 56 Wei, C. Z.; Kou, X. H.; Liu, S. F.; Li, Z. B. Fast, selective and metal-free ring-opening polymerization to synthesize polycarbonate/polyester copolymers with high incorporation of ethylene carbonate using an organocatalytic phosphazene base. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(43), 5905–5912.
- 57 Piyawongsiri, T.; Chumsaeng, P.; Phomphrai, K. Indium alkoxide complexes supported by constrained Schiff-base ligands for the ring-opening (co)polymerization of cyclic esters. *Dalton Trans.*, **2025**, 54(48), 18117–18125.
- 58 Huang, Z.; Yi, X.; Pan, R.; Huang, H.; Liu, C.; Chen, L.; Wang, F.; Wang, S. Catalytic ring-opening homopolymerization and copolymerization of *rac*-lactide and  $\delta$ -valerolactone utilizing rare-earth metal complexes with indol-2-yl-based ligands in tridentate and tetradentate bonding modes. *Inorg. Chem.*, **2025**, 64(27), 13684–13695.
- 59 Palenzuela, M.; Sarisuta, K.; Navarro, M.; Kumamoto, N.; Chanthaset, N.; Monot, J.; Ajiro, H.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. 5-methylene-1,3-dioxane-2-one: a first-choice comonomer for trimethylene carbonate. *Macromolecules*, **2023**, 56(2), 678–689.
- 60 Lu, X. X.; Zhang, X.; Zhang, C. J.; Zhang, X. H. Cyclic polyesters with closed-loop recyclability from a new chemically reversible alternating copolymerization. *Adv. Sci.*, **2024**, 11(4), 2306072.
- 61 Zhang, X.; Zhang, C.; Zhang, X. A versatile platform for recyclable polyesters: alternating copolymerization of aldehydes (or their derivatives) with cyclic anhydrides. *Acc. Chem. Res.*, **2025**, 58(24), 3603–3613.

- 62 Zhang, X.; Sun, Y.; Zhang, C. J.; Zhang, X. H. Upcycling polytetrahydrofuran to polyester. *CCS Chem.*, **2023**, 5(5), 1233–1241.
- 63 Kim, H. J.; Reddi, Y.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Ellison, C. J. Readily degradable aromatic polyesters from salicylic acid. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(1), 96–102.
- 64 Ren, F. P.; Xian, J.; Jia, Z. W.; Chen, Z. C.; Fu, H. J.; Wang, R.; Chu, W. D.; Pan, X. B.; Wu, J. C. Tetrabutylammonium halides as selectively bifunctional catalysts enabling the syntheses of recyclable high molecular weight salicylic acid-based copolyesters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(44), e202306759.
- 65 Yao, G.; Liu, J. Y.; Fu, H. J.; Wang, C. M.; Li, G. J.; Cao, L. Y.; Pan, X. B.; Wu, J. C. DMF/DMSO-catalyzed selective ring-opening polymerization of salicylate cyclic esters. *Chem. Sci.*, **2025**, 16(48), 23203–23213.
- 66 Jiang, J.; Yao, G.; Cui, Y.; Cao, L.; Zhang, Y.; Yuan, K.; Pan, X.; Tang, Y.; Wu, J. Temperature-controlled cyclic polyester molecular weights in ring-expansion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, 147(41), 37761–37770.
- 67 Nikam, S. B.; Alagi, P.; Xu, J. X.; Alkhamis, S.; Hadjichristidis, N. Organocatalytic ring-opening polymerization of methyl-substituted glycolides. *ACS Polym. Au*, **2025**, 5(5), 570–580.
- 68 Du, Y. Q.; Hu, J. B.; Wang, W. B.; Liu, X. Y.; Liu, Y. L.; Duan, R. L.; Bian, X. C.; Chen, X. S. Highly regioselective ring-opening polymerization of an asymmetric diester. *Macromolecules*, **2024**, 57(24), 11476–11487.
- 69 Dong, C. M.; Qiu, K. Y.; Gu, Z. W.; Feng, X. D. Synthesis of poly(D,L-lactic acid-*alt*-glycolic acid) from D,L-3-methylglycolide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38(23), 4179–4184.
- 70 Lu, Y. Y.; Coates, G. W. Pairing-enhanced regioselectivity: synthesis of alternating poly(lactic-*co*-glycolic acid) from racemic methyl-glycolide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(41), 22425–22432.
- 71 Lu, Y. Y.; Swisher, J. H.; Meyer, T. Y.; Coates, G. W. Chirality-directed regioselectivity: an approach for the synthesis of alternating poly(lactic-*co*-glycolic acid). *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(11), 4119–4124.
- 72 Guo, X. H.; Ahmed, H.; Xu, G. Q.; Wang, Q. G. Catalyst improved stereoselectivity and regioselectivity control to access completely alternating poly(lactic-*co*-glycolic acid) with enhanced properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(17), e202417075.
- 73 Huang, Y. T.; Huang, H. Y.; Cheng, J. L.; Xie, M.; Feng, L. W.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. A regio- and stereoselective ring-opening polymerization approach to isotactic alternating poly(lactic-*co*-glycolic acid) with stereo complexation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(9), e202422147.
- 74 Xie, M.; Huang, H. Y.; Huang, Y. T.; Ye, Y. C.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Syndioselective ring-opening polymerization of  $\beta$ -lactones enabled by dimethylbiphenyl-salen yttrium complexes. *ACS Macro Lett.*, **2025**, 14(1), 57–63.
- 75 Huang, H. Y.; Xiong, W.; Huang, Y. T.; Li, K.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Spiro-salen catalysts enable the chemical synthesis of stereoregular polyhydroxyalkanoates. *Nat. Catal.*, **2023**, 6(8), 720–728.
- 76 Kramer, J. W.; Treitler, D. S.; Dunn, E. W.; Castro, P. M.; Roisnel, T.; Thomas, C. M.; Coates, G. W. Polymerization of enantiopure monomers using syndiospecific catalysts: a new approach to sequence control in polymer synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(44), 16042–16044.
- 77 Jaffredo, C. G.; Chapurina, Y.; Guillaume, S. M.; Carpentier, J. F. From syndiotactic homopolymers to chemically tunable alternating copolymers: highly active yttrium complexes for stereoselective ring-opening polymerization of  $\beta$ -malolactonates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(10), 2687–2691.
- 78 Sun, Y. Y.; Jia, Z. W.; Chen, C. J.; Cong, Y.; Mao, X. Y.; Wu, J. C. Alternating sequence controlled copolymer synthesis of  $\alpha$ -hydroxy acids via syndioselective ring-opening polymerization of *O*-carboxyanhydrides using zirconium/hafnium alkoxide initiators. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(31), 10723–10732.
- 79 Jia, Z. W.; Chen, S. C.; Jiang, J. X.; Mao, X. Y.; Pan, X. B.; Wu, J. C. Ring-opening alternating copolymerization of *O*-carboxyanhydrides of lactic acid and malic acid using hafnium alkoxide initiators with different stereo selectivities and activities. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(14), 10353–10360.
- 80 He, C. X.; Xian, J.; Fu, H. J.; Cheng, F. X.; Han, X. N.; Pan, X. B.; Tang, Y.; Wu, J. C. Monomer-promoting asymmetric kinetic resolution-alternating copolymerization to afford AAB-type copolyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(17), 9786–9799.
- 81 Chen, S. C.; Jia, Z. W.; Cao, L. Y.; Li, Y. J.; Han, X. N.; Pan, X. B.; Wu, J. C. AABB-type copolyester synthesis via highly alternating ring-opening copolymerization of lactide and benzylglycolide and detailed alternating level analyses. *Macromolecules*, **2021**, 54(19), 9027–9038.
- 82 Xian, J.; Chen, H.; Yao, G.; Chen, F.; Chen, Z. C.; Cao, H. Z.; Cao, L. Y.; Pan, X. B.; Tang, Y.; Wu, J. C. Enantiomorphic site-assisted chain end control stereospecific alternating copolymerization of chiral cyclic diesters. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(8), e202420316.

- 83 Jia, Z. W.; Jiang, J. X.; Zhang, X. F.; Cui, Y. Q.; Chen, Z. C.; Pan, X. B.; Wu, J. C. Isotactic-alternating, heterotactic-alternating, and ABAA-type sequence-controlled copolyester syntheses *via* highly stereoselective and regioselective ring-opening polymerization of cyclic diesters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(11), 4421–4432.
- 84 Wang, Y. R.; Jia, Z. W.; Jiang, J. X.; Mao, X. Y.; Pan, X. B.; Wu, J. C. Highly regioselective ring-opening polymerization of cyclic diester for alternating sequence-controlled copolymer synthesis of mandelic acid and glycolic acid. *Macromolecules*, **2019**, 52(20), 7564–7571.
- 85 Li, J.; Stayshich, R. M.; Meyer, T. Y. Exploiting sequence to control the hydrolysis behavior of biodegradable PLGA copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(18), 6910–6913.
- 86 Huo, Z. Y.; Xie, X. Y.; Tong, R. Machine learning for developing sustainable polymers. *Chem.*, **2025**, 31(32), e202500718.

## Feature Article

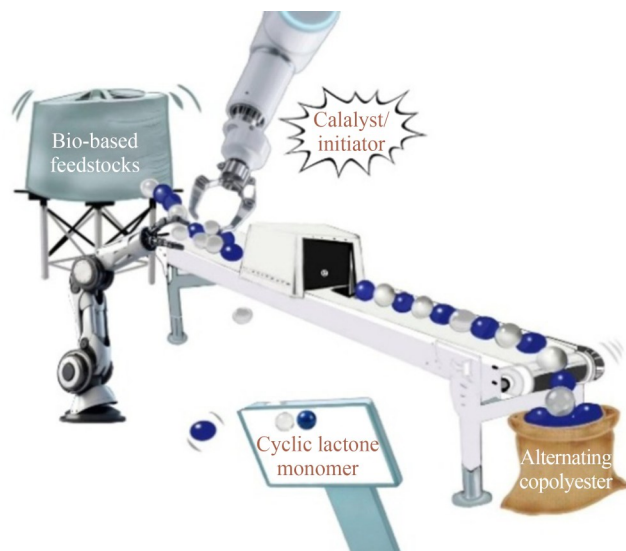
## Research Progress on the Controlled Preparation of Alternating Copolyesters *via* Ring-opening Polymerization

Luo-yan Huang<sup>1†</sup>, Ji Xian<sup>2†</sup>, Zhao-wei Jia<sup>1\*</sup>, Jin-cai Wu<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>Guangxi Key Laboratory of AI-Driven Zero-Carbon Technology, Key Laboratory of New Low-carbon Green Chemical Technology, Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Natural Product Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

**Abstract** Biodegradable polyesters are promising alternatives to conventional petroleum-based plastics owing to their favorable bio-based origin, biocompatibility, and degradability. Achieving precise control over the microstructural sequence structure distribution of copolyesters during the ring-opening polymerization (ROP) of cyclic esters is a critical scientific challenge. To address this issue, this feature article summarizes recent advances in the sequence control of alternating copolyesters, with an emphasis on two representative strategies: (i) the regioselective ROP of asymmetric cyclic diesters, elucidating the regulatory mechanisms governing selective



<sup>†</sup> These authors contributed equally to this work.

\* Corresponding authors: Zhao-wei Jia, E-mail: jiazhaowei@gxu.edu.cn

Jin-cai Wu, E-mail: wujc@lzu.edu.cn

ester bond cleavage *via* electronic and steric effects, and (ii) the stereoselective ROP of chiral cyclic esters, the roles of syndiospecific polymerization in achieving dyad sequence control, and heteroselective copolymerization in achieving triad and tetrad sequence control are summarized. Furthermore, the critical role of catalysts/initiators in balancing monomer reactivity, enhancing the regioselectivity and stereoselectivity of the polymerization system, and tailoring the polyester topology is discussed. It was further demonstrated that precise sequence control significantly improved the thermal properties, mechanical performance, degradation behavior, and drug release characteristics of copolyesters. Finally, future directions in this field are discussed.

**Keywords** Sequence control; Alternating copolyesters; Ring-opening polymerization; Regioselectivity; Stereoselectivity