

· 研究论文 ·

三中心卟啉铝配合物催化二氧化碳/环氧丙烷共聚反应

张聪聪¹ 邱天豪¹ 曲瑞^{1,2*} 秦玉升^{1,2*}

(烟台大学¹化学化工学院²高分子材料研究所 烟台 264005)

摘要 面对全球碳排放持续攀升、塑料污染日益严峻的双重挑战,开发高效催化体系实现CO₂与环氧化物的开环共聚反应(ROCOP)已成为绿色高分子合成领域的研究热点.本研究设计并合成了一类新型三中心卟啉铝配合物(T-TPPAI),通过一步酰化反应构建具有刚性共轭骨架的配体,显著增强了活性中心之间的协同效应.该催化剂在CO₂与环氧丙烷(PO)共聚反应中表现出优异的催化性能,最高聚碳酸酯选择性达98.4%,碳酸酯单元含量超过96.4%.研究表明,催化性能对CO₂压力具有显著依赖性:在中等压力(3~7 MPa)下可获得高选择性与高碳酸酯含量;在超临界CO₂条件下,活性中心协同作用增强,显著加速环氧化物的活化与连续开环插入,使聚醚链段比例上升、碳酸酯单元含量下降,但聚碳酸酯选择性仍保持较高水平.本研究成功开发出一种性能优异的多中心卟啉铝催化剂,为调控反应产物结构、优化反应工艺提供了理论支撑,同时为绿色高分子材料的工业化合成路径开拓了新思路与新方向.

关键词 卟啉铝配合物;协同催化;二氧化碳;环氧丙烷;开环共聚

引用: 张聪聪,邱天豪,曲瑞,秦玉升.三中心卟啉铝配合物催化二氧化碳/环氧丙烷共聚反应.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26036.

Citation: Zhang, C. C.; Qiu, T. H.; Qu, R.; Qin, Y. S. Copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by tri-centered aluminum porphyrin complexes. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26036.

传统高分子材料凭借优异的物理化学性能与成本优势,已成为支撑现代社会运行的关键基础材料.然而,高分子产业在创造巨大经济社会效益的同时,也面临着对化石资源高度依赖、碳排放持续增加以及塑料污染日益严峻等问题.因此,在保障材料持续供给与性能需求的前提下,协同服务“双碳”目标与塑料污染治理,已成为当前高分子科学领域亟待解决的重要科学与技术课题.在此背景下,利用二氧化碳(CO₂)与环氧化物的催化开环共聚反应(ROCOP)制备聚碳酸酯,展现出独特的应用前景^[1-3].该路径不仅能将CO₂高效转化为高附加值聚合物(CO₂质量占比可达

40%~50%),实现温室气体的化学固定,且所得产物具备完全生物降解特性,可从源头上解决塑料污染问题,为高分子工业的绿色低碳转型提供了切实可行的技术路径.

自 Inoue 等^[4,5]首次报道 CO₂ 与环氧化物的 ROCOP 反应以来,以提升催化活性与聚碳酸酯选择性为目标的催化剂设计与合成,始终是该领域的研究重点与难点^[6,7].历经数十年的发展,研究者已相继开发出多种非均相与均相催化体系^[8-12].非均相催化剂虽具备较为成熟的工业应用基础,但其反应条件通常较为苛刻,往往需在高温、高压条件下配合高剂量催化剂使用,且催

2026-02-04 收稿, 2026-03-19 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52473010, U25A20250, 52203128)和山东省自然科学基金(基金号 ZR2025ZD23).

* 通信联系人, E-mail: qurui@ytu.edu.cn; ysqin@ytu.edu.cn

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

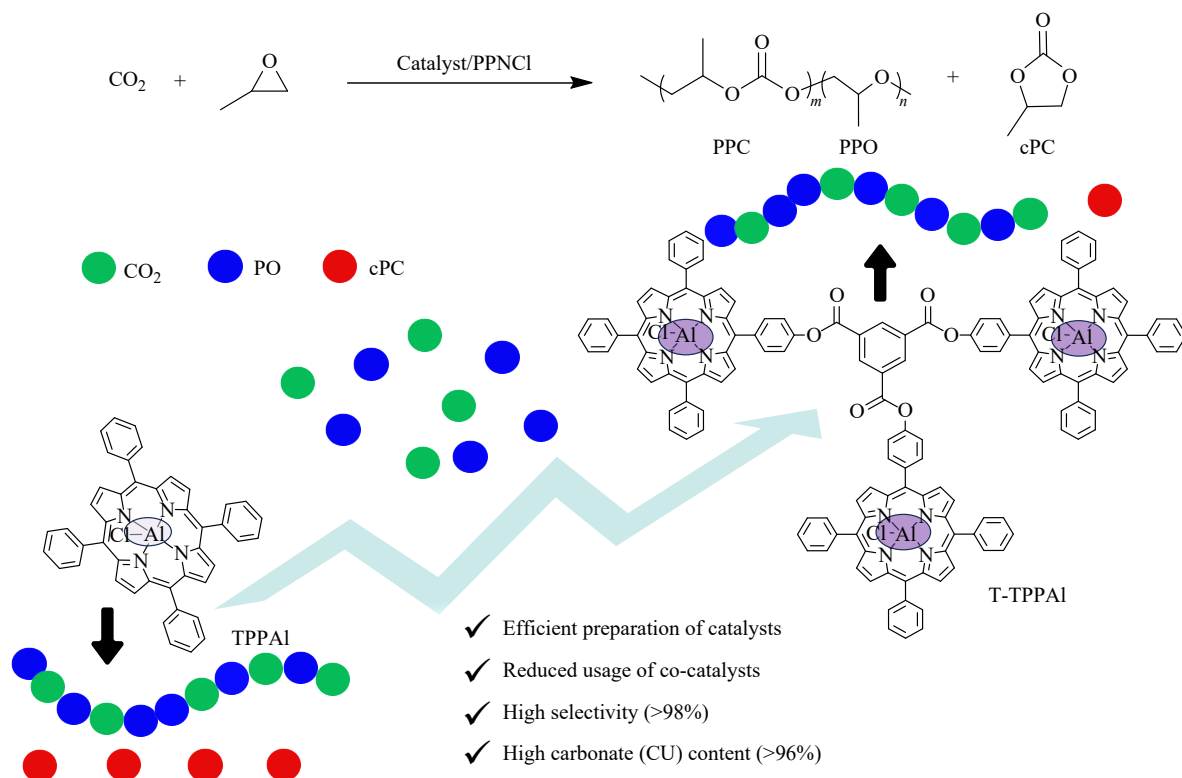
doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26036; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7581

化剂结构与活性位点的精准调控仍面临挑战. 因此, 具有明确化学结构与高催化活性的均相催化剂逐渐成为近年来的研究热点. 1986年, Inoue等^[13]首次报道了以卟啉铝络合物为主催化剂、有机季铵盐或三苯基磷为助催化剂的均相催化体系. 该体系虽催化活性有限, 但对聚合过程具有良好的控制能力, 所得共聚物呈均一的交替结构, 且分子量分布较窄. 此后, 一系列兼具高活性与高选择性的均相催化体系相继问世, 主要包含金属卟啉配合物催化剂^[14,15]、金属席夫碱配合物(Salen)催化剂^[16,17]、非金属有机硼催化剂^[18-20]等, 催化性能得到显著提升. Lee课题组^[21]报道了一种双功能Salen-Co催化剂, 通过将4个季铵盐基团引入Salen配体结构中, 在CO₂/环氧丙烷(PO)的ROCOP反应中实现了高达 $2.6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 的转化频率(TOF). 与此同时, 随着对聚合机理认识的不断深入, 金属间协同催化机制被普遍认为是推动CO₂共聚反应发展的关键因素^[14,15,22-27]. Wang等^[15]利用RAFT聚合构建了一种低聚卟啉铝催化剂, 利用局域活性中心高浓效应显著增强了协同作用. 该类催化剂在低催化剂用量下实现了显著的催化性能提升, 且能在高温下保持极高的选择性. 这些研究从不同角度验证了分子内协同效应

对催化性能提升的有效性, 为高效CO₂共聚催化剂的设计提供了重要借鉴.

尽管高性能均相催化剂研究取得了诸多突破, 但其工业化前景仍受限于性价比瓶颈. 与成熟的烯烃聚合体系相比, 现有的高性能双功能或多中心金属配合物普遍面临合成路径冗长、配体修饰复杂及成本高昂等问题. 因此, 如何在保持高效协同效应的同时简化催化剂结构, 已成为该领域走向应用的关键挑战. Wang等^[28]报道了一种柔性桥联双核卟啉铝催化剂, 通过调控柔性链长度促进活性位点的分子内协同作用, 实现了CO₂与PO的高效交替共聚. 该双核催化剂的催化活性(380 h^{-1})和聚碳酸酯选择性(96%)均优于单分子卟啉铝, 低催化剂浓度下活性仍稳定. 这种基于模块化设计的简约策略, 为开发兼具高性能与经济竞争力的CO₂共聚催化剂提供了新的思路.

本研究基于多中心催化剂在提升反应活性与选择性方面的潜在优势, 设计并合成了一类结构新颖的三中心卟啉铝配合物, 并系统考察了其在CO₂共聚反应中的催化行为. 该类三中心配体可通过1,3,5-苯三甲酰氯与卟啉单元的一步酰化反应高效合成. 研究表明, 在助催化剂双(三苯



Scheme 1 Structural diagram and performance advantages of tri-center porphyrin aluminum complex for CO₂/PO copolymerization.

基正膦基)氯化铵(PPNCl)存在下,该三中心卟啉铝配合物催化剂可高效催化 CO_2 与PO的共聚反应生成聚碳酸酯,其聚碳酸酯选择性最高可达98.4%,碳酸酯含量(CU)高达96.4%,表现出优异的催化性能.通过进一步研究表明,该体系表现出显著且独特的压力依赖特性.在0.5 MPa低 CO_2 压力条件下,碳酸酯含量虽达80.5%,但聚碳酸酯选择性仅为10.0%;当 CO_2 压力提升至3~7 MPa,催化性能大幅跃升,聚碳酸酯选择性和碳酸酯含量均超过90%;而压力进一步增至8~10 MPa的高压时,聚碳酸酯选择性保持较高水平,碳酸酯含量则下降至83.3%~83.9%.这种独特的压力依赖特性明显区别于传统单中心体系,为深入理解多核催化剂在超临界或高压反应环境下的协同机制提供了新的实验证据.

1 实验部分

1.1 实验原料

吡咯(99%)、苯甲醛(99%)、对羟基苯甲醛(99%)、丙酸(99%)、1,3,5-苯三甲酰氯(98%)、双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl, 98%)、二乙基氯化铝(Et_2AlCl , 2 mol/L in hexane)、氯化钙(CaH_2 , 97%)、二氯甲烷(DCM, 99%)、三乙胺(TEA, 99.9%)、四氢呋喃(THF, 99.5%)、环氧丙烷(PO, 99%)等购于安耐吉化学试剂公司,在未特

别说明的情况下无需进一步纯化. PO纯化步骤为:氩气保护下,加入 CaH_2 ,加热回流干燥48 h后,蒸馏收集并存储于安瓿瓶中. CO_2 气体(99.999%)购于烟台飞鸢气体公司,直接使用.涉及空气或水敏感化合物的操作均在手套箱中进行.

1.2 实验仪器及测试条件

核磁共振波谱(NMR): ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR由JEOL-400YH核磁共振波谱仪测试,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,观测频率分为400 MHz. ^1H -NMR溶剂峰: CDCl_3 为 $\delta=7.26$; ^{13}C -NMR溶剂峰: CDCl_3 为 $\delta=77.16$ (t).

凝胶渗透色谱(GPC):催化剂分子量和分子量分布测试采用凝胶渗透色谱 WATERS 2414 测试,流动相为四氢呋喃(THF),流动速率为1.0 mL/min,柱温40 °C,标样为聚苯乙烯.

紫外-可见吸收光谱(UV-Vis):测试采用上海元析UV-8000紫外可见光光度计,光谱带宽为200~900 nm,波长准确度为 ± 0.1 nm,测光方式采用双光束.

1.3 催化剂的合成与表征

三中心卟啉铝配合物T-TPPAI及中间体的合成路线如图1所示,TPPAI及中间体的合成路线见电子支持信息图S1.

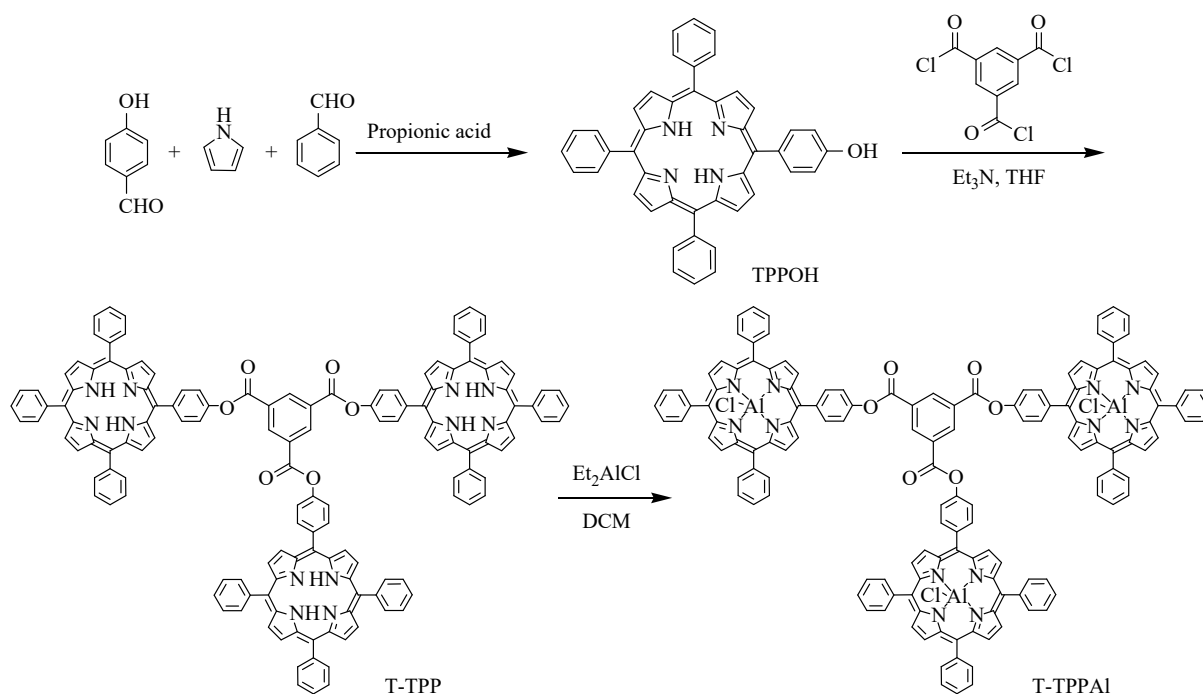


Fig. 1 The synthetic route to tri-center porphyrin aluminum complex.

1.3.1 化合物 TPP-OH 的合成

将 4.4 g (36.0 mmol) 对羟基苯甲醛、10.9 mL (108.0 mmol) 苯甲醛和 500 mL 丙酸分别加入到 1000 mL 的三口烧瓶中，升温至 130 °C，搅拌 0.5 h。将 10.0 mL (144.0 mmol) 预先蒸馏提纯的吡咯逐滴加入到三口烧瓶中，滴加完毕后升温至 165 °C，冷凝回流 2 h。反应完成后自然冷却至室温，将产物转移至 2 L 的烧杯中，加入 500 mL 甲醇，放入冰箱冷藏隔夜静置，过滤后用 500 mL 甲醇、500 mL 热水洗涤过滤，收集滤渣，放入真空烘箱内干燥。待充分干燥后，经柱层析(硅胶， $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{石油醚}) = 1/1$)纯化分离得到 5-(4-羟基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(TPP-OH)，产率为 8%。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见电子支持信息图 S2。

1.3.2 三中心卟啉配体(T-TPP)的合成

在氩气保护下，将 1.3 g (2.0 mmol) TPP-OH，0.3 mL (2.4 mmol) 三乙胺溶于 10 mL 无水 THF，并置于 50 mL 三口烧瓶中，冰水浴下持续搅拌。将 0.18 g (0.67 mmol) 1,3,5-苯三甲酰氯溶于 5 mL 无水 THF，并缓慢滴加至三口烧瓶中，滴加完毕后，恢复到室温，搅拌过夜。用旋转蒸发仪除去 THF，将产物溶于 DCM，转移到分液漏斗中，用饱和食盐水洗涤 3 次，萃取，取有机相加入无水 MgSO_4 干燥，过滤，收集滤液，用旋转蒸发仪除去溶剂，得到紫色粉末，放入真空烘箱进一步干燥，干燥后产物通过硅胶柱层析分离(硅胶，二氯甲烷)得到 T-TPP，产率为 90%。UV-Vis 谱图见图 2(a)， $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2(b)。

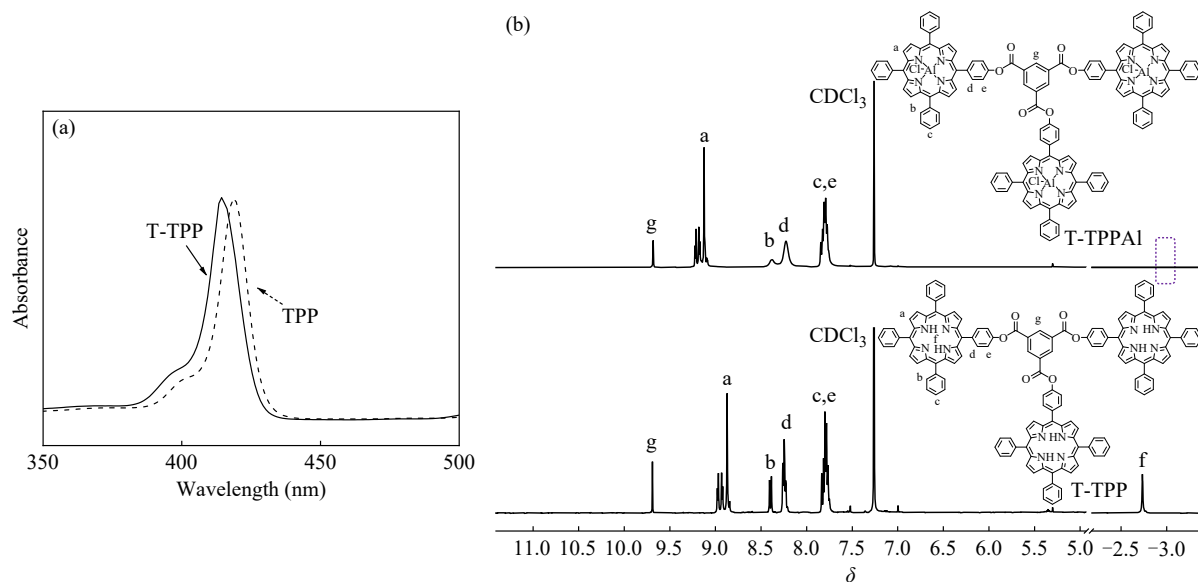


Fig. 2 (a) Soret bands of the T-TPP and TPP in UV-Vis absorption spectra (chloroform at room temperature); (b) Comparison of $^1\text{H-NMR}$ spectra of T-TPP and T-TPPAI in CDCl_3 (room temperature, 400 MHz).

1.3.3 三中心卟啉铝配合物(T-TPPAI)的合成

将 T-TPP (0.3 mmol) 置于 50 mL 三口烧瓶中，氩气脱气 5 min 除去体系中的水和氧气，将三口烧瓶放置在冰水浴中，加入 5 mL 无水二氯甲烷并持续搅拌。向体系内滴加 0.54 mL (1.08 mmol) 二乙基氯化铝(Et_2AlCl)，5 min 后加热至室温，继续搅拌 3 h，通过旋转蒸发仪除去多余溶剂，经柱层析(中性氧化铝， $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{甲醇}) = 10/1$)纯化，得到紫色 T-TPPAI，产率为 91%。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2(b)。

1.3.4 化合物 TPP 的合成

将 11.2 mL (0.16 mol) 苯甲醛和 500 mL 丙酸

分别加入到 1000 mL 的三口烧瓶中，升温至 130 °C，搅拌 0.5 h。将 16.0 mL (0.16 mol) 预先蒸馏提纯的吡咯逐滴加入到三口烧瓶中，滴加完毕后升温至 165 °C，冷凝回流 0.5 h。反应停止后，冷却到室温并用冰水继续冷却，抽滤，得到暗紫色沉淀。用甲醇洗涤至滤液无色，然后用热的蒸馏水洗涤至滤液呈中性，得到紫色结晶物。该粗产物继续经三氯甲烷/甲醇重结晶得到 5,10,15,20-四苯基卟啉(TPP)。UV-Vis 谱图见图 2(a)， $^1\text{H-NMR}$ 谱图见电子支持信息图 S3。

1.3.5 化合物 TPPAI 的合成

将 TPP (0.3 mmol) 置于 50 mL 三口烧瓶中，

氩气脱气 5 min 除去体系中的水和氧气，将三口烧瓶放置在冰水浴中，加入 5 mL 无水二氯甲烷并持续搅拌。向体系内滴加 0.18 mL (0.36 mmol) (2 mol/L in hexane) 二乙基氯化铝(Et_2AlCl)，5 min 后加热至室温，继续搅拌 3 h，通过旋转蒸发仪除去多余溶剂，经柱层析(中性氧化铝， $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{甲醇}) = 10/1$)纯化，得到紫色 TPPAl，产率为 91%。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见电子支持信息图 S4。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成与表征

金属铝因兼具适中的 Lewis 酸性及绿色低毒的特性^[29]，成为 CO_2/PO 开环共聚合反应(ROCO)的理想催化活性中心。研究表明，活性中心的距离直接影响其协同作用效率，Williams 等^[30]研究证实，活性中心间距较小的催化剂在 CO_2/PO 的 ROCOP 反应中表现出更高的催化活性。基于此，本研究选用具备紧凑几何构型的 1,3,5-苯三甲酰氯作为桥联单元连接 3 个卟啉基团：一方面可实现金属位点较小的间距，从结构层面保障分子内协同作用；另一方面，酯基桥联单元可与卟啉大环形成共轭体系，通过调节活性中心的电子云密度进一步增强其 Lewis 酸性。此外，以单羟基卟啉与 1,3,5-苯三甲酰氯为原料，经一步酰化反应即可获得三中心卟啉配体，该策略极大地简化了催化剂的合成步骤，可有效降低催化剂制备成本。

采用 UV-Vis、 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 对配体及配合物结构进行表征。UV-Vis 光谱中 Soret 带的位移可直观反映卟啉分子间的电子相互作用，为深入理解催化剂的结构特征提供重要依据。如图 2(a)所示，三中心卟啉配体 T-TPP 的 Soret 带相较于单卟啉配体 TPP 由 418 nm 移动至 415 nm。这一蓝移现象表明，T-TPP 分子中三个卟啉单元之间存在显著的电子耦合作用，说明相邻卟啉环在空间上具备有效的相互作用距离。上述结果从光谱层面初步印证了该三中心卟啉配体的结构设计有利于后续金属化后活性中心间协同效应的实现。此外， $^1\text{H-NMR}$ (图 2(b))与 $^{13}\text{C-NMR}$ (电子支持信息图 S5) 谱学分析证实，三中心配体 T-TPP 成功合成，其观测信号与理论特征峰一致。将三中心卟啉配体与二乙基氯化铝(Et_2AlCl)配位，即可制得三中心卟啉铝配合物。金属配位前，配体 T-TPP 在 Soret 带(415 nm)出现特征吸收峰，Q 带

区域(500~700 nm)可观察到四个吸收峰；金属配位后，配合物的 Soret 带吸收峰移动至 414 nm，同时由于分子结构的对称性增加，Q 带吸收峰个数减少(见电子支持信息图 S6)。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图对比分析表明(图 2(b))，配合物中卟啉环内 N-H 质子的特征信号($\delta \approx -2.73$)完全消失，证实了金属铝成功与卟啉配体配位，由此判定目标多中心催化剂成功合成。

2.2 CO_2/PO 共聚研究

为探究三中心卟啉配合物催化剂的催化性能，本研究将其应用于 PO 和 CO_2 的共聚反应，并以单中心 TPPAl 催化剂作为参比催化剂。催化性能从 PO 转化率、聚碳酸酯选择性及聚合产物中碳酸酯链段含量 3 个方面进行考察，上述指标均通过共聚产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图定量计算获得(见电子支持信息及图 S7)。

首先考察助催化剂 PPNCI 用量对催化性能的影响。在 $[\text{PO}]/[\text{Al}] = 2000/1$ ，反应温度 80 °C、 CO_2 压力 5 MPa、反应时间 8 h 的条件下，未添加助催化剂时体系无聚碳酸酯生成(见电子支持信息表 S1, entry 1)。向反应体系中引入助催化剂 PPNCI 后，随其用量增加，PO 转化率与聚碳酸酯选择性均呈现先升后降的变化趋势，而碳酸酯链段含量则持续增加(见电子支持信息表 S1, entries 2~5)。将催化剂用量降至 $[\text{PO}]/[\text{Al}] = 5000/1$ ，上述规律依然成立(见电子支持信息表 S1, entries 6~8)。综合各项性能指标，确定 PPNCI 的最佳添加量为卟啉铝中心摩尔量的 0.33 当量。

为系统考察反应条件对聚合性能的影响，分别开展了不同温度、反应时间及催化剂用量的聚合实验。如图 3(a)所示，随着反应温度升高，PO 转化率与碳酸酯链段含量均呈上升趋势，在 90 °C 时分别达到最高值 36.0% 和 92.5%。聚碳酸酯选择性在 50~70 °C 温度区间保持稳定，当温度进一步升高，选择性开始下降，从 70 °C 时的 98.0% 下降至 90 °C 的 86.9% (表 1, entries 1, 3~6)。这一现象可归因于较高温度下热力学更稳定的副产物环状碳酸酯(cPC)生成量增加，从而导致聚碳酸酯选择性下降^[28,31]。值得关注的是，即使在 50 °C 条件下，聚碳酸酯选择性仍大于 95%，碳酸酯链段含量高于 80.0%；将反应时间延长至 8 h，PO 转化率由 13.2% 提升至 18.8%，聚碳酸酯选择性提高至 98.4% (表 1, entries 1, 2)。上述结果表明，三

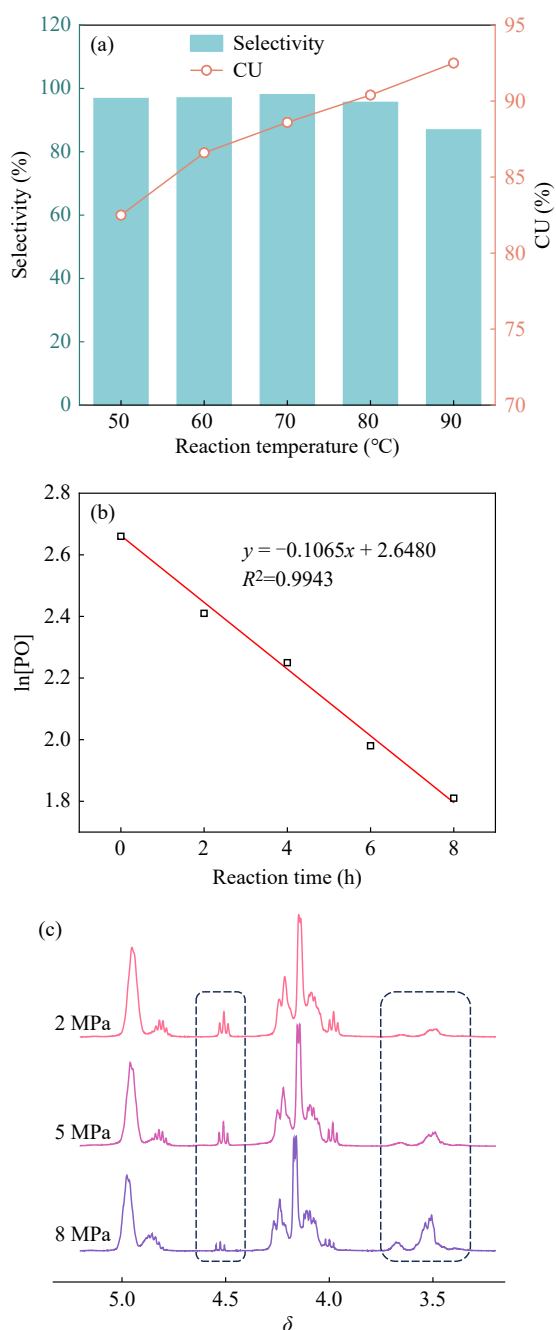


Fig. 3 (a) Changes in CO₂/PO copolymerization selectivity (%) and CU (%) under different reaction temperatures; (b) Plot of the ln[PO] versus reaction time showing a linear fit. The reactions were carried out using the same feed formulation with the sample entry 9, Table 1 in autoclave pressured with 5.0 MPa CO₂ for different reaction times at 80 °C. Initial concentration [PO]₀=2.66 mol/L; (c) ¹H-NMR spectra of CO₂/PO copolymers under pressures of 2, 5, and 8 MPa.

中心卟啉铝配合物催化剂在低温条件下仍具有优异的催化性能. 综合反应温度对 PO 转化率、聚碳酸酯选择性以及碳酸酯含量的影响规律, 在 50~80 °C 温度范围内, 聚合物的分子量随温度升

高呈逐步上升趋势(表 1, entries 1, 3~5).

在此基础上, 固定反应温度为 80 °C, 进一步考察反应时间对聚合性能的影响(表 1, entries 5, 7~9). 结果表明, 当反应时间超过 4 h, 聚碳酸酯选择性及碳酸酯含量均可达 90% 以上; 反应时间延长至 6 h, 聚合物分子量可达到 33.2 kg/mol. 进一步对 PO 转化的动力学行为进行分析. 如图 3(b) 所示, ln[PO] 与反应时间的曲线在 0~8 h 范围内呈现良好的线性关系, 表明该 ROCOP 反应中, PO 浓度随反应时间的变化符合一级反应动力学特征. 随后, 考察不同催化剂用量对聚合性能的影响, 结果表明, 即使将催化剂用量降至 [PO]/[Al] = 10000/1, 聚碳酸酯选择性及碳酸酯含量仍能达到 90% 以上(电子支持信息表 S2, entries 1~6).

基于以上分析, 进一步考察了 CO₂ 压力对共聚反应的影响(电子支持信息表 S3). 结果表明, 在 2、5 和 8 MPa 压力范围内, 聚碳酸酯选择性随 CO₂ 压力的升高而增大; 聚合物中碳酸酯单元含量随压力升高呈先缓降、后骤降的变化规律: CO₂ 压力由 2 MPa 提升至 5 MPa 时, 聚合物中碳酸酯单元含量并未如预期呈上升趋势, 反而由 96.8% 略降至 93.5%, 仍维持在 90% 以上(电子支持信息表 S3, entries 4, 5). 当 CO₂ 压力进一步升高至 8 MPa 时, 碳酸酯单元含量大幅下降至 83.3% (电子支持信息表 S3, entry 6). 图 3(c) 中不同压力下共聚粗产物的 ¹H-NMR 谱对比显示, 随着 CO₂ 压力增大, 环状碳酸酯的 ¹H-NMR 特征峰积分面积逐渐减小, 聚醚链段的积分面积逐渐增大, 再次验证上述结果. 此外, 将反应时间缩短至 4 h 后, 在上述 3 种 CO₂ 压力(2、5、8 MPa) 下进行聚合实验, 所得结果与上述规律一致(电子支持信息表 S3, entries 1~3), 证明该压力影响规律具有良好的重现性.

2.3 CO₂ 超临界状态(scCO₂)及低压状态的共聚研究

为系统考察 CO₂ 压力对聚碳酸酯选择性及碳酸酯单元含量的影响, 设计了 0.5~10 MPa 的压力梯度聚合实验(表 2, entries 1~8, 图 4(a)). 在 CO₂ 压力为 0.5 MPa 时, 该三中心卟啉铝配合物催化剂仍能维持高达 80.5% 的碳酸酯链段含量, 而对照组单中心催化剂 TPP-Al 在相同条件下仅生成环状碳酸酯(表 2, entry 9). 上述对比表明,

Table 1 Copolymerization of CO₂/PO Catalyzed by T-TPPAI.

Entry ^a	[PO]/[Cat]/ [PPNCl] ^b	<i>P</i> (CO ₂) (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>T</i> (°C)	Conv. ^c (%)	Selectivity ^d (%)	CU ^e (%)	TOF ^f (h ⁻¹)	<i>M_n</i> ^g (kg/mol)	<i>D</i> ^g
1	2000/1/0.33	5	4	50	13.2	96.8	82.5	66	7.8	1.12
2	2000/1/0.33	5	8	50	18.8	98.4	80.0	47	14.5	1.07
3	2000/1/0.33	5	4	60	20.0	97.0	86.6	100	8.9	1.26
4	2000/1/0.33	5	4	70	22.1	98.0	88.6	111	14.9	1.20
5	2000/1/0.33	5	4	80	33.4	95.6	90.4	167	20.7	1.21
6	2000/1/0.33	5	4	90	36.0	86.9	92.5	180	19.5	1.33
7	2000/1/0.33	5	2	80	22.5	95.9	86.9	225	20.1	1.17
8	2000/1/0.33	5	6	80	49.3	95.1	90.3	164	33.2	1.17
9	2000/1/0.33	5	8	80	57.2	94.5	94.1	143	32.2	1.20

^a For entries 1–9, 2 mL of PO was used; ^b [PO]/[Cat]/[PPNCl] means the feed molar ratio of PO, aluminum porphyrin units, and PPNCl; ^c The Conv. of PO represents the conversion of PO; ^d The polycarbonate selectivity represents the selectivity for the polycarbonate over cyclic propylene carbonate (cPC); ^e The CU represents the content of carbonate units in the polymer; ^f The TOF represents the conversion of PO to products including both the polymer and cPC per active center [Al] per hour; ^g The molecular weight and polymer dispersity index (*D*) of polymers were determined by gel permeation chromatography in THF at 40 °C, calibrated with polystyrene as standards. The calculation methods of all of the above parameters based on ¹H-NMR analysis are shown in the electronic supplementary information (ESI).

Table 2 Research on copolymerization in supercritical carbon dioxide (scCO₂) and low-pressure states.

Entry ^a	[PO]/[Cat]/[PPNCl] ^b	<i>P</i> (CO ₂) (MPa)	Conv. ^c (%)	Selectivity ^d (%)	CU ^e (%)	TOF ^f (h ⁻¹)	<i>M_n</i> ^g (kg/mol)	<i>D</i> ^g
1	2000/1/0.33	0.5	28.8	10.0	80.5	72	3.7	1.37
2	2000/1/0.33	0.8	20.5	48.0	91.8	51	7.6	1.13
3	2000/1/0.33	1.0	40.4	72.4	94.7	101	24.6	1.14
4	2000/1/0.33	3.0	52.4	92.9	96.4	131	25.7	1.12
5	2000/1/0.33	5.0	57.2	94.5	94.1	132	28.8	1.16
6	2000/1/0.33	7.0	57.9	94.8	93.9	145	25.8	1.17
7	2000/1/0.33	8.0	58.6	98.1	83.3	147	30.7	1.56
8	2000/1/0.33	10.0	33.5	96.8	83.9	84	16.8	1.13
9 ^h	2000/1/1	0.5	–	–	–	–	–	–
10 ^h	2000/1/1	5.0	59.9	67.1	98.9	150	19.3	1.16
11 ^h	2000/1/1	8.0	49.7	68.4	96.7	124	16.4	1.32
12 ^h	2000/1/1	10.0	48.3	60.6	98.2	121	17.0	1.29

^a For entries 1–12, 2 mL of PO was used. *t*=8 h, *T*=80 °C; ^b [PO]/[Cat]/[PPNCl] means the feed molar ratio of PO, aluminum porphyrin units, and PPNCl; ^c The Conv. of PO represents the conversion of PO; ^d The polycarbonate selectivity represents the selectivity for the polycarbonate over cyclic propylene carbonate (cPC); ^e The CU represents the content of carbonate units in the polymer; ^f The TOF represents the conversion of PO to products including both the polymer and cPC per active center [Al] per hour; ^g The molecular weight and polymer dispersity index (*D*) of polymers were determined by gel permeation chromatography in THF at 40 °C, calibrated with polystyrene as standards. The calculation methods of all of the above parameters based on ¹H-NMR analysis are shown in Fig. S7 (in ESI); ^h Use TPPAI catalyst. If no special instructions are provided, use T-TPPAI catalyst.

三中心卟啉铝配合物催化剂在低CO₂压力条件下仍可有效催化共聚反应生成聚碳酸酯。随着CO₂压力升高至0.8和1.0 MPa (表2, entries 2, 3), 聚碳酸酯选择性分别提升至48.0%与72.4%, 碳酸酯单元含量也分别提升至91.8%与94.7%。当CO₂

压力处于3~7 MPa时 (表2, entries 4~6), 聚碳酸酯选择性与碳酸酯链段含量均超过90%。然而, 当CO₂压力超过7 MPa时 (8和10 MPa, 表2, entries 7, 8), 聚碳酸酯选择性虽保持在较高水平, 但碳酸酯含量却分别下降至83.3%和83.9%。

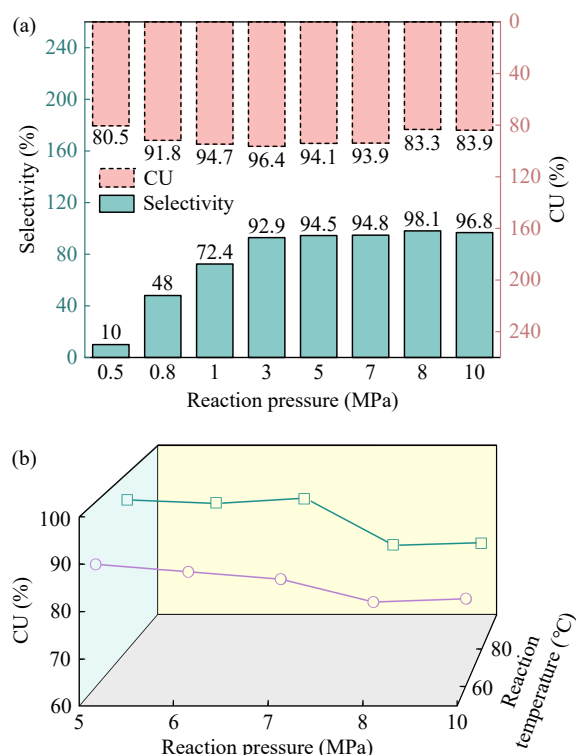


Fig. 4 (a) Polycarbonate selectivity and carbonate unit (CU) content as a function of CO₂ pressure; (b) Variation of carbonate unit content with supercritical CO₂ pressure at different reaction temperatures.

针对高压条件下碳酸酯单元含量下降的现象, 推测其成因与 CO₂ 进入超临界状态(scCO₂)密切相关. CO₂ 的临界参数为 31.1 °C 和 7.38 MPa, 当反应条件超过该临界值时, CO₂ 转变为介于气态与液态之间的超临界流体^[32], 其气液两相界面消失, 兼具气体的高扩散性与液体的高溶解能力, 显著改善了反应体系的传质效率. 一方面, 增强的溶剂化效应提升了多中心催化剂在反应介质中的溶解度与分散性^[33], 强化了活性中心间的分子内协同, 从而更有效地抑制了反咬(back-biting)副反应, 使聚碳酸酯选择性达到 98.1% (表 2, entry 7). 另一方面, 活性中心协同作用的增强显著加速了环氧化物的活化与连续开环插入, 而 CO₂ 插入速率未能与环氧化物开环速率同步提升, 导致聚醚链段比例上升^[34], 最终使碳酸酯链段含量较非超临界态下降约 10%. 为验证上述猜想, 在 60 °C 下开展了不同 CO₂ 压力的聚合实验 (电子支持信息表 S4, entries 2~6). 结果表明, 当 CO₂ 处于非超临界状态时, 碳酸酯链段含量维持在 80% 以上 (电子支持信息表 S4, entries 2~4);

当 CO₂ 进入超临界状态后, 碳酸酯单元含量降至 78.2% (电子支持信息表 S4, entry 5). 该规律与 80 °C 条件下的实验结果一致 (图 4(b)), 证实了多中心酯基卟啉催化体系中 scCO₂ 效应的存在. 为排除 scCO₂ 自身物化性质的干扰, 采用单中心 TPPAI 催化剂作为对照, 在 5、8 和 10 MPa 下开展 CO₂/PO 共聚实验 (表 2, entries 10~12). 结果显示, 在非超临界条件 (5 MPa) 下, 碳酸酯链段含量为 98.9%; 当 CO₂ 进入超临界状态后 (8 和 10 MPa), 碳酸酯单元含量仅出现轻微波动, 未呈现显著下降趋势. 这一对照实验明确证实, 超临界条件下碳酸酯单元含量下降的规律是多中心卟啉催化体系独特的 scCO₂ 响应效应, 进一步佐证了多中心协同作用在调控产物组成中的关键作用.

在 3~8 MPa 压力区间内, 共聚反应的聚碳酸酯选择性与碳酸酯含量均保持在较高水平且相对稳定, 相应地, PO 转化率也稳定在 50%~60% 范围内. 当反应压力进一步升高至 10 MPa 时, PO 转化率出现显著下降, 由 8 MPa 时的 58.6% 降至 33.5%. 当 CO₂ 压力持续升高时, 大大过量的 CO₂ 以超临界流体形式存在, 使反应介质发生体积性稀释, 降低了 PO 在反应混合物中的有效浓度, 进而导致 TOF 和 PO 转化率下降^[35].

CO₂ 压力对聚合物分子量的影响与 PO 转化率、聚碳酸酯选择性及碳酸酯单元含量密切相关. 在 0.5~1.0 MPa 低压区间, 随压力升高, 聚碳酸酯选择性与碳酸酯单元含量显著提升, 分子量由 3.7 kg/mol 大幅增至 24.6 kg/mol (表 2, entries 1~3); 压力在 1~7 MPa 范围内时, PO 转化率、聚碳酸酯选择性与碳酸酯单元含量保持稳定, 分子量稳定在 25~30 kg/mol (表 2, entries 3~6); 压力进一步升至 10 MPa 时, 受 PO 转化率与碳酸酯单元含量降低影响, 聚合物分子量明显下降至 16.8 kg/mol (表 2, entry 8).

在已有文献报道中, scCO₂ 的应用主要集中于 CO₂/CHO 共聚体系^[33,36~39], 针对 CO₂/PO 共聚反应的研究相对较少. 本研究表明, 在 CO₂/PO 共聚体系中, scCO₂ 不仅作为反应单体, 更作为一种功能性介质, 通过改善传质与溶解特性, 直接介入并调控了催化机理. 超临界态下的高扩散速率显著强化了活性中心间的空间协同, 这虽然赋予了体系极高的聚碳酸酯选择性, 但也因改变

了CO₂插入与PO连续配位之间的竞争平衡，导致产物醚段含量升高。这种集传质强化与链结构调控于一体的多功能特征，为理解多中心催化剂催化机理提供了新的实验模型。

3 结论

设计并合成了一种新型三中心卟啉铝配合物催化剂(T-TPPAI)，并系统考察了其在CO₂与环氧丙烷共聚反应中的催化性能。UV-Vis、¹H-NMR和¹³C-NMR表征结果证实了卟啉单元间空间共轭效应的存在及金属配位结构的形成。催化实验表明，该催化剂在优化反应条件下可实现高聚碳酸酯选择性(>98%)与高碳酸酯含量(>96%)。

研究发现，T-TPPAI的催化行为呈现显著的CO₂压力依赖性：在低压条件下，碳酸酯含量较高但聚碳酸酯选择性偏低；中等压力条件下，两者均达到最优水平；超临界CO₂条件下，聚碳酸酯选择性进一步提升，但活性中心协同作用增强加速了环氧化物开环与连续插入，导致聚醚链段比例上升，碳酸酯单元含量略有下降。与单中心TPPAI催化剂相比，T-TPPAI在低CO₂压力下仍能维持较高催化活性与聚碳酸酯选择性，验证了多中心协同效应的优势。本研究拓展了多中心金属卟啉催化剂在CO₂基聚合物合成领域的应用，为设计合成高活性、高选择性CO₂共聚催化剂提供了新思路。

REFERENCES

- 1 秦玉升. CO₂/生物基环氧化物共聚制备绿色聚碳酸酯材料. 功能高分子学报, **2019**, 32(5), 558–566.
- 2 Qin, Y. S.; Wang, X. H. Carbon dioxide-based copolymers: environmental benefits of PPC, an industrially viable catalyst. *Biotechnol. J.*, **2010**, 5(11), 1164–1180.
- 3 Wang, Y. Y.; Darensbourg, D. J. Carbon dioxide-based functional polycarbonates: metal catalyzed copolymerization of CO₂ and epoxides. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 372, 85–100.
- 4 Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, **1969**, 7(4), 287–292.
- 5 Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds. *Die Makromol. Chem.*, **1969**, 130(1), 210–220.
- 6 Song, Q. W.; Zhou, Z. H.; He, L. N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chem.*, **2017**, 19(16), 3707–3728.
- 7 Wang, J.; Jia, C. S.; Li, C. J.; Peng, X. L.; Zhang, L. H.; Liu, J. Y. Thermodynamic properties for carbon dioxide. *ACS Omega*, **2019**, 4(21), 19193–19198.
- 8 Varghese, J. K.; Park, D. S.; Jeon, J. Y.; Lee, B. Y. Double metal cyanide catalyst prepared using H₃Co(CN)₆ for high carbonate fraction and molecular weight control in carbon dioxide/propylene oxide copolymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, 51(22), 4811–4818.
- 9 Chen, Z. Y.; Yang, G. W.; Wu, T. H.; Qian, Z. Z.; Wu, G. P. Dual kinetic control of polycarbonate sequences via breaking catalysis symmetry using dual biomimetic organoboron catalysts. *Macromolecules*, **2025**, 58(3), 1349–1356.
- 10 Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Herdtweck, E.; Deglmann, P.; Ott, A. K.; Rieger, B. Mechanistic insights into heterogeneous zinc dicarboxylates and theoretical considerations for CO₂-epoxide copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(33), 13151–13161.
- 11 Xu, C. K.; Lu, C. J.; Zhao, S.; Yang, G. W.; Li, W.; Wang, J. D.; Wu, G. P. Rational optimization of ammonium and phosphonium cations of bifunctional organoborane catalysts for copolymerization of propylene oxide with CO₂ to afford poly(propylene carbonate). *Macromolecules*, **2024**, 57(19), 9076–9087.
- 12 Kuang, Q. X.; Liu, S. J.; Liao, C.; Yang, L. H.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Pang, X.; Chen, X. S.; Wang, X. H. Swellable supported catalyst enables repeatable coupling of CO₂ and epoxides. *Sci. China Chem.*, **2025**, 68(12), 6551–6563.
- 13 Aida, T.; Ishikawa, M.; Inoue, S. Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalyzed by the aluminum porphyrin-quaternary organic salt or-triphenylphosphine system. Synthesis of polycarbonate with well-controlled molecular weight. *Macromolecules*, **1986**, 19(1), 8–13.
- 14 Yang, L. H.; Liu, S. J.; Zhou, Z. Z.; Zhang, R. Y.; Zhou, H.; Zhuo, C. W.; Wang, X. H. Aggregate catalysts: regulating multimetal cooperativity for CO₂/epoxide copolymerization. *Macromolecules*, **2024**, 57(1), 150–161.

- 15 Cao, H.; Qin, Y. S.; Zhuo, C. W.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Homogeneous metallic oligomer catalyst with multisite intramolecular cooperativity for the synthesis of CO₂-based polymers. *ACS Catal.*, **2019**, 9(9), 8669–8676.
- 16 Liu, Y.; Lu, X. B. Current challenges and perspectives in CO₂-based polymers. *Macromolecules*, **2023**, 56(5), 1759–1777.
- 17 Liu, Y.; Ren, W. M.; Liu, C.; Fu, S.; Wang, M.; He, K. K.; Li, R. R.; Zhang, R.; Lu, X. B. Mechanistic understanding of dinuclear cobalt(III) complex mediated highly enantioselective copolymerization of *meso*-epoxides with CO₂. *Macromolecules*, **2014**, 47(22), 7775–7788.
- 18 Chen, C.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Borinane-based organoboron catalysts for alternating copolymerization of CO₂ with cyclic ethers: improved productivity and facile recovery. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(45), 6312–6321.
- 19 Gu, Y. R.; Kou, X. H.; Wang, X. W.; Li, Z. B. Creating remarkably moisture- and air-stable macromolecular lewis acid by integrating borane within the polymer chain: a highly active catalyst for homo(co)polymerization of epoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(7), e202318645.
- 20 Wang, Y.; Liu, Z. H.; Guo, W. Q.; Zhang, C. J.; Zhang, X. H. Phosphine-borane frustrated lewis pairs for metal-free CO₂/epoxide copolymerization. *Macromolecules*, **2023**, 56(13), 4901–4909.
- 21 S, S.; Min, J.; Seong, J.; Na, S.; Lee, B. A highly active and recyclable catalytic system for CO₂/propylene oxide copolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(38), 7306–7309.
- 22 Zhou, Z. Z.; Liu, S. J.; Yang, L. H.; Kuang, Q. X.; Zhou, H.; Zhuo, C. W.; Wang, X. H. Dynamic foldamer catalyst enables efficient copolymerization of CO₂ and epoxides. *ACS Catal.*, **2023**, 13(22), 15116–15125.
- 23 Zhuo, C. W.; You, H.; Gao, F. X.; Liu, S. J.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Bottlebrush polymeric catalyst: boosting activity for CO₂/epoxide copolymerization. *Fuel*, **2023**, 333, 126434.
- 24 Zhou, H.; Liu, S. J.; Chen, P.; Yang, L. H.; Zhuo, C. W.; Gao, F. X.; Pang, X.; Chen, X. S.; Wang, X. H. Polymeric catalyst with discrete distributed active centers for regulating backbone structure of poly(propylene carbonate). *Chin. J. Chem.*, **2024**, 42(21), 2599–2606.
- 25 Chen, P.; Zhou, H.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Liu, S. J.; Wang, X. H. Polymeric catalyst with polymerization-enhanced Lewis acidity for CO₂-based copolymers. *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(12), 108630.
- 26 Fan, P. X.; Liu, S. J.; Zhang, R. Y.; Zhuo, C. W.; Gao, F. X.; Pang, X.; Chen, X. S.; Wang, X. H. Rigid-flexible binuclear catalysts: boosting activity for copolymerization of CO₂ and propylene oxide. *Macromolecules*, **2024**, 57(12), 5702–5711.
- 27 Ohkawara, T.; Suzuki, K.; Nakano, K.; Mori, S.; Nozaki, K. Facile estimation of catalytic activity and selectivities in copolymerization of propylene oxide with carbon dioxide mediated by metal complexes with planar tetradentate ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(30), 10728–10735.
- 28 范培鑫, 刘顺杰, 张若禹, 杨列航, 高凤翔, 陈学思, 王献红. 柔性桥联双核卟啉铝催化二氧化碳/环氧化物交替共聚反应. *高分子学报*, **2025**, 56(1), 47–57.
- 29 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 carbon dioxide by porphyrin metal(III) complexes. I. aluminum chemistry. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50(10), 4481–4492.
- 30 Fiorentini, F.; Eisenhardt, K. H. S.; Deacy, A. C.; Williams, C. K. Synergic catalysis: the importance of intermetallic separation in Co(III)K(I) catalysts for ring opening copolymerizations. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(33), 23517–23528.
- 31 You, H.; Wang, E. H.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Liu, S. J.; Wang, X. H.; Wang, F. S. From impossible to possible: atom-economic polymerization of low strain five-membered carbonates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(5), e202113152.
- 32 Cooper, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10(2), 207–234.
- 33 Meng, Q. Y.; Pepper, K.; Cheng, R. H.; Howdle, S. M.; Liu, B. P. Effect of supercritical CO₂ on the copolymerization behavior of cyclohexene oxide/CO₂ and copolymer properties with DMC/Salen-Co(III) catalyst system. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2016**, 54(17), 2785–2793.
- 34 Darensbourg, D. J. Making plastics from carbon dioxide: salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂. *ChemInform*, **2007**, 38(36), 200736262.
- 35 Anderson, C. E.; Vagin, S. I.; Xia, W.; Jin, H. P.; Rieger, B. Cobaltoporphyrin-catalyzed CO₂/epoxide copolymerization: selectivity control by molecular design. *Macromolecules*, **2012**, 45(17), 6840–6849.
- 36 Mang, S.; Cooper, A. I.; Colclough, M. E.; Chauhan, N.; Holmes, A. B. Copolymerization of CO₂ and 1,2-cyclohexene oxide using a CO₂-soluble chromium porphyrin catalyst. *Macromolecules*, **2000**, 33(2), 303–308.
- 37 Taherimehr, M.; Al-Amsyar, S. M.; Whiteoak, C. J.; Kleij, A. W.; Pescarmona, P. P. High activity and switchable selectivity in the synthesis of cyclic and polymeric cyclohexene carbonates with iron amino triphenolate catalysts. *Green Chem.*, **2013**, 15(11), 3083–3090.

- 38 Stamp, L. M.; Mang, S. A.; Holmes, A. B.; Knights, K. A.; de Miguel, Y. R.; McConvey, I. F. Polymer supported chromium porphyrin as catalyst for polycarbonate formation in supercritical carbon dioxide. *Chem. Commun.*, **2001**(23), 2502–2503.
- 39 Lamparelli, D. H.; Grimaldi, I.; Martínez-Carrión, A.; Bravo, F.; Kleij, A. W. Supercritical CO₂ as an efficient medium for macromolecular carbonate synthesis through ring-opening co- and teroligomerization. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(22), 8193–8198.

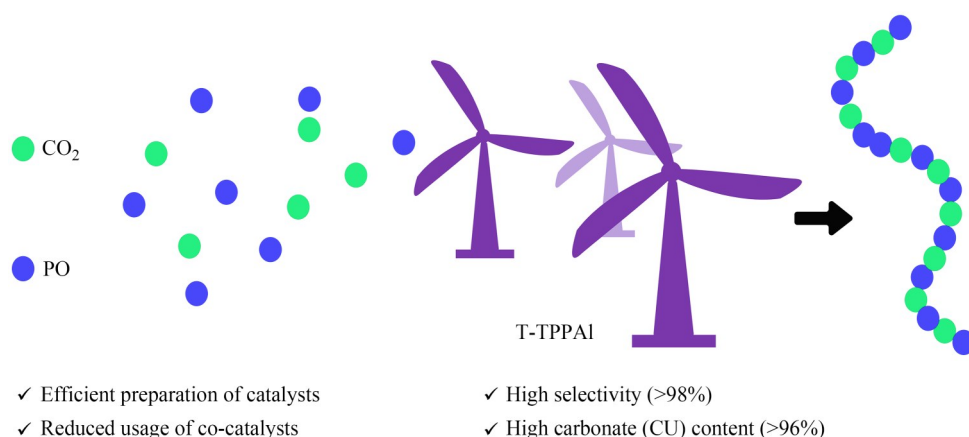
Research Article

Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide Catalyzed by Tri-centered Aluminum Porphyrin Complexes

Cong-cong Zhang¹, Tian-hao Qiu¹, Rui Qu^{1,2*}, Yu-sheng Qin^{1,2*}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, ²Institute of Polymer Materials, Yantai University, Yantai 264005)

Abstract To address the growing global carbon emissions and rising plastic pollution crisis, developing efficient catalytic systems for the ring-opening copolymerization (ROCOP) of CO₂ and epoxides has emerged as a critical frontier in green polymer synthesis. Herein, we report the design and synthesis of a novel class of tri-centered aluminum porphyrin complexes (T-TPPAI). By constructing a ligand with a rigid conjugated backbone *via* a one-step acylation reaction, the synergistic effect among the active centers was significantly enhanced. This catalyst demonstrated superior efficacy in the copolymerization of CO₂ and propylene oxide (PO), achieving a maximum polymer selectivity of 98.4% and a carbonate unit content exceeding 96.4%. Systematic studies revealed a significant dependence of catalytic performance on CO₂ pressure. High selectivity and high carbonate content were obtained at moderate pressures (3–7 MPa). Notably, under supercritical CO₂ conditions, the enhanced synergistic effect of active sites significantly accelerated the activation and consecutive ring-opening insertion of epoxides, leading to an increased proportion of polyether segments and decreased carbonate unit content, while the polymer selectivity remains high. The successful development of this high-performance multi-centered aluminum porphyrin catalyst provides robust theoretical support for structural regulation and process optimization. Furthermore, it opens new avenues and perspectives for the industrial synthesis pathways of green polymeric materials.



Keywords Aluminum porphyrin complex; Synergistic catalysis; Carbon dioxide; Propylene oxide; Ring-opening copolymerization

* Corresponding authors: Rui Qu, E-mail: qurui@ytu.edu.cn

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