

· 研究论文 ·

## 铝卟啉折叠催化剂催化二氧化碳/环氧化物共聚反应

周振震<sup>1,2</sup> 刘顺杰<sup>1,2\*</sup> 郎涛涛<sup>1,2</sup> 高凤翔<sup>1</sup> 王献红<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

(<sup>2</sup>中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

**摘要** 折叠催化剂因具有“类酶”的二级结构,被广泛应用于小分子化合物合成,然而其在高分子合成中的应用却鲜有报道.基于双氨基功能化的铝卟啉与2,5-吡啶二甲酰氯的缩聚反应,本文报道了一种铝卟啉芳香酰胺折叠体催化剂,有效(300~1250 h<sup>-1</sup>)、高选择性(99%)地催化了二氧化碳(CO<sub>2</sub>)与环氧化物的共聚反应.值得一提的是,该催化剂可以实现无助催化剂条件下CO<sub>2</sub>和环氧丙烷的共聚,催化活性可达525 h<sup>-1</sup>,同时聚合物选择性在95%以上,并且在80 °C下表现出“类酶”的最佳温度特性.在催化CO<sub>2</sub>与环氧环己烷共聚时,催化活性与二氧化碳压力(1~7 MPa)呈线性正相关关系,催化活性最高可达1250 h<sup>-1</sup>,聚合物选择性和碳酸酯单元含量保持在99%以上.本文报道的铝卟啉折叠体催化剂为芳香酰胺折叠体在催化领域的发展提供了借鉴,同时也进一步拓展了折叠催化在分子合成中的应用.

**关键词** 铝卟啉, 芳香酰胺折叠体, 二氧化碳, 环氧化物, 协同催化

**引用:** 周振震, 刘顺杰, 郎涛涛, 高凤翔, 王献红. 铝卟啉折叠催化剂催化二氧化碳/环氧化物共聚反应. 高分子学报, 2024, 55(4), 396-406

**Citation:** Zhou, Z. Z.; Liu, S. J.; Lang, T. T.; Gao, F. X.; Wang, X. H. Aluminum porphyrin foldamer catalyst enables efficient copolymerization of CO<sub>2</sub>/epoxides. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(4), 396-406

折叠体催化剂是指一类含有多个催化位点且空间构型呈螺旋排列的高分子或低聚物<sup>[1-3]</sup>.近年来,折叠体催化剂因其具有“类酶”的二级结构、可控的催化位点排列以及有效的协同催化能力而受到了研究者的较多关注<sup>[4]</sup>.尽管以多肽、聚异氰等骨架制备的折叠体催化剂在小分子催化如大环合成<sup>[5]</sup>、Michael加成<sup>[6]</sup>和炔烃水合反应<sup>[7]</sup>等领域取得了较大进展.然而,折叠体催化剂在分子合成中的应用却鲜有报道<sup>[1]</sup>.

二氧化碳作为一种储量丰富、无毒、价廉的C1资源,将其与环氧化物共聚是实现其高值化利用的有效方式之一<sup>[8-11]</sup>.二氧化碳作为惰性分子,催化剂对其的活化至关重要<sup>[12,13]</sup>.回顾二氧

化碳基共聚物催化体系的发展历程可以发现,无论是金属基的双组分<sup>[14]</sup>、双官能<sup>[15]</sup>、双核<sup>[16,17]</sup>、高分子催化剂<sup>[18-22]</sup>,还是无金属有机催化体系<sup>[23]</sup>或负载催化剂<sup>[24]</sup>,活性位点之间或活性位点与助催化剂之间协同作用的设计理念始终贯彻如一<sup>[25]</sup>,这与折叠催化的设计理念不谋而合<sup>[26]</sup>.近期, Wang等<sup>[27]</sup>报道了一种基于氢键增强螺旋策略的动态折叠催化剂,该催化剂在催化二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和环氧丙烷(PO)共聚时表现出高温下高效聚合(turnover frequency (TOF)=7300 h<sup>-1</sup>)和低温下催化剂易分离的特性,为折叠催化剂在分子催化中的应用提供了借鉴平台.然而,合成该催化剂所采用的负载方法导致催化剂序列结构不明确,且负载率低

2023-12-12收稿, 2023-12-26录用, 2024-02-09网络出版; 国家重点研发计划项目(项目号 2021YFD1700700)和吉林省与中国科学院科技合作高技术产业化专项资金项目(项目号 2022SYHZ0004)资助.

\* 通信联系人, E-mail: sjliu@ciac.ac.cn; xhwang@ciac.ac.cn

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

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2023.23282

(~50%). 因此, 发展简便、高效、序列结构明确的折叠催化体系是亟需解决的问题.

为此, 我们提出了一种基于芳香酰胺骨架折叠体催化剂的设计策略, 以实现  $\text{CO}_2$ /环氧化物的有效聚合. 关键性的设计理念在于将铝卟啉活性中心引入到结构稳定且序列明确的芳香酰胺折叠体骨架中. 作为概念验证, 将双氨基功能化的铝卟啉与 2,6-吡啶二甲酰氯反应合成了铝卟啉芳香酰胺催化剂. 该催化剂(AAF)经圆二色谱(CD)表征证实了其折叠体结构<sup>[28]</sup>, 并在催化  $\text{CO}_2$  与环氧化物共聚时表现出优异的活性和选择性(99%) (图1). 其中, AAF 催化  $\text{CO}_2$ /PO 共聚时, 在不加入助催化剂的情况下 TOF 值可达  $525 \text{ h}^{-1}$ , 远高于同等条件下无活性的对照组单核铝卟啉催化剂(TPPAICl). 同时, 聚合物选择性保持在 95% 以上, 碳酸酯单元含量(CU%)可实现 23%~37% 范围内的调节. 值得一提的是, 该催化剂表现出“类酶”的温度-活性关系, 其在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下的催化活性(TOF= $525 \text{ h}^{-1}$ )高于  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  (TOF= $300 \text{ h}^{-1}$ )和  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  (TOF= $475 \text{ h}^{-1}$ )下的催化活性<sup>[29]</sup>; 并且其在无助催化剂的情况下, 该催化剂催化  $\text{CO}_2$ /PO 共聚的聚合物选择性与  $\text{CO}_2$  压力呈线性相关, 即压力越高(1、2、4、6 MPa), 聚合物选择性越高(92%、96%、97%、99%), 而催化活性基本不受压力的影响(TOF $\approx 300 \text{ h}^{-1}$ ). 其在催化  $\text{CO}_2$ /环氧环

己烷(CHO)共聚时, 催化活性最高可达  $1250 \text{ h}^{-1}$ , 聚合物选择性和 CU% 均保持在 99% 以上. 总而言之, 该铝卟啉芳香酰胺折叠催化剂在催化  $\text{CO}_2$ /环氧化物共聚时表现出优异的活性和选择性, 进一步拓宽了折叠体催化剂在分子催化合成中的应用范围, 也为系统探究催化位点的空间分布与催化性能之间的关系提供了模块化的研究平台.

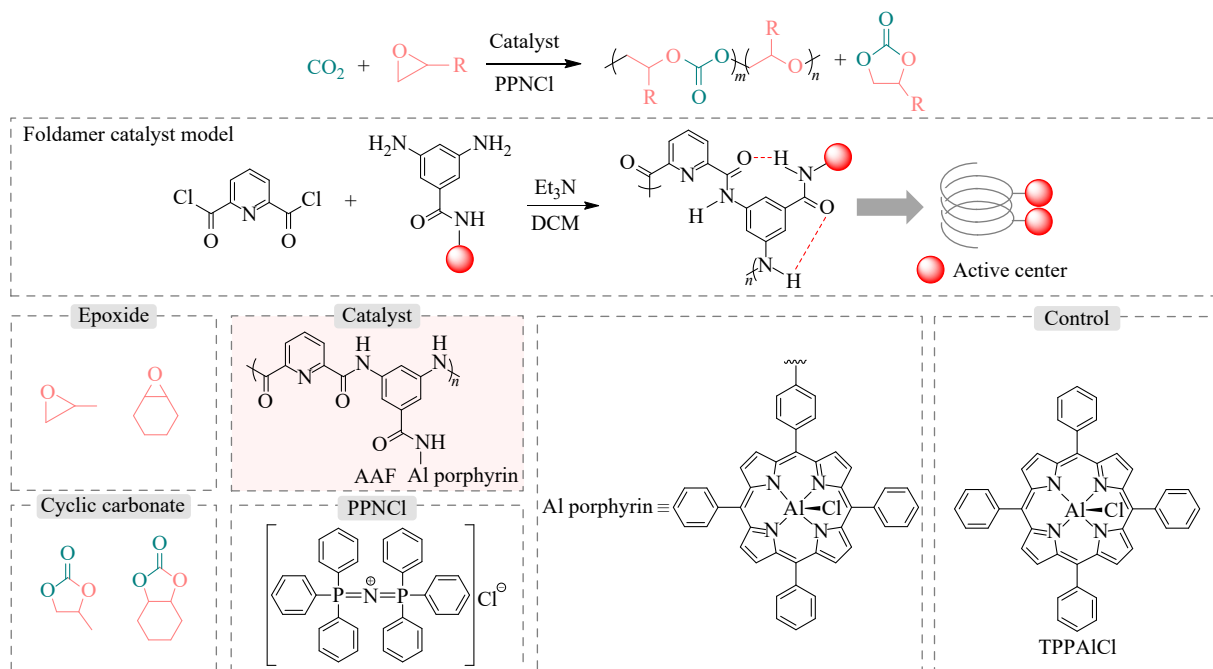
## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

本文中所有涉及无水无氧的实验如无特殊说明, 均采用 Schlenk 真空线或在手套箱中进行.

3,5-二氨基苯甲酸、二碳酸二叔丁酯购于上海毕得医药科技股份有限公司, 直接使用. 三乙胺( $\text{Et}_3\text{N}$ )、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDCI)、1-羟基苯并三唑(HOBT)、氯化二乙基铝( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , 2 mol/L in hexane)、2,6-吡啶二甲酰氯、吡咯、苯甲醛、丙酸、亚硝酸钠、氯化亚锡、三氟乙酸、1,4-二氧六环(Extra Dry)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (Extra Dry)等购于安徽泽升科技有限公司, 直接使用. 无水乙醇( $\text{EtOH}$ )、浓盐酸、乙酸乙酯、碳酸氢钠购于西陇化工股份有限公司, 直接使用.

双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl)购于安徽泽升科技有限公司, 其纯化步骤如下: 将 PPNCl



**Fig. 1** Copolymerization of  $\text{CO}_2$  and epoxides catalyzed by aluminum porphyrin aromatic amide foldamer catalyst (Foldamer catalyst model) and the control set tetraphenyl porphyrin aluminum chloride (TPPAICl).

溶于二氯甲烷中, 过滤除去不溶杂质随后置于冰箱中重结晶, 干燥后置于安瓿中备用.

二氯甲烷购于西陇化工股份有限公司, 其纯化步骤如下: 将5 wt%的氢化钙加入二氯甲烷中, 于氮气环境下搅拌48 h后蒸出, 储存于安瓿中备用.

二氧化碳(99.9%)购于四平健新气体有限公司, 直接使用. 环氧丙烷(PO)购于安徽泽升科技有限公司, 经氢化钙搅拌回流48 h后蒸出, 储存于安瓿中备用. 环氧环己烷(CHO)购于安徽泽升科技有限公司, 经氢化钙搅拌回流48 h后蒸出, 储存于安瓿中备用.

## 1.2 实验仪器与测试条件

核磁共振(NMR)测试与分析:  $^1\text{H-NMR}$ 用Bruker ARX-500核磁共振谱仪在室温下测定, 溶剂为氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )或氘代二甲基亚砷( $\text{DMSO-d}_6$ ).  $^1\text{H-NMR}$ 化学位移定标参照物为四甲基硅烷(TMS), 溶剂峰( $\delta$ ):  $\text{CDCl}_3$ , 7.26 (s);  $\text{DMSO-d}_6$ , 2.50 (s).

基质辅助-飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)测试: MALDI-TOF MS测试在Bruker autoflex III型质谱分析仪测定, 溶剂为氯仿, 所用基质为反-2-(3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基)丙二腈(DCTB). 将DCTB (20 mg/mL)和样品(0.1 mg/mL)以1:1的体积比混合锚定在不锈钢靶材上, 蒸发至干燥, 并在反射模式下进行测试.

体积排阻色谱(SEC)测试: 聚合物的SEC曲线采用Waters 1515型体积排阻色谱仪测定. 流动

相为二氯甲烷(DCM), 流速为1 mL/min, 温度为35  $^\circ\text{C}$ , 使用聚苯乙烯(PS)为标样. 催化剂的SEC曲线采用Agilent PL-GPC 220测定, 流动相为1,2,4-三氯苯, 流速为1 mL/min, 温度为150  $^\circ\text{C}$ , 使用聚苯乙烯为标样.

紫外可见光谱(UV-Vis)测试: 催化剂的紫外可见光谱测试在HITACHI U-4100光谱仪上测定, 以DMSO为溶剂, 温度为25  $^\circ\text{C}$ .

圆二色谱(CD)测试: 催化剂的圆二色谱曲线采用JASCO J-820光谱仪测定, 所用石英池为10 mm  $\times$  10 mm, 溶剂为DMSO, 温度为25  $^\circ\text{C}$ .

## 1.3 催化剂合成与表征

中间体和催化剂的合成路线如图2所示, 合成过程如下所述.

### 1.3.1 化合物3的合成

称取3,5-二氨基苯甲酸(19.72 mmol, 3 g)和二碳酸二叔丁酯(49.29 mmol, 10.76 g)于50 mL圆底烧瓶中, 加入 $\text{Et}_3\text{N}$  (59.15 mmol, 8.2 mL)和15 mL EtOH, 于50  $^\circ\text{C}$ 下搅拌12 h. 反应结束, 真空除去溶剂, 加入30 mL乙酸乙酯溶解, 随后加入3 mol/L的盐酸水溶液(10 mL)反复萃取3次, 有机相浓缩干燥. 将所得粗产物进行柱层析分离(硅胶200~300目, 洗脱液为DCM), 收集第一色带, 浓缩干燥得米黄色目标产物3,  $R_f=0.2$ , 产率85%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 12.86 (bs, 1H), 9.49 (s, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.69 (s, 2H), 1.48

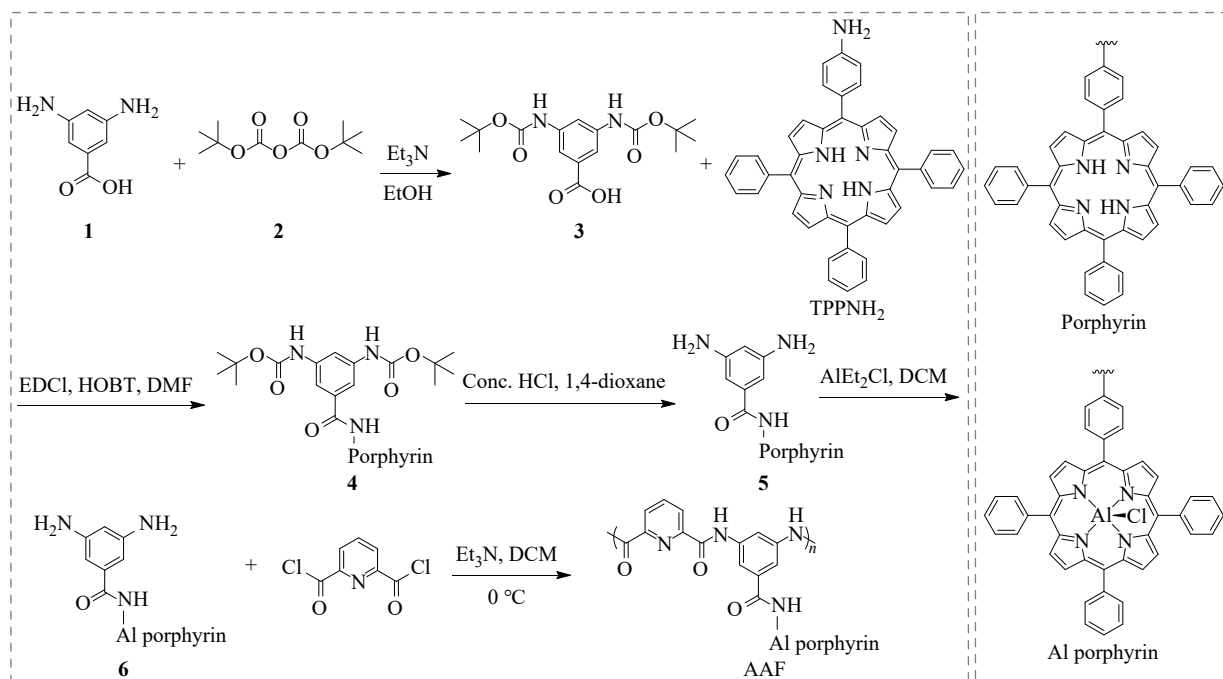


Fig. 2 Synthesis route of aluminum porphyrin aromatic amide foldamer catalyst (AAF).

(s, 18H) (见电子支持信息图 S1). MALDI-TOF MS ( $m/z$ ),  $C_{17}H_{24}N_2O_6$  理论值: 352.39, 实测值: 375.20  $[M+Na^+-H]C_{17}H_{24}N_2O_6$ ; 实测值: 391.10  $[M+K^+-H]C_{17}H_{24}N_2O_6$  (见电子支持信息图 S2).

### 1.3.2 化合物 TPPNH<sub>2</sub> 的合成

化合物 TPPNH<sub>2</sub> 的合成参照已报道的文献进行合成<sup>[24,27]</sup>.

### 1.3.3 化合物 4 的合成

称取化合物 3 (2.84 mmol, 1 g) 与 TPPNH<sub>2</sub> (3.41 mmol, 2.14 g) 于 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入 EDCI (3.41 mmol, 652.82 mg) 和 HOBT (1.14 mmol, 153.38 mg), 对体系真空抽换气 3 次, 加入 20 mL DMF. 将反应置于 50 °C 下搅拌 12 h. 反应结束, 真空除去溶剂, 加入 30 mL 二氯甲烷, 采用去离子水 (10 mL) 萃取 3 次, 浓缩干燥备用. 对粗产物进行柱层析分离 (硅胶柱 200~300 目, 洗脱液  $V(DCM)/V(MeOH) = 50/1$ ), 收集第三色带得紫色目标产物,  $R_f=0.3$ , 干燥备用, 记为化合物 4, 产率 70%, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 8.88 (d,  $J=25.3$  Hz, 8H), 8.38 (s, 1H), 8.22 (d,  $J=6.4$  Hz, 8H), 8.05 (d,  $J=8.1$  Hz, 2H), 7.77 (dt,  $J=13.8, 6.1$  Hz, 11H), 6.71 (s, 2H), -2.77 (s, 2H) (见电子支持信息图 S3). MALDI-TOF MS ( $m/z$ ),  $C_{61}H_{53}N_7O_5$  理论值: 963.41, 实测值: 963.40 (见电子支持信息图 S4).

### 1.3.4 化合物 5 的合成

将化合物 4 (1.04 mmol, 1 g) 溶于 10 mL 1,4-二氧六环中, 加入 2 mL 浓盐酸, 室温下搅拌 30 min. 反应结束, 加入饱和碳酸氢钠溶液中和, 随后加入 10 mL 二氯甲烷进行萃取, 浓缩干燥备用. 得紫色目标产物, 记为化合物 5, 产率 99%, <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 8.87 (d,  $J=18.9$  Hz, 8H), 8.21 (d,  $J=7.2$  Hz, 8H), 8.11~7.92 (m, 3H), 7.75 (d,  $J=7.1$  Hz, 9H), 6.70 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 6.30 (s, 1H), 3.80 (s, 4H), -2.78 (s, 2H) (见电子支持信息图 S5). MALDI-TOF MS ( $m/z$ ),  $C_{51}H_{37}N_7O$  理论值: 763.91, 实测值: 763.30 (见电子支持信息图 S6).

### 1.3.5 化合物 6 的合成

在手套箱中称取化合物 5 (0.6551 mmol, 0.5 g) 于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 20 mL 无水二氯甲烷溶解, 随后缓慢滴加 AlEt<sub>2</sub>Cl (0.7861 mmol, 1.57 mL) 溶液, 于室温下搅拌 2 h. 反应结束, 真空除去溶

剂, 采用无水正己烷 (10 mL×3) 洗涤, 干燥备用. 得紫色目标产物 6, 产率 99%. 由 <sup>1</sup>H-NMR 可知, 位于负场的环内氢 (-NH) 峰消失, 表明化合物 6 为完全金属化后的产物 (见电子支持信息图 S7).

### 1.3.6 铝卟啉芳香酰胺催化剂 AAF 的合成

称取化合物 6 (0.5 g, 606  $\mu$ mol) 和 2,6-吡啶二甲酰氯 (123.74 mg, 606  $\mu$ mol) 于 100 mL 圆底烧瓶中, 于 0 °C 下加入 20 mL 无水二氯甲烷, 充分溶解后, 加入 Et<sub>3</sub>N (0.25 mL, 1.82 mmol), 0 °C 下搅拌 30 min. 反应结束后将体系转移至手套箱中, 过滤并采用无水二氯甲烷洗涤 (30 mL), 滤饼过滤干燥, 得铝卟啉芳香酰胺催化剂, 记为 AAF. 产率 99%.

### 1.3.7 四苯基卟啉氯化铝的合成

化合物 TPPAlCl 的合成参照已报道的文献进行合成<sup>[30]</sup>.

### 1.3.8 CO<sub>2</sub>/环氧化物共聚反应

聚合反应在装有磁力搅拌的 10 mL 高压反应釜中进行. 在手套箱中, 将 5 mL 环氧化物、计算量的催化剂 AAF 和助催化剂 PPNCI 在室温下加入预先干燥、除水的高压反应釜中. 将高压釜移出手套箱后置于设定温度的水浴锅中, 充入所需压力的 CO<sub>2</sub> 并稳压 5 min, 反应过程中观察压力表示数并及时补加 CO<sub>2</sub> 至设定压力. 反应结束后将反应釜冷却至室温并缓慢释放剩余 CO<sub>2</sub>, 打开反应釜取少量原液用于 <sup>1</sup>H-NMR 测试, 其余产物溶解于二氯甲烷中并缓慢滴加到盐酸的甲醇溶液中, 纯化后的聚合物真空干燥用于后续测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的设计与合成

主链结构是构成折叠体的核心和首要因素<sup>[31,32]</sup>, 主链的选择决定了折叠体骨架刚性的强弱、催化位点间的相对排列, 电子效应的传递等问题<sup>[33]</sup>. 芳香酰胺折叠体内部存在强烈的分子内氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 这种结构使得折叠体在分子水平上具有很强的稳定性和位点明确性, 这对系统研究催化位点在其主链结构上的相对分布和催化性能之间的关系提供了模块化的研究平台<sup>[34,35]</sup>. 同时, 其逐步聚合的合成方法兼具简便与高效的特点. 为了实现芳香酰胺折叠体催化剂的构筑, 以双氨基功能化的铝卟啉化合物 (图 2, 化合物 6) 作为活性位点, 将其与 2,6-吡啶二甲酰



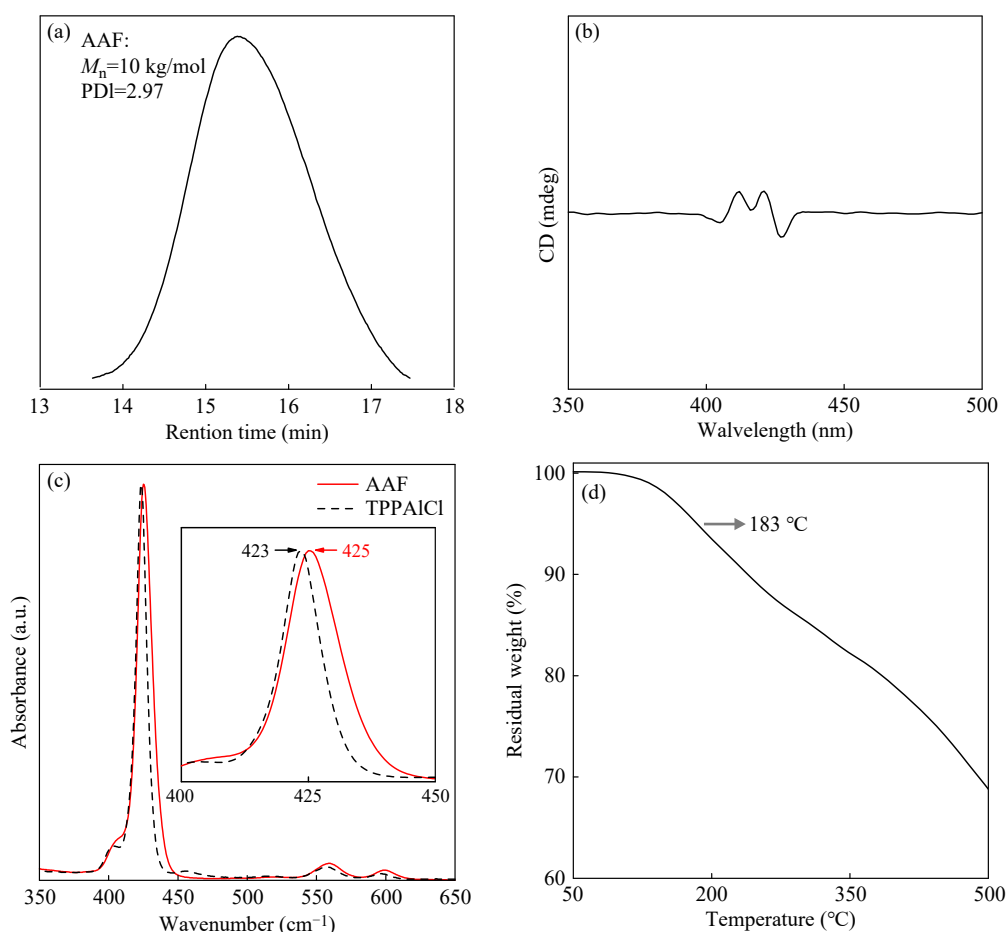
氯进行缩聚反应合成了目标催化剂 AAF. 其中, 双氨基功能化的铝卟啉化合物合成方式如下: 首先以 3,5-二氨基苯甲酸(图 2, 化合物 1)作为双氨基功能化的来源, 通过对其进行 Boc 保护合成了化合物 3, 随后与单氨基卟啉(TPPNH<sub>2</sub>)反应合成了 Boc 保护的卟啉中间体 4, 最终通过脱 Boc 反应与金属化反应合成了双氨基功能化的铝卟啉活性中心(图 2, 化合物 6).

由 <sup>1</sup>H-NMR 可知, 位于低场的卟啉区域特征峰由单核催化剂中窄而尖的峰变为宽而钝的峰, 表明 AAF 的成功合成(见电子支持信息图 S8). 图 3(a)的 GPC 测试表明, 该催化剂数均分子量为 10 kg/mol, 分子量分布为 2.97. 由该催化剂的重复单元分子质量为 955.25, 计算可知重复单元数量约为 10, 即每条链上的铝卟啉活性中心数量为 10 左右. 图 3(b)的 CD 测试表明该催化剂在 417 nm 处出现明显的 Cotton 效应, 表明该催化剂的构型为螺旋结构<sup>[36,37]</sup>, 验证了我们提出的铝卟

啉芳香酰胺折叠体催化剂的设计策略. 图 3(c)的 UV-Vis 测试表明, 该催化剂与对照组 TPPAlCl 相比, 其 Soret 带由 423 cm<sup>-1</sup> 红移至 425 cm<sup>-1</sup> 处, 表明 AAF 催化剂中的卟啉铝单元间形成了 J-聚集. 图 3(d)的热重分析测试表明催化剂的热分解温度为 183 °C, 即其在常规的聚合温度下为稳定状态.

## 2.2 二氧化碳/环氧丙烷共聚

为了验证铝卟啉芳香酰胺折叠体催化剂的性能, 进行了如表 1 所示的 CO<sub>2</sub>/PO 共聚实验. 首先, 在 CO<sub>2</sub> 压力为 4 MPa、70 °C 的条件下反应 2 h, 通过调控 PPNCI 与 AAF 中铝卟啉的摩尔比探究体系的催化性能. 结果表明, 当 PO/Al/PPNCI = 5000/1/1 (molar ratio) 时, AAF 催化剂的催化活性(TOF)可达 750 h<sup>-1</sup>, 聚合物选择性为 78%, 碳酸酯单元含量为 57% (entry 1, 表 1). 当 PO/Al/PPNCI = 5000/1/0.5 (molar ratio) 时, 其 TOF 值下降至 650 h<sup>-1</sup>, 聚合物选择性提高至 85%, 碳酸酯单元含量降低至 40% (entry 2, 表 1). 值得注意的



**Fig. 3** Characterization of AAF catalyst. (a) Gel permeation chromatography curve with polystyrene as standards (trichlorobenzene, 150 °C); (b) Circular dichroism curve (CHCl<sub>3</sub>, 2×10<sup>-6</sup> mol/L); (c) Comparison of UV-Vis spectra for AAF and TPPAlCl (DMSO, 10<sup>-6</sup> mol/L, J-aggregation); (d) The thermal degradation temperature at 5% weight loss.

**Table 1** Copolymerization of CO<sub>2</sub>/PO catalyzed by AAF<sup>a</sup>.

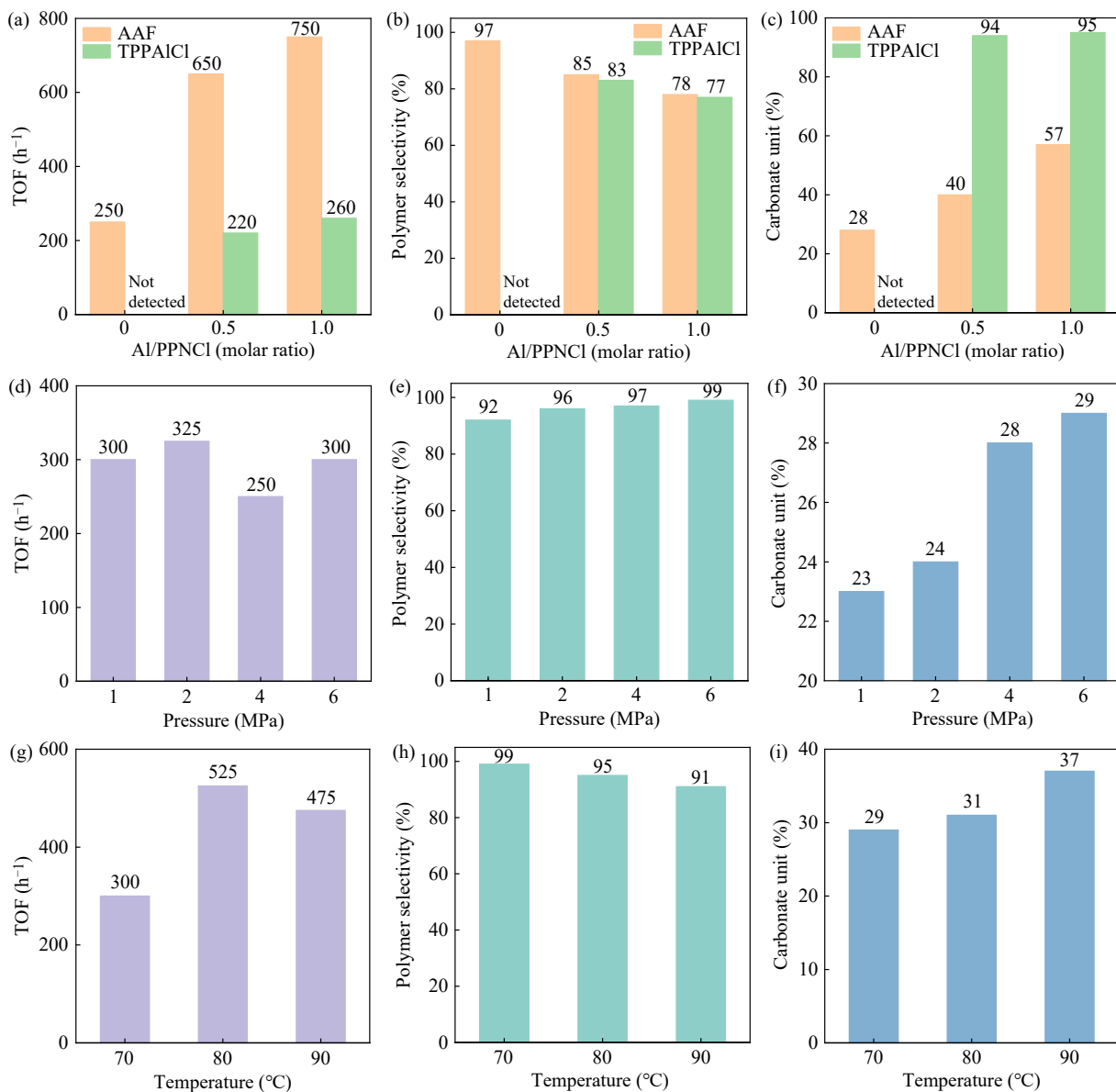
Entry	PO/Al/PPNCl <sup>b</sup> (molar ratio)	Pressure (MPa)	T (°C)	Time (h)	Conv. <sup>c</sup> (%)	CU <sup>d</sup> (%)	Polymer content <sup>e</sup> (wt%)	TOF <sup>f</sup> (h <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> <sup>g</sup> (kg/mol)	D <sup>g</sup>
1	5000/1/1	4	70	2	30	57	78	750	4.0	1.52
2	5000/1/0.5	4	70	2	26	40	85	650	5.1	1.48
3	5000/1/0	4	70	2	10	28	97	250	7.2	1.46
4 <sup>h</sup>	5000/1/1	4	70	2	10	95	77	260	3.9	1.12
5 <sup>h</sup>	5000/1/0.5	4	70	2	12	94	83	220	3.1	1.20
6 <sup>h</sup>	5000/1/0	4	70	2	0	—	—	—	—	—
7	5000/1/0	1	70	2	12	23	92	300	5.8	1.51
8	5000/1/0	2	70	2	13	24	96	325	6.7	1.52
9	5000/1/0	6	70	2	12	29	99	300	4.3	1.72
10	5000/1/0	6	80	2	21	31	95	525	7.5	1.53
11	5000/1/0	6	90	2	19	37	91	475	8.7	1.41

<sup>a</sup> The polymerization reactions were carried out in neat PO (5 mL) using AAF catalyst. <sup>b</sup> The feed molar ratio of PO/Al/PPNCl. <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis of crude reaction mixture. Conv. of PO =  $(A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} + A_{4.5} + A_{3.7-3.3}) / (A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} + A_{4.5} + A_{3.7-3.3} + A_{2.9-2.2})$ . <sup>d</sup> The content of carbonate units in polymer calculated by <sup>1</sup>H-NMR according to CU =  $(A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} - 2 \times A_{4.5}) / (A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} + A_{3.7-3.3} - 2 \times A_{4.5})$ . <sup>e</sup> Weight percentage of polymer over cPC, polymer selectivity =  $[102 \times (A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} - 2 \times A_{4.5}) + 58 \times A_{3.7-3.3}] / [102 \times (A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} + A_{4.5}) + 58 \times A_{3.7-3.3}]$ . <sup>f</sup> The TOF represents the conversion of PO to products including both polymer and cPC per active center [Al] per hour. TOF =  $([PO]_0 \times \text{conv. of PO}) / ([Al] \times \text{time}) = ([PO]_0 / [Al]) \times (A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} + A_{4.5} + A_{3.7-3.3}) / [(A_{5.0-4.7} + A_{4.3-3.9} + A_{4.5} + A_{3.7-3.3} + A_{2.9-2.2}) \times \text{time}]$ . <sup>g</sup> The molecular weight and polymer dispersity index (D) of polymers were determined by gel permeation chromatography in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 35 °C, calibrated with polystyrene as standards. <sup>h</sup> TPPAlCl was used for this reaction.

是, 在无 PPNCl 加入的情况下 (PO/Al/PPNCl = 5000/1/0 (molar ratio)), AAF 催化剂依然保持着一定的催化活性 (TOF = 250 h<sup>-1</sup>), 聚合物选择性进一步提升至 97%, 碳酸酯单元含量下降至 28% (entry 3, 表 1). 随后, 以四苯基卟啉氯化铝 (TPPAICl) 作为对照组催化剂, 进行了上述实验. 研究表明, 当 PPNCl/Al 为 1 或 0.5 时, AAF 的催化活性 (750, 650 h<sup>-1</sup>) 均高于 TPPAlCl (260, 220 h<sup>-1</sup>) (entries 4 and 5, 表 1, 图 4(a)), 二者的聚合物选择性相当 (AAF: 78%, 85%; TPPAlCl: 77%, 83%) (图 4(b)). 但是, 由于 AAF 催化剂中铝卟啉分子之间的相互作用, 使其更容易活化环氧单体, 因此 AAF 所得聚合物的碳酸酯单元含量显著低于 TPPAlCl 体系 (50% versus 90%) (图 4(c)). 以上结果表明, 该折叠催化剂中铝卟啉活性位点间形成了有效的协同催化, 与文献报道的“高分子催化剂”催化结果类似, 即高分子铝卟啉催化剂分子内卟啉单元间存在强相互作用有利于 PO 的连续开环过程, 进而形成富醚结构的二氧化碳基聚合物<sup>[18,19]</sup>.

值得注意的是, 对照组催化剂 TPPAlCl 在无 PPNCl 加入的条件下, 无任何催化活性 (entry 6,

表 1), 而 AAF 在无 PPNCl 加入情况下依然具有优秀的活性 (TOF=250 h<sup>-1</sup>) 和聚合物选择性 (97%), 进一步突显了折叠催化剂的优势. 对于 AAF 在无助催化剂下依然具有催化活性的问题, 我们猜测可能是由于双金属催化机理产生的协同效应导致<sup>[17]</sup>, 正如非均相的双金属氰化物催化剂<sup>[38,39]</sup>以及 Merrified 树脂负载的多中心铝卟啉催化剂<sup>[24]</sup>, 这些催化剂均可以在无助催化剂的情况下表现出较好的催化活性和聚合物选择性. 通过改变 CO<sub>2</sub> 压力, 我们进行了表 1 中 entries 7, 8 中的实验, 研究发现, 该催化体系的催化活性与 CO<sub>2</sub> 压力无关, 始终保持在 300 h<sup>-1</sup> 左右 (图 4(d)), 而聚合物选择性 (92%, 96%, 97%, 99%) 和碳酸酯单元含量 (23%, 24%, 28%, 29%) 随 CO<sub>2</sub> 压力的提高 (1、2、4、6 MPa) 整体上呈升高趋势 (图 4(e) 和 4(f)). 将反应温度升高至 80 °C, 发现催化活性由 70 °C 的 300 h<sup>-1</sup> 升高至 525 h<sup>-1</sup>, 伴随着聚合物选择性由 99% 下降至 95%, 碳酸酯单元含量由 29% 升高至 31% (entries 9, 10, 表 1). 从活性上来讲, 这符合热力学原因导致的温度提高活性, 同时提高温度有利于聚合物链末端“反咬”反应的进行, 进而导致聚合物选择性下降; 升高



**Fig. 4** Comparison of the CO<sub>2</sub>/PO copolymerization performance for systems catalyzed by AAF catalyst and control catalyst TPPAlCl under different conditions. (a) TOF, (b) polymer selectivity and (c) carbonate units versus Al/PPNCl ratios. (d) TOF, (e) polymer selectivity and (f) carbonate units versus CO<sub>2</sub> pressure. (g) TOF, (h) polymer selectivity and (i) carbonate units versus reaction temperature.

温度则有利于二氧化碳的“活化-插入”过程。随后，我们进一步将反应温度提高至90 °C，然而，催化活性却下降至475 h<sup>-1</sup> (entry 11, 表1)，这与我们之前报道的动态折叠催化剂中“温度-活性”依赖性关系相对应<sup>[27]</sup>。表明芳香酰胺折叠催化剂依然具有“类酶”的温度专一性特点(图4(g))，伴随着聚合物选择性进一步下降至91% (图4(h))，碳酸酯单元含量升高至37% (图4(i))。

### 2.3 二氧化碳/环氧环己烷共聚

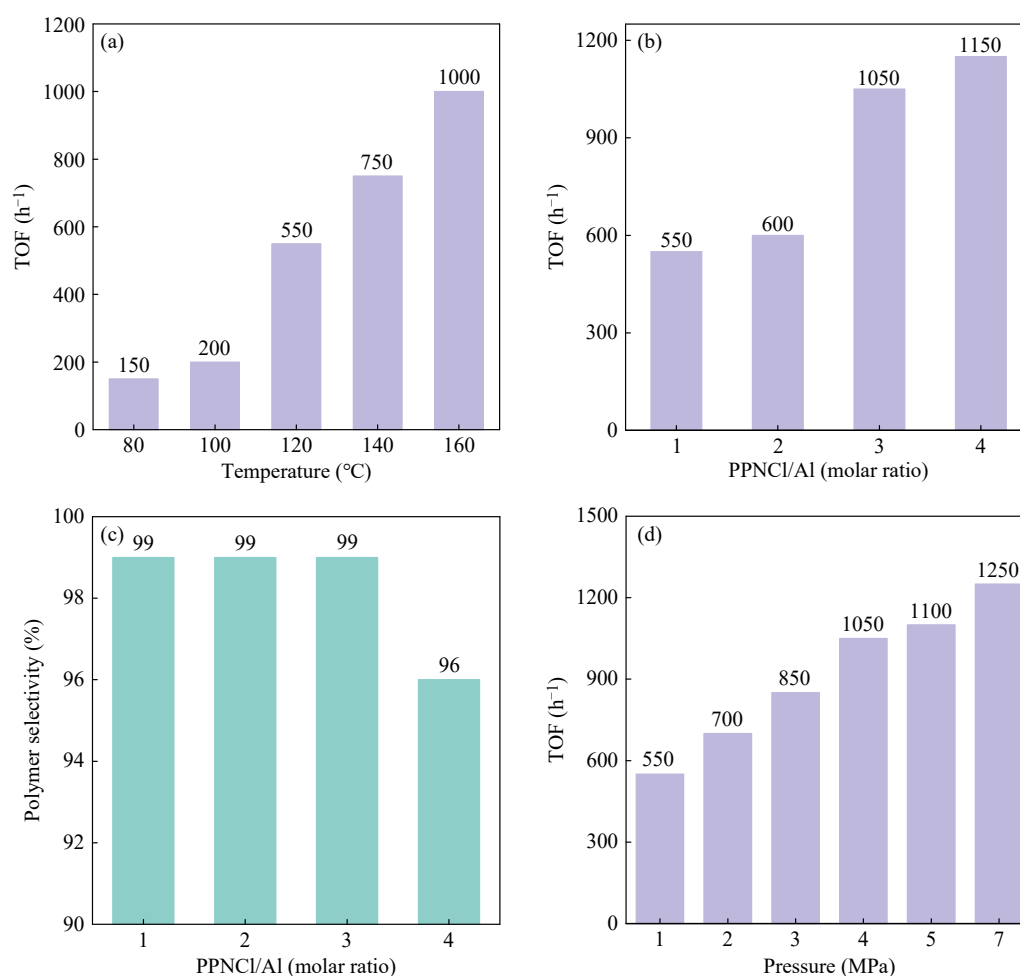
我们进一步尝试了 AAF 在催化二氧化碳

与脂环族单体环氧环己烷共聚方面的催化性能(表2)。首先，在 CHO/Al/PPNCl = 5000/1/1 (molar ratio)，二氧化碳压力为4 MPa，80 °C的条件下，其催化活性为150 h<sup>-1</sup>，聚合物选择性和碳酸酯单元含量均为99%，分子量为3.0 kg/mol (entry 1, 表2)。随后，固定其它反应条件不变，进行了温度变化对催化性能的影响(entries 2~5, 表2)，在温度为80~160 °C的范围内，其催化活性由150 h<sup>-1</sup>提升至1000 h<sup>-1</sup> (图5(a))，其碳酸酯单元含量始终保持在99%以上，聚合物选择性在80、100和

**Table 2** Copolymerization of CO<sub>2</sub>/CHO catalyzed by AAF <sup>a</sup>.

Entry	CHO/Al/PPNCl <sup>b</sup> (molar ratio)	Pressure (MPa)	<i>T</i> (°C)	Conv. <sup>c</sup> (%)	CU <sup>d</sup> (%)	Polymer content <sup>e</sup> (wt%)	TOF <sup>f</sup> (h <sup>-1</sup> )	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>g</sup> (kg/mol)	<i>Đ</i> <sup>g</sup>
1	5000/1/1	4	80	3	99	99	150	3.0	1.36
2	5000/1/1	4	100	4	99	99	200	2.9	1.29
3	5000/1/1	4	120	11	99	99	550	2.4	1.17
4	5000/1/1	4	140	15	99	97	750	2.5	1.20
5	5000/1/1	4	160	20	99	95	1000	2.5	1.23
6	5000/1/2	4	120	12	99	99	600	3.5	1.29
7	5000/1/3	4	120	21	99	99	1050	5.1	1.24
8	5000/1/4	4	120	23	99	96	1150	3.3	1.28
9	5000/1/3	1	120	11	99	99	550	2.3	1.15
10	5000/1/3	2	120	14	99	99	700	2.3	1.15
11	5000/1/3	3	120	17	99	99	850	2.7	1.27
12	5000/1/3	5	120	22	99	99	1100	6.0	1.29
13	5000/1/3	7	120	25	99	99	1250	6.5	1.32

<sup>a</sup> The polymerization reactions were carried out in neat CHO (5 mL) using aluminum-porphyrin based aromatic amide foldamer as catalyst. <sup>b</sup> The feed molar ratio of [CHO]/[Al]/[PPNCl]. <sup>c</sup> Conversion of CHO, determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis of crude reaction mixture. <sup>d</sup> The content of carbonate units in polymer calculated by <sup>1</sup>H-NMR. <sup>e</sup> Weight percentage of polymer over CHC. <sup>f</sup> The TOF represents the conversion of CHO to products including both polymer and CHC per active center [Al] per hour. <sup>g</sup> The molecular weight and polymer dispersity index (*Đ*) of polymers were determined by gel permeation chromatography in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 35 °C, calibrated with polystyrene as standards.



**Fig. 5** Copolymerization performance of CO<sub>2</sub> and CHO catalyzed by AAF. The effect of (a) temperature and (b) PPNCl/Al molar ratio on TOF. (c) The effect of PPNCl/Al molar ratio on polymer selectivity. (d) The effect of CO<sub>2</sub> pressure on TOF.



120 °C下均为99%，140 °C下聚合物选择性降至97%，在160 °C下聚合物选择性下降至95%，这可能是由于温度过高导致了环状碳酸酯的生成。随后，以120 °C作为最佳反应温度，进行了PPNCI用量对催化性能的影响(entries 6~8, 表2)。研究发现，当Al/PPNCI由1/1分别提高至1/2、1/3、1/4时，催化活性由550 h<sup>-1</sup>分别提升至600、1050和1150 h<sup>-1</sup> (图5(b))。当Al/PPNCI比例为1/1、1/2、1/3时聚合物选择性始终保持在99%，当Al/PPNCI比例为1/4时，聚合物选择性下降至96% (图5(c))，随后以Al/PPNCI = 1/3 (molar ratio)作为最佳比例，以120 °C作为最佳温度，进行了CO<sub>2</sub>压力对催化性能影响的实验。研究表明，其聚合物选择性和碳酸酯单元含量均保持在99%以上。值得一提的是，AAF催化CO<sub>2</sub>/CHO共聚的催化活性随二氧化碳压力的升高(1、2、3、4、5、7 MPa)而逐渐升高(550、700、850、1050、1100、1250 h<sup>-1</sup>) (entries 7, 9~13, 表2, 图5(d))，这与文献报道的二氧化碳为零级反应级数不同<sup>[40,41]</sup>

### 3 结论

我们设计、合成了一种具有明确螺旋结构和序列分布的铝卟啉芳香酰胺折叠体催化剂，该催化剂在催化二氧化碳和环氧化物共聚方面表现出优秀的性能。通过圆二色谱证实了其螺旋结构，紫外-可见光谱表明其与单核卟啉铝相比Soret带发生红移，折叠体中的卟啉单元表现为J-聚集排列。所制备的催化剂在催化二氧化碳与环氧丙烷共聚时在不加入助催化剂的情况下，催化活性达到300 h<sup>-1</sup>，同时聚合物选择性可达99%，碳酸酯单元含量为29%。同时，该催化体系在催化二氧化碳与环氧环己烷共聚时，催化活性最高可达1250 h<sup>-1</sup>，催化活性随二氧化碳压力的提高而提高，二氧化碳表现为非零级反应。该铝卟啉芳香酰胺折叠催化剂的发展进一步拓宽了折叠催化在分子合成中的应用，也为系统研究催化位点的排列、分布与催化性能之间的关系提供了模块化的催化剂构筑平台。

### REFERENCES

- 1 Girvin, Z. C.; Gellman, S. H. Foldamer catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(41), 17211–17223.
- 2 Yashima, E.; Maeda, K.; Iida, H.; Furusho, Y.; Nagai, K. Helical polymers: synthesis, structures, and functions. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(11), 6102–6211.
- 3 Zhang, G.; Cheng, X. X.; Wang, Y. F.; Zhang, W. Supramolecular chiral polymeric aggregates: construction and applications. *Aggregate*, **2023**, 4(1), e262.
- 4 Andrews, M. K.; Liu, X. Y.; Gellman, S. H. Tailoring reaction selectivity by modulating a catalytic diad on a foldamer scaffold. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(5), 2225–2232.
- 5 Girvin, Z. C.; Andrews, M. K.; Liu, X. Y.; Gellman, S. H. Foldamer-templated catalysis of macrocycle formation. *Science*, **2019**, 366(6472), 1528–1531.
- 6 Bécart, D.; Diemer, V.; Salaün, A.; Oiarbide, M.; Nelli, Y. R.; Kauffmann, B.; Fischer, L.; Palomo, C.; Guichard, G. Helical oligoureia foldamers as powerful hydrogen bonding catalysts for enantioselective C–C bond-forming reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(36), 12524–12532.
- 7 Kang, S. M.; Han, S. S.; Zhu, Y. Y.; Wu, Z. Q. Cobalt(III) porphyrin-decorated stereoregular polyisocyanides enable highly effective cooperative catalysis for hydration of alkynes. *ACS Catal.*, **2021**, 11(22), 13838–13847.
- 8 Wang, X. H. Biodegradable polymers, history tells polymer science's fortune. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(5), 431–432.
- 9 Liu, J.; Ren, W. M.; Lu, X. B. Fully degradable brush polymers with polycarbonate backbones and polylactide side chains. *Sci. China Chem.*, **2015**, 58(6), 999–1004.
- 10 游怀, 严硕, 宋学霖, 卓春伟, 刘顺杰, 王献红. 有机催化精准制备聚酯多元醇: 环氧化物原位缓释与捕捉策略. *高分子学报*, **2023**, 54(3), 327–335.
- 11 曹晓瀚, 吕俊奇, 赵佳, 张建成, 孙悦, 虞卿磊, 侯家祥, 张兴宏. 氧化异丁烯与CO<sub>2</sub>共聚物的合成及其结构与性能. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1104–1111.
- 12 Li, Y.; Zhang, Y. Y.; Hu, L. F.; Zhang, X. H.; Du, B. Y.; Xu, J. T. Carbon dioxide-based copolymers with various architectures. *Prog. Polym. Sci.*, **2018**, 82, 120–157.
- 13 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.

- 14 Lu, X. B.; Shi, L.; Wang, Y. M.; Zhang, R.; Zhang, Y. J.; Peng, X. J.; Zhang, Z. C.; Li, B. Design of highly active binary catalyst systems for CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization: polymer selectivity, enantioselectivity, and stereochemistry control. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(5), 1664–1674.
- 15 S, S.; Min, J.; Seong, J.; Na, S.; Lee, B. A highly active and recyclable catalytic system for CO<sub>2</sub>/propylene oxide copolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(38), 7306–7309.
- 16 Klaus, S.; Vagin, S. I.; Lehenmeier, M. W.; Deglmann, P.; Brym, A. K.; Rieger, B. Kinetic and mechanistic investigation of mononuclear and flexibly linked dinuclear complexes for copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides. *Macromolecules*, **2011**, 44(24), 9508–9516.
- 17 Fiorentini, F.; Diment, W. T.; Deacy, A. C.; Kerr, R. W. F.; Faulkner, S.; Williams, C. K. Understanding catalytic synergy in dinuclear polymerization catalysts for sustainable polymers. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 4783.
- 18 Zhang, R. Y.; Kuang, Q. X.; Cao, H.; Liu, S. J.; Chen, X. S.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Unity makes strength: constructing polymeric catalyst for selective synthesis of CO<sub>2</sub>/epoxide copolymer. *CCS Chem.*, **2023**, 5(3), 750–760.
- 19 Zhuo, C. W.; Cao, H.; Wang, X. S.; Liu, S. J.; Wang, X. H. Polymeric aluminum porphyrin: controllable synthesis of ultra-low molecular weight CO<sub>2</sub>-based polyols. *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(8), 108011.
- 20 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 CO<sub>2</sub>-based polymers. *ACS Catal.*, **2019**, 9(9), 8669–8676.
- 21 Chen, P.; Zhou, H.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Liu, S. J.; Wang, X. H. Polymeric catalyst with polymerization-enhanced Lewis acidity for CO<sub>2</sub>-based copolymers. *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(12), 108630.
- 22 卓春伟, 曹瀚, 周振震, 刘顺杰, 王献红. 高分子铝卟啉体系: 二氧化碳基多元醇的高效可控合成. *高分子学报*, **2023**, 54, 601–611.
- 23 Yang, G. W.; Zhang, Y. Y.; Wu, G. P. Modular organoboron catalysts enable transformations with unprecedented reactivity. *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(23), 4434–4448.
- 24 Kuang, Q. X.; Zhang, R. Y.; Zhou, Z. Z.; Liao, C.; Liu, S. J.; Chen, X. S.; Wang, X. H. A supported catalyst that enables the synthesis of colorless CO<sub>2</sub>-polyols with ultra-low molecular weight. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202305186.
- 25 Lidston, C. A. L.; Severson, S. M.; Abel, B. A.; Coates, G. W. Multifunctional catalysts for ring-opening copolymerizations. *ACS Catal.*, **2022**, 12(18), 11037–11070.
- 26 George, K. L.; Horne, W. S. Foldamer tertiary structure through sequence-guided protein backbone alteration. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51(5), 1220–1228.
- 27 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 CO<sub>2</sub> and epoxides. *ACS Catal.*, **2023**, 13(22), 15116–15125.
- 28 Zhang, D. W.; Zhao, X.; Hou, J. L.; Li, Z. T. Aromatic amide foldamers: structures, properties, and functions. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(10), 5271–5316.
- 29 Violette, A.; Averlant-Petit, M. C.; Semetey, V.; Hemmerlin, C.; Casimir, R.; Graff, R.; Marraud, M.; Briand, J. P.; Rognan, D.; Guichard, G. *N,N'*-linked oligoureas as foldamers: chain length requirements for helix formation in protic solvent investigated by circular dichroism, NMR spectroscopy, and molecular dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(7), 2156–2164.
- 30 郭洪辰, 秦玉升, 王献红. 乙酸/氧气法高效合成取代卟啉. *应用化学*, **2020**, 37(3), 264–270.
- 31 Solleder, S. C.; Zengel, D.; Wetzl, K. S.; Meier, M. A. R. A scalable and high-yield strategy for the synthesis of sequence-defined macromolecules. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(3), 1204–1207.
- 32 Gellman, S. H. Foldamers: a manifesto. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31(4), 173–180.
- 33 Horne, W. S.; Gellman, S. H. Foldamers with heterogeneous backbones. *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41(10), 1399–1408.
- 34 Rogers, J. M.; Kwon, S.; Dawson, S. J.; Mandal, P. K.; Suga, H.; Huc, I. Ribosomal synthesis and folding of peptide-helical aromatic foldamer hybrids. *Nat. Chem.*, **2018**, 10(4), 405–412.
- 35 Nair, R. V.; Vijayadas, K. N.; Roy, A.; Sanjayan, G. J. Heterogeneous foldamers from aliphatic-aromatic amino acid building blocks: current trends and future prospects. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 2014(35), 7763–7780.
- 36 Li, C.; Jiang, H. M.; Liu, P. X.; Zhai, Y.; Yang, X. Q.; Gao, L. C.; Jiang, L. One porphyrin per chain self-assembled helical ion-exchange channels for ultrahigh osmotic energy conversion. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(21), 9472–9478.
- 37 de Witte, P. A. J.; Castriciano, M.; Cornelissen, J. J. L. M.; Monsù Scolaro, L.; Nolte, R. J. M.; Rowan, A. E. Helical polymer-anchored porphyrin nanorods. *Chem*, **2003**, 9(8), 1775–1781.
- 38 Liu, S. J.; Miao, Y. Y.; Qiao, L. J.; Qin, Y. S.; Wang, X. H.; Chen, X. S.; Wang, F. S. Controllable synthesis of a narrow polydispersity CO<sub>2</sub>-based oligo(carbonate-ether) tetraol. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(43), 7580–7585.

- 39 Liu, S. J.; Qin, Y. S.; Chen, X. S.; Wang, X. H.; Wang, F. S. One-pot controllable synthesis of oligo(carbonate-ether) triol using a Zn-Co-DMC catalyst: the special role of trimesic acid as an initiation-transfer agent. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(21), 6171–6179.
- 40 Jutz, F.; Buchard, A.; Kember, M. R.; Fredriksen, S. B.; Williams, C. K. Mechanistic investigation and reaction kinetics of the low-pressure copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide catalyzed by a dizinc complex. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(43), 17395–17405.
- 41 Deng, J. Y.; Ratanasak, M.; Sako, Y.; Tokuda, H.; Maeda, C.; Hasegawa, J. Y.; Nozaki, K.; Ema, T. Aluminum porphyrins with quaternary ammonium halides as catalysts for copolymerization of cyclohexene oxide and CO<sub>2</sub>: metal-ligand cooperative catalysis. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(22), 5669–5675.

## Research Article

## Aluminum Porphyrin Foldamer Catalyst Enables Efficient Copolymerization of CO<sub>2</sub>/Epoxides

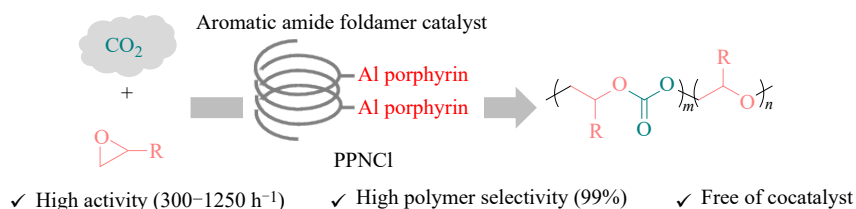
Zhen-zhen Zhou<sup>1,2</sup>, Shun-jie Liu<sup>1,2\*</sup>, Tao-tao Lang<sup>1,2</sup>, Feng-xiang Gao<sup>1</sup>, Xian-hong Wang<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>2</sup>School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** Foldamer catalysts have been extensively applied in the synthesis of small molecules due to the “enzyme-like” secondary structure, while their contributions in polymer synthesis were rarely reported. Based on the polycondensation reaction of aluminum bis-aminoporphyrin and 2,5-diacetylchloropyridine, we reported an aluminum porphyrin aromatic amide foldamer catalyst (AAF), and its foldamer structure was verified by the circular dichroism spectrum. The foldamer catalyst AAF effectively (turnover frequency, TOF=300–1250 h<sup>-1</sup>) catalyzed the copolymerization of carbon dioxide and epoxides with high polymer selectivity (99%). It is worth mentioning that, this catalyst can realize the copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide even in the absence of cocatalyst with a TOF of 525 h<sup>-1</sup> and polymer selectivity of 95%, which also exhibits an enzyme-like optimum temperature of 80 °C. Additionally, it could also catalyze the copolymerization of carbon dioxide and cyclohexane oxide, the catalytic activity (TOF=550–1250 h<sup>-1</sup>) was linearly positively correlated with carbon dioxide pressure (1–7 MPa), and the polymer selectivity and carbonate units were all over 99%. Herein, we reported an aluminum porphyrin based aromatic amide foldamer catalyst, which broadens the application of foldamer catalysis in polymers and opens up new avenues for the study of aromatic amide foldamers in the field of catalysis.



**Keywords** Aluminum porphyrin, Aromatic amide foldamer, Carbon dioxide, Epoxides, Cooperative catalysis

\* Corresponding authors: Shun-jie Liu, E-mail: sjliu@ciac.ac.cn

Xian-hong Wang, E-mail: xhwang@ciac.ac.cn