

· 研究论文 ·

胍基锌配合物催化丙交酯开环聚合研究

刘娇玉 刘爽 索泓一 秦玉升*

(烟台大学化学化工学院 烟台 264005)

摘要 发展绿色、高效的催化剂技术替代目前广泛应用的锡类催化剂一直是聚乳酸(PLA)及其相关催化剂技术研究领域的热点. 本研究设计合成了双核胍基锌配合物, 该配合物以环氧化物作为共引发剂, 可在模拟工业条件下以较高的活性($\text{TOF} = 7.50 \times 10^3 \sim 3.45 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$)催化丙交酯开环聚合, 且在极低的催化剂浓度条件下仍可保持良好活性. 聚合所得产物的凝胶渗透色谱(GPC)曲线呈单峰窄分布(1.25~1.49), 分子量为6.2~34.3 kg/mol. 通过对低分子量聚合产物进行基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)表征分析, 证实所得聚合产物以环状聚乳酸(c-PLA)为主, 并提出可能的成环机理. 此外, 该双核胍基锌配合物具有较好的普适性, 可实现 ϵ -己内酯(ϵ -CL)和 δ -戊内酯(δ -VL)等多种内酯单体的开环聚合.

关键词 金属胍配合物, 丙交酯, 环状聚乳酸, 双核锌配合物

引用: 刘娇玉, 刘爽, 索泓一, 秦玉升. 胍基锌配合物催化丙交酯开环聚合研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23289

Citation: Liu, J. Y.; Liu, S.; Suo, H. Y.; Qin, Y. S. Study on ring-opening polymerization of lactide catalyzed by guanidine zinc complexes. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23289

聚乳酸(PLA)是一种重要的全生物降解高分子材料^[1], 因其优异的生物降解性、生物相容性及良好的力学性能^[2,3], 被广泛应用于塑料(如薄膜^[4,5]和饭盒等)、纺织^[6,7]、3D打印^[8]、生物医药^[9,10]等领域. 目前工业上主要采用辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)作催化剂, 催化丙交酯单体开环聚合(ROP)制备PLA^[11], 然而有毒金属残留一直是该路线亟待解决的瓶颈问题^[12,13]. 为破解这一难题, 无金属有机催化剂和低毒、生物相容性好的金属配合物等系列催化体系被相继发现和探索, 在催化活性和立构选择性等方面已经取得了诸多突破性的进展^[12,14]. 其中, 无金属有机催化剂因完全避免金属的引入而备受关注, 氮杂环卡宾^[15,16]、膦腈类^[17,18]、有机酸^[19,20]和脲/硫脲^[21,22]等体系已被广泛研究. 有机催化剂通过对亲核性和碱性的

调节可以显著提升催化效率, 但由此也易引起竞争性亲核反应、酯交换等副反应, 如何更好平衡活性、选择性等问题仍有待进一步探索. 此外, 基于锌^[23-25]、镁^[26,27]、铁^[28,29]和稀土^[30,31]等低毒金属为中心的金属配合物催化剂近年来也发展迅速, 开发具有广泛应用潜力的催化体系仍是本领域的核心研究目标之一.

锌系催化剂具有毒性低和稳定性高的优点而被广泛研究. 1999年, Coates等^[32]报道了一种锌醇氧化物, 它作为单中心催化剂能将外消旋丙交酯(*rac*-LA)聚合成杂同立构聚乳酸($P_r=0.94$), 并且可以在低温下(0 °C)获得分子量较高的聚乳酸. 2020年, Pawlis等^[23]提出一种单核锌(II)席夫碱配合物(示意图1(a)), 其能在单体与引发剂比([M]/[I])为1000:1的情况下, 在较短时间内达到

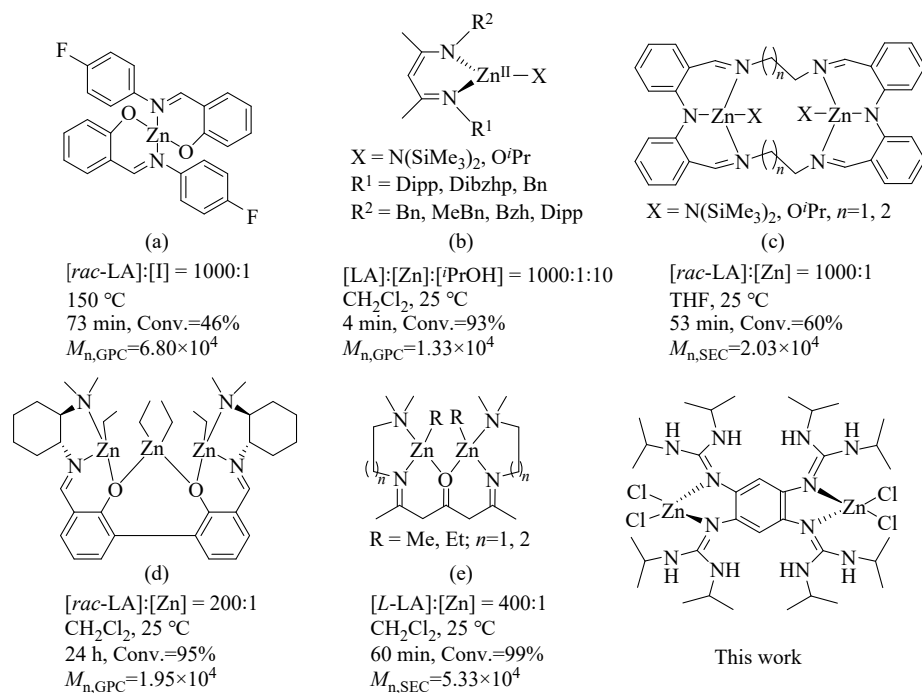
2023-12-20收稿, 2024-01-26录用,
资助项目.

* 通信联系人, E-mail: ysqin@ytu.edu.cn

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊登在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23289

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52073244, 52103011, 52203128)



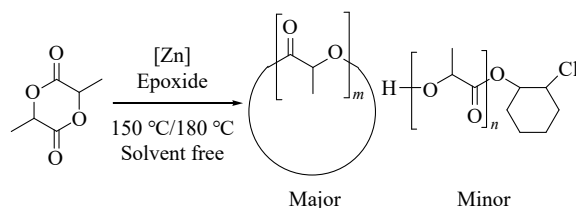
Scheme 1 Catalysts for the synthesis of poly(lactic acid). (a) Mononuclear zinc Schiff base complex; (b) Aryl/alkyl beta-zinc dichloramine catalyst; (c) Bis(imine) diphenylamine ligands coordinate binuclear zinc complexes; (d) Trigonuclear zinc complex containing Schiff base and aminophenolic acid bridging ligands; (e) Binuclear ketodiiminate zinc alkyl complex.

较高转化率, 平均摩尔质量达到 $6\times 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上. 2022年, Robinson等^[33]提出芳基/烷基- β -二氯胺酸锌催化剂, 在 $0.1\text{ mol}\%$ $[\text{Zn}]$ 时, 实现单体快速转化($\text{TOF} = 1.395\times 10^4\text{ h}^{-1}$) (示意图1(b)); 当催化剂负载量低至 $0.02\text{ mol}\%$ 时, 可以合成窄分布超高分子量PLA (UHMW-PLA).

近年来, 受酶催化协同作用的启发^[34], 研究人员在单核锌系催化剂基础上开发了一系列双核催化剂用于内酯开环聚合和 CO_2 /环氧化物共聚反应, 活性中心间协同相互作用为催化剂性能提升提供了可能^[35-37]. 2016年, Williams等^[38]报道了双(亚胺)二苯胺配体配位双核锌配合物(示意图1(c)), 在大多数情况下, 双核锌催化剂的性能明显优于单核锌类似物, 表现出更好的催化活性、选择性以及更高的热稳定性. 2020年, Mehrkhodavandi等报道了一种含席夫碱和氨基酚酸桥联配体的三核Zn络合物^[37] (示意图1(d)), 可高效地催化 $rac\text{-LA}$ 开环聚合反应. 此过程中, 三核Zn络合物展现出优于单核络合物的催化性能, 所合成的PLA更是具有与理论值相似的分子量. 2022年, Schulz等^[39]提出双核酮二亚胺锌烷基配合物(示意图1(e)), 在温和反应条件下对 $L\text{-LA}$ 在溶液中的ROP具有较高的催化活性, 并且每个金属中心各形成一条聚合物链. 遗憾的

是, 大多数已知的配合物催化反应都局限于有机溶剂(如THF、 CH_2Cl_2)中, 难以满足实际工业生产所需的高温、本体聚合条件需要.

研究发现, 在线性聚乳酸($l\text{-PLA}$)的合成过程中, 往往会存在少量环状聚乳酸($c\text{-PLA}$)^[40]. 在过去的十几年中, $c\text{-PLA}$ 的合成和性能研究引起了人们广泛关注, 环状结构使其具有限制聚合物链运动的优势^[8], 故相较于 $l\text{-PLA}$ 具有低熔融黏度、小流体动力学体积以及更大的结晶度和高温耐受性等特性^[41,42], 这些特性使其更适用于熔体的热加工应用^[40]. 另有报道, $c\text{-PLA}$ 和 $l\text{-PLA}$ 的混合物具有更高的耐水解和热稳定性^[43]. 在我们的研究中, 合成了一种双核胍基锌配合物, 该配合物能够在低催化剂负载量的条件下, 使单体高效转化为 $c\text{-PLA}$. 此外, 在模拟工业条件下, 我们进行了本体聚合实验(示意图2), 并利用DSC、GPC、NMR等一系列表征手段对聚合产物进行表征验证.



Scheme 2 ROP of $rac\text{-LA}$ with zinc complex and co-initiator.

1 实验部分

1.1 实验原料

L-丙交酯(*L*-LA)、外消旋丙交酯(*rac*-LA)、 ϵ -己内酯(ϵ -CL)、 δ -戊内酯(δ -VL)、三氟甲磺酸锌($\text{Zn}(\text{OTf})_2$)、*N,N*-二异丙基碳二亚胺、乙腈, 安徽泽升科技有限公司; 1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐, Admas公司; 甲苯, 烟台三和化学试剂; 四氢呋喃, 天津市富宇精细化工有限公司; 乙醚, 国药集团化学试剂有限公司; 氯化锌(ZnCl_2)、1,2-丁烯氧化物(BO)、环氧丙烷(PO)、环氧氯丙烷(ECH)、环己烯氧化物(CHO)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 萨恩化学技术(上海)有限公司. 甲苯、四氢呋喃加入钠丝并在氩气保护下回流, 以二苯甲酮作指示剂, 直至溶液颜色变为紫色, 常压蒸馏至安瓿瓶备用. BO、PO和ECH使用前先加氢化钙并在氩气保护下回流搅拌3天, 常压蒸馏至安瓿瓶备用. ϵ -CL、 δ -VL、CHO、AGE和GMA使用前先加氢化钙并在氩气保护下回流搅拌3天, 减压蒸馏至安瓿瓶备用. *rac*-LA与*L*-LA经无水甲苯重结晶1次, 40 °C条件下真空干燥24 h后置于手套箱(-23 °C)中备用.

1.2 配体及配合物合成

1.2.1 配体合成

将1,2,4,5-苯四胺四盐酸盐(0.28 g, 1.00 mmol)与2 mol%的 $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (7 mg)悬浮于THF (10 mL)中. 加入*N,N*-二异丙基碳二亚胺(0.50 g, 4.00 mmol; 0.62 mL)后, 在室温下搅拌反应6天. 反应结束后过滤分离沉淀物, 乙醚洗涤3次, 并在45 °C真空下干燥, 得到褐色粉末状产物(电子支持信息图S1)^[44]. 配体产率62.5%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , δ): 7.27~7.47 (s, 2H, CH_{arom}), 3.69~3.96 (br, 8H, CH), 1.10~1.30 (d, $^3J=6.12$ Hz, 48H, CH_3) (电子支持信息图S2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , δ): 154.30 (CN), 134.98 (C_{arom}), 119.40 (CH), 47.40 (CH_{arom}), 24.78 (24.15, CH_3) (电子支持信息图S3); $[\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{N}_{12}]^+\text{H}^+$, MS(ESI⁺), m/z (%): 643.56 (电子支持信息图S4). FTIR: 1642 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}$) (电子支持信息图S8(a)).

1.2.2 配合物合成

将含1.1 mmol (0.71 g)胍基配体的6 mL乙腈溶液加入到含2 mmol (0.27 g) ZnCl_2 的4 mL乙腈

溶液中, 55 °C条件下反应30 min. 结束后分别用乙腈、乙醚溶液各洗涤3次. 反应过程如电子支持信息图S5所示. 洗涤结束后得到褐色粉末状配合物, 用研钵研碎装入安瓿瓶中, 真空干燥48 h, 干燥结束后置于手套箱中待用. 配合物产率: 28.0%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , δ): 7.26~7.47 (s, 2H, CH), 3.95 (br, 8H, CH), 1.29 (d, $^3J=6.12$ Hz, 48H, CH_3) (电子支持信息图S6); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, D_2O , δ): 154.29 (CN), 135.00 (d, C_{arom}), 133.25 (CH), 47.59 (CH_{arom}), 24.18 (CH_3) (电子支持信息图S7); FTIR: 1627 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}$) (电子支持信息图S8(b)).

1.3 聚合过程

以($[\text{rac-LA}]/\text{CHO}/[\text{cat.}] = 5000:1000:1$ 为例(催化剂用量基于双核胍基锌配合物计算, 即1倍摩尔量催化剂相当于2倍摩尔量锌活性中心). 在20.0 mL预干燥反应管(含磁子)中进行聚合. 在手套箱中分别加入双核胍基锌配合物(1 μmol , 9.2 mg)、CHO (1 mmol, 1 mL)和*rac*-LA (5 mmol, 7.2 g); 然后将混合物置于设定好温度的油浴中反应预定时间. 反应结束后用水将反应混合物冷却至室温, 并提取少量粗产物用于 $^1\text{H-NMR}$ 表征. 随后用2 mL的二氯甲烷溶解残余混合物, 再用大量乙醇沉淀. 收集所得聚合物, 用乙醇洗涤数次, 并在45 °C下真空干燥过夜.

1.4 测试与表征

1.4.1 核磁共振(NMR)

所有 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试均采用JEOL-400YH核磁共振波谱仪表征, 溶剂为重水(D_2O)或氘代氯仿(CDCl_3), 四甲基硅烷(TMS)为化学位移标准参考物, 得到的波谱存在部分质子化溶剂($^1\text{H-NMR}$ ($\delta=4.80$ (D_2O)), $\delta=7.26$ (CDCl_3))的残留痕量信号. 利用单体($\delta=4.96\sim 5.04$)以及聚合物($\delta=5.10\sim 5.22$)次甲基的峰面积之比来计算单体转化率.

1.4.2 基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)

采用Bruker Microflex LRF-MALDI TOF质谱仪进行测试, 样品浓度为2~5 mg/mL, 样品溶解于THF中, 以2,5-二羟基苯甲酸(DHB)为基质, 在 m/z 为1000~ 1×10^4 范围的线性模式下进行数据采集, 获得MALDI-TOF-MS谱图.

1.4.3 凝胶渗透色谱(GPC)

分子量和分子量分布测试由凝胶渗透色谱仪

Waters2414测得, 带示差检测器. 分析样品浓度为2 mg 样品/1.5 mL THF, 流动相采用色谱纯四氢呋喃, 流速为1 mL/min, 柱温为35 °C, 分子量标准曲线采用窄分布聚苯乙烯标准品标定.

1.4.4 示差扫描量热法(DSC)

聚合物的熔点(T_m)及玻璃化转变温度(T_g)由示差扫描量热仪(NETZSCH DSC 200F3)测得. 测试过程在氮气环境下进行, 先以10 °C/min速度加热至200 °C, 平衡3 min, 随后以10 °C/min速度降至-20 °C, 平衡3 min, 再以10 °C/min速度重新加热到200 °C. 所有的热力学数据来自第二次加热过程.

1.4.5 高分辨质谱(HRMS)

由美国Agilent公司生产的Q-TOF6550质谱仪测定, 进样流速为0.3 mL/min, 进样量为1 μ L, 质谱扫描范围为50~1000 m/z , ESI⁺模式采用4000 V电压.

2 结果与讨论

2.1 共引发剂对聚合反应的影响

胍基配体参考文献合成^[44], 配体与ZnCl₂反应可高效得到双核胍基锌配合物. 将该配合物用于丙交酯的本身聚合, 在 $[rac\text{-LA}]/[\text{cat.}] = 5000/1$ 浓度条件下, 反应210 min, 核磁结果显示单体未转化(表1, entry 1). 前期研究表明, 加入环氧化物作为共引发剂可以生成醇盐中间体, 极大地提高胍基锌配合物催化丙交酯开环聚合反应活性^[45-47]. 首先利用合成的双核胍基锌配合物考察了不同环氧化物对聚合反应的影响(表1).

实验结果表明不同环氧化物对聚合反应的促进作用存在明显差异(表1, entries 2~7; 电子支

持信息图S9~S14). 在使用CHO作共引发剂的实验中, 单体转化率和聚合物分子量最高, 分别为90%和30.6 kg/mol. 相比之下, PO、BO和ECH的共引发活性降低, 单体转化率分别降低为11%、8%和21%, 产物分子量也同步降低(PO、BO未测得产物分子量, 使用ECH时聚合物分子量为6.2 kg/mol). 据分析, 造成这种情况的原因是PO、BO和ECH这3种环氧化物沸点较低, 高温环境中易产生汽化现象, 使得实际存在于反应体系内的环氧化物浓度降低, 这显然不利于反应的进行并直接导致单体转化率下降. 而使用具有较高沸点的AGE和GMA时, 催化活性略有提高, 但是产物分子量仍然较低(AGE 59%, 14.7 kg/mol; GMA 63%, 9.3 kg/mol). 此外, 根据¹H-NMR结果分析, 可忽略环氧化物转化成聚醚这一过程. 因此, 加入CHO对于LA的聚合反应更有利. 我们进一步探讨了CHO加入比例对聚合反应的影响, 如表2、电子支持信息图S11和S15~S18所示. 当加入300倍摩尔量CHO时, 反应20 min, *rac*-LA转化率达到50% (表2, entry 1), 继续增加至3000倍摩尔量时(表2, entry 5), 转化率达到96%, 接近完全转化, 表明增加CHO比例有助于提高双核胍催化开环聚合的能力. 在此过程中, 聚合物的分子量呈先增加后降低的趋势, 当CHO投料量为1000倍摩尔量时, 分子量最高, 可达30.6 kg/mol. 继续增加CHO投料量, 分子量呈下降趋势, 3000倍摩尔量时, 聚合物分子量大幅降低至12.1 kg/mol (表2, entry 5), 原因是过量的CHO体系中含有的水分增加了链转移反应的几率从而导致分子量的降低^[49]. 聚合产物的DSC分析结果显示, CHO投料比例的增加, 使

Table 1 The results of *rac*-LA polymerization with different epoxides at 150 °C^a.

Entry	Epoxide	Time (min)	<i>rac</i> -LA conv. ^b (%)	M_n ^c (kg/mol)	\bar{D} ^c	TOF ^d (h ⁻¹)
1	-	210	0	ND	ND	0
2	AGE	20	59	14.7	1.35	8.40×10 ³
3	GMA	20	63	9.3	1.29	9.45×10 ³
4	CHO	20	90	30.6	1.42	1.35×10 ⁴
5	PO	20	11	ND	ND	1.65×10 ⁴
6	BO	20	8	ND	ND	1.20×10 ⁴
7	ECH	20	21	6.2	1.22	3.30×10 ⁴

^a Conditions: $[rac\text{-LA}]/[\text{Epoxide}]/[\text{cat.}] = 5000/1000/1$, 150 °C, entries 1-4 reacted in a reaction tube, entries 5 and 6 reacted in a high-pressure reactor; ^b According to ¹H-NMR; ^c Measured by GPC at 35 °C in THF, relative to the polystyrene standard with Mark-Houwink corrections^[48]; ^d Turnover frequency (TOF) calculated as (mol of monomer consumed)/(mol of catalyst × time of polymerization); ND= not determined.

得聚合产物的玻璃化转变温度(T_g)呈现先增加后降低的趋势, 但差异不显著(电子支持信息图 S19). 从 GPC 曲线可以看出, 表 2 中所得的聚合物分子量均呈单峰分布(电子支持信息图 S20). 当 CHO 比例较低时(300 倍摩尔量), 曲线中会出现肩峰, 这可能是由于 CHO 投料量较低时, 主要产生 *l*-PLA 而尚未“回咬”形成 *c*-PLA 所导致. 在这种情况下, *c*-PLA 的比例较少, *l*-PLA 分子间出现了酯交换反应, 从而导致肩峰的出现.

2.2 反应条件对聚合反应的影响

基于上述实验结果, 我们将投料比固定为活性最高的 $[rac\text{-LA}]/[\text{CHO}]/[\text{cat.}] = 5000/1000/1$, 继续考察聚合反应时间、温度等因素对聚合反应的影响(表 3). 当反应时间为 5 min 时(表 3, entry 1), 单体未发生转化, 进一步延长反应时间至 10 min (表 3, entry 2), 单体转化率可提升至 60%, 表明共引发剂活化催化剂存在诱导期. 随着反应时间继续延长(表 3, entries 3 and 4), 单体转化率逐渐提高, 而聚合物的分子量及分子量分布呈现先

增加后减小的趋势. 这是因为反应时间延长导致体系粘度上升, 搅拌效果不佳致使分子量下降. 超过 $1.30 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 的 TOF 值表明该催化剂能在短时间内实现单体的高效转化, 催化活性较高. 从 GPC 曲线中可以看出(电子支持信息图 S21), 较短的反应时间内, 聚合物分子量较低, 同样会观察到肩峰, 类似于表 2, entry 1 所产生的现象. 此外, 温度同样对聚合反应产生重要影响. 降低聚合温度至 130 °C 时, 催化剂的催化活性略有降低(53%, 表 3, entry 5); 升高温度至工业生产常用温度 180 °C 时, 催化体系表现出更高的活性. 同样条件下, 180 °C 反应 20 min, 丙交酯转化率达到 98%, 聚合产物分子量可达 34.3 kg/mol (表 3, entry 6). 值得注意的是, 当提高 *rac*-LA 的投料量至 8000 倍摩尔量(表 3, entry 7)和 1×10^4 倍摩尔量(表 3, entry 8)时, 20 min 内 TOF 值高达 2.26×10^4 和 $2.70 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 产物分子量分别为 33.9 和 33.4 kg/mol. 另外, 当增大 *rac*-LA 投料量至 5×10^4 倍摩尔量并适当延长反应时间至 240 min 时, 单

Table 2 The results of *rac*-LA polymerization with different $[\text{LA}]/[\text{CHO}]$ ratios at 150 °C ^a.

Entry	$[\text{LA}]:[\text{CHO}]:[\text{cat.}]$	Time (min)	LA conv. ^b (%)	M_n ^c (kg/mol)	\bar{D} ^c	T_g ^d (°C)	TOF ^e (h^{-1})
1	5000:300:1	20	50	19.9	1.41	ND	7.50×10^3
2	5000:500:1	20	80	28.6	1.43	43.4	1.20×10^4
3	5000:1000:1	20	90	30.6	1.42	46.3	1.35×10^4
4	5000:2000:1	20	94	26.6	1.36	44.9	1.41×10^4
5	5000:3000:1	20	96	12.1	2.22	ND	1.44×10^4

^a Conditions: 20 min, 150 °C; ^b According to ¹H-NMR; ^c Measured by GPC at 35 °C in THF, relative to the polystyrene standard with Mark-Houwink corrections^[48]; ^d Measured by DSC; ^e Turnover frequency (TOF) calculated as (mol of monomer consumed) / (mol of catalyst \times time of polymerization); ND = not determined.

Table 3 ROP of *rac*-LA initiated by the $[\text{CHO}]/[\text{cat.}]$ catalytic system at different conditions ^a.

Entry	$[\text{LA}]:[\text{CHO}]:[\text{cat.}]$	Temperature (°C)	Time (min)	LA conv. ^b (%)	M_n ^c (kg/mol)	\bar{D} ^c	TOF ^d (h^{-1})
1	5000:1000:1	150	5	0	ND	ND	0
2	5000:1000:1	150	10	60	19.7	1.42	1.80×10^4
3	5000:1000:1	150	15	82	31.1	1.39	1.78×10^4
4	5000:1000:1	150	20	90	30.6	1.42	1.35×10^4
5	5000:1000:1	130	20	53	21.6	1.42	7.95×10^3
6	5000:1000:1	180	20	98	34.3	1.44	1.42×10^4
7	8000:1000:1	180	20	94	33.9	1.52	2.26×10^4
8	10000:1000:1	180	20	90	33.4	1.53	2.70×10^4
9	50000:1000:1	180	240	69	31.2	1.44	8.62×10^3

^a Conditions: Unless otherwise stated, the reactions were carried out with $[rac\text{-LA}]/[\text{CHO}]/[\text{cat.}] = 5000/1000/1$; ^b According to ¹H-NMR; ^c Measured by GPC at 35 °C in THF, relative to the polystyrene standard with Mark-Houwink corrections^[48]; ^d Turnover frequency (TOF) calculated as (mol of monomer consumed)/(mol of catalyst \times time of polymerization); ND= not determined.

体转化率有所降低, 但聚合物分子量变化不大(表3, entry 9), 表明该双核催化剂在极低的催化剂浓度下仍保持较好的催化活性.

此外, 我们还研究了反应温度对聚合动力学的影响, 以获得聚合过程的更多细节(图1和电子支持信息表S1). 图中显示了不同温度条件下单体转化率与时间之间的线性关系, 表明反应速率与单体浓度呈一级动力学关系: $-d[\text{LA}]/dt = k_{\text{app}}[\text{LA}]$ (其中 k_{app} 为表观速率常数). 与之前的结果一致^[46], 180 °C 的反应速率远高于 150 °C, $k_{\text{app}(180)}$ 约是 $k_{\text{app}(150)}$ 的 5.6 倍 ($k_{\text{app}(150)} = 0.073 \text{ min}^{-1}$; $k_{\text{app}(180)} = 0.406 \text{ min}^{-1}$). 这表明升高温度可以加速单体熔融, 缩短配合物与 CHO 相互作用形成特殊中间体所产生的诱导期, 使反应速率加快. 再次证明环氧化物促进的双核胍基锌催化体系具有应用在工业生产中的潜力.

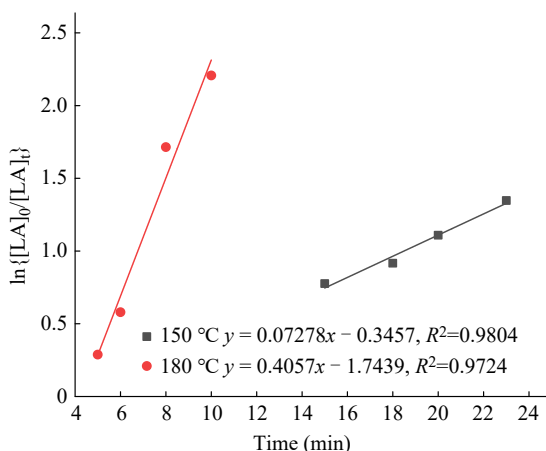


Fig. 1 Kinetic plots for ROP of *rac*-LA with $[\text{rac-LA}]/\text{CHO}/[\text{cat.}] = 5000/1000/1$ at 150 and 180 °C.

2.3 双核胍基锌催化体系催化 ROP 机理探索

对聚合产物进行 MALDI-TOF-MS 表征, 如图2所示. 质量峰之间相隔 72.02 u.m.a (图2(a)), 即半个丙交酯单元, 表明发生了酯交换反应. 谱图中存在与环状聚合物相关的两个主要分布(图2(b), ○和●)及与线形聚合物相关的一个分布(图2(b), ■), 其中最强的信号峰是对应于环状产物. 通过对表征结果分析, 证明聚合产物中含有大量 *c*-PLA 和少量 *l*-PLA.

基于上述结果(图2), 我们提出了双核胍基锌配合物催化形成 *c*-PLA 与 *l*-PLA 的反应机理, 如图3所示. 反应始于 CHO 对配合物的活化(步骤 a), 随后形成 β -氯醇盐中间体(步骤 b). 随着

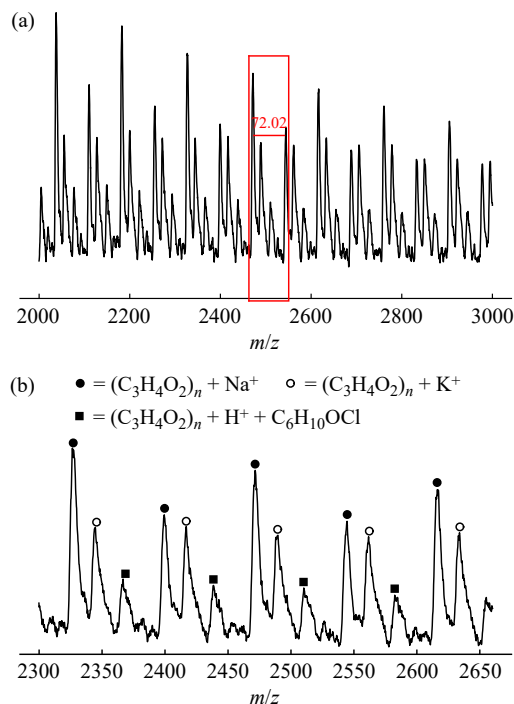


Fig. 2 Selected region of MALDI-TOF spectrum of *c*-PLA generated from $[\text{rac-LA}]/[\text{CHO}]/[\text{cat.}] = 5000/1000/1$, 150 °C, 10 min, 60% conversion. (a) Region from 2000 to 3000 m/z ; (b) Enlargement of Fig. 2(a), region from 2300 to 2650 m/z ; with symbols ○, ●, and ■ indicate the species on the top.

LA 分子的插入(步骤 c), 由醇盐中间体对 LA 分子中羰基亲核进攻(步骤 d)生成新的醇盐物种(步骤 e)来引发反应. 在此基础上, 若生成 *c*-PLA, 反应将遵循路径 I, 随着 LA 分子在金属-氧键中的插入, 新的醇盐物种将在步骤 f 中产生, 并进一步持续插入 LA 分子实现链增长过程(步骤 g 和 h). 聚合物链最终经过环化反应形成环状产物(步骤 i), 产生的游离 β -氯醇盐中间体能够继续催化循环反应过程(步骤 j). 若反应生成 *l*-PLA, 反应将遵循路径 II, 在步骤 a~e 的基础上, LA 中与金属锌相连的 O—C 键发生断裂, 生成末端含有锌和氧化-2-氯环己基基团的 *l*-PLA (步骤 k). 进而通过 LA 分子在 Zn—O 键中的连续插入反应进行链增长(步骤 l). 因用乙醇对聚合产物进行处理, 乙醇解离出的氢离子对聚合物进行封端(步骤 m). 步骤 i 和 m 生成的环状和线形 PLA 结构在 MALDI-TOF-MS 谱图中也得到了印证, 对应图2(b)中的 ○, ● 和 ■ 峰.

2.4 双核胍基锌配合物催化其他内酯聚合

双核胍基锌配合物在催化 *L*-LA 时同样具有出色的催化活性. 采用 $[\text{rac-LA}]/\text{CHO}/[\text{cat.}] = 5000/$

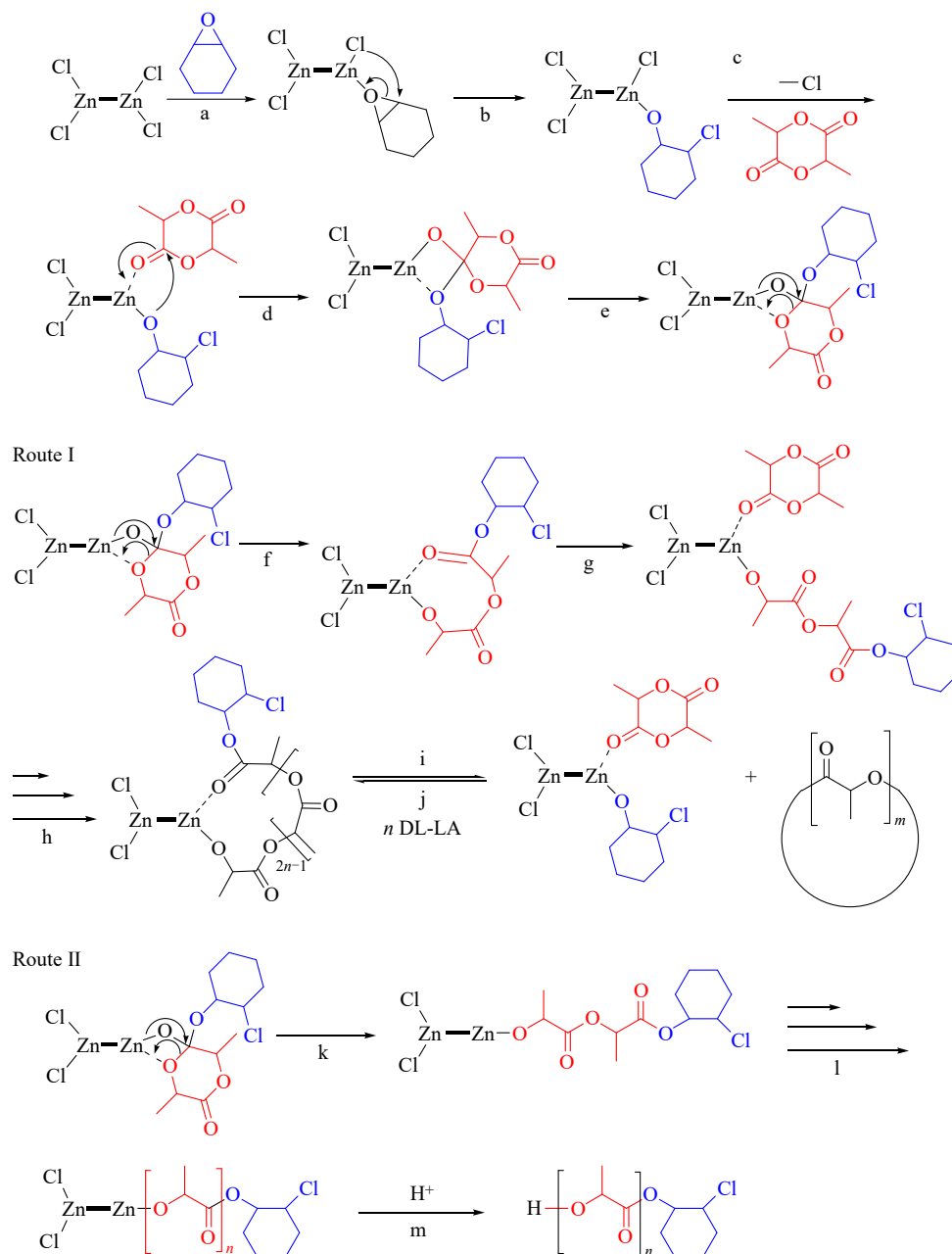


Fig. 3 Proposed reaction mechanism for the *c*-PLA (route I) and *l*-PLA (route II) formation in the presence of binuclear guanidine-based zinc catalyst.

1000/1 的最优比例进行聚合反应, 反应 10 min 时 *L*-LA 的转化率可达 84%, 高于相同条件下 *rac*-LA 60% 的转化率(表 4, entry 1 versus 表 3 entry 2). 继续延长反应时间至 20 min, 该催化体系可以 96% 的转化率使 *L*-LA 高效转化为分子量为 30.1 kg/mol 的 PLLA (表 4, entry 2). 当单体比例扩大至 1×10^4 甚至 5×10^4 倍摩尔量时(表 4, entries 3 and 4), 双核胍基锌配合物仍具有优异表现, TOF 值高达 2.70×10^4 和 $3.45 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. 聚合产物的 DSC 分析结果显示, 单体投料不同, 聚合产物的玻璃化转变

温度呈现出差异, 但熔点的差异并不显著(电子支持信息图 S22).

此外, 针对己内酯(ϵ -CL)和 δ -戊内酯(δ -VL) 等内酯单体, 在相同的投料比([M]/[CHO]/[cat.] = 1000/500/1)和反应条件下, 双核胍基锌配合物均表现出优异的催化性能(电子支持信息表 S2, 图 S23), 并遵循 *rac*-LA > *L*-LA > ϵ -CL > δ -VL 的活性规律. 对于较难开环的 δ -VL, 也可以在 30 min 内实现 67% 的单体转化(电子支持信息表 S2, entry 4), 这也进一步证明该催化剂对内酯的开

Table 4 ROP of *L*-LA initiated by the complex/CHO catalytic system at 150 °C^a.

Entry	[<i>L</i> -LA]:[CHO]:[cat.]	Time (min)	LA Conv. ^b (%)	M_n/D^c (kg/mol/-)	T_g^d (°C)	T_m^d (°C)	TOF ^e (h ⁻¹)
1	5000:1000:1	10	84	22.6/1.31	ND	ND	2.52×10 ⁴
2	5000:1000:1	20	96	30.1/1.39	58.3	166.6	1.44×10 ⁴
3	10000:2000:1	20	90	29.4/1.33	53.3	166.2	2.70×10 ⁴
4	50000:10000:1	60	69	22.0/1.25	ND	ND	3.45×10 ⁴

^a Conditions: 150 °C; ^b According to ¹H-NMR; ^c Measured by GPC at 35 °C in THF, relative to the polystyrene standard with Mark-Houwink corrections^[48]; ^d Measured by DSC; ^e Turnover frequency (TOF) calculated as (mol of monomer consumed) / (mol of catalyst × time of polymerization); ND = not determined.

环聚合具有良好的普适性.

3 结论

研究了双核胍基锌催化剂在 *rac*-LA 开环聚合中的应用, 并成功制备出分子量为 34.3 kg/mol 的环状聚乳酸. 该催化剂具有高热稳定性和出色的聚合活性, 能够在模拟工业生产温度 180 °C 条

件下, 以 2.70×10⁴ h⁻¹ 的高 TOF 值催化 *rac*-LA 聚合, 得到较高分子量的 PLA. 此外, 设计合成的双核胍基锌催化剂具有低毒、价廉和易制备的优点, 对于其他内酯单体的开环聚合也具有良好的普适性, 这为开发绿色环保并具有广泛应用潜力的催化体系提供了新思路.

REFERENCES

- Zhang, X. Y.; Fevre, M.; Jones, G. O.; Waymouth, R. M. Catalysis as an enabling science for sustainable polymers. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(2), 839–885.
- 安泽胜, 陈昶乐, 何军坡, 洪春雁, 李志波, 李子臣, 刘超, 吕小兵, 秦安军, 曲程科, 唐本忠, 陶友华, 宛新华, 王国伟, 王佳, 郑轲, 邹文凯. 中国高分子合成化学的研究与发展动态. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1083–1132.
- 寇新慧, 沈勇, 李志波. 手性脲/有机碱二元体系协同催化外消旋丙交酯立构选择性开环聚合. *高分子学报*, **2020**, 51(10), 1121–1130.
- Mirkhalaf, S. M.; Fagerström, M. The mechanical behavior of polylactic acid (PLA) films: fabrication, experiments and modelling. *Mech. Time Depend. Mater.*, **2021**, 25(2), 119–131.
- Pachekoski, W. M.; Dalmolin, C.; Agnelli, J. A. M. Biodegradable polymeric blends of PHB and PLA for film production. *Polimeros*, **2014**, 24(4), 501–507.
- Gu, J. C.; Xiao, P.; Chen, P.; Zhang, L.; Wang, H. L.; Dai, L. W.; Song, L. P.; Huang, Y. J.; Zhang, J. W.; Chen, T. Functionalization of biodegradable PLA nonwoven fabric as superoleophilic and superhydrophobic material for efficient oil absorption and oil/water separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(7), 5968–5973.
- Shi, J. W.; Zhang, L.; Xiao, P.; Huang, Y. J.; Chen, P.; Wang, X. F.; Gu, J. C.; Zhang, J. W.; Chen, T. Biodegradable PLA nonwoven fabric with controllable wettability for efficient water purification and photocatalysis degradation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6(2), 2445–2452.
- Tümer, E. H.; Erbil, H. Y. Extrusion-based 3D printing applications of PLA composites: a review. *Coatings*, **2021**, 11(4), 390.
- Ebrahimi, F.; Ramezani Dana, H. Polylactic acid (PLA) polymers: from properties to biomedical applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **2022**, 71(15), 1117–1130.
- Tanase, C. E.; Spiridon, I. PLA/chitosan/keratin composites for biomedical applications. *Mat. Sci. Eng. C.*, **2014**, 40, 242–247.
- Dechy-Cabaret, O.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. *ChemInform*, **2005**, 36(14), no.
- Schäfer, P. M.; Herres-Pawlis, S. Robust guanidine metal catalysts for the ring-opening polymerization of lactide under industrially relevant conditions. *ChemPlusChem*, **2020**, 85(5), 1044–1052.
- Finne, A.; Albertsson, A. C. Controlled synthesis of star-shaped l-lactide polymers using new spirocyclic tin initiators. *Biomacromolecules*, **2002**, 3(4), 684–690.
- dos Santos Vieira, I.; Herres-Pawlis, S. Lactide polymerisation with complexes of neutral N-donors—new strategies for robust catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2012(5), 765–774.

- 15 Fliedel, C.; Vila-Viçosa, D.; Calhorda, M. J.; Dagorne, S.; Avilés, T. Dinuclear zinc—N-heterocyclic carbene complexes for either the controlled ring-opening polymerization of lactide or the controlled degradation of polylactide under mild conditions. *ChemCatChem*, **2014**, 6(5), 1357–1367.
- 16 Nylund, P. V. S.; Monney, B.; Weder, C.; Albrecht, M. N-Heterocyclic carbene iron complexes catalyze the ring-opening polymerization of lactide. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12(3), 996–1004.
- 17 Harinath, A.; Bhattacharjee, J.; Sarkar, A.; Panda, T. K. Alkali metal complex-mediated ring-opening polymerization of *rac*-LA, ϵ -caprolactone, and δ -valerolactone. *New J. Chem.*, **2019**, 43(23), 8882–8891.
- 18 Bhattacharjee, J.; Harinath, A.; Nayek, H. P.; Sarkar, A.; Panda, T. K. Highly active and iso-selective catalysts for the ring-opening polymerization of cyclic esters using group 2 metal initiators. *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23(39), 9319–9331.
- 19 Liu, J. J.; Zhang, C.; Li, Z. J.; Zhang, L.; Xu, J. X.; Wang, H. X.; Xu, S. Q.; Guo, T. F.; Yang, K.; Guo, K. Dibutyl phosphate catalyzed commercial relevant ring-opening polymerizations to bio-based polyesters. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 113, 197–207.
- 20 Kan, S. L.; Jin, Y.; He, X. J.; Chen, J.; Wu, H.; Ouyang, P. K.; Guo, K.; Li, Z. J. Imidodiphosphoric acid as a bifunctional catalyst for the controlled ring-opening polymerization of δ -valerolactone and ϵ -caprolactone. *Polym. Chem.*, **2013**, 4(21), 5432–5439.
- 21 Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Polymerization of lactide with zinc and magnesium β -diiminato complexes: stereocontrol and mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(14), 3229–3238.
- 22 Wang, Z. Y.; Xu, G. Q.; Zhou, L.; Lv, C. D.; Yang, R. L.; Dong, B. Z.; Wang, Q. G. Isolelective ring-opening polymerization of racemic lactide catalyzed by N-heterocyclic olefin/(thio)urea organocatalysts. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(6), 709–715.
- 23 Fuchs, M.; Schmitz, S.; Schafer, P. M.; Secker, T.; Metz, A.; Ksiazkiewicz, A. N.; Pich, A.; Kogerler, P.; Monakhov, K. Y.; Herres-Pawlis, S. Mononuclear zinc(II) schiff base complexes as catalysts for the ring-opening polymerization of lactide. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 122, 109302.
- 24 Jones, M. D.; Davidson, M. G.; Keir, C. G.; Hughes, L. M.; Mahon, M. F.; Apperley, D. C. Zinc(II) homogeneous and heterogeneous species and their application for the ring-opening polymerisation of *rac*-lactide. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2009(5), 635–642.
- 25 Hu, M. G.; Song, X. F.; Wang, F. G.; Zhang, W. Z.; Ma, W. H.; Han, F. Z. Ring-opening polymerization of *rac*-lactide catalyzed by magnesium and zinc complexes supported by an NNO ligand. *New J. Chem.*, **2022**, 46(3), 1175–1181.
- 26 Petrus, R.; Lis, T.; Kowaliński, A. Use of heterometallic alkali metal-magnesium aryloxides in ring-opening polymerization of cyclic esters. *Dalton Trans.*, **2022**, 51(23), 9144–9158.
- 27 Federica, S.; Giuseppe, G.; Marina, L.; Consiglia, T.; Mina, M. Zinc and magnesium catalysts for the synthesis for PLA and its degradation: clues for catalyst design. *Mol. Catal.*, **2022**, 528: 112480.
- 28 Marin, P.; Tschan, M. J. L.; Isnard, F.; Robert, C.; Haquette, P.; Trivelli, X.; Chamoreau, L. M.; Guérineau, V.; Del Rosal, I.; Maron, L.; Venditto, V.; Thomas, C. M. Polymerization of *rac*-lactide using achiral iron complexes: access to thermally stable stereo complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(36), 12585–12589.
- 29 Rittinghaus, R. D.; Karabulut, A.; Hoffmann, A.; Herres-Pawlis, S. Active in sleep: iron guanidine catalyst performs ROP on dormant side of ATRP. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(40), 21795–21800.
- 30 Bruckmoser, J.; Henschel, D.; Vagin, S.; Rieger, B. Combining high activity with broad monomer scope: indium salan catalysts in the ring-opening polymerization of various cyclic esters. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12(10), 3295–3302.
- 31 Thongkham, S.; Monot, J.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Simple In-based dual catalyst enables significant progress in ϵ -decalactone ring-opening (co)polymerization. *Macromolecules*, **2019**, 52(21), 8103–8113.
- 32 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. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(49), 11583–11584.
- 33 Chellali, J. E.; Alverson, A. K.; Robinson, J. R. Zinc aryl/alkyl β -diketimines: balancing accessibility and stability for high-activity ring-opening polymerization of *rac*-lactide. *ACS Catal.*, **2022**, 12(9), 5585–5594.
- 34 Xia, M. F.; Zhuo, C. X.; Ma, X. J.; Zhang, X. H.; Sun, H. M.; Zhai, Q. G.; Zhang, Y. D. Assembly of the active center of organophosphorus hydrolase in metal-organic frameworks *via* rational combination of functional ligands. *Chem. Commun.*, **2017**, 53(82), 11302–11305.
- 35 Yu, I.; Acosta-Ramírez, A.; Mehrkhodavandi, P. Mechanism of living lactide polymerization by dinuclear indium catalysts and its impact on isoselectivity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(30), 12758–12773.

- 36 Fang, J.; Yu, I.; Mehrkhodavandi, P.; Maron, L. Theoretical Investigation of lactide ring-opening polymerization induced by a dinuclear indium catalyst. *Organometallics*, **2013**, 32(23), 6950–6956.
- 37 Soobrattee, S.; Zhai, X. F.; Nyamayaro, K.; Diaz, C.; Kelley, P.; Ebrahimi, T.; Mehrkhodavandi, P. Dinucleating amino-phenolate platform for zinc catalysts: impact on lactide polymerization. *Inorg. Chem.*, **2020**, 59(8), 5546–5557.
- 38 Thevenon, A.; Romain, C.; Bennington, M. S.; White, A. J. P.; Davidson, H. J.; Brooker, S.; Williams, C. K. Dizinc lactide polymerization catalysts: hyperactivity by control of ligand conformation and metallic cooperativity. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(30), 8680–8685.
- 39 Ghosh, S.; Schulte, Y.; Wölper, C.; Tjaberings, A.; Gröschel, A. H.; Haberhauer, G.; Schulz, S. Cooperative effect in binuclear zinc catalysts in the ROP of lactide. *Organometallics*, **2022**, 41(19), 2698–2708.
- 40 Kricheldorf, H. R.; Weidner, S. M.; Scheliga, F. Ring-expansion polymerization (REP) of *L*-lactide with cyclic Tin(II) bisphenoxides. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 116, 256–264.
- 41 Haque, F. M.; Grayson, S. M. The synthesis, properties and potential applications of cyclic polymers. *Nat. Chem.*, **2020**, 12(5), 433–444.
- 42 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. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(15), 2627–2630.
- 43 Baško, M.; Kubisa, P. Cationic polymerization of *L,L*-lactide. *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **2010**, 48(12), 2650–2658.
- 44 Wild, U.; Neuhäuser, C.; Wiesner, S.; Kaifer, E.; Wadepohl, H.; Himmel, H. J. Redox-controlled hydrogen bonding: turning a superbase into a strong hydrogen-bond donor. *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20(20), 5914–5925.
- 45 Impemba, S.; Della Monica, F.; Grassi, A.; Capacchione, C.; Milione, S. Cyclic polyester formation with an [OSSO]-type iron(III) catalyst. *ChemSusChem*, **2020**, 13(1), 141–145.
- 46 Suo, H. Y.; Liu, S.; Liu, J. Y.; Zhang, Z. S.; Qu, R.; Gu, Y. N.; Qin, Y. S. Novel epoxide-promoted polymerization of lactides mediated by a zinc guanidine complex: a potential strategy for the tin-free PLA industry. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(40), 4652–4658.
- 47 Chen, J. W.; Wu, X. M.; Zhang, L.; Duan, Z. Y.; Liu, B. Y. Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone mediated by a di-zinc complex bearing a macrocyclic thioether-phenolate[OSSO]-type ligand. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(20), 2971–2979.
- 48 Ghosh, S.; Antharjanam, P. K. S.; Chakraborty, D. Magnesium complexes of the N, O polydentate scaffold: synthesis, structural characterization and polymerization studies. *Polymer*, **2015**, 70, 38–51.
- 49 马钰琨, 沈勇, 李志波. 高热稳定 Lewis 酸碱对催化 L-丙交酯均聚及与乙交酯共聚的 本体开环聚合研究. *高分子学报*, **2022**, 53(8), 923–932.

Research Article

Study on Ring-opening Polymerization of Lactide Catalyzed by Guanidine Zinc Complexes

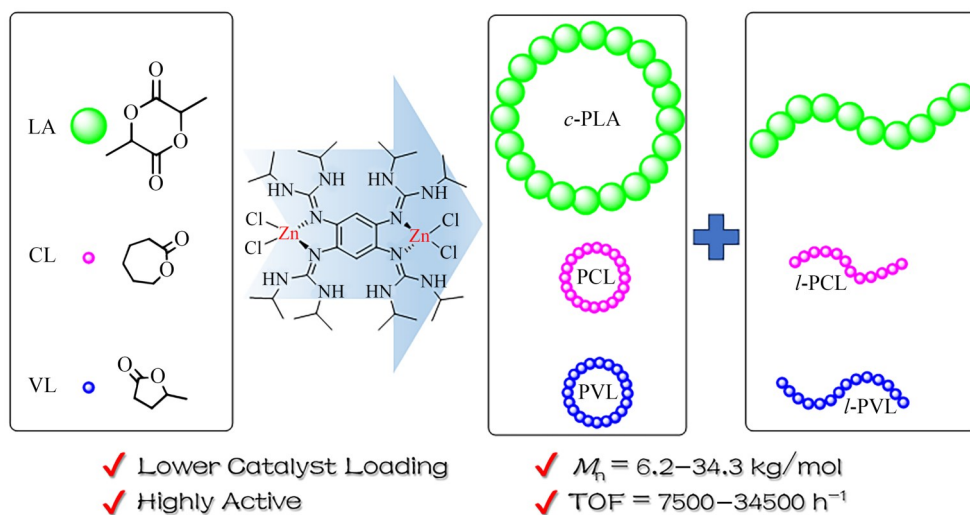
Jiao-yu Liu, Shuang Liu, Hong-yi Suo, Yu-sheng Qin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005)

Abstract Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most important biodegradable polymers, which has attracted much attention due to its renewable raw materials and excellent biodegradation properties. The quest to develop sustainable and high-performance catalytic technologies as alternatives to the tin catalysts, which are prevalent currently, is a hot topic in this field. Cyclic PLA, contrasting with the extensively produced linear PLA, has garnered significant attention due to its superior crystallinity, thermal stability, and low intrinsic viscosity, and it has been reported that the mixture of cyclic poly(lactic acid) and linear poly(lactic acid) has better hydrolysis resistance and thermal stability. This study reports the design and synthesis of a binuclear guanidine zinc complex, exhibiting exceptional activity ($\text{TOF} = 7.50 \times 10^3 - 3.45 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$) in catalyzing lactide ring-opening polymerization

* Corresponding author: Yu-sheng Qin, E-mail: ysqin@ytu.edu.cn

for the efficient production of cyclic poly(lactic acid) under simulated industrial conditions. Gel permeation chromatography (GPC) analysis revealed a narrow, unimodal distribution (1.25–1.49) of the obtained products, with a molecular weight range of 6.2–34.3 kg/mol. Matrix-assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry (MALDI-TOF-MS) characterization of low molecular weight products confirmed the predominant presence of cyclic PLA, allowing for the proposal of a plausible ring formation mechanism. Moreover, the experiment demonstrated the binuclear guanidine zinc complex's effective catalytic action on a diverse range of lactone monomers, offering a novel avenue for the development of broad-spectrum catalytic systems within the realm of metal catalysis.



Keywords Metal guanidine complex, Lactide, Cyclic poly(lactic acid), Binuclear zinc complex