

## 有机小分子催化环醚与环状酸酐共聚研究进展

胡岚方, 张兴宏\*

(浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 有机小分子催化聚合反应是合成化学领域新的重要方向。有机催化环醚（主要为环氧化物）与环状酸酐共聚制备聚酯的合成路线，由于单体来源广泛、有机催化剂低毒、对水和空气不敏感等特点，具有广阔的应用前景。本文按有机小分子催化剂、环醚与环状酸酐的种类综述了近年来出现的有机催化共聚合生成聚酯的反应，并详细讨论了共聚反应和机理，尤其是高催化活性和聚合可控性的Lewis酸碱对催化共聚的机理；提出了利用Lewis酸为增长链阴离子提供结构因素（如基团和电子结构效应）来调控聚合的方法。今后，催化环氧化物与环状酸酐共聚研究的中心任务仍然是发展新的高活性的有机催化剂，并实现“活性”的全交替共聚反应，进一步提高共聚物的分子量，并实现共聚反应的化学选择性、区域和立体选择性反应的精确控制。

**关键词:** 有机小分子催化；环醚；环氧化物；环状酸酐；开环共聚

中图分类号: O63

文献标志码: A

## Recent Progress in the Copolymerization of Cyclic ethers and Cyclic Anhydrides via Organocatalysts

HU Lan-fang, ZHANG Xing-hong\*

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** It is an emerging method to synthesize polymers via organocatalysts in very recent years. More attention has been paid to the organocatalytic ring-opening copolymerization of cyclic ethers (epoxides) with cyclic anhydrides since that these monomers are abundant and most of organocatalysts are low toxic and non-sensitive to oxygen and moisture. Thus, the organocatalytic copolymerization of epoxides with cyclic anhydrides is very promising and has a wide application

收稿日期: 2018-10-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(21474083)和浙江省杰出青年基金项目(LR16B040001)

作者简介: 胡岚方(1989-), 男, 湖北荆州人, 博士, 博士后, 主要研究方向: 环氧化物与环状酸酐、一碳单体开环共聚。E-mail: 11529021@zju.edu.cn

通信联系人: 张兴宏, E-mail: xhzhang@zju.edu.cn

prospect. In this review, the types of organocatalysts, cyclic ethers (epoxides) and anhydrides are systematically presented with detail discussion. The typical copolymerization and related mechanism are intensively discussed. Of special, the activity of the Lewis pairs consisted of the organoboron compounds and onium salts are comparable to the counterparts of metal organic catalysts, which means that the organocatalysts have a great potential in synthesizing polyesters. A synthetic strategy is proposed to utilize neutral organic molecules (i.e., Lewis acids) to introduce the steric and electronic effect for the growing anions for controlled copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides. The future mission in this field is to develop highly active organocatalysts for the *living* copolymerization of epoxides with cyclic anhydrides for making polyesters with perfect selectivity (including chemoselectivity, regioselectivity and stereoselectivity).

**Key words:** organocatalyst; cyclic ether; epoxide; anhydride; ring-opening copolymerization

聚酯是一类用途非常广泛的高分子材料，可用作纤维、塑料和热固性材料。国内聚酯市场迅猛发展，截止 2017 年底，中国聚酯产能已达到 5055 万吨。目前，用于合成聚酯的方法主要有三种（如图 1）。第一，二元醇与二元酸的缩聚，常采用金属催化剂，原料较便宜，是传统合成聚酯的方法。但在反应过程要不断脱除小分子，需高温高真空的苛刻条件，能耗相对较高，所得聚酯的分子量相对较小而分布较宽。如日常生活中用的对苯二甲酸乙二醇酯（PET）即通过缩聚方法生产。第二，内酯开环聚合是原子经济性的合成路线，但内酯单体的成本相对较高，可用的单体种类有限。金属催化剂和有机小分子催化剂均可以催化内酯聚合。典型如通过丙交酯开环得到聚乳酸（PLA）。第三，环氧化物与环状酸酐开环共聚，较之于前两种方法，不仅具有原子经济性，且环氧化物和环状酸酐种类多，来源广泛，可制得多种不同结构的聚酯；同时，很多环氧化物或环状酸酐也可由生物源获得<sup>[1-5]</sup>，如能大规模工业化的话，则可以减少聚酯合成对石化资源的依赖。鉴于此，环氧化物与环状酸酐开环聚合制备聚酯的路线近年来逐渐得到广泛的关注与研究。

合成聚酯的关键在于高效高选择性的催化剂。近期，Williams 教授和 Coates 教授分别综述了金属配合物催化环状酸酐与环氧化物共聚的体系<sup>[6,7]</sup>。与金属催化剂相比，大多数有机小分子酸或碱无需复杂的合成步骤，具有较低的毒性，同时因所制得的聚合物颜色较浅且不含金属残留，在食品、医药、微电子材料等应用领域具有优势。但是有机小分子催化（或称有机催化）环氧化物与环状酸酐的开环共聚仍存在巨大的挑战。近年来，国内外研究者开展了有机小分子催化环氧化物与如二氧化碳（CO<sub>2</sub>、碳酸酐）、氧硫化碳（COS、可视为硫

代碳酸酐) 和环状酸酐共聚的研究工作, 取得了较大进展<sup>[8-14]</sup>。本文主要介绍近年来快速发展的有机小分子催化体系, 及时总结了有机催化环醚(主要是环氧化物)与环状酸酐共聚研究的进展, 包括有机小分子催化剂、环醚和环状酸酐的种类特点和催化机理, 并展望了未来的发展趋势。

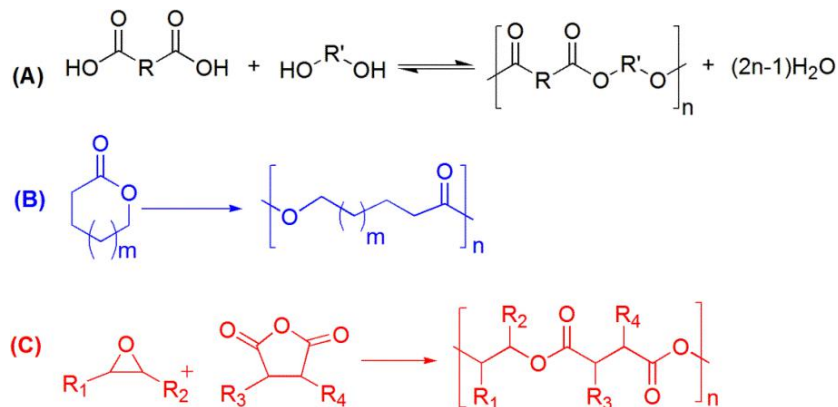


图 1 制备聚酯的三种典型方法: (A) 缩聚; (B) 开环聚合; (C) 开环共聚。

Fig.1 Three methods of synthesizing polyesters: (A) Condensation, (B) Ring-opening polymerization, (C) Ring-opening copolymerization.

## 1 环状酸酐与环醚(主要是环氧化物)

可用于制备聚酯的环状酸酐与环氧化物的种类很多。在已报道环状酸酐与环氧化物共聚的研究中, 涉及到的环氧化物和环状酸酐单体各超过 20 种。简单组合则有可能制备 400 多种不同结构的聚酯, 因而可以极大地丰富聚酯的性能。同样, 适用于有机小分子催化剂的环状酸酐和环氧化物的单体范围也非常广泛, 总结列于图 2 和图 3 中。

### 1.1 环状酸酐

在有机小分子催化共聚制备聚酯的研究中, 已报道的环状酸酐结构如图 2 所示。如丁二酸酐(SA)、甲基丁二酸酐(MSA)、二甘醇酐(DGA)、马来酸酐(MA)、柠康酸酐(CA)、戊二酸酐(GA)、邻苯二甲酸酐(PA)、四氯邻苯二甲酸酐(tCIPA)、六氢苯酐(CHA)、联苯酸酐(DPA)、外型-降冰片烯二酸酐(*exo*-NA)、内型-降冰片烯二酸酐(*endo*-NA)、外型-呋喃-马来酸酐加成物(*exo*-FMA)、外型-环己烯-马来酸酐加成物(*exo*-CHMA)。其中 PA、MA 是廉价易得的基础化学品, 有机催化它们与环氧化物共聚的活性可与金属催化剂的活性接近或相当<sup>[10, 15-29]</sup>, 所得聚酯的分子量可达 124 kg/mol, 分子量分布窄 ( $D < 1.15$ )<sup>[14]</sup>。含苯环的 PA 参与共聚, 所得聚酯的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 一般较高, 最高达 165 °C<sup>[5]</sup>。对于 MA, 由于其含不饱和双键, 与环氧化物开环共聚时, 得到的是

不饱和聚酯<sup>[25, 27, 30]</sup>, 可以进一步固化或后修饰<sup>[31-33]</sup>。MA 还可与一些生物基单体通过 Diels-Alder 反应一步制备生物基环状酸酐, 再与环氧化物共聚, 制得生物基聚酯<sup>[3, 4, 34]</sup>。值得注意的是, DGA 是氧含量最高的环状酸酐, 其氧碳 (O/C) 比为 1, 因而是制备富氧型聚酯的重要单体。如将其与环氧乙烷共聚, 所得的富氧型聚酯可用于锂离子传导, 在聚合物电解质等方面有潜在用途<sup>[35]</sup>。

以可再生的生物源单体为原料制备生物基聚合物, 是关系人类社会可持续发展的重要研究领域。一些环状酸酐可以由生物途径获得。如 SA, 又称为琥珀酸酐, 可从植物树脂中获取, GA 可由碳水化合物源的戊二酸制得<sup>[36]</sup>, CA 则由柠檬酸热解制得<sup>[37]</sup>。相关的共聚反应如, Maeda 等早在 1997 年<sup>[38]</sup>首次报道了生物基 SA 与环氧乙烷 (EO) 的共聚反应, 制得了结晶性聚酯; Takasu 等<sup>[39]</sup>报道了 GA 与糖基环氧化物共聚, 制得了相应的生物基聚酯; Thomas 等<sup>[40]</sup>报道了由戊二酸起始由串联反应制备聚酯的途径; Duchateau 等<sup>[21]</sup>报道了 CA 与氧化苯乙烯 (SO) 共聚体系, 得到了  $M_n$  较低 (1.7-3.2 kg/mol) 和宽分布的不饱和聚酯。

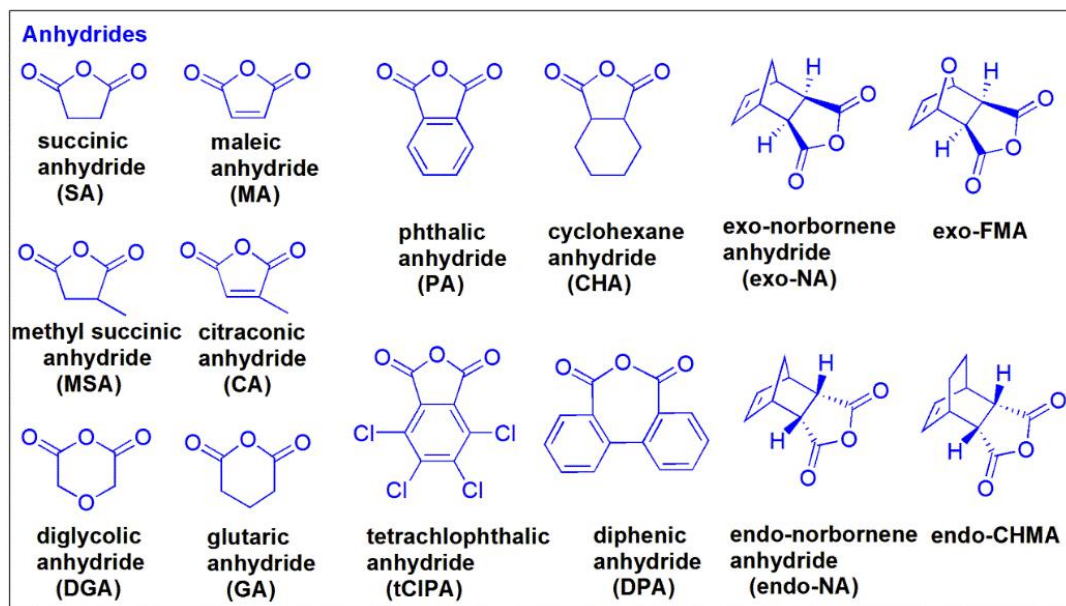


图 2 有机小分子催化制备聚酯的环状酸酐

Fig.2 Cyclic anhydrides for preparing polyesters via organocatalyst.

根据环状酸酐所含环的数量, 可分为一元、二元及三元环状酸酐。如 MA、SA 属于一元环状酸酐, PA、CHA 属于二元环状酸酐, 而 *exo*-NA、*endo*-NA、*exo*-FMA、*endo*-CHMA 等为三元环状酸酐。三元环状酸酐一般由烯类单体与 MA 通过 Diels-Alder 反应制备。由于其结构特性, 与环氧共聚反应时存在立体选择性的问题。比如刘宾元等<sup>[11]</sup>报道的有机催化 *exo*-NA、*endo*-NA 与环氧环己烷 (CHO) 共聚, 可制得高度立构规整的聚酯。再如李悦生

教授等<sup>[13]</sup>利用有机路易斯酸碱催化 NA、*exo*-FMA、*exo*-CHMA 与多种环氧化物共聚, 制得了高区域选择性、立构规整的聚酯。这些是近期有机小分子催化合成聚酯研究的代表性工作。

## 1.2 环醚（主要是环氧化物）

环氧化物是高分子工业中常见的基础化学品之一, 可与环状酸酐共聚合成聚酯。如 EO、环氧丙烷 (PO)、1,2-环氧丁烷 (BO)、环氧氯丙烷 (ECH)、CHO、SO、苯基缩水甘油醚 (PGE)、呋喃缩水甘油醚 (FGE) 和氧化柠檬烯 (LO) 等。已报道的用于有机催化共聚体系的环氧化物约 15 种, 列于图 3 中。其中, 关于 PO、CHO、SO 与环状酸酐共聚的研究相对较多<sup>[6]</sup>。早在 1985 年, 日本科学家 Inoue 等<sup>[41]</sup>报道了 PO 与 PA 的交替共聚, 所得聚酯的  $M_n$  为 3.0 kg/mol。CHO 与环状酸酐共聚时, 可得到高  $T_g$  的聚酯。CHO 可分别与 PA<sup>[19, 20, 24, 42]</sup>、MA<sup>[23, 28, 43, 44]</sup>和 SA<sup>[45, 46]</sup>等数十种环状酸酐共聚<sup>[4, 19, 20, 47]</sup>, 所得聚酯  $T_g$  高达 184 °C<sup>[4]</sup>。与 PO、CHO 不同, 含有苯基的 SO 也常与环状酸酐共聚<sup>[20, 21, 23, 29, 48, 49]</sup>。例如, Duchateau 等于 2012 年<sup>[50]</sup>催化 SO 与不同结构的环状酸酐共聚, 得到了窄分布的全交替半芳香聚酯。2013 年, Chisholm 等<sup>[48]</sup>报道了 SO 与环状酸酐共聚的立体化学及机理, 结果表明: SO 的亚甲基与次甲基的位置均可能发生开环, 当在次甲基碳上发生亲核反应时, 其构型易发生反转。作为生物源的环氧单体, LO、FGE 也受到了研究者的青睐。如 Coates 等<sup>[46]</sup>报道了 LO 与 DGA 的共聚, 得到分子量较高 ( $M_n = 18\text{--}36$  kg/mol)、分布较窄 ( $D = 1.2\text{--}1.3$ ) 的聚酯。Thomas 等<sup>[40]</sup>催化 LO 与樟脑酸酐共聚, 所得聚酯的分子量  $M_n$  达 27 kg/mol, 分子量分布  $D$  也较窄 ( $\sim 1.2$ )。Kleij 等<sup>[5]</sup>及 Duchateau 等<sup>[51]</sup>也分别报道了催化 LO 与 PA 开环共聚制备生物基聚酯的研究。李悦生等<sup>[13]</sup>利用三乙基硼 (TEB) 和双 (三苯基膦) 氯化铵 (PPNCl) 组成的二元体系催化 FGE 与 *endo*-CPMA 开环共聚, 成功制备了立构规整的生物基聚酯。

除了三元环氧化物, 环张力较小的四元环醚和五元环醚也可用于制备聚酯, 如图 4-5 所示。Nishikubo 等<sup>[52]</sup>研究报道了季鏍盐催化氧杂环丁烷衍生物 (BMEO、EPMO) 与环状酸酐 (PA、DPA) 的共聚 (图 4), 所得聚酯  $M_n$  可达 11.1 kg/mol。Tang 等<sup>[53]</sup>利用  $Nf_2NH$  催化四氢呋喃 (THF) 与环状酸酐开环共聚 (图 5) 时发现, 在 120 °C 下本体共聚, 得到了交替结构的聚酯, 而降低反应温度至 50 °C 时, 所得聚合物含聚醚链节, 分子量低而分布很宽, 表明低温下的共聚反应不可控。

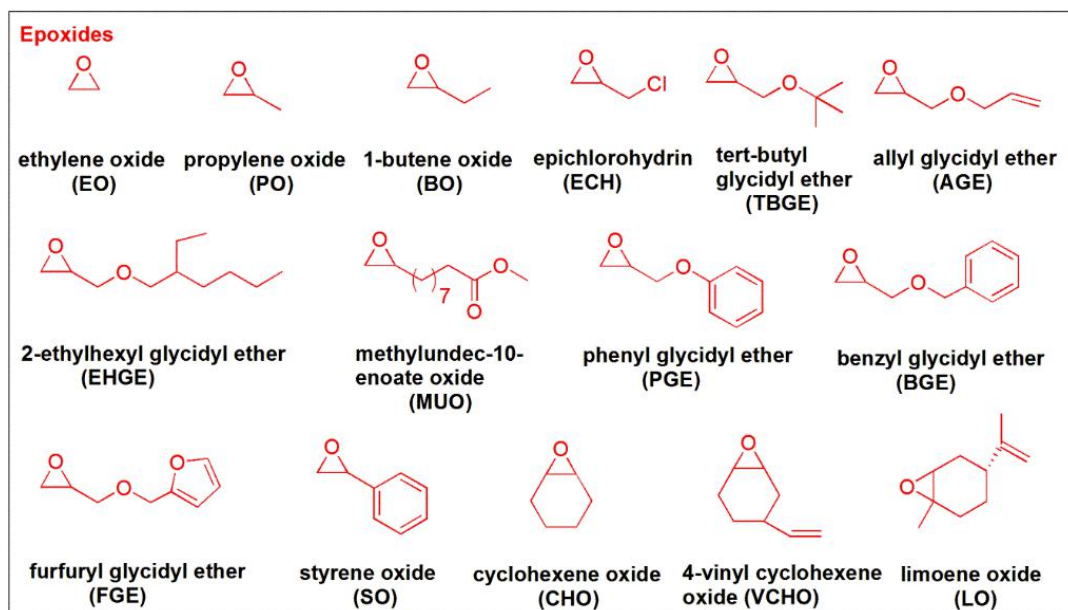


图3 有机小分子催化制备聚酯的环氧化物

Fig. 3 Epoxides for preparing polyesters via organocatalysis.

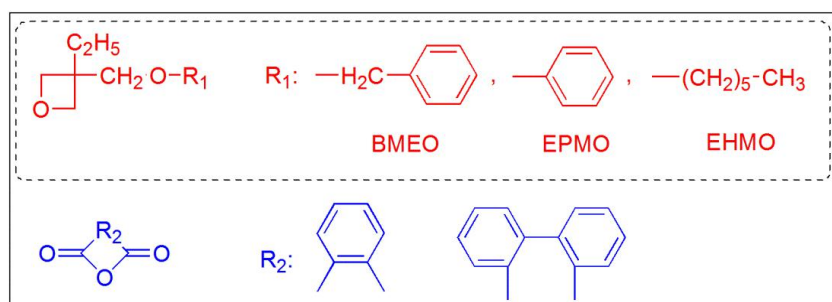


图4 氧杂环丁烷衍生物与环状酸酐共聚的体系

Fig. 4 The oxetane derivatives for preparing polyesters via the copolymerization with anhydrides

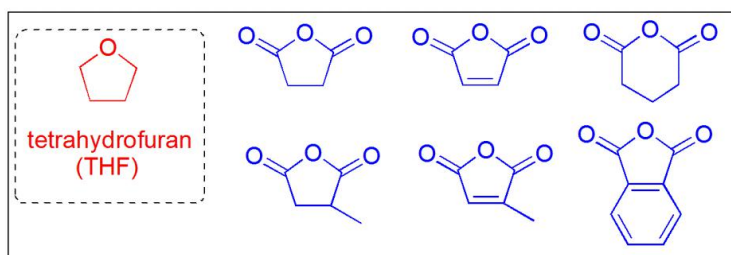


图5 四氢呋喃与不同结构的环状酸酐共聚

Fig. 5 Tetrahydrofuran for preparing polyesters via the copolymerization with various anhydrides

## 2 有机小分子催化剂

有机小分子催化聚合已经成为高分子合成的重要手段<sup>[54]</sup>。有机小分子可催化环醚、内酯、交酯、内酰胺、环状碳酸酯等多种杂环单体的开环聚合及一些乙烯基单体的聚合<sup>[54, 55]</sup>。其中有机催化内酯和交酯<sup>[54, 56-58]</sup>、环状碳酸酯<sup>[59]</sup>和环醚<sup>[60-63]</sup>开环聚合已被广泛地研究, 有机催化内酰胺开环聚合<sup>[64]</sup>也有研究报道。早在 1960 年, Fischer<sup>[65]</sup>首次报道了有机小分子叔胺及季铵盐催化各种环状酸酐和环氧化物的开环共聚。研究发现, 当胺类小分子催化共聚反应时, 生成聚醚的副反应可被显著抑制。随后, 一些研究者对有机小分子催化环氧化物与环状酸酐开环共聚展开了研究<sup>[66-68]</sup>。然而相当长一段时间内, 有机催化环醚与环状酸酐共聚的发展非常缓慢<sup>[69]</sup>。2002 年, Nishikubo 等<sup>[52]</sup>尝试采用季铵盐如四丁基氯化铵 (NBu<sub>4</sub>Cl)、四丁基溴化铵 (NBu<sub>4</sub>Br)、四丁基氯化磷 (PBu<sub>4</sub>Cl)、四丁基溴化磷 (PBu<sub>4</sub>Br) 和四苯基溴化磷 (PPh<sub>4</sub>Br) 催化氧杂环丁烷与芳香族环状酸酐开环共聚。这些体系表现出了较低的催化活性, 如在 130 °C 下反应 24 h, 单体仍未完全转化。总体上, 早期的有机催化体系活性较低, 所得的聚酯分子量低、分子量分布宽。

2007 年, 康奈尔大学的 Coates 教授等采用  $\beta$ -二亚胺锌催化剂实现了高效催化环氧化物与环状酸酐的共聚, 制得了分子量高、分布窄的聚酯<sup>[46]</sup>。自此, 金属催化环氧化物与环状酸酐共聚的研究迅速发展起来<sup>[16, 20, 26-28, 40, 43-45, 70]</sup>。有机小分子催化共聚合成聚酯的路线也再次引起了关注。图 6 中列出了近年来用于催化环醚与环状酸酐开环共聚的有机小分子催化剂。2015 年, Jan Merna 等<sup>[42]</sup>在研究铁的络合物(salen)Fe(III)Cl 与助催化剂催化 CHO 与 PA 共聚时发现, 单独采用助催化剂 PPNCI 或 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 也能催化共聚反应, 所得聚酯分子量  $M_n$  为 5.0-14.8 kg/mol, 分子量分布较窄 ( $D=1.13-1.31$ )。同年, 刘宾元和 Kim 等<sup>[11]</sup>采用 PPNCI、NBu<sub>4</sub>Cl、DMAP、三苯基磷 (PPh<sub>3</sub>)、N-甲基咪唑 (N-MeIm)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU)、1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯 (TBD) 在 110 °C 下催化 CHO 与外型-降冰片烯二酸酐(*exo*-NA)开环共聚, 部分催化剂的活性顺序为: PPNCI > N-MeIm > NBu<sub>4</sub>Cl > DBU; 当采用 DMAP, PPh<sub>3</sub> 和 TBD 为催化剂时, 环状酸酐几乎不转化; 当采用 PPNCI 催化共聚, 得到了具有顺式-2,3-(外型, 外型) [*cis*-2, 3-(*exo*, *exo*)]或反式-2,3-(外型, 内型) [*trans*-2, 3-(*exo*, *endo*)]构型的高立构规整结构, 且由降冰片烯二酸酐 (NA) 类型 (*exo* 或 *endo*)、环氧化物与环状酸酐的比例和反应温度来调控。所得 *cis* (>99%) 和 *trans* (>99%) 的聚酯均是无定形的聚合物,  $T_g$  分别为 129.8 和 115.9 °C。2017 年 Hošťálek 等<sup>[71]</sup>利用 DMAP、PPNCI、NBu<sub>4</sub>Cl、NBu<sub>4</sub>Br、PPh<sub>3</sub>、TBD、三乙烯二胺 (DABCO) 催化 CHO 与 PA 共聚, 得到了高交替度的聚酯。同年, 赵俊鹏等<sup>[12]</sup>采用膦腈碱 (*t*-BuP<sub>1</sub>) 催化 EO 与 PA 开环共聚, 得到分子量可控且完美交替的聚酯, 分子量  $M_n$  可达 51.7 kg/mol, 分子



量分布 $D < 1.1$ 。 $t\text{-BuP}_1$ 具有适中的碱性，能恰当地活化羧基链末端并钝化羟基链末端，从而实现严格地交替增长，完全抑制了环氧化物自聚和酯交换副反应。

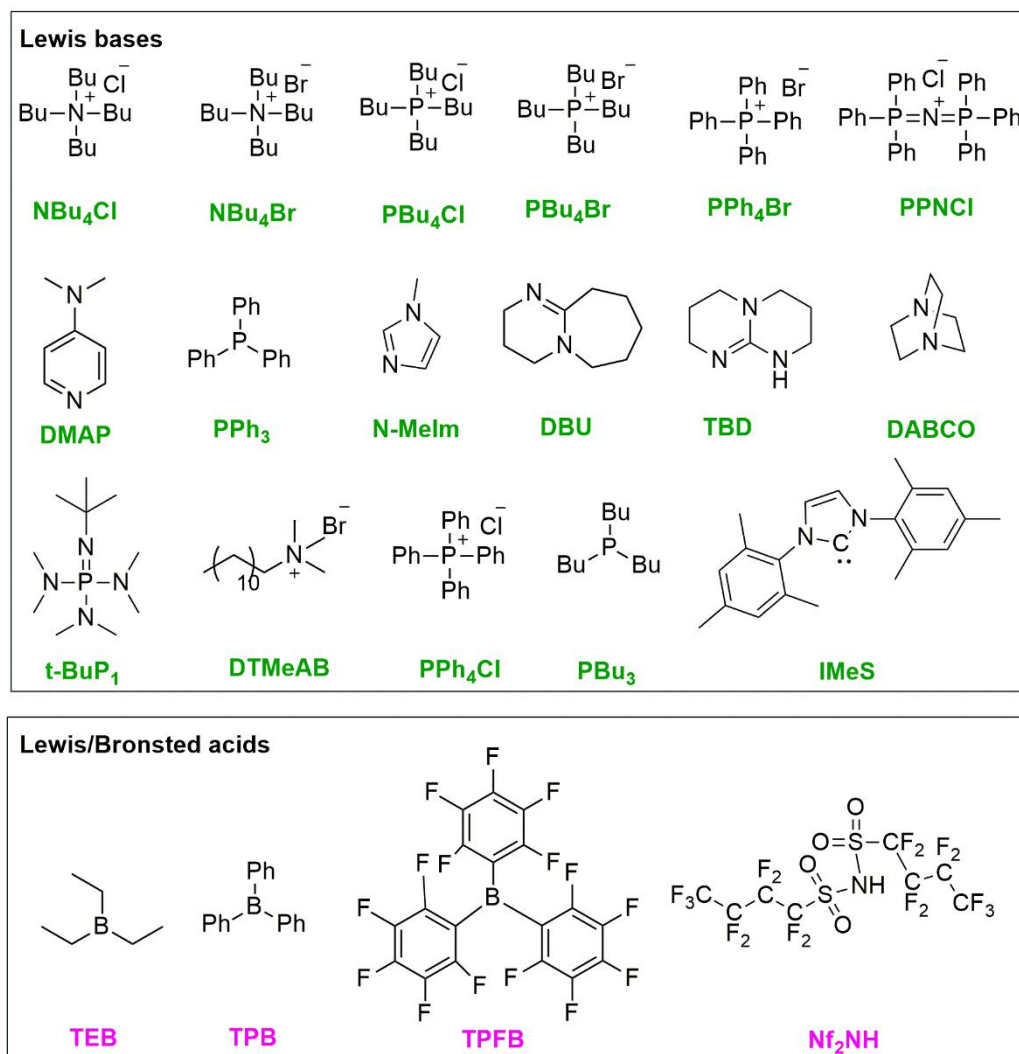


图 6 用于催化环氧化物与环酐共聚的各种有机小分子催化剂

Fig. 6 Various small organic molecules for the copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides.

在金属催化合成聚酯的体系中，常用有机小分子碱为助催化剂（当有机小分子碱能单独催化聚合时，实为共催化剂），本质上构成了金属 Lewis 酸碱对的催化体系。本小组<sup>[10]</sup>实现了有机 Lewis 酸碱对催化环氧化物和环状酸酐的共聚。我们采用 TEB 和 TPB 与各种鎓盐（DTMeAB、NBu<sub>4</sub>Br、NBu<sub>4</sub>Cl、PPh<sub>4</sub>Br、PPh<sub>4</sub>Cl、PPnCl）组成的二元有机酸碱对体系催化 PO 与 MA 共聚。其中 TEB 与各种鎓盐组成的 Lewis 酸碱对，均能高活性催化 PO 与 MA 交替共聚。同时该有机催化体系具有较大的单体适用范围。李悦生等<sup>[13]</sup>同期报道了 TEB、TPB 分别与 PPnCl、 $t\text{-BuP}_1$ 、三丁基磷（PBu<sub>3</sub>）、N-杂环卡宾（IMeS）及 DMAP 组成的催化体



系, 成功催化不同结构的环氧化物与 NA 的共聚。Kummari 等<sup>[72]</sup>也报道了 TEB 与 PPNCl、DMAP、TBD 催化 CHO、SO、TBGE 与 PA 交替共聚, 制备的聚酯分子量  $M_n$  可达 57.5 kg/mol, 分子量分布  $D$  可达 1.07。这些 Lewis 酸碱对的活性和可靠性均显著优于单一碱催化的体系。与上述催化体系不同的是, Tang 等<sup>[53]</sup>采用多氟丁基磺酸氨 ( $NF_2NH$ ) 作质子酸催化剂, 在 100-120 °C 下首次实现了五元环醚 THF 与环状酸酐阳离子开环共聚。

### 3 有机小分子催化开环共聚机理

正确认识催化机理可以引导人们制备高效高选择性的催化剂。从以上讨论的催化体系和单体来看, 有机小分子催化共聚的机理可以分为阴离子、阴离子配位和阳离子三种共聚机理。

#### 3.1 阴离子聚合机理

环氧化物与环状酸酐开环共聚的引发剂有无机盐、有机盐及有机碱等<sup>[18]</sup>。早期常用的引发剂是叔胺<sup>[14]</sup>。Fischer 等<sup>[14]</sup>提出了如图 7 所示的阴离子共聚机理。首先, 环状酸酐被叔胺活化开环, 形成一端为季铵阳离子及另一端为羧酸根阴离子的两性离子, 该反应为可逆过程 (A)。由于体系中环状酸酐作为单体, 其用量远大于叔胺, 所以平衡向右移动。值得一提的是, 环状酸酐被活化的同时, 叔胺被钝化 (B), 这恰好解释了环状酸酐与叔胺结合物可抑制环氧化物自聚的现象。其次, 两性离子中的羧酸根阴离子再进攻环氧化物, 生成了烷氧基阴离子活性种。交替地重复以上步骤, 即链增长形成聚酯 (B、C)。同时, 当链端的铵根离子为烷氧基阴离子取代时, 也可以形成聚酯 (D)。

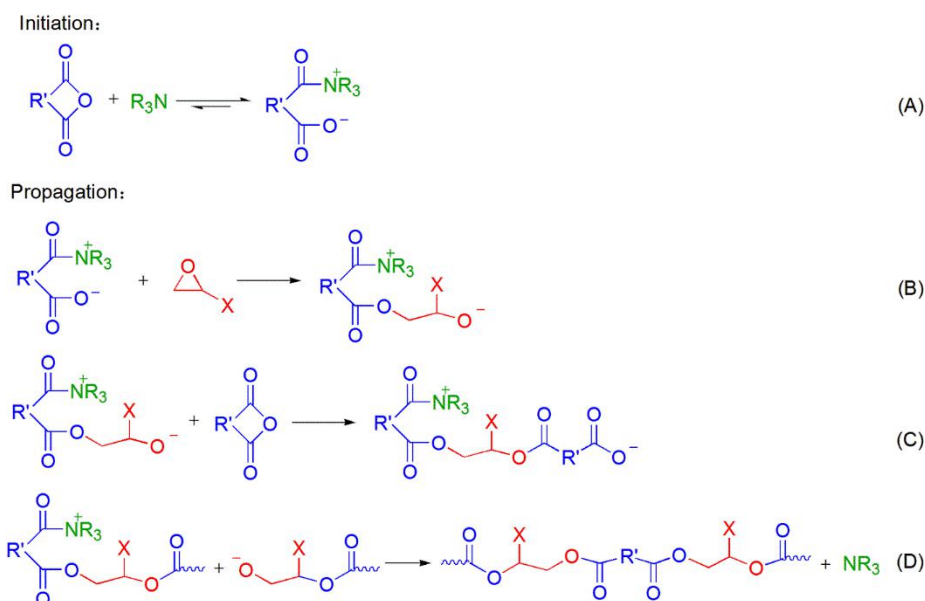


图 7 叔胺催化环氧化物与环状酸酐阴离子开环共聚<sup>[65]</sup>

Fig. 7 Plausible mechanism of epoxide/anhydride copolymerization catalyzed by tertiary amine

2017 年, 赵俊鹏等<sup>[12]</sup>发现 *t*-BuP<sub>1</sub> 可有效催化 EO 与 PA 开环交替共聚, 提出了链末端活化/钝化阴离子机理 (图 8)。结合反应中涉及的各种小分子的 *pK<sub>a</sub>* 值, 作者推测了反应机理。在共聚反应中, *t*-BuP<sub>1</sub> 能夺取羧酸链末端的质子, 从而活化链末端, 而 *t*-BuP<sub>1</sub>H<sup>+</sup> 上的质子又易被烷氧基链末端夺取, 从而钝化了烷氧基链末端。换句话说, *t*-BuP<sub>1</sub> 能交替重复地充当 PA 链末端的活化剂和 EO 链末端的钝化剂, 羧酸根阴离子活性种具有足够的活性与 EO 反应, 而烷氧基活性种的活性相对低, 从而避免了成醚的副反应。这种质子在催化剂与增长链之间穿梭的自我缓冲机制是交替共聚具有高选择性和可控性的关键。

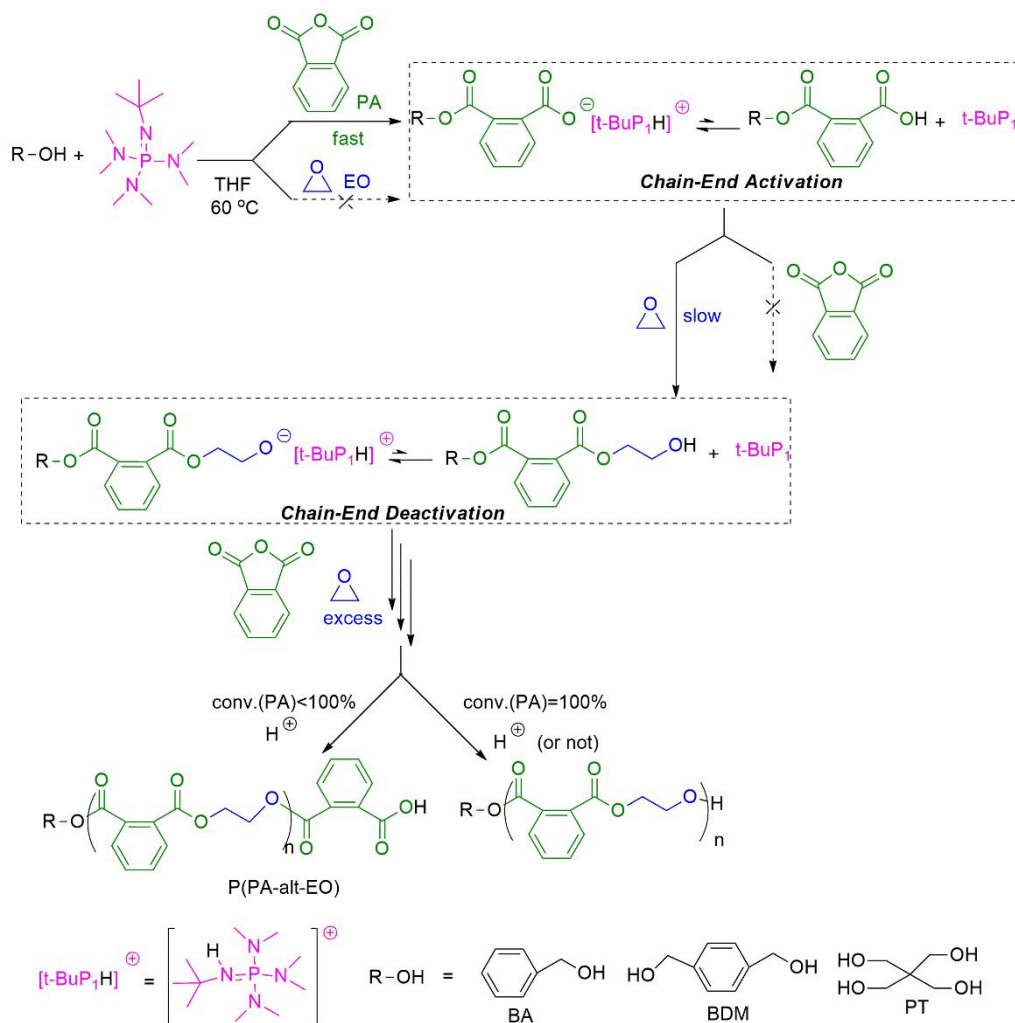

 图 8  $t\text{-BuP}_1$  催化 PA 与 EO 开环交替共聚的可能机理<sup>[12]</sup>

 Fig. 8 Plausible Mechanistic Pathway and Important Annotations for  $t\text{-BuP}_1$ -Catalyzed EO/PA Polymerization

### 3.2 配位活化机理

配位活化机理常见于金属催化共聚的体系, 尽管存在配位作用, 但因单体插入后形成阴离子物种, 我们认为实质上还是属于阴离子增长机理。具有配位能力的金属催化剂在催化环氧化物与环状酸酐共聚时, 往往表现出较高的活性和选择性。Coates 等<sup>[73]</sup>发现, 当氟代 (salph)AlCl 催化 NA 与过量 PO 共聚时, 即使 NA 完全转化, 副反应也被有效地抑制。与 Al 同族的元素 B 具有较强的路易斯酸性, 能与 O、N 等杂原子配位, 因而可形成典型的有机配位键。这一配位过程, 也有利于从质子型引发剂分子中夺氢, 从而有利于形成阴离子活性中心。本小组等首次利用 TEB 与镱盐组成 Lewis 酸碱对, 成功催化了环氧化物与环状酸酐的共聚, 得到了结构明确的聚酯, 显著抑制了酯交换、醚化等副反应的发生<sup>[10]</sup>。如图 9 所示, 在无引发剂的体系中, 与 TEB 配位的镱盐负离子参与引发, PO 与 MA 交替插入实现

链增长；在外加引发剂（如苄醇）的体系中，TEB 与苄醇的氧原子配位，促使质子离去，从而形成了与 TEB 配位的阴离子，并引发反应，随后 PO 与 MA 交替插入实现链增长。值得注意的是，链增长过程中，烷氧基链末端为 TEB 所稳定，导致 PO 难插入，从而抑制了聚醚链节的形成。即使环状酸酐完全转化，PO 也难以插入继续增长。同时，链末端 TEB 的位阻效应也使环氧化物的区域选择反应程度有一定提高。

相对于单纯的阴离子共聚反应，金属配位催化以及有机 Lewis 酸碱催化的模式中，增长链阴离子可视为被金属离子或 Lewis 酸中心所稳定（或活化），使得阴离子具有一定的基团和电子效应。因此可以通过有机骨架的改变而精确调控聚合反应，这也是金属催化聚合体系能可控共聚的重要结构原因。基于有机 Lewis 酸碱对的催化体系，遵循相同的模式也应该可能实现可控聚合。因此，有机 Lewis 酸的结构调控将是这一类有机催化剂发展的正确方向。

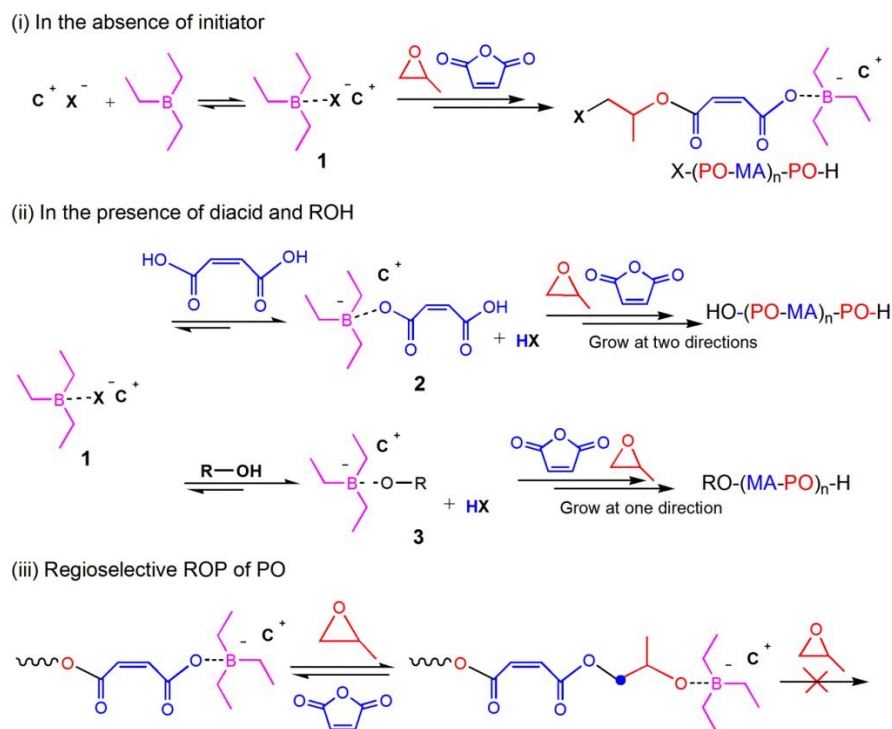


图 9 Lewis 酸碱对催化共聚的可能机理<sup>[10]</sup>

Fig. 9 Proposed Copolymerization Mechanism Using Lewis Pair

### 3.3 阳离子聚合机理

阳离子聚合主要见于丁氧环、THF 与环状酸酐的开环共聚。由于四、五元环醚的环张力小，阴离子亲核能力不足以进攻极性较弱的碳原子，但阳离子可以进攻其电负性较强的氧原子。典型代表是  $\text{Nf}_2\text{NH}$  催化 THF 与环状酸酐的共聚<sup>[53]</sup>，其共聚机理如图 10 所示。首先，质子从  $\text{Nf}_2\text{NH}$  上解离后，先与环状酸酐结合形成氧鎓阳离子。控制实验也表明无环状酸酐时，THF 不会自聚。随后，THF 进攻环状酸酐分子的羰基，开环后形成新的氧鎓阳离子，

酸酐的氧原子再次进攻鎝盐化 THF, 两种单体交替插入, 实现链的不断增长。其中, 环状酸酐不仅作为单体, 同时也在共聚反应中起到了引发作用。链增长时, 由于环状酸酐不能自聚, 由环状酸酐形成的氧鎝阳离子只能使 THF 发生开环反应形成 THF 上的氧鎝离子。因此, THF 不仅能与环状酸酐开环共聚生成聚酯, 也能自聚产生聚醚。

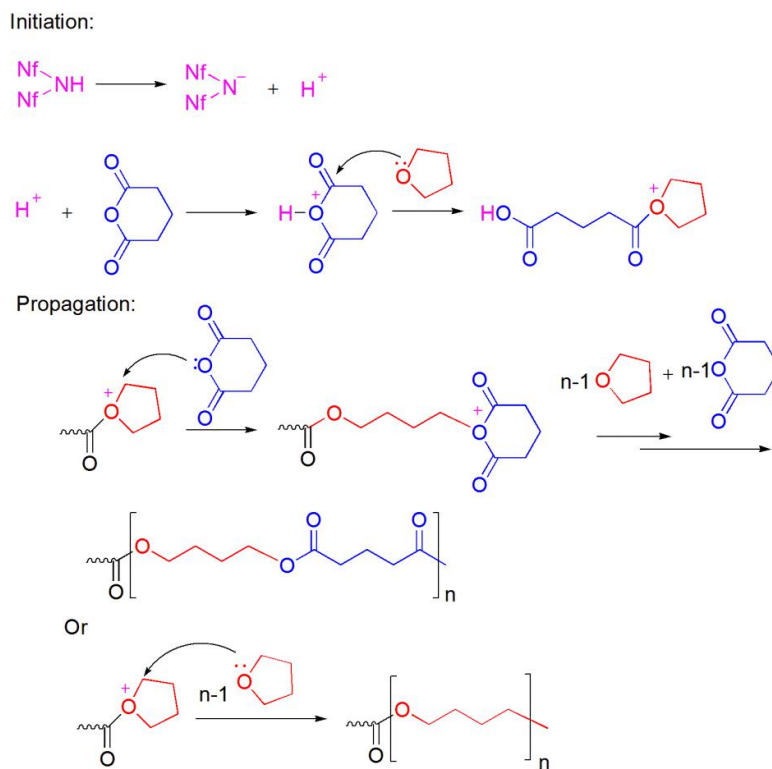


图 10  $\text{Nf}_2\text{NH}$  催化 THF 和环状酸酐共聚的引发与增长<sup>[53]</sup>

Fig. 10 Initiation and propagation of the ring-opening copolymerization of cyclic anhydride with THF using  $\text{Nf}_2\text{NH}$  as the catalyst.

## 4 总结与展望

自从 1960 年首次报道环氧化物与环状酸酐共聚制备聚酯的途径<sup>[65]</sup>, 直至最近 10 年, 共聚的途径才迅速发展起来。本文讨论了催化环醚与环状酸酐共聚的有机催化剂、环醚与环状酸酐的种类及相应的共聚反应机理。重点阐述了 Lewis 酸碱对催化共聚, 具有接近金属催化剂的活性和可控性, 也显著优于单一碱催化的体系。这表明有机小分子催化剂有巨大的设计空间, 其合成聚酯的途径有巨大的潜力。随着对有机催化剂及其催化共聚机理认识的加深, 相信更高效的有机催化体系将被开发出来, 未来会发展出调控共聚反应选择性 (包括共聚物选择性、区域选择性及立体选择性) 的诸多方法。作者认为有机 Lewis 酸碱对调控共聚合成聚酯是今后研究的重要方向。

## 参考文献:

- [1] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 354-362.
- [2] YAO K, TANG C. Controlled Polymerization of Next-Generation Renewable Monomers and Beyond[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(5): 1689-1712.
- [3] VAN ZEE N J, COATES G W. Alternating copolymerization of propylene oxide with biorenewable terpene-based cyclic anhydrides: a sustainable route to aliphatic polyesters with high glass transition temperatures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(9): 2665-2668.
- [4] SANFORD M J, PE A, CARRODEGUAS L, VAN ZEE N J, et al. Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Cyclohexene Oxide with Tricyclic Anhydrides: Access to Partially Renewable Aliphatic Polyesters with High Glass Transition Temperatures[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(17): 6394-6400.
- [5] CARRODEGUAS L P, MART N C, KLEIJ A W. Semiaromatic Polyesters Derived from Renewable Terpene Oxides with High Glass Transitions[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(14): 5337-5345.
- [6] LONGO J M, SANFORD M J, COATES G W. Ring-Opening Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides with Discrete Metal Complexes: Structure-Property Relationships[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(24): 15167-15197.
- [7] PAUL S, ZHU Y, ROMAIN C, et al. Ring-opening copolymerization (ROCOP): synthesis and properties of polyesters and polycarbonates[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(30): 6459-6479.
- [8] ZHANG D, BOOPATHI S K, HADJICHRISTIDIS N, et al. Metal-Free Alternating Copolymerization of CO<sub>2</sub> with Epoxides: Fulfilling "Green" Synthesis and Activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(35): 11117-11120.
- [9] YANG J L, WU H L, LI Y, et al. Perfectly Alternating and Regioselective Copolymerization of Carbonyl Sulfide and Epoxides by Metal-Free Lewis Pairs[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5774-5779.
- [10] HU L-F, ZHANG C-J, WU H-L, et al. Highly Active Organic Lewis Pairs for the Copolymerization of Epoxides with Cyclic Anhydrides: Metal-Free Access to Well-Defined Aliphatic Polyesters[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(8): 3126-3134.
- [11] HAN B, ZHANG L, LIU B, et al. Controllable Synthesis of Stereoregular Polyesters by Organocatalytic Alternating Copolymerizations of Cyclohexene Oxide and Norbornene Anhydrides[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(11): 3431-3437.
- [12] HENG LI, JUNPENG ZHAO, ZHANG G. Self-Buffering Organocatalysis Tailoring Alternating Polyester[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6: 1094-1098.
- [13] JI H-Y, CHEN X-L, WANG B, et al. Metal-free, regioselective and stereoregular alternating copolymerization of monosubstituted epoxides and tricyclic anhydrides[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(17): 3963-3973.
- [14] LI H, LUO H, ZHAO J, et al. Well-Defined and Structurally Diverse Aromatic Alternating Polyesters Synthesized by Simple Phosphazene Catalysis[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(6): 2247-2257.

- [15] SAINI P K, ROMAIN C, ZHU Y, et al. Di-magnesium and zinc catalysts for the copolymerization of phthalic anhydride and cyclohexene oxide[J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(20): 6068-6075.
- [16] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Selective polymerization catalysis: controlling the metal chain end group to prepare block copolyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(38): 12179-12182.
- [17] THEVENON A, GARDEN J A, WHITE A J, et al. Dinuclear Zinc Salen Catalysts for the Ring Opening Copolymerization of Epoxides and Carbon Dioxide or Anhydrides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(24): 11906-11915.
- [18] GARDEN J A, SAINI P K, WILLIAMS C K. Greater than the Sum of Its Parts: A Heterodinuclear Polymerization Catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(48): 15078-15081.
- [19] HUIJSER S, HOSSEININEJAD E, SABLON R, et al. Ring-Opening Co- and Terpolymerization of an Alicyclic Oxirane with Carboxylic Acid Anhydrides and CO<sub>2</sub> in the Presence of Chromium Porphyrinato and Salen Catalysts[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(5): 1132-1139.
- [20] DARENSBOURG D J, POLAND R R, ESCOBEDO C. Kinetic Studies of the Alternating Copolymerization of Cyclic Acid Anhydrides and Epoxides, and the Terpolymerization of Cyclic Acid Anhydrides, Epoxides, and CO<sub>2</sub> Catalyzed by (salen)Cr<sup>III</sup>Cl[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(5): 2242-2248.
- [21] NEJAD E H, PAONIASARI A, KONING C E, et al. Semi-aromatic polyesters by alternating ring-opening copolymerisation of styrene oxide and anhydrides[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(5): 1308-1313.
- [22] BERNARD A, CHATTERJEE C, CHISHOLM M H. The influence of the metal (Al, Cr and Co) and the substituents of the porphyrin in controlling the reactions involved in the copolymerization of propylene oxide and cyclic anhydrides by porphyrin metal(III) complexes[J]. *Polymer*, 2013, 54(11): 2639-2646.
- [23] LIU D-F, ZHU L-Q, WU J, et al. Ring-opening copolymerization of epoxides and anhydrides using manganese(III) asymmetrical Schiff base complexes as catalysts[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(5): 3854-3859.
- [24] SI G, ZHANG L, HAN B, et al. Novel chromium complexes with a [OSSO]-type bis(phenolato) dianionic ligand mediate the alternating ring-opening copolymerization of epoxides and phthalic anhydride[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(35): 6372-6377.
- [25] DICICCIO A M, LONGO J M, RODR GUEZ-CALERO G G, et al. Development of Highly Active and Regioselective Catalysts for the Copolymerization of Epoxides with Cyclic Anhydrides: An Unanticipated Effect of Electronic Variation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 7107-7113.
- [26] JI H, WANG B, PAN L, et al. Lewis Pairs for Ring-Opening Alternating Copolymerization of Cyclic Anhydrides and Epoxides[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(3): 641-648.
- [27] DICICCIO A M, COATES G W. Ring-opening copolymerization of maleic anhydride with epoxides: a chain-growth approach to unsaturated polyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(28): 10724-10727.
- [28] LIU J, BAO Y Y, LIU Y, et al. Binuclear chromium-salen complex catalyzed alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides[J]. *Polymer Chemistry*, 2013, 4(5):



- 1439-1444.
- [29] ROBERT C, OHKAWARA T, NOZAKI K. Manganese-corrole complexes as versatile catalysts for the ring-opening homo- and co-polymerization of epoxide[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2014, 20(16): 4789-4795.
- [30] HUA Z, QI G, CHEN S. Ring-opening copolymerization of maleic anhydride with propylene oxide by double-metal cyanide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(4): 1788-1792.
- [31] 叶蓓, 周权, 宋宁, 等. 聚氨酯改性不饱和聚酯树脂的反应动力学[J]. *功能高分子学报*, 2009, 22(1): 60-63.
- [32] 李修莲, 周艺峰, 聂王焰, 等. 1,4-环己烷二甲醇改性生物可降解聚酯 PBS 的合成与性能表征[J]. *功能高分子学报*, 2012, 25(4): 381-386.
- [33] 倪秋如, 倪礼忠, 夏宏伟, 等. TBPB-TBPO 引发不饱和聚酯树脂固化的动力学[J]. *功能高分子学报*, 2014, 27(3): 348-352.
- [34] BIERMANN U, SEHLINGER A, MEIER M A R, et al. Catalytic copolymerization of methyl 9,10-epoxystearate and cyclic anhydrides under neat conditions[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, 118(1): 104-110.
- [35] WEBB M A, JUNG Y, PESKO D M, et al. Systematic Computational and Experimental Investigation of Lithium-Ion Transport Mechanisms in Polyester-Based Polymer Electrolytes[J]. *ACS Central Science*, 2015, 1(4): 198-205.
- [36] WANG J, SHEN X, LIN Y, et al. Investigation of the Synergetic Effect of Xylose Metabolic Pathways on the Production of Glutaric Acid[J]. *ACS synthetic biology*, 2018, 7(1): 24-29.
- [37] UNO T, NAKAGAWA T, MATSUMOTO M. Pyrolysis gas chromatography of citric acid and its analytical application[J]. *Bunseki Kagaku*, 1971, 20(10): 1245-1249.
- [38] MAEDA Y, NAKAYAMA A, KAWASAKI N, et al. Ring-opening copolymerization of succinic anhydride with ethylene oxide initiated by magnesium diethoxide[J]. *Polymer*, 1997, 38(18): 4719-4725.
- [39] TAKASU A, BANDO T, MORIMOTO Y, et al. Asymmetric Epoxidation of  $\alpha$ -Olefins Having Neighboring Sugar Chiral Templates and Alternating Copolymerization with Dicarboxylic Anhydrides[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(3): 1707.
- [40] ROBERT C, DE MONTIGNY F, THOMAS C M. Tandem synthesis of alternating polyesters from renewable resources[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 586.
- [41] AIDA T, INOUE S. Catalytic Reaction on Both Sides of a Metalloporphyrin Plane. Alternating Copolymerization of Phthalic Anhydride and Epoxyp propane with an Aluminum Porphyrin-Quaternary Salt System[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107: 1358-1364.
- [42] MUNDIL R, HOŠT' LEK Z, ŠEDĚNKOV I, et al. Alternating ring-opening copolymerization of cyclohexene oxide with phthalic anhydride catalyzed by iron(III) salen complexes[J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(2): 161-166.
- [43] ZHU L, LIU D, WU L, et al. A trinuclear  $[Zn_3(L)_2(OAc)_2]$  complex based on the asymmetrical bis-Schiff-base ligand H<sub>2</sub>L for ring-opening copolymerization of CHO and MA[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2013, 37(8): 182-185.
- [44] SUN X K, ZHANG X H, CHEN S, et al. One-pot terpolymerization of CO<sub>2</sub>, cyclohexene oxide and maleic anhydride using a highly active heterogeneous double metal cyanide complex catalyst[J]. *Polymer*, 2010, 51(24): 5719-5725.

- [45] NEJAD E H, MELIS C G W V, VERMEER T J, et al. Alternating Ring-Opening Polymerization of Cyclohexene Oxide and Anhydrides: Effect of Catalyst, Cocatalyst, and Anhydride Structure[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(45): 1770-1776.
- [46] JESKE R C, DICICCIO A M, COATES G W. Alternating Copolymerization of Epoxides and Cyclic Anhydrides: An Improved Route to Aliphatic Polyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(37): 11330-11331.
- [47] LIU D, ZHANG Z, ZHANG X, et al. Alternating Ring-Opening Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Maleic Anhydride with Diallyl-Modified Manganese(iii)-Salen Catalysts[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 69(1): 47-55.
- [48] HARROLD N D, LI Y, CHISHOLM M H. Studies of Ring-Opening Reactions of Styrene Oxide by Chromium Tetraphenylporphyrin Initiators. Mechanistic and Stereochemical Considerations[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 692-698.
- [49] BAUMGARTNER R, SONG Z, ZHANG Y, et al. Functional polyesters derived from alternating copolymerization of norbornene anhydride and epoxides[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(19): 3586-3590.
- [50] NEJAD E H, PAONIASARI A, KONING C E, et al. Semi-aromatic polyesters by alternating ring-opening copolymerisation of styrene oxide and anhydrides[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(5): 1308.
- [51] NEJAD E H, PAONIASARI A, MELIS C G W V, et al. Catalytic Ring-Opening Copolymerization of Limonene Oxide and Phthalic Anhydride: Toward Partially Renewable Polyesters[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 631-637.
- [52] KAMEYAMA A, KENSUKE UEDA, KUDO H, et al. The First Synthesis of Alternating Copolymers of Oxetanes with Cyclic Carboxylic Anhydrides Using Quaternary Onium Salts[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 3792-3794.
- [53] TANG T, OSHIMURA M, YAMADA S, et al. Synthesis of periodic copolymers via ring-opening copolymerizations of cyclic anhydrides with tetrahydrofuran using nonafluorobutanesulfonimide as an organic catalyst and subsequent transformation to aliphatic polyesters[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2012, 50(15): 3171-3183.
- [54] KIESEWETTER M K, SHIN E J, HEDRICK J L, et al. Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2093-2107.
- [55] OTTOU W N, SARDON H, MECERREYES D, et al. Update and challenges in organo-mediated polymerization reactions[J]. *Progress in polymer science*, 2016, 56: 64-115.
- [56] ZHANG L, NEDERBERG F, PRATT R C, et al. Phosphazene Bases: A New Category of Organocatalysts for the Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(12): 4154-4158.
- [57] DOVE A P. Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(12): 1409-1412.
- [58] NEDERBERG F, CONNOR E F, MILLER M, et al. New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(14): 2712-2715.
- [59] MESPOUILLE L, COULEMBIER O, KAWALEC M, et al. Implementation of metal-free ring-opening polymerization in the preparation of aliphatic polycarbonate materials[J]. *Progress in polymer science*, 2014, 39(6): 1144-1164.

- [60] XIA Y, CHEN Y, SONG Q, et al. Base-to-Base Organocatalytic Approach for One-Pot Construction of Poly(ethylene oxide)-Based Macromolecular Structures[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(18): 6817-6825.
- [61] BROCAS A-L, MANTZARIDIS C, TUNC D, et al. Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization[J]. *Progress in polymer science*, 2013, 38(6): 845-873.
- [62] HERZBERGER J, NIEDERER K, POHLIT H, et al. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(4): 2170-2243.
- [63] XIA Y, ZHAO J. Macromolecular architectures based on organocatalytic ring-opening (co)polymerization of epoxides[J]. *Polymer*, 2018, 143: 343-361.
- [64] CHEN J, LI M, HE W, et al. Facile Organocatalyzed Synthesis of Poly( $\epsilon$ -lysine) under Mild Conditions[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9128-9134.
- [65] FISCHER R F. Polyesters from Epoxides and Anhydrides[J]. *Journal of Polymer Science*, 1960, 44: 155-172.
- [66] HILT V A, REICHERT K H, HAMANN K. Synthese von polyestern durch copolymerisation von dicarbonsäureanhydriden und ringäthern[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1967, 101(1): 246-270.
- [67] LUSTON J, MAŇ SEK Z. Copolymerization of Epoxides with Cyclic Anhydrides Catalyzed by Tertiary Amines in the Presence of Proton-Donating Compounds[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1979, 13(6): 853-867.
- [68] IKEDA I, SIMAZAKI Y, SUZUKI K. Synthesis of Graft Polyesters by Ringopening Copolymerization of Epoxy-Terminated Poly(ethylene Glycol) with Acid Anhydrides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(11): 2871-2877.
- [69] MATSUMURA S, OKAMOTO T, TSUKADA K, et al. Novel lipase-catalyzed ring-opening copolymerization of oxiranes and dicarboxylic anhydride forming polyesters bearing carboxyl groups and their physicochemical properties and biodegradability[J]. *Macromolecular Symposia*, 1999, 144(1): 219-235.
- [70] WINKLER M, ROMAIN C, MEIER M A R, et al. Renewable polycarbonates and polyesters from 1,4-cyclohexadiene[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 300-306.
- [71] HOŠŤ L E K Z, TRHL K O V, WALTEROV Z, et al. Alternating copolymerization of epoxides with anhydrides initiated by organic bases[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 88: 433-447.
- [72] KUMMARI A, PAPPURU S, CHAKRABORTY D. Fully alternating and regioselective ring-opening copolymerization of phthalic anhydride with epoxides using highly active metal-free Lewis pairs as a catalyst[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(29): 4052-4062.
- [73] VAN ZEE N J, SANFORD M J, COATES G W. Electronic Effects of Aluminum Complexes in the Copolymerization of Propylene Oxide with Tricyclic Anhydrides: Access to Well-Defined, Functionalizable Aliphatic Polyesters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2755-2761.