

· 研究论文 ·

卟啉铝高选择性催化聚碳酸环己烯酯解聚

刘永思 于艳 李宸 刘野 吕小兵*

(大连理工大学 精细化工全国重点实验室 大连 116024)

摘要 设计开发了金属卟啉配合物和有机碱组成的二元催化体系,以聚乙二醇500 (PEG500)作溶剂催化热解具有代表性的CO₂基聚碳酸酯——聚碳酸环己烯酯(PCHC),实现了环氧环己烷(CHO)单体的高选择性回收.通过催化剂筛选研究,发现以三氟乙酸根为轴向负离子的四苯基铝配合物和1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)的催化体系活性最高,在200 °C、铝配合物/TBD/PCHC = 1/2/1000 (摩尔比)的条件下反应1小时,PCHC完全解聚,CHO的选择性达到97%.机理性研究确定PCHC通过随机断链和链端回咬结合的方式解聚,并经过反式碳酸环己烯酯(*trans*-CHC)中间体,再进一步分解形成CHO单体.

关键词 环氧烷烃;聚碳酸环己烯酯;化学循环;金属卟啉;解聚

引用: 刘永思,于艳,李宸,刘野,吕小兵.卟啉铝高选择性催化聚碳酸环己烯酯解聚.高分子学报, 2026, 57(8), 1680–1688.

Citation: Liu, Y. S.; Yu, Y.; Li, C.; Liu, Y.; Lu, X. B. Highly selective depolymerization of poly(cyclohexene carbonate) using aluminum porphyrin catalysts. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(8), 1680–1688.

在当前的塑料生命周期体系中,绝大多数塑料废弃物未能进行有效的回收处理^[1].聚合物机械回收面临着诸多难题,包括复合材料多种组分难以高效分离、普遍存在的杂质以及在收集、运输和处理过程中不可避免的大分子链降解等.这些因素共同导致回收材料的物理与化学性能显著下降,使其难以在回收后实现高价值再利用^[2–5].单体化学回收(CRM)是一种极具吸引力的替代策略,通过化学反应将聚合物解聚为其初始聚合单体,随后通过分离纯化重新用于聚合^[6–9].这种方法能够从根本上消除材料性能随循环次数衰减的问题,从而有望构建性能无损、可循环的理想聚合物经济模式.

CO₂基聚碳酸酯是一种机械性能及热性能可调节的高分子材料,包括脂肪族聚碳酸酯和芳香族聚碳酸酯等^[10–12].芳香族聚碳酸酯因其优异的抗冲击性、高刚性、高韧性、良好的热稳定性、

透明性以及阻燃性能,被广泛应用于汽车、电子设备以及建筑等领域^[13–15].相比之下,脂肪族聚碳酸酯的热力学性能相对较差,但具有良好的生物降解性和相容性,主要应用于包装材料、可解聚农膜和陶瓷粘结剂等领域^[16,17].环氧烷烃/CO₂开环共聚是合成脂肪族聚碳酸酯的常用方法^[18].此外,基于环状环氧烷烃单体的聚碳酸酯通常也具备实现CRM的结构基础与可行性^[19].2012年,Darensbourg等系统研究了系列由环氧烷烃与CO₂完全交替共聚制备的聚碳酸酯的解聚反应,以氧化苯乙烯、环氧氯丙烷或环氧丙烷与CO₂共聚制备的脂肪族聚碳酸酯在叠氮负离子等有机碱引发下可以定量解聚为相应的环状碳酸酯^[20],而聚碳酸环戊烯酯的解聚产物中既发现了顺式碳酸环戊烯酯,还有一定量的环氧环戊烷单体,2种产物的形成能垒相近^[21].2017年本课题组^[7]设计合成了一类可以完全化学循环的CO₂基聚碳酸

2026-04-13收稿,2026-05-06录用,2026-07-03网络出版.
基金项目:国家重点研发计划(项目号2021YFA1501700).

*通信联系人, E-mail: xblu@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26116; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7617

酯, 使用基于双核铬配合物的催化剂可以在 100 °C 以上温度下选择性解聚为环氧烷烃单体. Wu 等^[22]发现使用无金属中心的双核有机硼催化剂和 KOH 组成的催化体系在 110 °C 下于甲苯中反应 24 h, 可以将聚碳酸环戊烯酯完全转化为环氧环戊烷. 2022 年, 本课题组^[23]使用 SalenCr(III) Cl/双三苯基正膦基叠氮化亚胺(PPNN₃)催化体系在无溶剂条件下将多种脂环族 CO₂ 基聚碳酸酯解聚为起始单体环氧烷烃, 该体系对聚碳酸环己烯酯(PCHC)解聚表现出优异的反应活性, 催化剂负载量仅 0.1 mol% 时, 转化频率(TOF) 可达 3000 h⁻¹. Williams 等^[24,25]使用一系列异双核 Mg(II)M(II) 催化剂(其中 M(II) 为 Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn)催化了 CO₂ 与多种环氧烷烃的共聚所得脂环族聚碳酸酯的解聚反应, 发现异核双金属 Mg(II)Co(II) 催化剂在 140 °C、催化剂负载量 0.02 mol% 的条件下解聚 PCHC, TOF 达 25700 h⁻¹.

然而, CO₂ 基聚碳酸酯的解聚还存在一些问题, 如解聚产物选择性差、催化剂合成困难、成本偏高, 部分催化剂毒性大等. 因此, 如何降低催化剂成本及毒性、提高催化效率、实现 CO₂ 基聚碳酸酯的高选择性解聚是本领域亟待解决的问题. 本研究采用由简单易得的铝卟啉配合物和有机碱组成的催化体系在聚乙二醇作溶剂的条件下催化 PCHC 解聚为 CHO. 通过对卟啉铝配合物的结构调整与修饰, 有效调控其催化活性与选择性, 实现了 PCHC 的高选择性解聚.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

四苯基卟啉、5,10,15,20-四(五氟苯基)卟啉、三氟乙酸银、二乙基氯化铝(Et₂AlCl, 1 mol/L in hexane)、三乙基铝(Et₃Al, 1 mol/L in hexane)、*cis*-1,2-环己二醇、*trans*-1,2-环己二醇、三乙胺(extra dry)、四氢呋喃(extra dry)、二氯甲烷(extra dry)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)和聚乙二醇二甲醚(PEG500), 均购于安耐吉化学试剂公司, 氯甲酸异丙酯购于 TCI 试剂公司, 石油醚等常规溶剂购于天津市津东天正精细化学试剂厂, 以上药品和试剂直接使用. 解聚所用 PCHC

由浙江大学伍广朋课题组提供, 使用前经二氯甲烷/甲醇重结晶处理.

核磁共振波谱(NMR)测试: 仪器型号 AVANCE III 500 和 Avance II 400 (德国布鲁克公司), 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)、氘代甲苯(Tol-d₈)或氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆).

凝胶渗透色谱法(GPC): 仪器型号 Agilent 1260 (美国安捷伦科技公司), 所配色谱柱为 PL-GPC 220 高温色谱, 单分散的聚苯乙烯为标准样, 在 35 °C 下使用四氢呋喃以 1.00 mL/min 的流速洗脱样品.

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS): 仪器型号 ultrafleXxtreme (德国布鲁克公司), 以 α -氰基-4-羟基肉桂酸为基质, 醋酸钠为离子源.

电喷雾电离四极杆飞行时间质谱(ESI-Q-TOF MS): 仪器型号 G2-XS (美国沃特世公司), 使用正离子模式对聚合物进行质谱分析.

热重分析(TGA): 仪器型号 TGA-1 (瑞士梅特勒-托利多公司), 测试时包括先在热分解温度以下升温消除热历史和再次升温测定热分解温度 2 次升温过程, 以第二次升温测量结果为准, 升温速率为 10 °C/min, 氮气流速为 50 mL/min.

示差扫描量热分析(DSC): 仪器型号 DSC 206 (德国耐驰公司), 测试时包括先在熔点下升温消除热历史和升温至熔点以上测定熔点两次升温过程, 以第二次升温测量结果为准, 升温速率为 10 °C/min, 氮气流速为 50 mL/min.

1.2 PCHC 原料的表征

通过 TGA、DSC 等方法对 PCHC 的热力学性质进行表征.

TGA: 自 25 °C 升高温度至 120 °C 并恒温 10 min 以消除热历史, 降温后再次从 25 °C 升温至 500 °C, 升温/降温速率均为 10 °C/min, 测定 PCHC 的热分解温度.

DSC: 自 25 °C 升高温度至 120 °C 并恒温 10 min 来消除热历史, 降温后再次从 25 °C 升温至 250 °C, 升温/降温速率均为 10 °C/min, 测定 PCHC 的玻璃化转变温度.

1.3 铝卟啉配合物的制备和表征

1.3.1 催化剂 1a 的合成

催化剂 1a 参考文献合成^[26], 合成路线见图 1. 在惰性气体保护下, 将四苯基卟啉(0.61 g,

1.00 mmol)溶于20 mL超干二氯甲烷中,缓慢滴加1.0 mol/L的三乙基铝(2.00 mmol), 25 °C下反应4 h,然后在冰水浴下加入5 mL去离子水,于25 °C下反应12 h.旋蒸除去溶剂,将紫色固体溶于二氯甲烷,加入无水硫酸钠,过滤并旋蒸除去溶剂,采用柱层析进行分离提纯(中性氧化铝, $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{甲醇}) = 10/1$).得到目标产物 **Ia**. HRMS (MALDI-TOF, m/z): 配合物 **Ia** 的 $[M+H]^+$ ($C_{44}H_{30}AlN_4O^+$), 测定值 656.2126 (理论值 656.2157); $[M-OH]^+$ ($C_{44}H_{28}AlN_4^+$), 测定值 639.2124 (理论值 639.2129).

1.3.2 催化剂 **Ib** 的合成

催化剂 **Ib** 参考文献合成^[27], 合成路线见图1. 在惰性气体保护下, 将四苯基卟啉(0.61 g, 1.00 mmol)溶于20 mL超干二氯甲烷中, 缓慢滴加二乙基氯化铝(1.1 mL, 1.10 mmol), 25 °C下反应6 h. 反应结束后旋蒸除去溶剂, 采用柱层析进行分离提纯(中性氧化铝, $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{甲醇}) = 10/1$), 得到紫色固体 **Ib**. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , δ) 9.01 (s, 8H), 8.29~8.16 (m, 8H), 7.87 (q, $J=6.6$ Hz, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO-d_6 , δ) 146.55, 140.91, 134.03, 132.09, 128.23, 127.09, 120.16. HRMS (ESI, m/z): 配合物 **Ib** 的 $[M-Cl]^+$ ($C_{44}H_{28}AlN_4^+$), 测定值 639.2113 (理论值 639.2129); $[M-Cl+H_2O]^+$ ($C_{44}H_{30}AlN_4^+$), 测定值 657.2233 (理论值 657.2235); $[M-Cl+CH_3OH]^+$ ($C_{45}H_{32}AlN_4O^+$), 测定值 671.2382 (理论值 671.2392).

1.3.3 催化剂 **Ic** 的合成

催化剂 **Ic** 参考文献合成^[28], 合成路线见图1. 在惰性气体保护下, 将配合物 **Ia** (1.00 g,

1.50 mmol)溶于20 mL超干二氯甲烷中, 加入三氟乙酸银(0.33 g, 1.50 mmol), 25 °C下遮光反应12 h. 过滤后收集滤液, 旋蒸除去溶剂得到配合物 **Ic**. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , δ) 9.05 (s, 8H), 8.29~8.22 (m, 8H), 7.97~7.88 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO-d_6 , δ) 146.71, 146.54, 140.89, 134.02, 132.09, 128.22, 127.08, 120.15. $^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz, DMSO-d_6 , δ) -73.41. HRMS (MALDI-TOF, m/z): 配合物 **Ic** 的 $[M+H]^+$ ($C_{46}H_{29}AlF_3N_4O_2^+$), 测定值 752.1985 (理论值 752.1980); $[M-\text{CF}_3\text{COO}]^+$ ($C_{44}H_{28}AlN_4^+$), 测定值 639.2160 (理论值 639.2129).

1.3.4 催化剂 **II** 的合成

催化剂 **II** 的合成参考催化剂 **Ib**, 合成路线见图1. 用5,10,15,20-四(五氟苯基)卟啉替代四苯基卟啉, 反应结束后采用柱层析进行分离提纯(中性氧化铝, $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{甲醇}) = 5/1$), 得到紫红色固体 **II**. MS (MALDI-TOF, m/z): 配合物 **II** 的 $[M-Cl]^+$ ($C_{44}H_8AlF_{20}N_4^+$), 测定值 999.0 (理论值 999.0).

1.4 顺式与反式碳酸环己烯酯的制备与表征

顺式碳酸环己烯酯(*cis*-CHC)的合成方法如图2所示^[29]. 在惰性气体保护下, 将 *cis*-1,2-环己二醇(10.0 g, 0.09 mol)和氯甲酸异丙酯(27.6 mL, 0.20 mol)溶于100 mL超干四氢呋喃中. 在冰水浴条件下, 缓慢滴加三乙胺(26.4 mL, 0.20 mol), 滴加完成后, 反应液恢复室温, 反应6 h. 过滤反应液除去生成的盐, 减压除去溶剂, 得到黄色液体. 使用柱层析分离(硅胶, $V(\text{石油醚})/V(\text{乙酸乙酯}) = 5/1$), 得到白色固体. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, chloroform-d , δ) 4.71 (t, $J=4.1$ Hz, 2H), 1.90 (tq, $J=9.6$, 4.9 Hz,

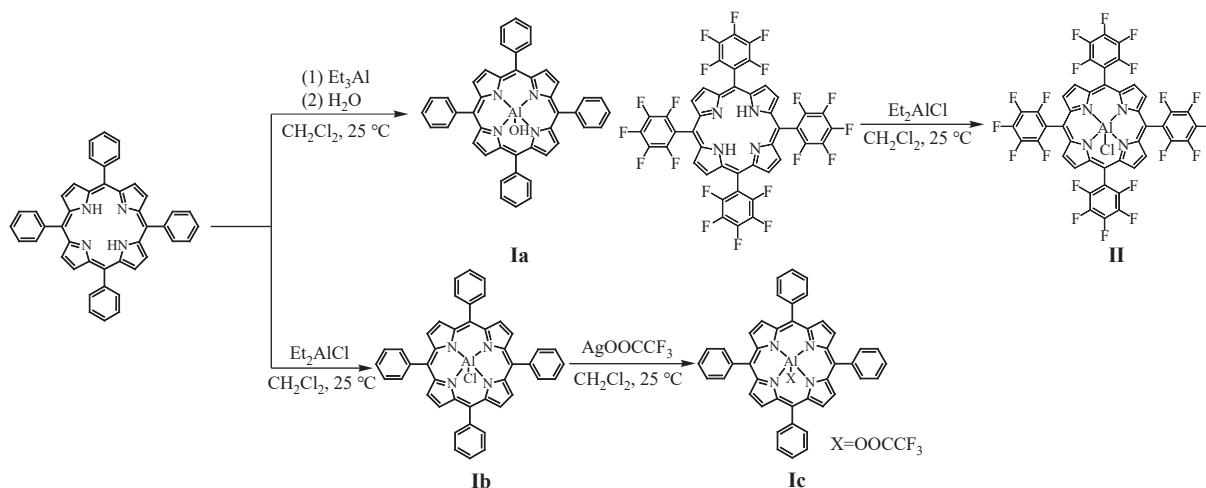
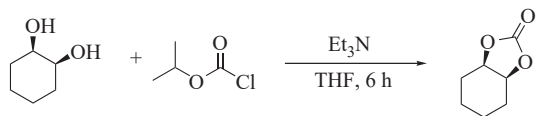


Fig. 1 Preparation method of porphyrin complexes.

Fig. 2 Synthesis of *cis*-CHC.

4H), 1.62 (qt, $J=8.1, 4.2$ Hz, 2H), 1.44 (tt, $J=8.9, 4.3$ Hz, 2H). ^{13}C -NMR (101 MHz, chloroform- d , δ) 155.47, 75.83, 26.75, 19.16.

反式碳酸环己烯酯(*trans*-CHC)的合成参考 *cis*-CHC, 使用 *trans*-1,2-环己二醇替代 *cis*-1,2-环己二醇. ^1H -NMR (400 MHz, chloroform- d , δ) 4.07~3.97 (m, 2H), 2.27 (ddq, $J=11.8, 3.7, 1.9, 1.4$ Hz, 2H), 1.98~1.88 (m, 2H), 1.73~1.62 (m, 2H), 1.49~1.35 (m, 2H). ^{13}C -NMR (126 MHz, chloroform- d , δ) δ 155.11, 83.53, 28.16, 23.14.

1.5 PCHC 催化解聚

PCHC 解聚方法: 取一定质量的催化剂和助催化剂置于 50 mL 的施伦克瓶中, 加入 PCHC (200.0 mg, 1.41 mmol, 基于碳酸酯单元) 和 PEG 500 (140.7 mg, 0.28 mmol) 置于施伦克瓶中, 瓶内抽至负压后于 200 °C 油浴中反应. 反应结束后通过 ^1H -NMR 表征计算转化率和产物选择性. 转化率及产物选择性计算方法: 由于 PCHC 的碳酸酯单元的次甲基氢与 *cis*-CHC 的在氘代氯仿的核磁氢谱中的化学位移相近, 而在氘代甲苯中可以很好的区分, 所以反应结束后, 取适量反应液滴入氘代甲苯中, 通过 ^1H -NMR 的积分面积比计算 PCHC 转化率(Conv.)和产物选择性(Sel.), 如图 3 所示.

2 结果与讨论

2.1 PCHC 的表征结果

使用 GPC 测得实验所用 PCHC 的数均分子量 $M_n=59.6$ kg/mol, 重均分子量 $M_w=104.7$ kg/mol, 分子量分布 D 为 1.76, 其热分解温度(5% 热失重温度, $T_{5\%}$)为 278 °C, 玻璃化转变温度为 127 °C.

2.2 有机碱对金属卟啉配合物催化 PCHC 解聚的影响

之前的研究表明, 有机碱可以使聚碳酸酯的羟基端去质子化引发回咬反应生成环状碳酸酯^[20], 而金属中心的加入既可以活化羰基, 加快 PCHC 的断链反应; 与活性链端配位时也有利于烷氧基的回咬, 对解聚具有正向作用^[30]. 因此将金属卟啉催化剂和有机碱组成二元催化体系用于解聚 PCHC. 采用毒性低、热稳定的聚乙二醇 500 (PEG 500) 作为溶剂构建均相催化体系, 在 200 °C、静态真空条件下反应 60 min, 解聚实验结果如表 1 所示.

单独使用配合物 **1a** 解聚 PCHC, 反应 60 min 时聚合物仅解聚了 7%, 且大部分都是 *trans*-CHC (表 1, Entry 1). 加入亲核性的助催化剂 DBU 后, 聚合物的解聚速率得到显著提升, 聚合物转化 74% 的同时获得了 63% 的 CHO 选择性 (表 1, Entry 2). 将有机碱替换成更强亲核性的 TBD 后反应活性进一步提高, 反应 60 min 后聚合物完全转化, CHO 的选择性达到了 88% (表 1, Entry 3), 这一结果可归因于 TBD 更强的亲核性和去质子化能力. MTBD 碱性位点的高位阻导致

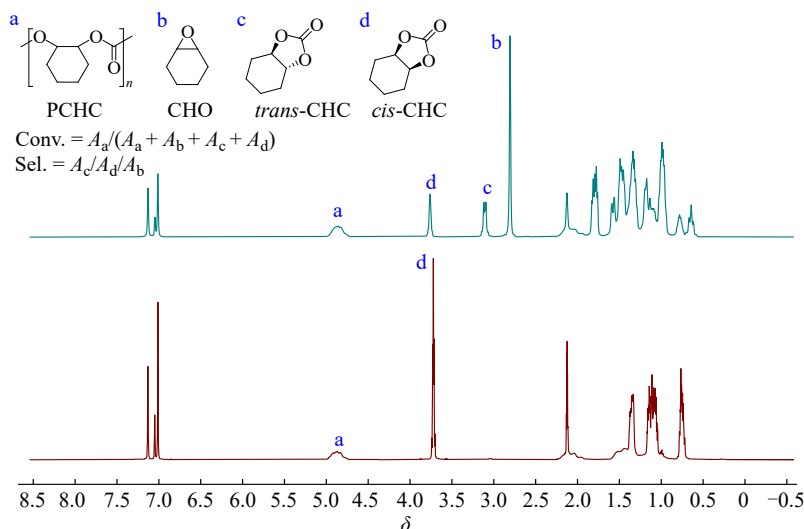
Fig. 3 ^1H -NMR spectra of PCHC/CHO/*trans*-CHC/*cis*-CHC mixture, and PCHC/*cis*-CHC mixture in CDCl_3 .

Table 1 Catalytic depolymerization of PCHC^a.

Entry	Catalyst	Cocatalyst	$n(\text{Cat.})/n(\text{Cocat.})/n(\text{PCHC})$	Conv. ^b (%)	Sel. ^c (<i>trans</i> -CHC/ <i>cis</i> -CHC/CHO)
1	Ia	—	1/—/500	7	86/—/14
2	Ia	DBU	1/2/500	74	37/—/63
3	Ia	TBD	1/2/500	>99	12/—/88
4	Ia	MTBD	1/2/500	28	71/—/29
5	Ia	TBD	1/1/500	70	43/—/57
6	Ia	TBD	1/4/500	>99	—/2/98
7	Ia	TBD	1/4/1000	90	65/—/35
8 ^d	Ia	TBD	1/2/500	90	15/—/85
9	Ib	TBD	1/2/500	>99	8/—/92
10	Ic	TBD	1/2/500	>99	—/—/99
11	Ic	TBD	1/2/1000	>99	1/2/97
12	II	TBD	1/2/500	76	96/—/4

^a Reactions were performed in PEG 500 at 200 °C for 1 h, $n(\text{PCHC})/n(\text{PEG}) = 5/1$; ^b Conv. is the conversion of PCHC confirmed by ¹H-NMR spectroscopy; ^c Sel. is based on respective percentages among CHO, *trans*- and *cis*-CHCs; ^d 190 °C.

解聚活性降低(表1, Entry 4). 考察有机碱的比例对催化效果的影响, 降低TBD的当量时($n(\text{Ia})/n(\text{TBD})=1/1$)催化活性明显下降(表1, Entry 5), 而TBD的用量增加时($n(\text{Ia})/n(\text{TBD})=1/4$)解聚速率升高, 但是导致了副产物 *cis*-CHC 的生成(表1, Entry 6), 这可能是由于TBD同时促进了副反应的进程. 降低 **Ia** 的负载量至 0.1 mol% 导致了较高的 *trans*-CHC 选择性(表1, Entry 7), 说明 CHO 的选择性依赖催化剂对底物的活化作用. 使用催化剂 **Ib** 时, CHO 的选择性稍有提升, 达到了 92% (表1, Entry 9); 使用催化剂 **Ic** 时, 在 0.2 mol% 的催化剂负载下反应 60 min, 聚合物完全解聚的同时 CHO 的产物选择性达 99%, 且没有监测到 *trans*-CHC (表1, Entry 10). 继续降低催化剂的负载量至 0.1 mol%, PCHC 的解聚依然可以保持高活性, 聚合物完全解聚, CHO 的选择性保持在 97% (表1, Entry 11). 解聚实验结果表明, 配合物 **Ic** 的催化活性显著优于配合物 **Ia** 与 **Ib**, 这可能是因为三氟乙酸根的强吸电子性增强了金属中心的路易斯酸性, 同时良好的离去能力有利于金属中心和烷氧链末端配位, 促进回咬反应的发生, 进而在低催化剂用量下将 PCHC 解聚并高选择性地转化为 CHO 单体.

2.3 金属卟啉配合物催化 PCHC 解聚的机理研究

对于 CHO 和 CO₂ 交替共聚合成的 PCHC, 其解聚的最终产物主要由 2 种活性链末端的回咬行为生成: 如图4所示, 烷氧基链端的进攻具有路径选择性, 其一, 进攻羰基碳可生成立体化学保

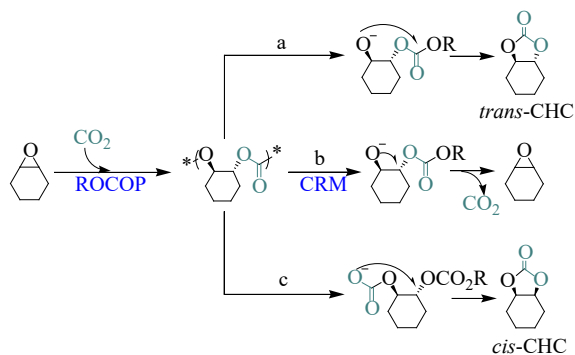


Fig. 4 Reaction pathway for the depolymerization of PCHC.

持的产物, 得到 *trans*-CHC; 而进攻次甲基碳则会使产物的构型翻转, 得到聚合物回收的目标产物 CHO, 并释放出 CO₂. 碳酸酯链端的回咬反应则表现出单一性, 只能选择性的回咬次甲基碳原子, 使得碳原子构型翻转并生成 *cis*-CHC^[31].

在 PCHC 的解聚反应过程中, 监测到有 *trans*-CHC 的产生, 其比例与催化体系的催化活性成反比, 同时也监测到有少量 *cis*-CHC 生成. 为了验证 CHO 的生成是否经历环状碳酸酯的环节, 使用催化剂 **Ia** 分别解聚两种构型的碳酸环己烯酯. 在 200 °C 下, 按照催化剂 $n(\text{Ia})/n(\text{TBD})/n(\text{CHC})/n(\text{PEG}) = 1/2/500/100$ 的比例催化解聚反应, 如表2所示, 其中 *trans*-CHC 可以在 200 °C 反应 60 min 的条件下以 94% 的选择性解聚为 CHO 单体(表2, Entry 2), 而 *cis*-CHC 在相同条件下加热 1 h 不发生变化(表2, Entry 1), 说明 *trans*-CHC 很可能是该解聚过程的反应中间体.

Table 2 Catalytic degradation of CHC ^a.

Entry	CHC	Conv. (%)	Sel. (<i>trans</i> -CHC/ <i>cis</i> -CHC/CHO)
1	<i>cis</i> -CHC	—	—
2	<i>trans</i> -CHC	94	6/—/94

^a Reactions were performed in PEG 500 at 200 °C for 1 h; $n(\mathbf{Ia})/n(\text{TBD})/n(\text{CHC})/n(\text{PEG})=1/2/500/100$.

在催化剂作用下, 羟基端基的PCHC的解聚主要通过链末端去质子化和随机断链的方式产生活性链末端. 若PCHC的解聚以单一的链端逐步回咬的方式进行, 则活性中心始终位于聚合物链末端, 聚合物的分子量会随着反应时间逐渐下降, 而分子量分布变化不大. 相反, 如果解聚过程中存在随机断链行为, 聚合物主链上碳酸酯键的断裂会产生大量低聚物, 导致聚合物分子量的急剧下降, 分子量分布变宽^[32].

为了进一步研究解聚方式是链末端烷氧基逐步回咬还是随机断链的方式, 使用配合物 **Ia** 解聚PCHC, 监测聚合物在解聚过程中分子量和分子量分布的变化, 结果如表3所示. 在反应时间为5~20 min时, 聚合物的转化率较低, 其数均分子量急剧降低, 分子量分布明显变宽, 是典型的随机断链特征; 与此同时, CHO单体的产物选择性低于*trans*-CHC (表3, Entries 1~3). 延长反应时间至30 min后, 单体的产物选择性有所提高, 达到了67% (表3, Entry 4). 进一步延长反应时间后, *trans*-CHC逐渐减少, CHO单体在产物中的比例进一步升高, 最终在反应90 min时达到了98% (表3, Entries 5~7).

在上述研究的基础上, 为进一步研究解聚反

应的机理, 使用催化剂 **Ia** 解聚乙酸酯基封端的PCHC, 结果如表4所示. 在反应条件相同的情况下, 未封端聚合物解聚60 min后完全转化, CHO单体的选择性达到88% (表4, Entry 2), 而封端聚合物的解聚速率明显降低, 解聚60 min仍有少部分聚合物未反应, CHO单体的选择性也较低 (表4, Entry 1). 这一结果说明解聚反应的发生不依赖聚合物链末端的去质子化, 同时由于封端聚合物抑制了其链末端的去质子化作用, 解聚反应进行时其烷氧基链末端少于未封端聚合物, 导致其反应速率减缓. 该现象表明, PCHC的解聚过程并非单一的随机断链机制, 而是随机断链与链末端烷氧基的回咬反应协同作用的结果.

因此, 卟啉铝配合物催化PCHC解聚的反应机理如图5所示. 在催化剂作用下, PCHC经随机断链及末端去质子化2种方式产生烷氧基链和羧酸根链末端, 但以随机断链为主. 烷氧基链末端回咬羰基碳生成*trans*-CHC, 回咬相邻的次甲基碳则生成CHO单体, 并生成了一个羧酸根链末端; *trans*-CHC在催化剂作用下解聚为CHO; 绝大部分羧酸根链末端经催化脱羧, 转化为烷氧基链末端, 少部分回咬生成副产物*cis*-CHC.

Table 3 Results of PCHC depolymerization at different reaction time ^a.

Entry	<i>t</i> (min)	Conv. (%)	Sel. (<i>trans</i> -CHC/ <i>cis</i> -CHC/CHO)	M_n^b (kg/mol)	$\bar{D}^b$
1	5	3	66/—/33	33.4	2.38
2	10	8	56/—/44	26.5	2.54
3	20	33	53/—/47	5.42	3.76
4	30	70	33/—/67	—	—
5	45	95	24/—/76	—	—
6	60	>99	12/—/88	—	—
7	90	>99	2/—/98	—	—

^a Reactions were performed in PEG 500 at 200 °C, $n(\mathbf{Ia})/n(\text{TBD})/n(\text{CHC})/n(\text{PEG}) = 1/2/500/100$; ^b Determined by size-exclusion chromatography in THF against polystyrenestandards.

Table 4 Catalytic depolymerization of end-capped PCHC ^a.

Entry	PCHC	Conv. (%)	Sel. (<i>trans</i> -CHC/ <i>cis</i> -CHC/CHO)
1	End-capped PCHC	88	56/—/44
2	PCHC	>99	12/—/88

^a Reactions were performed in PEG 500 at 200 °C for 1 h, $n(\mathbf{Ia})/n(\text{TBD})/n(\text{CHC})/n(\text{PEG}) = 1/2/500/100$.

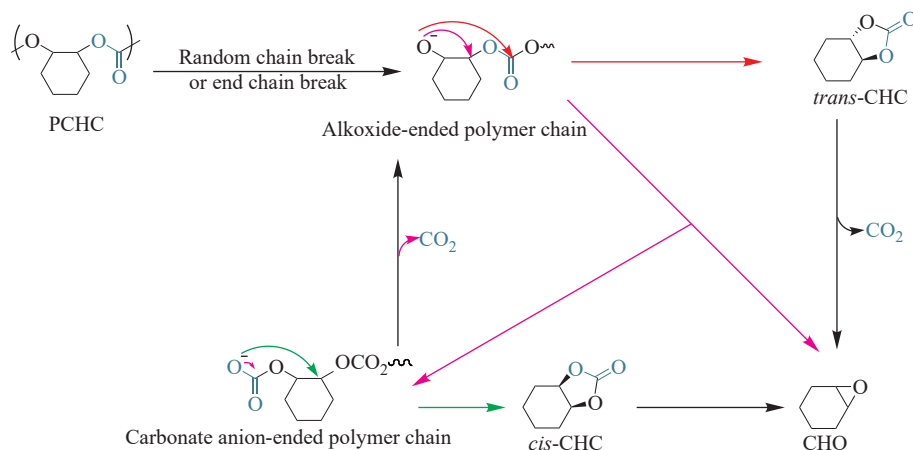


Fig. 5 The mechanism of PCHC depolymerization.

3 结论

研究了一系列金属卟啉配合物和有机碱在PCHC解聚中的应用,其中以三氟乙酸根为轴向负离子的卟啉铝催化剂**1c**和TBD的组合表现出最好的性能.以PEG 500为溶剂,在200 °C和催化剂 $n(\mathbf{1c})/n(\text{TBD})/n(\text{PCHC}) = 1/2/1000$ 的条件下反应60 min, PCHC完全解聚, CHO单体的选择性达到97%.机理研究表明, PCHC在金属卟啉

和有机碱的作用下通过随机断链和链末端去质子化产生烷氧链末端和羧酸根链末端,羧酸根链末端脱羧可转化为烷氧链末端.烷氧链末端若回咬相邻的次甲基碳生成CHO单体,若回咬羧基碳则生成 *trans*-CHC, *trans*-CHC在催化剂作用下可进一步转化为CHO.在催化活性方面,卟啉铝体系稍逊于已报道的PCHC解聚催化体系,但拓展了铝基催化剂在聚碳酸酯解聚中的应用,并展现出通过结构调控实现性能提升的潜力.

REFERENCES

- 1 张璐,宋力,张先明,郭垠,钱富娟,董海鹏.聚碳酸酯化学解聚技术的现状与展望.塑料工业, **2023**, 51(7), 30–37.
- 2 田佳,鞠浩,李光裕,陈嘉瑶,曹鹏飞.基于化学平衡原理设计热固性聚氨酯弹性体的闭环回收.高分子学报, **2025**, 56(4), 527–538.
- 3 Thiounn, T.; Smith, R. C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(10), 1347–1364.
- 4 Ragaert, K.; Delva, L.; Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag.*, **2017**, 69, 24–58.
- 5 叶焱,孟祥泽,唐国烁,金广轩,杨睿,谢续明.高分子材料的生物降解性能表征.高分子学报, **2023**, 54(9), 1363–1384.
- 6 Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5(7), 501–516.
- 7 Liu, Y.; Zhou, H.; Guo, J. Z.; Ren, W. M.; Lu, X. B. Completely recyclable monomers and polycarbonate: Approach to sustainable polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(17), 4862–4866.
- 8 Yu, Y.; Fang, L. M.; Liu, Y.; Lu, X. B. Chemical synthesis of CO₂-based polymers with enhanced thermal stability and unexpected recyclability from biosourced monomers. *ACS Catal.*, **2021**, 11(13), 8349–8357.
- 9 Li, X. L.; Ma, K.; Xu, F.; Xu, T. Q. Advances in the synthesis of chemically recyclable polymers. *Chem.*, **2023**, 18(3), e202201167.
- 10 曾伟华,刘俊逸,谢海生,邹永春,吴芮,张爱民,武建勋.聚碳酸酯合成技术研究进展.高分子材料科学与工程, **2021**, 37(7), 183–190.
- 11 秦玉升,顾林,王献红.二氧化碳基脂肪族聚碳酸酯的功能化研究进展.高分子学报, **2013**, (5), 600–608.
- 12 Xu, Y. H.; Lin, L. M.; Xiao, M.; Wang, S. J.; Smith, A. T.; Sun, L. Y.; Meng, Y. Z. Synthesis and properties of CO₂-based plastics: environmentally-friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 80, 163–182.

- 13 唐靖秋, 刘怡, 吕佳怡, 库尔来·赛力克汗, 徐日东升, 邓涵茹, 涂鑫琳, 吴泽翔, 白月, 张铭浩, 梅清清. 双酚A型聚碳酸酯化学回收进展与趋势. *中国科学: 技术科学*, **2026**, 56.
- 14 Grignard, B.; Gennen, S.; Jérôme, C.; Kleij, A. W.; Detrembleur, C. Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48(16), 4466–4514.
- 15 Tu, Y. M.; Wang, X. M.; Yang, X.; Fan, H. Z.; Gong, F. L.; Cai, Z. Z.; Zhu, J. B. Biobased high-performance aromatic-aliphatic polyesters with complete recyclability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(49), 20591–20597.
- 16 Xu, J. W.; Feng, E.; Song, J. Renaissance of aliphatic polycarbonates: New techniques and biomedical applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, 131(5), 39822.
- 17 Langanke, J.; Wolf, A.; Hofmann, J.; Böhm, K.; Subhani, M. A.; Müller, T. E.; Leitner, W.; Gürtler, C. Carbon dioxide (CO₂) as sustainable feedstock for polyurethane production. *Green Chem.*, **2014**, 16(4), 1865–1870.
- 18 吕小兵. 立构规整性二氧化碳共聚物: 从无定型到结晶性材料转变. *高分子学报*, **2016**, (9), 1166–1178.
- 19 Siragusa, F.; Detrembleur, C.; Grignard, B. The advent of recyclable CO₂-based polycarbonates. *Polym. Chem.*, **2023**, 14(11), 1164–1183.
- 20 Darensbourg, D. J.; Wei, S. H. Depolymerization of polycarbonates derived from carbon dioxide and epoxides to provide cyclic carbonates. a kinetic study. *Macromolecules*, **2012**, 45(15), 5916–5922.
- 21 Darensbourg, D. J.; Wei, S. H.; Yeung, A. D.; Ellis, W. C. An efficient method of depolymerization of poly(cyclopentene carbonate) to its comonomers: cyclopentene oxide and carbon dioxide. *Macromolecules*, **2013**, 46(15), 5850–5855.
- 22 Yang, G. W.; Wang, Y. H.; Qi, H.; Zhang, Y. Y.; Zhu, X. F.; Lu, C. J.; Yang, L.; Wu, G. P. Highly selective preparation and depolymerization of chemically recyclable poly(cyclopentene carbonate) enabled by organoboron catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(46), e202210243.
- 23 Yu, Y.; Gao, B.; Liu, Y.; Lu, X. B. Efficient and selective chemical recycling of CO₂-based alicyclic polycarbonates via catalytic pyrolysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(34), e202204492.
- 24 Smith, M. L.; McGuire, T. M.; Buchard, A.; Williams, C. K. Evaluating heterodinuclear Mg(II)M(II) (M=Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn) catalysts for the chemical recycling of poly(cyclohexene carbonate). *ACS Catal.*, **2023**, 13(24), 15770–15778.
- 25 McGuire, T. M.; Deacy, A. C.; Buchard, A.; Williams, C. K. Solid-state chemical recycling of polycarbonates to epoxides and carbon dioxide using a heterodinuclear Mg(II)Co(II) catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(40), 18444–18449.
- 26 Davidson, G. J. E.; Tong, L. H.; Raithby, P. R.; Sanders, J. K. M. Aluminium(III) porphyrins as supramolecular building blocks. *Chem. Commun.*, **2006**(29), 3087.
- 27 Qin, Y. S.; Guo, H. C.; Sheng, X. F.; Wang, X. H.; Wang, F. S. An aluminum porphyrin complex with high activity and selectivity for cyclic carbonate synthesis. *Green Chem.*, **2015**, 17(5), 2853–2858.
- 28 Kumar, N.; Gastelu, G.; Zábranský, M.; Kukla, J.; Uranga, J. G.; Hulla, M. Aluminium porphyrins catalyse the hydrogenation of CO₂ with H₂. *Chem. Sci.*, **2024**, 15(48), 20573–20581.
- 29 Tezuka, K.; Komatsu, K.; Haba, O. The anionic ring-opening polymerization of five-membered cyclic carbonates fused to the cyclohexane ring. *Polym. J.*, **2013**, 45(12), 1183–1187.
- 30 Yu, Y.; Ren, B. H.; Liu, Y.; Lu, X. B. Chemical recycling of Poly(cyclohexene carbonate)s via synergistic catalysis. *ACS Macro Lett.*, **2024**, 13(8), 1099–1104.
- 31 杨君, 于艳, 刘野, 吕小兵. 协同催化共聚与解聚: 高效构建可循环CO₂基聚碳酸酯. *中国科学: 化学*, **2026**, 56(3), 579–596.
- 32 Li, C. L.; Sablong, R. J.; van Benthem, R. A. T. M.; Koning, C. E. Unique base-initiated depolymerization of limonene-derived polycarbonates. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(7), 684–688.

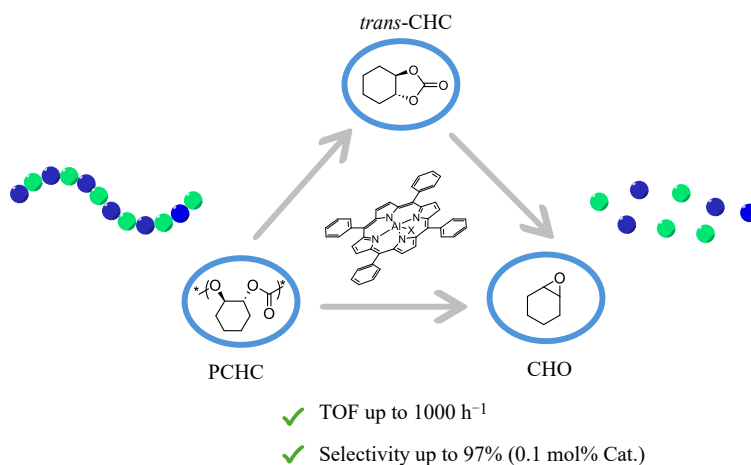
Research Article

Highly Selective Depolymerization of Poly(cyclohexene carbonate) Using Aluminum Porphyrin Catalysts

Yong-si Liu, Yan Yu, Chen Li, Ye Liu, Xiao-bing Lu*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract A series of binary catalytic systems composed of metal porphyrin complexes and organic bases were designed and developed to catalyze the pyrolysis of the representative CO₂-based polycarbonate, polycyclohexene carbonate (PCHC), using poly(ethylene glycol) 500 (PEG 500) as the reaction solvent. This strategy enabled the highly selective recovery of cyclohexene oxide (CHO), the corresponding epoxide monomer, from PCHC depolymerization. Systematic catalyst screening was performed to evaluate the influence of the metal center, axial anion, and organic base on the catalytic activity and product selectivity. The results showed that the catalytic system of aluminum tetraphenylporphyrin complex with trifluoroacetate as the axial ion and 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) exhibited the highest activity. Under optimized reaction conditions, namely a temperature TBD/PCHC=1/2/1000, PCHC was completely depolymerized within 1 h, affording CHO with a selectivity as high as 97%. Mechanistic studies confirmed that PCHC depolymerized through a combination of random chain scission and chain-end back-biting, through the intermediate *trans*-cyclohexene carbonate (*trans*-CHC), which was further decomposed to form CHO monomer. These results demonstrate that the metal porphyrin/organic base binary catalytic system provides an efficient approach for the selective chemical recycling of CO₂-based polycarbonates into value-added monomers.



Keywords Epoxide; Poly(cyclohexene carbonate); Chemical recycling; Metal porphyrin; Depolymerization

* Corresponding author: Xiao-bing Lu, E-mail: xblu@dlut.edu.cn