

· 研究论文 ·

异核双金属协同催化环氧环己烷与邻苯二甲酸酐无规共聚

胥洋洋 乐天俊 赵金卓 任伟民*

(精细化工国家重点实验室 大连理工大学化工学院 大连 116024)

摘要 设计、合成了一种新型异核双金属配合物,用于催化环氧环己烷(CHO)和邻苯二甲酸酐(PA)的共聚反应,以制备聚(醚-酯)材料.分别通过核磁共振波谱和电喷雾质谱对聚合物及其水解后产物结构进行分析,证明所得共聚物为醚酯单元呈无规分布的聚(醚-酯).重点考察了配体结构、金属离子、反应温度和催化剂浓度对聚合反应的影响.最后,对所得聚(醚-酯)无规共聚物热性能进行研究,表明聚醚链段的引入可以调变其玻璃化转变温度,丰富了此类聚酯材料的应用场景.

关键词 聚(醚-酯)共聚物,异核双金属配合物,开环共聚,无规共聚物

引用: 胥洋洋,乐天俊,赵金卓,任伟民.异核双金属协同催化环氧环己烷与邻苯二甲酸酐无规共聚.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24026

Citation: Xu, Y. Y.; Yue, T. J.; Zhao, J. Z.; Ren, W. M. Random copolymerization of cyclohexene oxide and phthalic anhydride synergistically catalyzed by heterodinuclear metal complex. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24026

聚酯具有良好的生物相容性和可降解性,在食品包装和生物医学设备等领域有广泛应用^[1,2].环氧烷烃和酸酐的交替开环共聚(ROCOP)是制备可降解性聚酯的有效方法^[3-6].目前,人们通过催化剂的设计,实现了由环氧烷烃和酸酐制备高度交替的聚酯^[7-13].通常而言,由环氧烷烃和酸酐交替共聚制得的聚酯具有脆性,极大地限制了其应用范围.通过化学方法直接制备出聚酯链段中含有聚醚链段的共聚物,是提升这类材料韧性的有效途径之一^[14,15].例如,2017年, Mazzeo 等报道了一种双核铝配合物,用于催化环氧环己烷(CHO)和酸酐的共聚反应.研究表明,当催化剂与有机碱的比例为1/2时,可得到完全交替且窄分子量分布的聚酯.而不加入有机碱时,该配合物对CHO具有更高的催化活性,进而得到聚(醚-酯)共聚物^[16].2021年, Phomphrai 等报道了一种 Sn(II) 催化剂,用于催化酸酐(A)和环氧烷烃(B)

的开环共聚,得到了具有 ABB (70%) 序列的聚合物,但催化剂的活性较低^[17].2022年, Williams 等开发了一种 Zr(IV) 催化剂,用于催化邻苯二甲酸酐(PA)和氧杂环丁烷共聚反应,可得到结构可控的 ABB 序列的聚合物.相比于 Sn(II) 催化剂,这种 Zr(IV) 催化剂展现出更高的催化活性^[18].同年,本课题组设计合成了一种用于环氧烷烃和酸酐开环共聚的三核 Co(III) 配合物,通过改变轴向基团和反应条件,得到了不同序列的 AB_n 结构的聚合物^[19].此外, Wu 等设计合成了一系列双核有机硼催化剂,用于催化环氧丙烷和二氧化碳的交替共聚反应,实现了环氧丙烷和二氧化碳共聚物中聚醚和聚碳酸酯含量的可控调节^[20].与完全交替(AB)_n 共聚物相比, (ABB)_n 序列的聚合物骨架改变了聚合物热性能,不同聚醚含量使其玻璃化转变温度可调,可拓宽其在材料方面的应用^[21-23].

2024-01-22 收稿, 2024-02-23 录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22171037, 22101040)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: wmren@dlut.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24026

以上研究表明,在环氧烷烃和酸酐的共聚过程中, AB_n 序列结构的生成主要是通过分子内双中心活化机理实现. 基于此, 本文工作设计了一系列新型铝-钾(Al-K)异核双金属配合物, 用于催化CHO和PA的无规共聚反应, 合成醚酯含量可调的非交替的聚(醚-酯)材料. 此外, 对催化剂二胺骨架结构进行了优化, 探究了金属离子和反应温度等条件对聚合反应的影响以及对单双核配合物的催化活性进行了对比. 最后, 测试了共聚物的热学性能, 为拓宽其应用场景提供了理论支持.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

三甘醇购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 五甘醇、六甘醇、氯化亚砷、邻苯二甲酰亚胺钾、氢氧化钾、3,5-二叔丁基水杨醛、邻苯二甲酸酐和环氧环己烷均购自安徽泽升科技有限公司; 四甘醇、七甘醇和醋酸钾均购自上海皓鸿生物医药科技有限公司; 1,4-二氧六环、*N,N*-二甲基甲酰胺和四氢呋喃均购自天津市津东天正精细化学试剂厂.

邻苯二甲酸酐和环氧环己烷使用前经过纯化, 其余原料及试剂均直接使用.

1.2 实验仪器及测试

采用Bruker Avance NEO 400型核磁共振波谱仪(NMR)表征催化剂和聚合物样品的化学结构, 以氘代氯仿作为溶剂和参考峰.

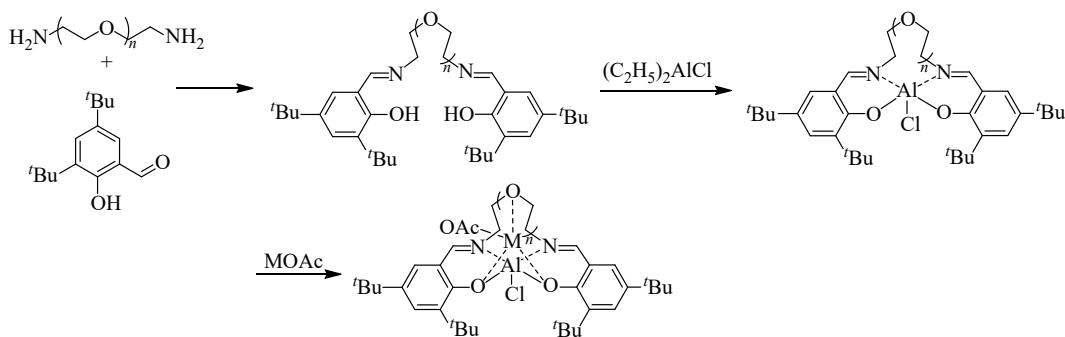
采用安捷伦1260凝胶渗透色谱仪(GPC)测

定共聚物的分子量和分子量分布, 检测温度为30 °C, 流速为1.0 mL/min, 以四氢呋喃为洗脱液. 样品浓度约为0.1%, 进样量为100 μ L. 该曲线使用单分散聚苯乙烯标样进行校准, 其分子量范围从580 Da到 4.6×10^5 Da.

采用NETZSCH DSC 206型示差扫描量热仪(DSC)表征热性能, 变温速率为10 K/min, 第一段温度变化曲线: 从25 °C升至80 °C保持5 min, 清除样品的热历史, 再从80 °C降至-50 °C, 保温10 min. 第二段温度变化曲线: 从-50 °C升至180 °C保持10 min, 再从180 °C降至25 °C. 以第二段升温曲线读取的数据为准.

1.3 配体合成

聚醚型二胺合成方法参照文献合成^[24,25], 配体**I**合成方法如下(示意图1): 氮气保护下, 向带有磁子的250 mL三口烧瓶中加入3,5-二叔丁基水杨醛(17 g, 73 mmol)和无水乙醇(100 mL), 打开磁力搅拌, 使3,5-二叔丁基水杨醛充分溶解. 向恒压滴液漏斗中加入1,14-二氨基-3,6,9,12-四氧杂十四烷的无水乙醇溶液(10 mL, 3.4 mol/L), 并缓慢滴加入三口烧瓶中, 室温反应, TLC跟踪反应至原料无剩余, 停止反应. 过滤反应液, 收集滤饼, 将滤饼用二氯甲烷溶解, 然后用无水甲醇重结晶、过滤、真空干燥, 得到配体**I**, 为淡黄色粉末(产量20 g, 收率90%). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 13.74 (s, 2H), 8.37 (s, 2H), 7.37 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 7.08 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 3.75 (s, 8H), 3.66~3.54 (m, 12H), 1.43 (s, 18H), 1.30 (s, 18H). HRMS (m/z) (**I**+Na⁺精确值: 691.4657, 实测值: 691.4652).



Scheme 1 Synthesis of dinuclear complex.

1.4 异核双金属配合物的合成

异核双金属配合物的合成以**1a**的合成作为例, 具体合成方法如下(示意图1): 在氩气氛围下的

手套箱中, 向25 mL的许林克瓶中加入单核配合物**2** (1.0 g, 1.4 mmol)和精制过的氯仿(10 mL), 待**2**溶解完全后再加入醋酸钾(0.13 g, 1.4 mmol),

然后室温反应 16 h. 停止反应, 将反应液转移至 25 mL 单口瓶中, 80 °C 减压蒸馏除溶剂, 持续 12 h, 得到异核双金属配合物 **1a**, 为淡黄色粉末 (产量 1.1 g, 收率 95%). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ): 8.46~8.17 (m, 2H), 7.49~7.25 (m, 2H), 7.21~7.04 (m, 2H), 3.74~3.14 (m, 20H), 1.99~1.88 (m, 3H), 1.51~1.13 (m, 36H).

1.5 环氧烷烃与酸酐的聚合反应

在氩气氛围下的手套箱中, 向 10 mL 许林克瓶中依次加入 **1a** (0.010 g, 0.014 mmol)、PA (1.0 g, 6.8 mmol) 和 CHO (1.3 g, 14 mmol), 密封后移出手套箱, 放入预热的 100 °C 油浴中, 开启磁力搅拌. 反应 4 h 后, 体系变黏, 停止反应. 冷却至室温后, 取出少量反应液进行 ¹H-NMR 测试, 用于计算单体的转化率. 向剩余物加入 5.0 mL 二氯甲烷溶解, 然后转移至 25 mL 单口瓶, 减压蒸馏除溶剂至黏稠状, 再逐滴滴加至 20 mL 甲醇中洗涤, 重复该过程 2~3 次. 最后真空干燥, 得到白色粉末, 然后密封保存, 用于 ¹³C-NMR、核磁扩散排序谱 (¹H DOSY NMR) 和 GPC 等测试.

1.6 聚(醚-酯)共聚物的水解反应

水解实验具体过程如下: 向带有磁子的 50 mL 圆底烧瓶中加入 0.10 g 聚(醚-酯)共聚物和 10 mL 的四氢呋喃, 打开搅拌使共聚物充分溶解. 然后向溶液中加入 2.0 mL 甲醇与 10 mL 氢氧化钠溶液 (8.0 mol/L), 将反应体系加热至 90 °C, 反应 6 h. 停止反应, 待反应体系温度恢复至室温后, 转移至 50 mL 分液漏斗中, 加入 10 mL 乙酸乙酯溶液. 将反应体系的有机相分离出来, 水相用乙酸乙酯萃取 3 次 (10 mL×3), 合并有机相. 在有机相中加入无水硫酸钠固体进行干燥, 过滤, 将滤液减压旋蒸除掉溶剂后得到水解产物.

2 结果讨论

2.1 异核双金属配合物催化 CHO 与 PA 共聚物的结构表征

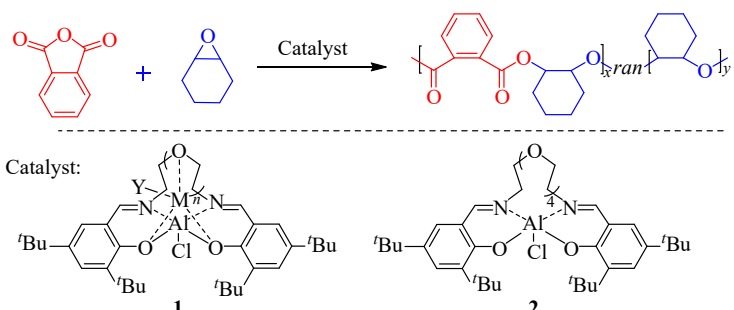
首先, 使用异核双金属配合物 **1a** 催化 CHO 和 PA 在 100 °C 下的共聚反应, 投料摩尔比 CHO/PA/Cat. = 1000/500/1. 4 h 后终止聚合反应, 对反应体系原液进行 ¹H-NMR 分析, 可以得到 PA 和 CHO 的转化率都接近 50% (表 1, entry 1), CHO 的转化量大约是 PA 的 2 倍, 表明聚合体系中除了聚酯外还有聚醚链段产生. 在 ¹H-NMR 谱中分

别观察到聚酯的特征峰 c+d 和聚醚的特征峰 f+g (图 1(a)). 为了进一步理解 **1a** 催化下的 PA 和 CHO 共聚反应历程, 利用 ¹H-NMR 对共聚过程中的单体消耗和聚合物组成进行了监测. 反应从 0.5~3.0 h, 反应体系中的 CHO 和 PA 的转化率由 32% 和 15% 增长到 86% 和 66%, 并且共聚物中的聚酯链段和聚醚链段同时出现, 证明 CHO 与 PA 的共聚与 CHO 的均聚在反应开始时就随机进行 (图 1(b)). 随后, 对所得共聚物进行了 ¹H DOSY NMR 测试, 从图中可知, 所有氢谱信号具有相同的扩散系数, 证明了所得聚合物为 CHO 和 PA 的共聚物, 而不是共混物 (图 1(c)). 此外, 将所得共聚物进行水解, 并通过电喷雾质谱对水解产物进行测试, 显示其结构为环己二醇的寡聚物 (图 1(d)), 说明聚合物主链中含有聚醚链段. 以上研究结果表明, **1a** 催化 CHO 与 PA 的共聚反应, 得到了具有无规结构的聚(醚-酯)共聚物.

2.2 异核双金属配合物的筛选

为了提高催化剂效率及调控聚合物结构, 通过调整配体结构合成了分别含有 2、3、5 和 6 个乙氧基单元的二胺以及其相应的异核双金属配合物 **1c**、**1b**、**1d** 和 **1e**, 分别用于催化 CHO 和 PA 的无规共聚. 在相同的反应条件下, 含有 3 个乙氧基单元的 Al-K 配合物 (**1b**) 展现出较低的催化活性, 所得聚合物中聚酯链段的含量只有 19% (表 1, entry 2). 含有 2 个乙氧基单元的 Al-K 配合物 (**1c**) 具有与 **1a** 接近的催化活性, 但所得聚合物中聚酯链段的含量较低 (表 1, entry 3). 含有 5 个乙氧基单元的 Al-K 配合物 (**1d**) 和含有 6 个乙氧基单元的 Al-K 配合物 (**1e**) 的催化活性相同但均比 **1a** 低, 所得聚合物中聚酯链段的含量大约为 30% (表 1, entries 4 and 5). 以上研究结果表明, **1a** 为高效制备高聚酯含量无规共聚物的催化剂.

其次, 也考察了金属离子对 CHO 与 PA 共聚反应的影响. 将 **1a** 中的钾离子换为钠离子和锂离子时, 得到异核双金属配合物 **1f** 和 **1g**, 并用于催化 CHO 和 PA 的无规共聚. 相同条件下, 反应 2 h 时, **1f** 和 **1g** 催化下 PA 的转化率小于 25%, 但 CHO 的转化率高达 65%, 所得聚合物中聚醚链段的含量接近 80%, **1f** 和 **1g** 催化下更有利于 CHO 的插入 (表 1, entries 7 and 8). 用含有 4 个乙氧基单元的单核铝配合物 **2** 直接催化 CHO 和 PA 的共聚反应, 反应 1 h, PA 的转化率仅为 13%,

Table 1 Copolymerization of CHO and PA catalyzed by metal complex ^a.


1a: $n=4$, $M=K$, $Y=OAc$; **1b:** $n=3$, $M=K$, $Y=OAc$
1c: $n=2$, $M=K$, $Y=OAc$; **1d:** $n=5$, $M=K$, $Y=OAc$
1e: $n=6$, $M=K$, $Y=OAc$; **1f:** $n=4$, $M=Na$, $Y=OAc$
1g: $n=4$, $M=Li$, $Y=OAc$; **1h:** $n=2$, $M=Li$, $Y=OAc$
1i: $n=3$, $M=Na$, $Y=OAc$; **1j:** $n=4$, $M=K$, $Y=Cl$
1k: $n=4$, $M=K$, $Y=Br$

Entry	Cat.	CHO/PA/Cat. (molar ratio)	Time (h)	T (°C)	Conv. (PA) ^b (%)	Conv. (CHO) ^b (%)	Ester ^b (%)	M_n ^c (kg/mol)	\bar{D} ^c
1	1a	1000/500/1	4	100	48	58	54	12.5	1.70
2	1b	1000/500/1	4	100	26	63	19	9.7	2.26
3	1c	1000/500/1	4	100	43	57	37	10.6	1.94
4	1d	1000/500/1	4	100	31	55	33	7.5	2.39
5	1e	1000/500/1	4	100	30	56	32	11.6	2.13
6	2	1000/500/1	1	100	13	70	12	9.5	2.57
7	1f	1000/500/1	2	100	24	65	22	9.7	2.58
8	1g	1000/500/1	2	100	18	65	20	9.2	2.57
9	1h	1000/500/1	2	100	20	67	19	9.5	2.29
10	1i	1000/500/1	2	100	20	65	20	8.1	2.54
11	1a	1000/500/1	4	25	2	9	22	—	—
12	1a	1000/500/1	4	80	15	32	18	6.5	4.17
13	1a	1000/500/1	2.5	120	52	70	47	9.9	2.13
14	1a	2000/1000/1	3.5	120	44	66	46	16.0	2.28
15	1a	4000/2000/1	5.5	120	44	70	42	25.0	2.11
16	3	1000/500/1	1	100	11	57	10	14.7	2.39
17	18-Crown-6/KOAc/ 3	1000/500/1/1	4	100	32	63	29	16.4	2.45
18	3	1000/500/1	4	100	25	87	14	16.1	2.25
19	18-Crown-6/KOAc/ 3	4000/2000/1/1	5.5	120	6	17	18	10.0	2.44
20 ^d	1a	1000/500/1	9	100	47	54	58	11.8	1.77
21 ^d	1a	1000/500/1	18	100	>99	79	75	16.8	1.74

^a No solvent was required for the reaction. ^b Calculated by ¹H-NMR. ^c Determined by GPC in THF based on polystyrene standard samples. ^d Toluene was added as solvent.

而 CHO 的转化率达到 70%，所得聚合物中聚酯链段的含量只有 12%，在 **2** 的催化下也更有利于 CHO 的连续插入(表 1, entry 6)。研究结果表明 **1f** 和 **1g** 的催化活性稍高于 **2**，但三者的催化活性均低于 **1a**。猜测六个氧的配体骨架与钠离子和锂离子的结合没有与钾离子的结合牢固，即 Al-Li 和 Al-Na 的协同作用比 Al-K 的差。为了验证这一猜想，合成了含有 2 个乙氧基单元的 Al-Li 异核双金属配合物 **1h** 和含有 3 个于催化 CHO 和 PA 的共聚反应。相同的反应条件下，**1h** 和 **1i** 催化下 PA 的转化率为 20%，CHO 的转化率约为 65%，所

得聚合物中聚酯链段的含量提升至 20% (表 1, entries 9 and 10)，即 **1h** 和 **1i** 的催化活性略高于 **2**，但与 **1a** 的相比，**1a** 的催化活性更优。以上研究结果表明 Al-K 的协同作用优于 Al-Li 和 Al-Na 的协同作用。

2.3 不同反应条件对共聚反应的影响

随后，考察了温度对共聚反应的影响。当反应温度降低至 80 °C 时，相同的时间内，PA 和 CHO 的转化速率显著下降。其中，PA 的转化率仅为 15%，CHO 的转化率为 32%，所得聚合物中聚酯链段的含量为 18% (表 1, entry 12)。继续

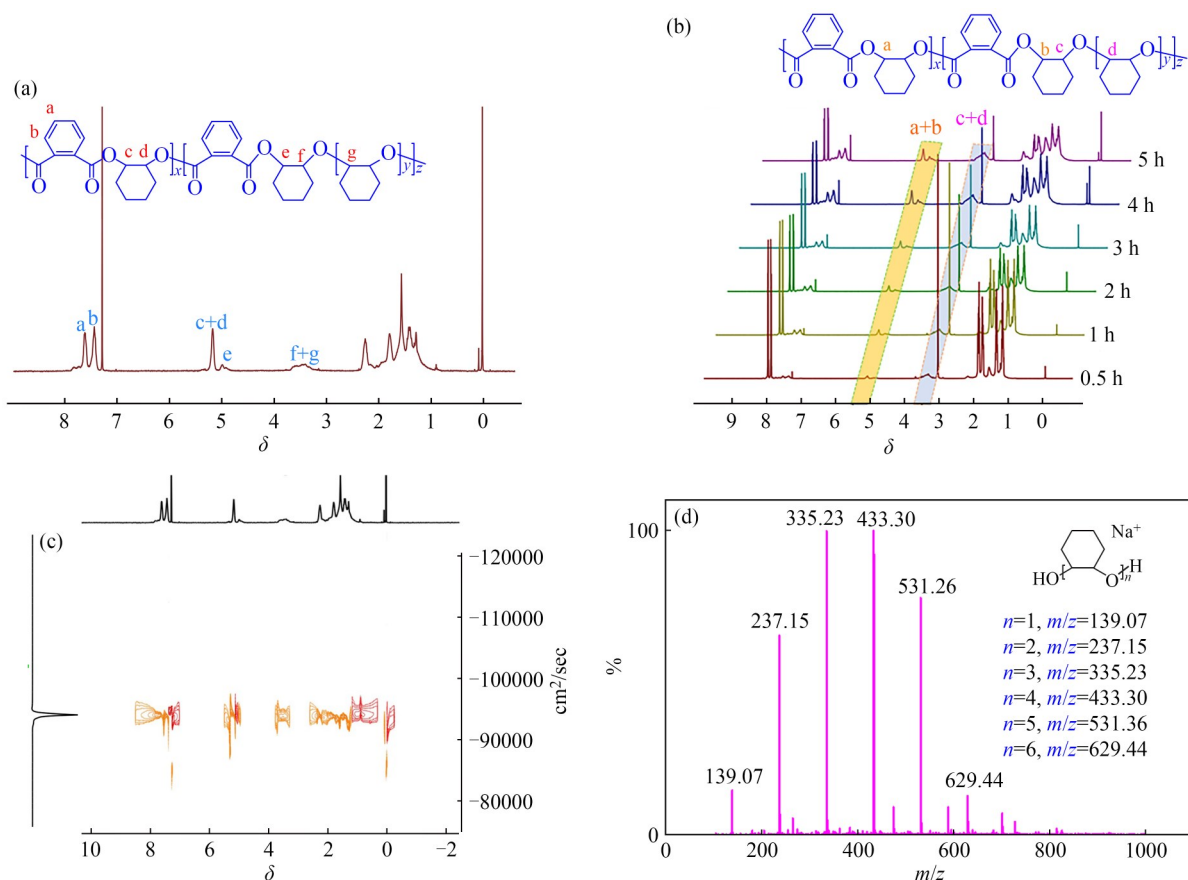


Fig. 1 (a) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of copolymers catalyzed by **1a**; (b) Overlay of the $^1\text{H-NMR}$ spectra in CDCl_3 of the copolymerization ($\text{CHO/PA/1a} = 1000/500/1$ (molar ratio)) in different time with $\text{conv.}(\text{CHO})/\text{conv.}(\text{PA}) = 32\%/15\%$ (0.5 h), 48%/32% (1 h), 62%/42% (2 h), 68%/50% (3 h), 81%/63% (4 h), 86%/66% (5 h); (c) ^1H DOSY NMR spectrum of copolymers; (d) ESI-TOF mass spectrum of hydrolysis products of copolymers.

降低反应温度至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, PA 和 CHO 基本没有转化(表 1, entry 11). 而升高反应温度至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时, **1a** 的催化活性显著提升, 3 h 内 PA 的转化率可达到 50%, CHO 的转化率达到 70%, 所得聚合物的聚酯链段含量为 50% (表 1, entry 13). 研究结果表明, **1a** 的催化活性随反应温度的升高而明显增高.

此外, 也考察了 **1a** 的浓度对共聚反应的影响. 当 $\text{PA/1a} = 500/1$ 时, 反应 2.5 h, PA 的转化率可达到 50%, CHO 的转化率达到 70%, 所得聚合物中有 50% 的聚酯链段(表 1, entry 13). 提高 PA 与 **1a** 的比例至 1000/1, 反应 3.5 h 后, PA 和 CHO 的转化率才分别达到 44% 和 66% (表 1, entry 14). 继续提高 PA 与 **1a** 的比例至 2000/1, 要使 PA 和 CHO 的转化率分别达到 50% 和 70%, 则所需反应时间为 5.5 h (表 1, entry 15). 由此可见, 降低 **1a** 的浓度会显著影响共聚反应的反应速率, 但对聚合物主链的组成无影响, 在不同催化剂浓

度下, 聚合物链段中聚酯链段和聚酯链段的比例接近 1:1.

2.4 单双核配合物的催化活性对比

为了更好地理解配合物 **1a** 中异核双金属的协同作用, 合成了单核铝配合物 **2** 和 **3**, 并用于催化 CHO 和 PA 的无规共聚. 相同反应条件下, **1a** 催化下 PA 的转化率明显高于 **2** 催化下 PA 的转化率, 且 **1a** 催化下所得共聚物中的聚酯的含量也比 **2** 催化下的高, **1a** 的催化活性明显高于 **2**, 证明醋酸钾的加入明显提高了 **1a** 的催化活性(图 2). 此外, **2** 与 **3** 催化 CHO 和 PA 的共聚反应时, 催化活性几乎相同(表 1, entries 6 and 16). 由此证明, 二胺骨架中的氧原子不影响配合物的催化活性, 主要影响金属配合物与钾离子的结合效果, 从而影响催化剂的催化活性. 综上, 由于二胺骨架对钾离子的结合作用, 异核双金属配合物 **1a** 在 PA 和 CHO 的共聚反应中展现出双金属催化机制. 与此同时, 利用 18-crown-6/KOAc 和

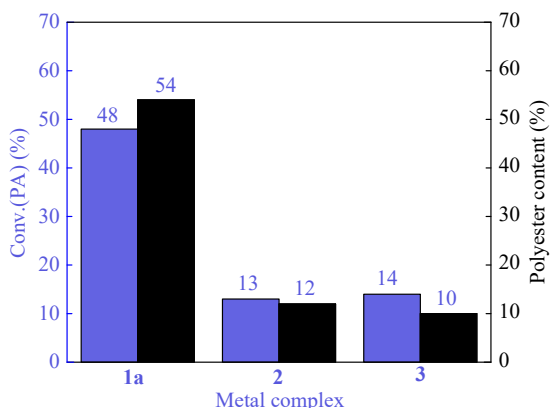


Fig. 2 The conversion of PA and content of polyester of the copolymer catalyzed by metal complex.

3组成双组分催化剂催化CHO和PA的共聚反应。100 °C下,反应进行4 h后,PA的转化率提升至32%。相应地,聚合物中聚酯链段含量为29% (表1, entry 17)。相比之下,配合物3催化的CHO和PA共聚反应中,PA的转化率为25%,聚合物中聚酯链段含量降为14% (表1, entry 18)。结果表明由18-crown-6/KOAc和3组成双组分催化体系在催化CHO和PA共聚反应时,二者之间存在一定的协同作用。此外,提高PA与催化剂的摩尔比至2000/1,在120 °C下反应5.5 h时,1a催化下,CHO和PA的转化率分别为70%和44%,所得共聚物中聚酯链段含量为42% (表1, entry 15)。相比之下,18-crown-6/KOAc与配合物3催化下的共聚反应效率明显降低,PA和CHO的转化率分别仅为6%和17%,所得共聚物中聚酯链段含量为18% (表1, entry 19)。以上研究结果表明,实现CHO与PA的无规共聚的关键在于异核双金属配合物1a中分子内的双金属协同催化作用。

2.5 聚合物热性能测试

最后,利用示差扫描量热仪对所得聚(醚-酯)无规共聚物的热性能进行了表征。聚(醚-酯)无规共聚物的玻璃化转变温度为108.1 °C,介于聚醚

和完全交替的聚酯之间(图3)。此外,随着聚(醚-酯)共聚物中聚酯链段含量的增加,共聚物的玻璃化转变温度也逐渐升高。这些研究结果表明将聚醚链段引入聚酯中,可以有效改变共聚物的热性能。而聚(醚-酯)玻璃化转变温度可调的特点,拓宽了其在材料方面的应用范围。

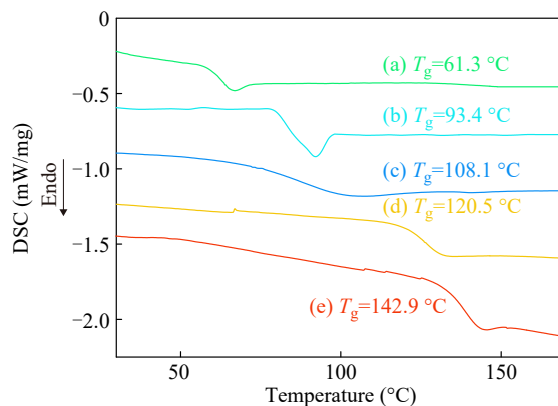


Fig. 3 DSC curves of different polymers: (a) poly(CHO); (b) poly(CHO-ran-PA) with a polyester segment content of 37%; (c) poly(CHO-ran-PA) with a polyester segment content of 54%; (d) poly(CHO-ran-PA) with a polyester segment content of 75%; (e) poly(CHO-alt-PA).

3 结论

设计并合成了一系列新型铝-钾(Al-K)异核双金属配合物,用其催化CHO与PA的无规共聚反应,得到了聚酯链段含量可调节的聚(醚-酯)无规共聚物。此外,通过对催化剂二胺骨架结构优化、探究金属离子和反应温度等条件对聚合反应的影响以及单双核配合物的催化活性对比,得到了催化CHO与PA无规共聚的最优催化剂为含有4个乙氧基单元的Al-K异核双金属配合物1a。最后,通过测试无规共聚物的热性能,验证了聚醚链段的加入可以改变聚合物的玻璃化转变温度,拓宽其应用范围。

REFERENCES

- 1 Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Dalla Rosa, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci. Technol.*, **2008**, 19(12), 634–643.
- 2 Zhu, Y. Q.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, **2016**, 540(7633), 354–362.
- 3 Abel, B.; Lidston, C. A. L.; Coates, G. W. Mechanism-inspired design of bifunctional catalysts for the alternating ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(32), 12760–12769.

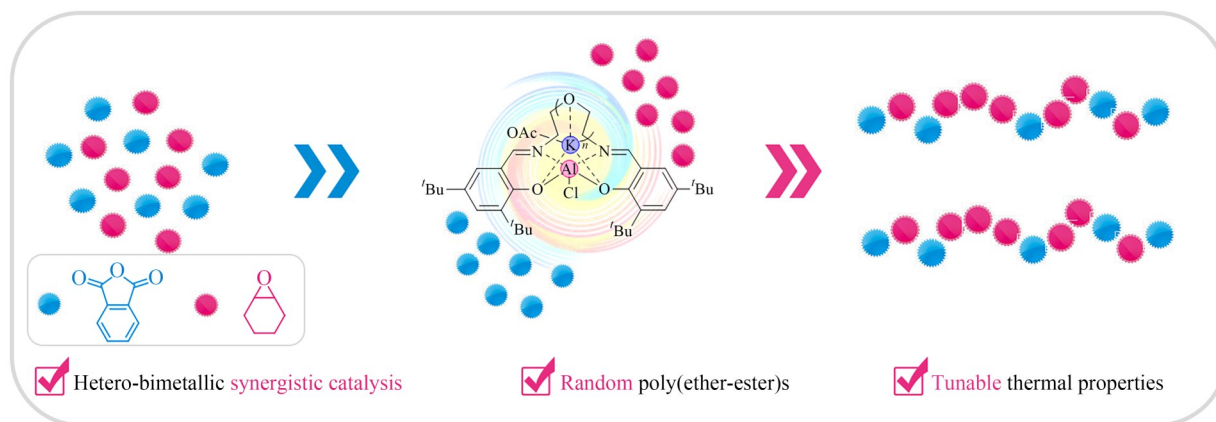
- 4 Longo, J. M.; Sanford, M. J.; Coates, G. W. Ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides with discrete metal complexes: structure-property relationships. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(24), 15167–15197.
- 5 Garden, J. A.; Saini, P. K.; Williams, C. K. Greater than the sum of its parts: a heterodinuclear polymerization catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(48), 15078–15081.
- 6 张昊天, 胡晨阳, 李莉莉, 庞烜. 开环聚合催化剂用于脂肪族聚酯合成的研究进展. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1057–1071.
- 7 Deacy, A. C.; Durr, C. B.; Kerr, R. W. F.; Williams, C. K. Heterodinuclear catalysts Zn(II)/M and Mg(II)/M, where M = Na(I), Ca(II) or Cd(II), for phthalic anhydride/cyclohexene oxide ring opening copolymerization. *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11(9), 3109–3118.
- 8 Diment, W. T.; Gregory, G. L.; Kerr, R. W. F.; Phanopoulos, A.; Buchard, A.; Williams, C. K. Catalytic synergy using Al(III) and group 1 metals to accelerate epoxide and anhydride ring-opening copolymerizations. *ACS Catal.*, **2021**, 11(20), 12532–12542.
- 9 Jeske, R. C.; DiCiccio, A. M.; Coates, G. W. Alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides: an improved route to aliphatic polyesters. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(37), 11330–11331.
- 10 陈焯, 刘珊, 赵俊鹏. 环氧单体的有机/无金属催化开环聚合与共聚. *高分子学报*, **2020**, 51(10), 1067–1082.
- 11 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. *Polymer*, **2013**, 54, 2639–2646.
- 12 Harrold, N. D.; Li, Y.; Chisholm, M. H. Studies of ring-opening reactions of styrene oxide by chromium tetraphenylporphyrin initiators. Mechanistic and stereochemical considerations. *Macromolecules*, **2013**, 46(3), 692–698.
- 13 Lu, X. B.; Ren, B. H. Partners in epoxide copolymerization catalysis: approach to high activity and selectivity. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(11), 1331–1348.
- 14 Ren, W. M.; Wang, R. J.; Ren, B. H.; Gu, G. G.; Yue, T. J. Mechanism-inspired design of heterodinuclear catalysts for copolymerization of epoxide and lactone. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(9), 950–957.
- 15 Ren, W. M.; Gao, H. J.; Yue, T. J. Flexible gradient poly(ether-ester) from the copolymerization of epoxides and ϵ -caprolactone mediated by a hetero-bimetallic complex. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(8), 1013–1019.
- 16 Isnard, F.; Lamberti, M.; Pellicchia, C.; Mazzeo, M. Ring-opening copolymerization of epoxides with cyclic anhydrides promoted by bimetallic and monometallic phenoxy-imine aluminum complexes. *ChemCatChem*, **2017**, 9(15), 2972–2979.
- 17 Ungpittagul, T.; Jaenjai, T.; Roongcharoen, T.; Namuangruk, S.; Phomphrai, K. Unprecedented double insertion of cyclohexene oxide in ring-opening copolymerization with cyclic anhydrides catalyzed by a Tin(II) alkoxide complex. *Macromolecules*, **2020**, 53(22), 9869–9877.
- 18 Kerr, R. W. F.; Williams, C. K. Zr(IV) catalyst for the ring-opening copolymerization of anhydrides (A) with epoxides (B), oxetane (B), and tetrahydrofurans (C) to make ABB- and/or ABC-poly(ester-alt-ethers). *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(15), 6882–6893.
- 19 Cui, L.; Liu, Y.; Ren, B. H.; Lu, X. B. Preparation of sequence-controlled polyester and polycarbonate materials via epoxide copolymerization mediated by trinuclear Co(III) complexes. *Macromolecules*, **2022**, 55(9), 3541–3549.
- 20 Yang, G. W.; Xu, C. K.; Xie, R.; Zhang, Y. Y.; Lu, C. J.; Qi, H.; Yang, L.; Wang, Y. H.; Wu, G. P. Precision copolymerization of CO₂ and epoxides enabled by organoboron catalysts. *Nat. Synth.*, **2022**, 1, 892–901.
- 21 Carnahan, M. A.; Middleton, C.; Kim, J.; Kim, T.; Grinstaff, M. W. Hybrid dendritic-linear polyester-ethers for *in situ* photopolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(19), 5291–5293.
- 22 Diaz, C.; Mehrkhodavandi, P. Strategies for the synthesis of block copolymers with biodegradable polyester segments. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(6), 783–806.
- 23 Wang, R.; Zhang, H. Y.; Jiang, M.; Wang, Z. P.; Zhou, G. Y. Dynamics-driven controlled polymerization to synthesize fully renewable poly(ester-ether)s. *Macromolecules*, **2022**, 55(1), 190–200.
- 24 陈建良. 1,8-二氨基-3,6-二氧辛烷的合成研究. *广东化工*, **2015**, 42(17), 221–222.
- 25 Ma, Y.; Stivala, C. E.; Wright, A. M.; Hayton, T.; Liang, J.; Keresztes, I.; Lobkovsky, E.; Collum, D. B.; Zakarian, A. Enediolate-dilithium amide mixed aggregates in the enantioselective alkylation of arylacetic acids: structural studies and a stereochemical model. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(45), 16853–16864.

Research Article

Random Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Phthalic Anhydride Synergistically Catalyzed by Heterodinuclear Metal Complex

Yang-yang Xu, Tian-jun Yue, Jin-zhuo Zhao, Wei-min Ren*
(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides constitutes a straightforward route for synthesizing polyesters. The resultant copolymers are mainly obtained with alternating structures, which might limit their application situations due to their low toughness caused by the high density of ester group. It has been demonstrated that the incorporation of ether segments into the mainchain of polyesters is an efficient strategy to tune the thermal and mechanical properties of polyesters, which is greatly limited by the lack of efficient catalyst. In response to these issues, this study proposed to achieve the random copolymerization of cyclohexene oxide (CHO) and phthalic anhydride (PA) to prepare poly(ether-ester)s *via* the hetero-bimetallic synergistic catalysis strategy. A series of heterodinuclear Al-K complex has been designed for catalyzing the copolymerization of CHO and PA. The structures of the resultant copolymers are confirmed as poly(ether-ester)s using nuclear magnetic resonance spectroscopy and electrospray ionization mass spectrometry. The exploration of the polymerization process further revealed the randomly structure of obtained poly(ether-ester)s, that is, ester and ether segments were randomly distributed in the polymer mainchain. Systemic studies on the effects of ligand structure, metal ions, reaction temperature and catalyst concentration on the copolymerization were explored, indicating that it is the synergistic cooperation between two metal centers that results in the formation of random copolymers. In addition, thermal property characterization of resultant copolymers indicates that the incorporation of polyether segments into polyester could effectively tune their glass transition temperatures, thus enriching the application of polyester materials.



Keywords Poly(ester-ether)s, Heterodinuclear metal complex, Ring-opening copolymerization, Random copolymer

* Corresponding author: Wei-min Ren, E-mail: wmren@dlut.edu.cn