

· 研究论文 ·

高分子铝卟啉催化下环氧化物与二氧化碳的光热聚合

周浩^{1,2} 刘顺杰^{1,2*} 陈佩^{1,2} 曹瀚^{1,2} 卓春伟² 王献红^{1,2*}⁽¹⁾中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)⁽²⁾中国科学院长春应用化学研究所 高分子科学与技术全国重点实验室 长春 130022)

摘 要 光热聚合兼备光响应的时空可控性与热聚合的高效性, 具有广阔的应用前景. 本研究设计开发了铝卟啉主链型高分子催化剂($P_{(m,R)}$ -Cat)用于催化环氧化物与 CO_2 的高效光热聚合. $P_{(m,R)}$ -Cat采用模块化合成策略, 为系统研究其结构与性能关系提供了基础. 研究表明, 随着活性中心间距的增大($m=2, 6, 10$), $P_{(m,H)}$ -Cat的分子内协同效应减弱, 而光热效率保持稳定($\eta \approx 23.8\%$). 随着卟啉 meso 位苯环对位取代基吸电子能力增强($R=tBu, H, Br$), 催化剂的协同效应增强, 但光热效率依次下降(30.9%、23.8%、15.8%). 综合催化剂的协同效应与光热转换能力, $P_{(2,H)}$ -Cat在催化环氧丙烷(PO)与 CO_2 光热聚合时具有最佳的性能(turnover frequency, TOF=660 h^{-1} , 聚合物选择性>99%). 此外, 多活性中心的局部富集效应使其在极低催化剂用量下($[PO]/[Al]=20000/1$)仍能保持催化性能. 本研究不仅优化了光热聚合体系, 也为催化剂的模块化设计提供了新思路.

关键词 光热聚合, 卟啉, 二氧化碳, 高分子催化剂, 开环聚合

引用: 周浩, 刘顺杰, 陈佩, 曹瀚, 卓春伟, 王献红. 高分子铝卟啉催化下环氧化物与二氧化碳的光热聚合. 高分子学报, 2025, 56(11), 1954–1964

Citation: Zhou, H.; Liu, S. J.; Chen, P.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Wang, X. H. Photothermal polymerization of epoxides and carbon dioxide catalyzed by polymeric aluminum porphyrin. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1954–1964

光能是一种清洁且可再生的能源, 在化学转化领域展现出巨大的应用潜力^[1–3]. 其中, 光热聚合作为一种将光能转化为热能进而驱动聚合反应的机制, 兼具光驱动的时空可控性与热聚合的高效性, 近年来已有成功应用于环氧树脂固化、自由基聚合等反应的报道, 有效拓展了聚合反应的新场景^[4–6]. 因此光热聚合体系的开发具有重要的科学意义与应用前景.

二氧化碳(CO_2)作为一种储量丰富、无毒、价廉的C1资源^[7–9], 将其与环氧化物共聚制备生物可降解的聚碳酸酯具有低成本、高附加值的优势, 且契合绿色发展理念^[10–13]. 然而, 目前该聚合反应主要通过外源加热驱动, 存在能耗高、热

量分散不均等问题. 相比之下, 利用具有光热效应的催化剂实现环氧化物与 CO_2 的光热聚合, 可有效集中热量于反应位点并减少能量浪费, 有望整体提升聚合效率与能量利用率^[14].

卟啉类化合物因其 18π 电子共轭结构, 展现出优异的光热响应特性, 在光照激发后可通过非辐射弛豫产热回到基态^[15–17]. 同时, 当卟啉分子中心配位金属后, 能够基于协同效应催化环氧化物与 CO_2 的开环共聚反应^[18,19]. 基于此, 我们团队在前期工作中报道了单分子铝卟啉配合物催化环氧环己烷(CHO)与 CO_2 的光热聚合体系^[14]. 相较于传统外源热催化过程, 光热催化过程中热量均集中在每个催化剂分子上, 因此催化活性提升

2025-06-10收稿, 2025-07-04录用, 2025-09-11网络出版; 国家自然科学基金(基金号 52588201, 22201280)资助.

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

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

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25143; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7446

了一倍. 然而, 单分子铝卟啉催化剂在催化脂肪族环氧化物与 CO_2 共聚时, 由于分子间协同作用较差, 导致产物的聚合物选择性不佳^[20,21]. 因此, 为满足光热催化体系对单体的普适性, 亟需对催化剂结构进行优化与升级.

在本工作中, 我们提出了铝卟啉主链型高分子催化剂的构筑策略, 基于限域作用增强的分子内协同效应实现脂肪族环氧化物与 CO_2 的高效光热聚合(图 1). 作为概念验证, 我们利用二元丙炔酸酯与对羟基卟啉点击聚合随后金属化制备了 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$, 模块化的合成方式使催化剂的性能可被定向调控. $^1\text{H-NMR}$ 与 UV-Vis 的表征表明, $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 比单分子催化剂(M-Cat)具有更强的分子内协同效应, 且通过调控卟啉单元间距($\text{P}_{(10,H)}\text{-Cat}$ 、 $\text{P}_{(6,H)}\text{-Cat}$ 、 $\text{P}_{(2,H)}\text{-Cat}$)或取代基的吸电子能力

($\text{P}_{(2,t\text{Bu})}\text{-Cat}$ 、 $\text{P}_{(2,H)}\text{-Cat}$ 、 $\text{P}_{(2,\text{Br})}\text{-Cat}$), 可显著调控协同效应强度. 此外, 不同卟啉间距的 $\text{P}_{(m,H)}\text{-Cat}$ ($m=2, 6, 10$)光热性能几乎一致, 而不同卟啉取代基下的 $\text{P}_{(2,\text{Br})}\text{-Cat}$ 、 $\text{P}_{(2,H)}\text{-Cat}$ 和 $\text{P}_{(2,t\text{Bu})}\text{-Cat}$ 的光热平衡温度与光热转换效率存在明显差异. 表明 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 的光热性能主要由卟啉单元结构决定. 在光热聚合方面, $\text{P}_{(2,H)}\text{-Cat}$ 具有最佳的光热催化性能, 在催化环氧丙烷(PO)与 CO_2 共聚时展现出了优异的催化活性(660 h^{-1})和聚合物选择性(99%), 且在低浓度($[\text{PO}]/[\text{Al}]=20000/1$)及催化长链脂肪族环氧(BO 和 HO)与 CO_2 共聚中均表现出优异的催化性能. 本工作不仅实现了环氧化物与 CO_2 光热催化体系的优化升级, 同时通过系统探究催化剂结构与性能之间的构效关系, 为高性能催化剂的设计提供了理论依据与实践指导.

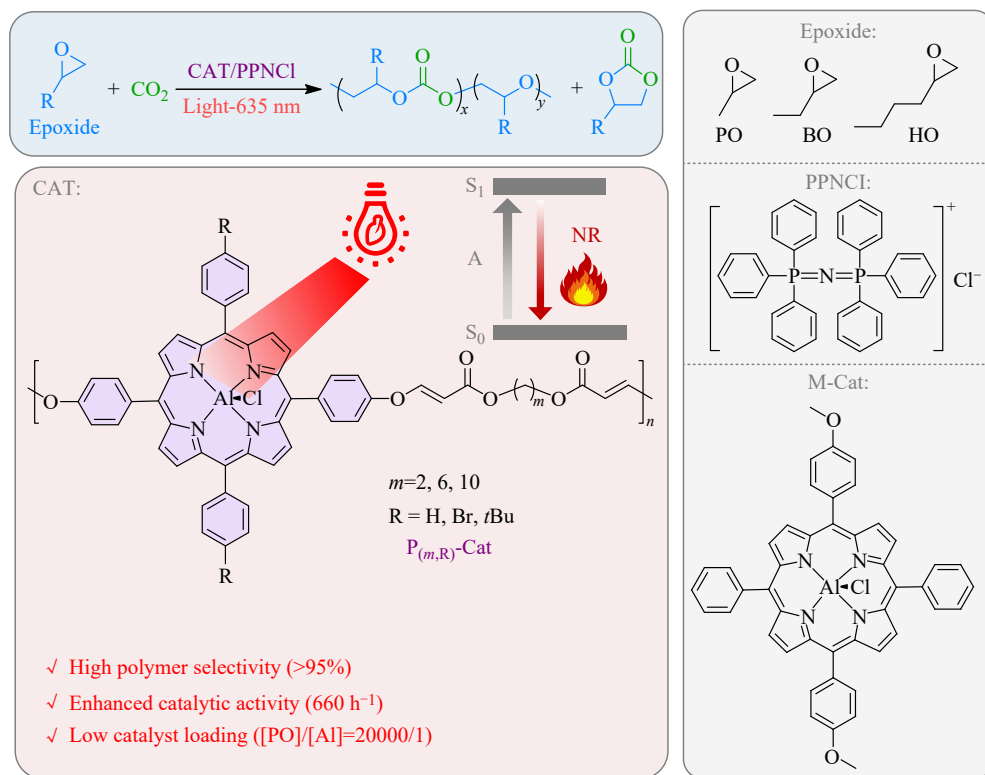


Fig. 1 Photothermal polymerization of epoxide and CO_2 catalyzed by aluminum porphyrin complex.

1 实验部分

1.1 主要原料

本研究所有涉及无水无氧的实验均采用 Schlenk 真空系统或在手套箱中进行. 丙炔酸(98%)、对甲苯磺酸(TsOH , 98%)、1,2-乙二醇

(98%)、1,6-己二醇(98%)、1,10-癸二醇(98%)、吡咯(99%)、对叔丁基苯甲醛(98%)、对甲氧基苯甲醛(98%)、苯甲醛(98%)、对溴苯甲醛(98%)、氯化二乙基铝(Et_2AlCl , 2 mol/L in hexane)、三溴化硼(BBr_3 , 99%)、氯化铟(InCl_3 , 99%)、三氟乙酸(TFA , 99%)、2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌(DDQ ,

99%)、三乙烯二胺(DABCO, 98%)以及无水级溶剂如甲苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷(DCM)和四氢呋喃(THF)等购于安耐吉化学试剂公司, 直接使用. CO_2 (99.999%)购于四平健新气体有限公司, 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: DCM溶解PPNCl并过滤除去不溶杂质, 溶液置于冰箱低温重结晶, 干燥后保存于安瓶待用. 环氧丙烷(PO)、环氧丁烷(BO)和环氧己烷(HO)购于安耐吉化学试剂公司, 纯化步骤如下: 氩气保护下加入 5 wt% 的 CaH_2 加热回流干燥 48 h 后, 蒸馏收集并存储于安瓶中.

1.2 实验仪器及测试条件

光热研究采用连续波半导体激光器($\lambda=635\text{ nm}$)作为光源(LASEVER Ningbo Yuanming laser Technology Co., Ltd., China). 使用热电偶探头检测溶液温度, 精度为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$, 并及时记录. 激光照射的功率密度由数字功率计(PM100D, Thorlabs, USA)测量.

核磁共振波谱(NMR)测试: ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 用 Bruker ARX-500 测定, 测试温度为室温, 溶剂为氘代氯仿(CDCl_3)或氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6). ^1H -NMR 化学位移定标参照物为四甲基硅烷(TMS), 溶剂峰(δ): CDCl_3 , 7.26(s); DMSO-d_6 , 2.50(s).

基质辅助飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)测试: MALDI-TOF MS 在 Bruker autoflex III 型质谱分析仪测定, 溶剂为氯仿, 基质为反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈(DCTB).

凝胶渗透色谱(GPC)测试: 利用 Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪测定. 标样为聚苯乙烯, 流动相为二氯甲烷, 流速为 1 mL/min , 温度为 $35\text{ }^\circ\text{C}$.

紫外可见光光谱(UV-Vis)测试: 催化剂的 UV-Vis 谱图在 HITACHI U-4100 光谱仪上测试, 溶剂为 DMF, 温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 催化剂的合成及表征

$\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 及中间体的合成路线如图 2 所示, M-Cat 及中间体的合成路线见电子支持信息图 S1. 所有化合物的合成过程如下所述.

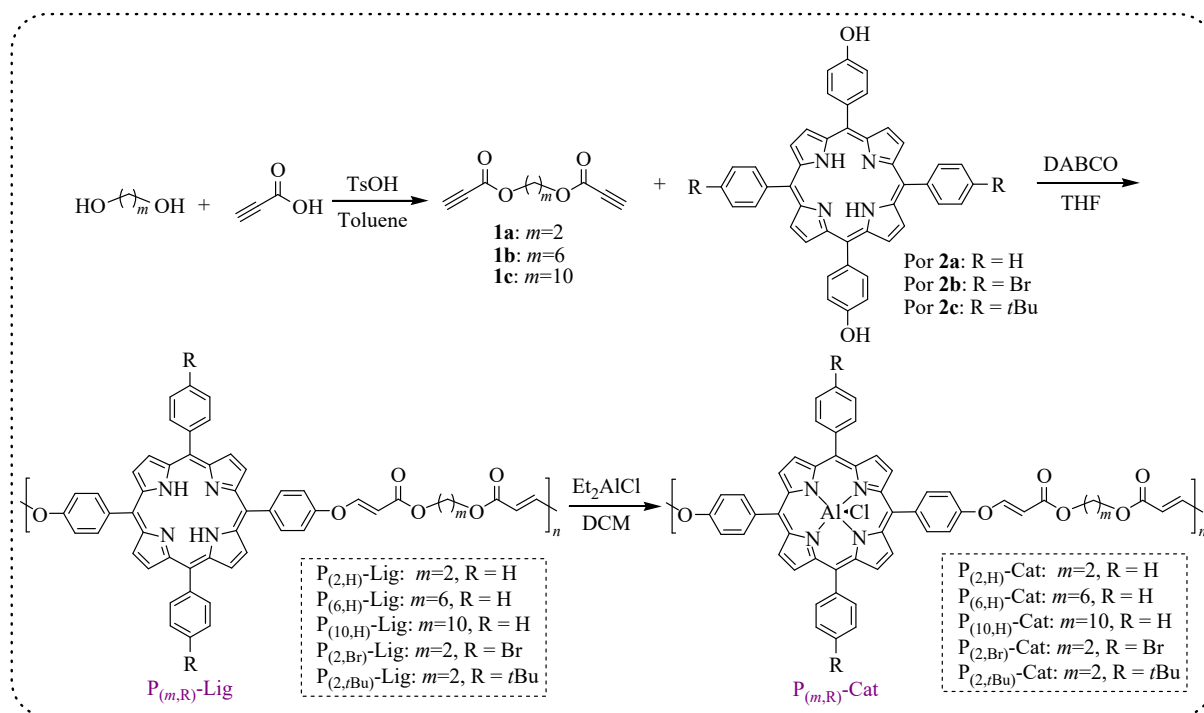


Fig. 2 Schematic diagram of the synthetic route to $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$.

1.3.1 化合物 1a~1c 的合成

化合物 **1a~1c** 参照已报道的文献合成^[22], 将二醇 (16 mmol)、丙炔酸 (2.98 g, 48.33 mmol)、TsOH (0.554 mg, 3.22 mmol) 和 50 mL 甲苯依次加

入至装有分水器装置的 100 mL 烧瓶中. 将混合物在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流 12 h, 随后用旋转蒸发器浓缩溶液. 以正己烷/乙酸乙酯 (10/1, *V/V*) 为洗脱液, 采用硅胶柱层析提纯粗产物, 最后真空干燥至恒

重. 其中 **1a**、**1b**、**1c** 产率分别为 78%、71%、75%. $^1\text{H-NMR}$ 谱图见电子支持信息图 S2~S4.

1.3.2 化合物 Por **2a~2c** 的合成

化合物 Por **2a~2c** 的合成, 参照我们已报道的文献合成^[23]. 具体合成路线和中间体的表征谱图见电子支持信息图 S5~S23.

1.3.3 化合物 $\text{P}_{(m,R)}$ -Lig 的合成

高分子卟啉配体($\text{P}_{(m,R)}$ -Lig)的合成依照如下操作进行, 首先在手套箱中将等当量的 **1a~1c** 和 Por **2a~2c** 装入 10 mL 反应管中, 随后加入一定量的无水级 THF 使两种单体充分溶解, 再加入 0.10 mL 预先配置好的 DABCO (1 mol/L) THF 溶液. 在 25 °C 下反应 5 h 后, 将反应原液沉入乙醚中, 离心收集固体真空干燥至恒重. 其中, $\text{P}_{(2,H)}$ -Lig、 $\text{P}_{(6,H)}$ -Lig、 $\text{P}_{(10,H)}$ -Lig、 $\text{P}_{(2,Br)}$ -Lig 和 $\text{P}_{(2,tBu)}$ -Lig 产率分别为 82%、79%、80%、83% 和 49%. 具体合成路线和中间体的表征谱图见电子支持信息图 S24~S33.

1.3.4 催化剂 $\text{P}_{(m,R)}$ -Cat 与 M-Cat 的合成

在手套箱内将 $\text{P}_{(m,R)}$ -Lig 或 M-Lig 溶于 15 mL 无水 DCM 中, 随后缓慢加入卟啉单元当量 1.2 倍的 Et_2AlCl 后室温搅拌 2 h. 反应结束后浓缩去除溶剂, 再用正己烷和甲醇重结晶纯化, 随后真空干燥至恒重. 其中 $\text{P}_{(2,H)}$ -Cat、 $\text{P}_{(6,H)}$ -Cat、 $\text{P}_{(10,H)}$ -Cat、 $\text{P}_{(2,Br)}$ -Cat、 $\text{P}_{(2,tBu)}$ -Cat 和 M-Cat 产率分别为 95%、92%、95%、97%、93% 和 98%. 具体合成路线和中间体的表征谱图见电子支持信息图 S34~S39.

1.4 光热实验

1.4.1 光热效率测试操作

在 5 mL 的石英反应管中装入 2 mL 卟啉催化剂的 DMF 溶液(卟啉单元浓度为 1.8 mmol/L), 随后用功率密度(I)为 $2.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 入射波长(λ)为 635 nm 的激光灯对溶液进行持续辐照, 并用热电偶实时记录溶液的温度直至体系达到光热平衡温度(T_{max}). 随后, 关闭激光并记录冷却阶段的完整温度(T)-时间(t)曲线. 此外, 我们也对纯 DMF 溶剂在相同条件下重复上述实验, 以获得背景热量变化, 便于扣除非卟啉组分对升温的贡献. 最终, 通过分析冷却曲线获取系统的热失速特性, 结合激光参数以及利用 UV-Vis 测得的溶液在此波长下的吸光度(A), 可计算催化剂的光热转换效率(η), 详细的计算步骤见电子支持信息.

1.4.2 光热聚合反应操作

聚合反应在装有磁力搅拌的 5 mL 耐压石英反应管中进行. 在手套箱中, 将计算量的催化剂、PPNCl 和环氧化物加入至预先干燥的反应管中, 随后密闭反应管并移出手套箱. 先在体系中充入目标压力一半的 CO_2 . 在体系被波长为 635 nm 的激光辐照 5 min 后, 继续充入 CO_2 至目标压力(0.5~2 MPa), 随后开始计时. 聚合结束后, 将反应釜置于冰水浴中冷却 10 min, 缓慢释放剩余 CO_2 , 打开反应管取少量原液用于 $^1\text{H-NMR}$ 测试, 并结合积分评估催化剂性能(电子支持信息图 S46). 其余产物溶于 DCM 并缓慢滴加于甲醇溶液中纯化, 纯化后的聚合物真空干燥至恒重后进行 GPC 测试.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的设计合成

实现光驱动下环氧化物与 CO_2 共聚反应的关键在于催化剂的结构设计. 卟啉因其 18π 电子的平面共轭结构而具有独特的光响应特性, 在被光照激发后, 可通过非辐射跃迁产热的方式从激发态(T_1)回到基态(T_0), 这种光热转换能力可为聚合体系在光照条件下提供局部升温的动力^[15]. 另一方面, 卟啉与铝金属配位形成的配合物亦可基于 π - π 相互作用诱导的协同效应催化环氧化物和 CO_2 的开环共聚. 在我们之前的研究中表明, 利用高分子主链的限域效应使铝卟啉单元局部富集, 可增强活性中心的协同作用, 进而显著提升催化效率^[24,25]. 因此本工作提出了以铝卟啉为结构单元的高分子催化剂设计构想, 以期实现环氧化物与 CO_2 的高效光热聚合.

受活化炔与羟基的点击聚合启发^[26,27], 我们利用二元丙炔酸酯(**1a~1c**)与对羟基卟啉(**2a~2c**) 在 DABCO 的催化下先得到以卟啉为结构单元的高分子配体 $\text{P}_{(m,R)}$ -Lig, 随后利用 Et_2AlCl 金属化得到对应的催化剂 $\text{P}_{(m,R)}$ -Cat. 这种模块化的合成路线具有如下优势: 一方面, 酚羟基与丙炔酸酯的点击反应可在室温条件下高效进行, 且交替共聚保证了催化剂结构单元的均一性, 利于建立明确的构效关系. 另一方面, 该路线下我们既可通过改变卟啉分子上苯环的取代基($R = \text{H}, \text{Br}, t\text{Bu}$)调控卟啉分子的聚集状态, 也可以通过调节丙炔酸酯中烷基链的长度($m=2, 6, 10$)调控活性中心的

间距, 最终实现对催化剂性能的定向优化.

2.2 协同效应表征

催化剂的协同效应强度与卟啉单元的相互作用成正相关, 这种相互作用可在配体的 $^1\text{H-NMR}$ 中和催化剂的 UV-Vis 中有所体现^[18,25]. 首先, 为验证 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 的协同效应因主链限域作用而被增强的设想, 我们对照了 $\text{P}_{(2,H)}\text{-Lig}$ 与 M-Lig 的环内氢在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的化学位移变化. 卟啉类化合物因其强共轭的 π 电子体系, 在外加磁场下可产生顺环电流而对环内氢形成显著的屏蔽效应, 导致其 $^1\text{H-NMR}$ 信号通常出现在高场区 ($\delta = -2.5 \sim -3.5$)^[28]. 相较于 M-Lig , $\text{P}_{(2,H)}\text{-Lig}$ 的环内氢化学位移向高场区显著移动 (-2.82 versus -2.77) (图 3(a)), 说明限域效应显著增强了 $\text{P}_{(2,H)}\text{-Lig}$ 中卟啉单元的相互作用. 随后, 探究了不同结构的 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Lig}$ 卟啉单元相互作用强度. 可以发现, $\text{P}_{(m,H)}\text{-Lig}$ 的环内氢化学位移会随着键连基团的链长增加 ($m=2, 6, 10$) 而向低场位移 ($\delta = -2.82, -2.81, -2.80$) (图 3(b)), 说明空间距离的增加会降低卟啉单元的相互作用. 此外, 相较于 $\text{P}_{(2,H)}\text{-Lig}$ ($\delta = -2.82$), 当 meso 位的苯环对位取代基为给电子性的 *t*Bu 时, 环内氢的化学位移会移向低场 ($\delta = -2.79$) 而当吸电子 Br 作

为取代基时, 则会进一步向高场移动 ($\delta = -2.91$) (图 3(c)). 这表明 $\text{P}_{(2,R)}\text{-Lig}$ 中卟啉单元的相互作用随着 meso 位的苯环取代基吸电子能力的提高而增强.

由于价电子的 $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ 跃迁, 卟啉在 UV-Vis 中 420 nm 附近会出现强吸收 (Soret-带)^[29]. Soret-带的峰型变化通常对卟啉的聚集状态敏感, 因此也可用来表征催化剂的卟啉单元相互作用^[30]. 如图 3(d) 所示, 与 M-Cat 相比, $\text{P}_{(2,H)}\text{-Cat}$ 在 408 nm 处出现了明显的肩峰, 这是因为高分子主链的限域作用使卟啉单元之间形成了 H 聚集, 增强了卟啉单元之间的相互作用, 提高了电子跃迁所需的能量^[31]. 与 $^1\text{H-NMR}$ 中配体的表征结果相似, 随着 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 的卟啉间距的减小 (图 3(e)) 以及 meso 位的苯环取代基吸电子能力的增加 (图 3(f)), 卟啉在 408 nm 处的吸收强度因卟啉单元间的相互作用强度增强而逐渐增加. 以上结果可以说明, 相较于单分子催化剂 M-Cat , 高分子催化剂 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 具有更强的协同效应, 且 $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ 的协同效应会随着活性中心空间距离的减小以及卟啉 meso 位的苯环取代基吸电子能力的提高而增强.

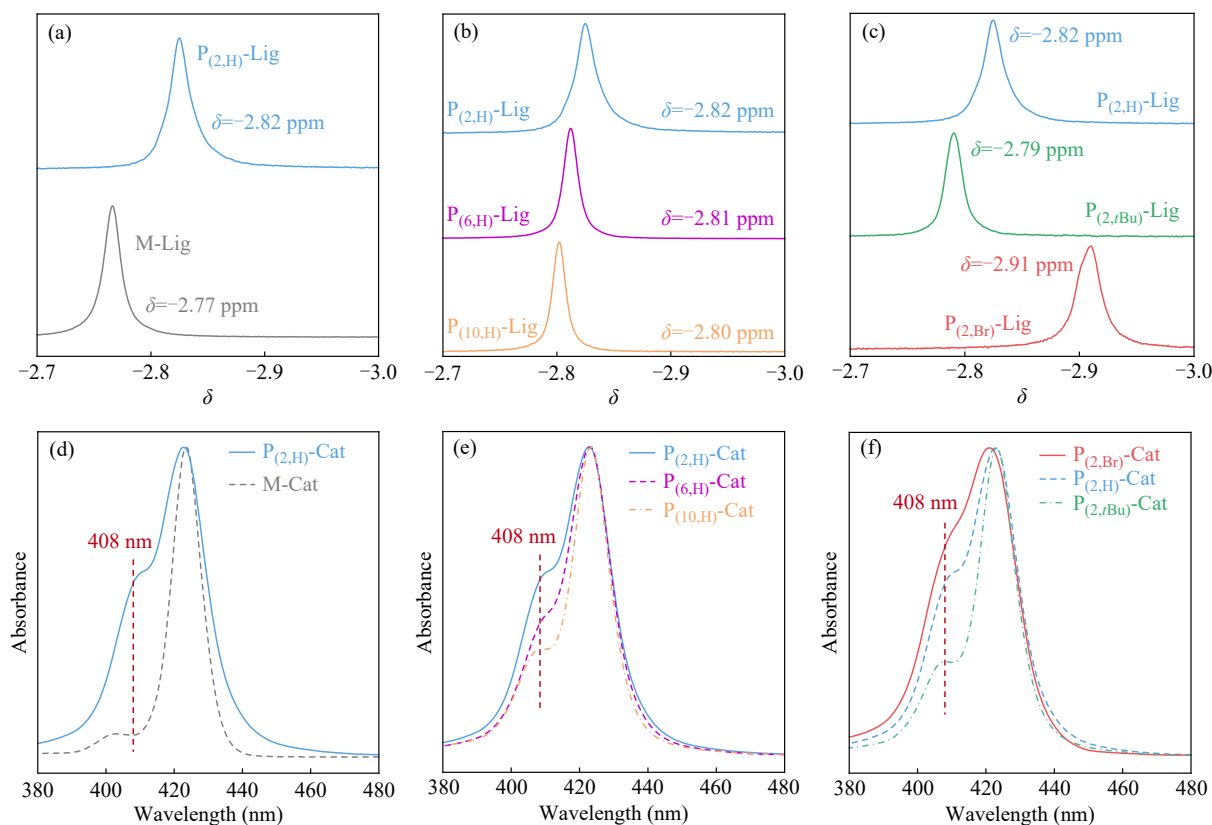


Fig. 3 (a-c) $^1\text{H-NMR}$ spectra of $\text{P}_{(m,R)}\text{-Lig}$ and M-Lig ; (d-f) UV-Vis spectra of $\text{P}_{(m,R)}\text{-Cat}$ and M-Cat .

2.3 光热性能探究

卟啉在 UV-Vis 中有 Soret-带(380~450 nm)和 Q-带(500~650 nm) 2 个典型的吸收区, 由于短波光源会因内滤效应造成光的穿透深度不足^[32], 为保证更大体积范围内的均匀激发, 有效驱动非辐射弛豫过程, 因此我们选择发射波长为 635 nm 的激光灯作为光源以期实现对卟啉溶液良好的穿透性. 我们选择高沸点的 DMF 作溶剂配制卟啉单元浓度为 1.8 mmol/L 的溶液, 并在功率密度为 $2.2 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的光源辐照下探究了不同结构催化剂的光热性能. 如图 4(a)所示, $P_{(m,R)}$ -Cat 溶液在光辐照下迅速升温随后维持平稳, 而 M-Cat 由于在此浓度下发生了光漂白分解, 体系的温度在升至最高后缓慢下降. 这表明 $P_{(m,R)}$ -Cat 具有更强的光稳定性, 为光热聚合的可行性提供基础. 随后, 通过追踪催化剂溶液在撤除光源后的热失速曲线

可拟合获取溶液的热时间常数(τ) (图 4(b)), 结合溶液的吸光度(A) (图 4(c))及最大温升($\Delta T = T_{\max} - T_0$)等数据, 计算获得了 $P_{(m,R)}$ -Cat 的光热效率(η) (电子支持信息表 S1, 图 4(d)). 其中, 由于 M-Cat 不存在光热平衡温度, 因此无法准确计算 η ^[14,33]. 我们发现, 不同卟啉间距的 $P_{(m,H)}$ -Cat ($m=2, 6, 10$)光热性能差异并不显著, 其最大温升及光热效率几乎一致($\Delta T=61.1\sim 62.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\eta=23.6\%\sim 23.9\%$). 我们推测这是因为卟啉的光热转换能力主要受控于单个卟啉单元的内在性质, 而卟啉单元间距对其光热效率影响有限. 值得注意的是, $P_{(2,Br)}$ -Cat 由于 $-\text{Br}$ 的强吸电子效应使卟啉单元间更容易形成 $\pi-\pi$ 堆积, 因此溶液在 635 nm 处吸收强度最低 ($A=1.36$)^[34]. 同时, 重原子效应增强了卟啉单元的单线态(S_1)向三线态(T_1)系间窜越(ISC)能力, 使激发态能量更多通过低能量三线态弛豫途径耗散^[35],

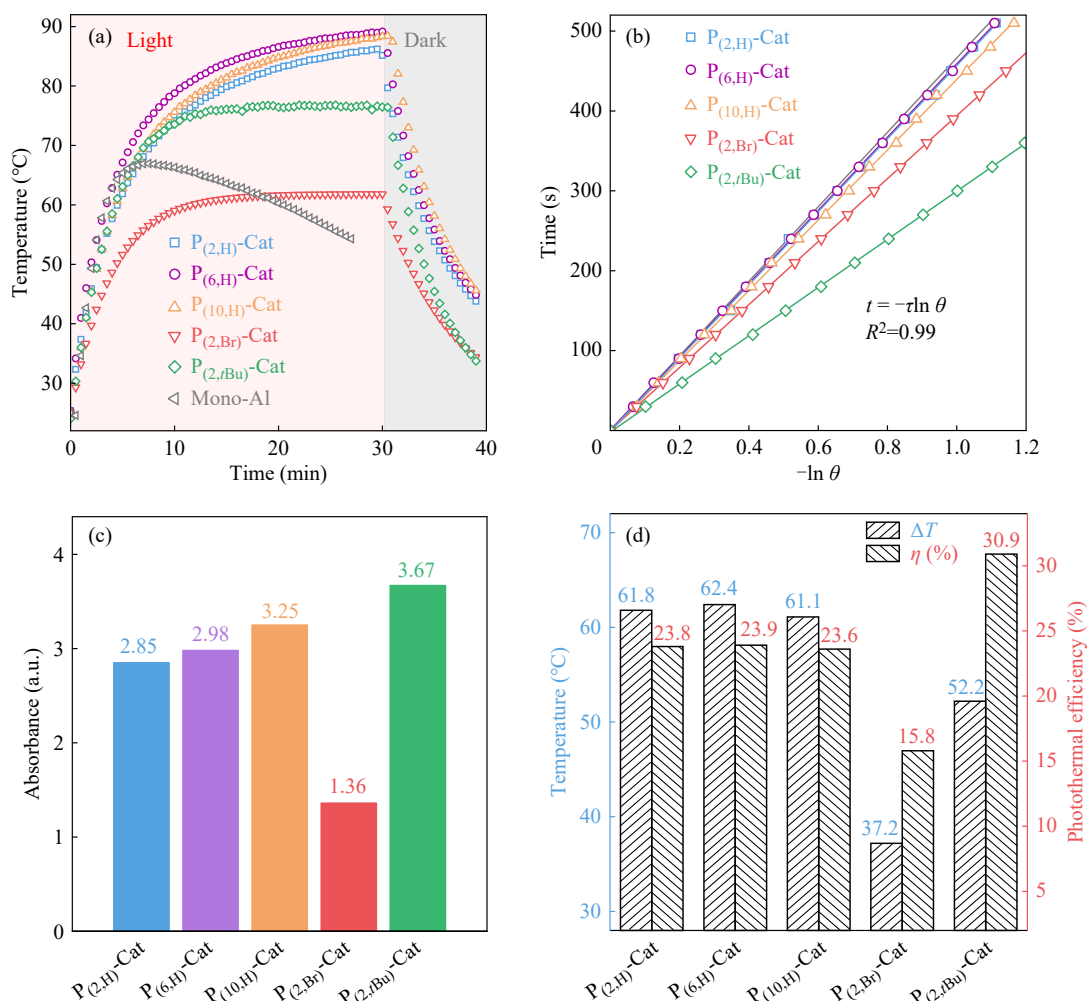


Fig. 4 (a) Kinetic monitoring of solution temperature; (b) Linear time data versus $-\ln \theta$ was obtained from the cooling period which gives the thermal time constant (τ) of the solution; (c) The absorption intensity of the solution at 635 nm; (d) Maximum temperature rise (ΔT) and photothermal conversion efficiency (η) of the catalysts.

因此 $P_{(2,Br)}$ -Cat 溶液的 ΔT 仅有 37.2 °C, η 仅为 15.8%. 相比之下, tBu 的给电子效应有效促进了 $P_{(2,tBu)}$ -Cat 的激发态能量通过非辐射弛豫的方式转化为热能, 因此 η 达到 30.9%. 然而位阻效应抑制了卟啉单元的产热能力, 因此溶液的 ΔT 只有 52.2 °C.

2.4 环氧化物/ CO_2 的光热聚合

为了进一步证明高分子催化剂构筑策略在增强光热聚合催化性能中的有效性, 我们将所得的催化剂($P_{(m,R)}$ -Cat 或 M-Cat)与助催化剂(PPNCl)组成双组分体系并用于催化环氧化物与 CO_2 的共聚反应(表 1). 首先, 在 $[PO]/[Al]/[PPNCl]=4000/1/0.25$, CO_2 压力为 2 MPa, 光源辐照强度为 2.2 $W \cdot cm^{-2}$

的条件下反应 6 h, 探究了 $P_{(2,H)}$ -Cat 与 M-Cat 的催化性能(图 5(a)). 如表 1 中 entries 1 和 2 所示, $P_{(2,H)}$ -Cat 受益于限域结构增强的协同效应和光稳定性, 相较于 M-Cat 具有更高的催化活性(TOF=540 h^{-1} versus 80 h^{-1})和聚合物选择性(99% versus 82%), 进一步凸显了高分子催化剂的优势. 此外, 随着光源辐照强度降低(2.2, 1.1, 0.5, 0 $W \cdot cm^{-2}$), $P_{(2,H)}$ -Cat 催化体系的光热温度逐渐减小(65, 50, 30, 25 °C), 底物中溶解的 CO_2 含量逐渐增加. 因此催化活性逐渐降低(540, 370, 140, 110 h^{-1}), 而产物的 CU 略有升高(44%, 47%, 51%, 53%) (表 1, entries 1, 3~5).

Table 1 Photothermal polymerization of epoxides and CO_2 .

Entry ^a	EP.	Cat.	EP/Al/PPNCl ^c	P ^d (MPa)	t (h)	TOF ^e (h^{-1})	CU ^f (%)	Selec. ^g (%)	$M_{n, GPC}$ ^h (kg/mol)	PDI ^h
1	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	540	44	99	39.1	1.36
2	PO	M-Cat	4000/1/0.25	2.0	6	80	94	82	3.1	1.22
3 ^b	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	370	47	99	25.1	1.26
4 ^b	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	140	51	99	10.6	1.29
5 ^b	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	110	53	99	8.3	1.30
6	PO	$P_{(6,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	280	54	99	14.9	1.63
7	PO	$P_{(10,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	220	64	99	13.1	1.45
8	PO	$P_{(2,Br)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	380	42	99	17.6	1.42
9	PO	$P_{(2,tBu)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	190	64	98	10.4	1.44
10	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	0.5	3	320	32	99	11.3	1.61
11	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	1.0	3	370	35	99	16.1	1.34
12	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	1.5	3	500	42	99	19.7	1.31
13	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	3	660	45	99	22.4	1.35
14	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.5	2.0	3	480	56	97	16.9	1.38
15	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.75	2.0	3	350	64	95	7.6	1.55
16	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/1	2.0	3	220	69	88	3.8	1.69
17	PO	$P_{(2,H)}$ -Cat	20000/1/0.25	2.0	24	320	43	99	113.8	1.38
18	BO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	320	83	97	16.8	1.47
19	HO	$P_{(2,H)}$ -Cat	4000/1/0.25	2.0	6	280	85	96	15.2	1.55

^a All polymerization reactions were carried out in 2.0 mL of neat PO at 5 mL pressure-resistant quartz tubes under 635 nm laser irradiation. Except for entries 3–5, the power density of the light source was 2.2 $W \cdot cm^{-2}$, and the photothermal temperature of all systems was 65 °C; ^b From entry 3 to entry 5, the power densities of the light source were 1.1, 0.5, and 0 $W \cdot cm^{-2}$, respectively, and the corresponding temperatures of the systems were 50, 30, and 25 °C, respectively; ^c Molar ratio of epoxides, Al centers, and PPNCl; ^d Pressure of CO_2 ; ^e Turnover frequency (TOF) for conversion of PO to products based on Al centers per hour; ^f The content of carbonate unit; ^g The weight percentage of the polymer over cyclic carbonates; ^h The molecular weight and polymer dispersity index (PDI) of polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) in DCM, calibrated with polystyrene standards.

进一步研究表明, 随着活性中心间距的增加, $P_{(2,H)}$ -Cat、 $P_{(6,H)}$ -Cat、 $P_{(10,H)}$ -Cat 的催化活性降低(540, 280, 220 h^{-1}), 聚合物的 CU 提高(44%, 54%, 64%), 但始终能维持高聚合物选择性(99%) (表 1, entries 1, 6, 7). 这是由于协同作用

的本质可视为在链引发或链增长过程中, 从活性中心解离的轴向基团或增长链进攻开环被邻近的活性中心活化的环氧化物, 这种协同作用会随着间距的增加而减弱, 表现为催化活性的降低和产物 CU 的增加. 同时, 受益于高分子催化剂的活

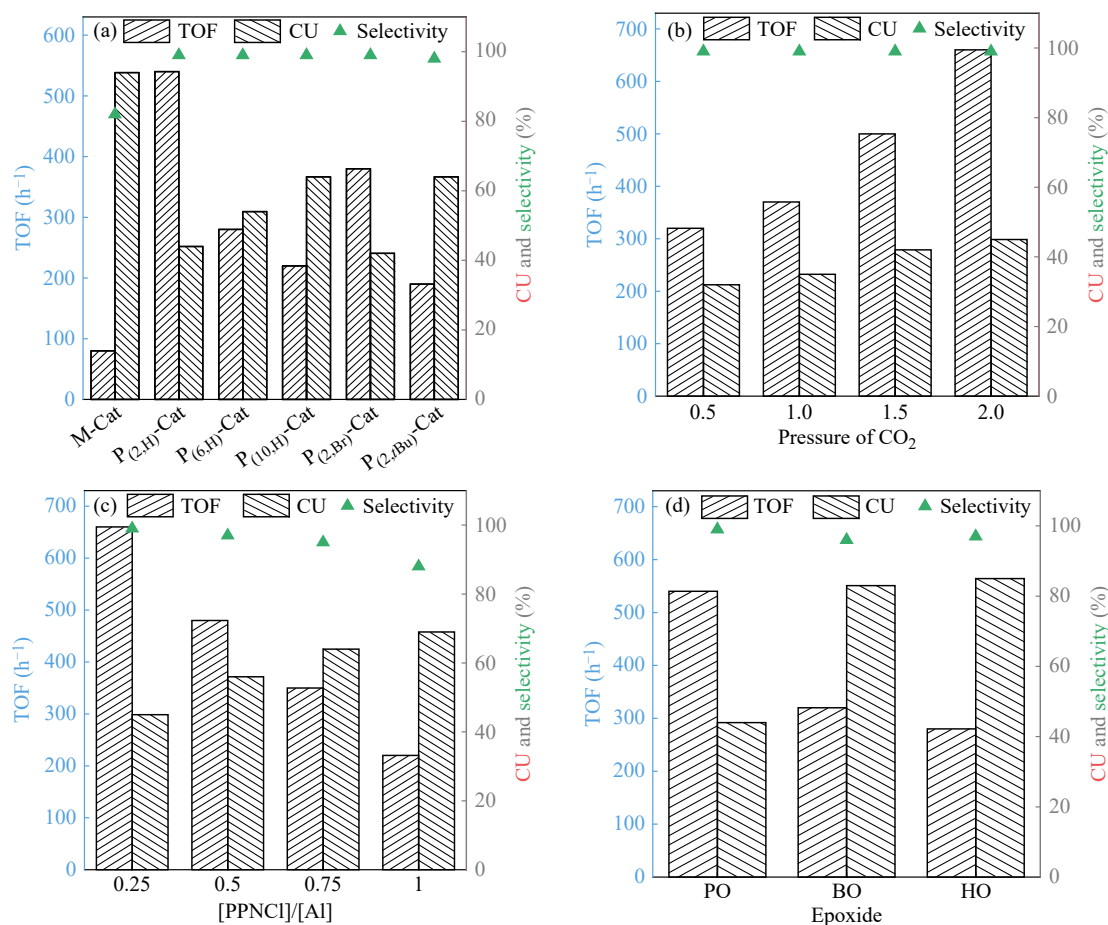


Fig. 5 (a) Performance of catalysts with different structures in the polymerization of PO and CO_2 ; (b) Effect of the CO_2 pressure on the performance of $P_{(2,H)}\text{-Cat}$; (c) Effect of the ratio of PPNCl to Al center on the performance of $P_{(2,H)}\text{-Cat}$; (d) Effect of the epoxide structure on the catalytic performance of $P_{(2,H)}\text{-Cat}$.

性中心局部富集效应, 游离的增长链也更容易被邻近活性中心捕获进而抑制反咬副反应的发生, 因此催化剂具有高聚合物选择性^[36]. 随后我们也探究了不同取代基的催化剂($P_{(2,Br)}\text{-Cat}$ 、 $P_{(2,tBu)}\text{-Cat}$)的光热催化性能(表1, entries 8, 9). 虽然前期 $^1\text{H-NMR}$ 与UV-Vis的研究表明 $P_{(2,Br)}\text{-Cat}$ 具有最强的协同效应, 但由于其光热转化能力较差, 因此在光热聚合反应中的催化活性并不是最佳, TOF值仅为 380 h^{-1} . 而对于 $P_{(2,tBu)}\text{-Cat}$, 虽然具有最高的光热效率, 但 $-t\text{Bu}$ 的给电子效应和位阻效应削弱了活性中心的协同作用和卟啉单元的产热能力, 因此光热催化活性最低($\text{TOF}=190\text{ h}^{-1}$).

随后, 我们以 $P_{(2,H)}\text{-Cat}$ 作为模型催化剂, 进一步探究了 CO_2 压力和PPNCl的加入量对催化性能的影响. 受益于被增强的分子内协同效应, $P_{(2,H)}\text{-Cat}$ 即使在低 CO_2 压力($<2\text{ MPa}$)下均能保持高聚合物选择性(99%) (表1, entries 10~13, 图5(b)), 且随 CO_2 的压力增加(0.5, 1.0, 1.5,

2.0 MPa), 催化活性从 320 h^{-1} 提高至 660 h^{-1} , 产物CU从32%增加至45%, 这主要是由于升高压力使PO中溶解的 CO_2 含量增加^[37]. 此外, 我们发现随着[PPNCl]与[Al]比例的增加(0.25, 0.5, 0.75, 1), 催化活性从 660 h^{-1} 降低至 220 h^{-1} 且聚合物选择性从99%降低至88%, 产物的CU从45%提高至69% (表1, entries 13~16) (图5(c)). 这是因为PPNCl解离的 Cl^- 会与铝中心配位影响催化剂的协同作用, 因此当PPNCl当量的提高时既抑制了PO的活化又减少了稳定增长链的活性位点, 综合表现为催化活性和聚合物选择性下降^[18,24].

值得注意的是, $P_{(2,H)}\text{-Cat}$ 也表现出了优异的低浓度耐受性, 即使当 $[\text{PO}]/[\text{Al}]=20000/1$ 时, 依旧可以基于分子内协同而表现出较高的催化活性(320 h^{-1}). 同时, 由于 $P_{(2,H)}\text{-Cat}$ 限域的主链结构使活性中心发生了局部富集, 在聚合过程中, 从一个活性中心解离的增长链可以被临近的活性中心配

位稳定,抑制了反咬反应的发生.因此 $P_{(2,H)}$ -Cat在此低浓度条件下也可以保持99%的聚合物选择性(表1, entry 17).此外,强协同效应使 $P_{(2,H)}$ -Cat可以高选择性(>95%)催化长链脂肪族的环氧化物(BO, HO)与 CO_2 共聚(表1, entries 18, 19).相较于PO而言,BO与HO的环张力减小导致其开环效率降低,而侧基的位阻效应增加导致其均聚过程受阻.因此聚合活性略有降低(320 h^{-1} , 280 h^{-1} versus 540 h^{-1}),但可以获得高CU (83%, 85% versus 44%)的聚合物(图5(d)).

3 结论

受多中心协同效应启发,提出了铝卟啉主链型高分子催化剂 $P_{(m,R)}$ -Cat的构筑策略,用于高效

催化环氧化物与 CO_2 的光热聚合.催化剂结构与其性能的系统性研究表明,相较于单分子催化剂M-Cat, $P_{(m,R)}$ -Cat具有更强的分子内协同效应,其强度随卟啉单元间距的减小或meso苯环对位取代基的吸电子能力的提高而增强.此外, $P_{(m,R)}$ -Cat的光热效率与卟啉间距无关,仅由卟啉单元结构决定. $P_{(2,H)}$ -Cat因兼具优异的光热效率($\eta=23.8\%$)和协同效应而表现出最优的光热催化性能.在PO与 CO_2 的聚合中催化活性达到 660 h^{-1} ,且聚合物选择性可达99%.此外, $P_{(2,H)}$ -Cat还具有优异的低浓度耐受性($[PO]/[Al]=20000/1$)和单体普适性(BO, HO).总体而言,本工作实现了环氧化物与 CO_2 光热聚合催化体系的优化,同时也为高性能催化剂的模块化设计提供了新平台.

REFERENCES

- 1 Saini, N.; Malik, A.; Jain, S. L. Light driven chemical fixation and conversion of CO_2 into cyclic carbonates using transition metals: A review on recent advancements. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 502, 215636.
- 2 Chen, G. B.; Waterhouse, G. I. N.; Shi, R.; Zhao, J. Q.; Li, Z. H.; Wu, L. Z.; Tung, C. H.; Zhang, T. R. From solar energy to fuels: recent advances in light-driven C1 chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(49), 17528–17551.
- 3 Dai, L.; Zhang, Z. F.; Chen, X. Y. Reduction of unactivated alkyl chlorides enabled by light-induced single electron transfer. *Sci. China Chem.*, **2024**, 67(2), 471–481.
- 4 Steinhardt, R. C.; Steeves, T. M.; Wallace, B. M.; Moser, B.; Fishman, D. A.; Esser-Kahn, A. P. Photothermal nanoparticle initiation enables radical polymerization and yields unique, uniform microfibers with broad spectrum light. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(44), 39034–39039.
- 5 Rejeb, R.; Lenormand, P.; Bichot, G.; Gigmes, D.; Dumur, F.; Schmitt, M.; Pinaud, J.; Lalevée, J. NIR photothermal activation in epoxy/anhydride systems for advanced polymerization. *Eur. Polym. J.*, **2025**, 222, 113589.
- 6 Bonardi, A. H.; Bonardi, F.; Noirbent, G.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Dietlin, C.; Lalevée, J. Free-radical polymerization upon near-infrared light irradiation, merging photochemical and photothermal initiating methods. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(2), 300–308.
- 7 Chen, P.; Zhou, H.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Liu, S. J.; Wang, X. H. Polymeric catalyst with polymerization-enhanced lewis acidity for CO_2 -based copolymers. *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(12), 108630.
- 8 Diment, W. T.; Lindeboom, W.; Fiorentini, F.; Deacy, A. C.; Williams, C. K. Synergic heterodinuclear catalysts for the ring-opening copolymerization (ROCOP) of epoxides, carbon dioxide, and anhydrides. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(15), 1997–2010.
- 9 Cao, H.; Liu, S. J.; Wang, X. H. Environmentally benign metal catalyst for the ring-opening copolymerization of epoxide and CO_2 : state-of-the-art, opportunities, and challenges. *Green Chem. Eng.*, **2022**, 3(2), 111–124.
- 10 Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **1969**, 7(4), 287–292.
- 11 Yang, G. W.; Xie, R.; Zhang, Y. Y.; Xu, C. K.; Wu, G. P. Evolution of copolymers of epoxides and CO_2 : catalysts, monomers, architectures, and applications. *Chem. Rev.*, **2024**, 124(21), 12305–12380.
- 12 Bhat, G. A.; Darensbourg, D. J. Coordination complexes as catalysts for the coupling reactions of oxiranes and carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 492, 215277.
- 13 Wang, X. H. Biodegradable polymers, history tells polymer science's fortune. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(5), 431–432.
- 14 Zhuo, C. W.; Cao, H.; You, H.; Liu, S. J.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Two-in-one: photothermal ring-opening copolymerization of CO_2 and epoxides. *ACS Macro Lett.*, **2022**, 11(7), 941–947.

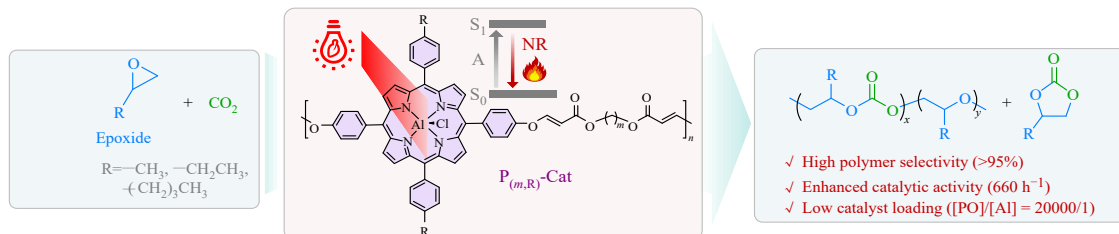
- 15 Guo, B.; Feng, G. X.; Manghnani, P. N.; Cai, X. L.; Liu, J.; Wu, W. B.; Xu, S. D.; Cheng, X. M.; Teh, C.; Liu, B. A porphyrin-based conjugated polymer for highly efficient *in vitro* and *in vivo* photothermal therapy. *Small*, **2016**, 12(45), 6243–6254.
- 16 Zou, Q. L.; Abbas, M.; Zhao, L. Y.; Li, S. K.; Shen, G. Z.; Yan, X. H. Biological photothermal nanodots based on self-assembly of peptide-porphyrin conjugates for antitumor therapy. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(5), 1921–1927.
- 17 Wu, F.; Sun, Y. F.; Gao, H.; Zhi, X.; Zhao, Y.; Shen, Z. Boosting near-infrared photothermal/photoacoustic conversion performance of anthracene-fused porphyrin *via* paramagnetic ion coordination strategy. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(1), 164–173.
- 18 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.
- 19 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.
- 20 刘克共, 刘顺杰, 范培鑫, 张若禹, 陈学思, 王献红. 双功能卟啉铝催化二氧化碳与长链末端环氧化物共聚. *高分子学报*, **2025**, 56(2), 242–252.
- 21 Zhuo, C. W.; Qin, Y. S.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Temperature-responsive catalyst for the coupling reaction of carbon dioxide and propylene oxide. *Chin. J. Chem.*, **2018**, 36(4), 299–305.
- 22 Wang, K. J.; Si, H.; Wan, Q.; Wang, Z. M.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. Luminescent two-way reversible shape memory polymers prepared by hydroxyl-yne click polymerization. *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8(45), 16121–16128.
- 23 Wang, E. H.; Liu, S. J.; Cao, H.; Zhuo, C. W.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Chain-transfer-catalyst: strategy for construction of site-specific functional CO₂-based polycarbonates. *Sci. China Chem.*, **2022**, 65(1), 162–169.
- 24 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.
- 25 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.
- 26 Si, H.; Wang, K. J.; Song, B.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. Organobase-catalysed hydroxyl-yne click polymerization. *Polym. Chem.*, **2020**, 11(14), 2568–2575.
- 27 Song, B.; Lu, D.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. Combining hydroxyl-yne and thiol-ene click reactions to facilitate access sequence-defined macromolecules for high-density data storage. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(4), 1672–1680.
- 28 Abraham, R. J. The proton magnetic resonance spectra of porphyrins. *Mol. Phys.*, **1961**, 4(2), 145–152.
- 29 Zheng, W. Q.; Shan, N.; Yu, L. X.; Wang, X. Q. UV-visible, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. *Dyes Pigm.*, **2008**, 77(1), 153–157.
- 30 Choi, M. S. One-dimensional porphyrin H-aggregates induced by solvent polarity. *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49(49), 7050–7053.
- 31 Egawa, Y.; Hayashida, R.; Anzai, J. I. pH-induced interconversion between J-aggregates and H-aggregates of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin in polyelectrolyte multilayer films. *Langmuir*, **2007**, 23(26), 13146–13150.
- 32 Kuttassery, F.; Sagawa, S.; Mathew, S.; Nabetani, Y.; Iwase, A.; Kudo, A.; Tachibana, H.; Inoue, H. Water splitting on aluminum porphyrins to form hydrogen and hydrogen peroxide by one photon of visible light. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2019**, 2(11), 8045–8051.
- 33 Lyu, Y.; Xie, C.; Chechetka, S. A.; Miyako, E.; Pu, K. Y. Semiconducting polymer nanobioconjugates for targeted photothermal activation of neurons. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(29), 9049–9052.
- 34 Zhao, Y. W.; Cai, X.; Zhang, Y.; Chen, C. C.; Wang, J. E.; Pei, R. J. Porphyrin-based metal-organic frameworks: protonation induced Q band absorption. *Nanoscale*, **2019**, 11(25), 12250–12258.
- 35 Li, Y. Y.; Li, G. C.; Zhang, Q.; Li, Y. X.; Jia, Q. F.; Zhang, W. Y.; Feng, X. X.; Xu, W. B.; Liu, J. C. Heavy atom effect on water-soluble porphyrin photosensitizers for photodynamic therapy. *Chem. Phys. Lett.*, **2021**, 784, 139091.
- 36 Cao, H.; Zhang, R. Y.; Zhou, Z. Z.; Liu, S. J.; Tao, Y. H.; Wang, F. S.; Wang, X. H. On-demand transformation of carbon dioxide into polymers enabled by a comb-shaped metallic oligomer catalyst. *ACS Catal.*, **2022**, 12(1), 481–490.
- 37 Eisenhardt, K. H. S.; Fiorentini, F.; Lindeboom, W.; Williams, C. K. Quantifying CO₂ insertion equilibria for low-pressure propene oxide and carbon dioxide ring opening copolymerization catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(15), 10451–10464.

Research Article

Photothermal Polymerization of Epoxides and Carbon Dioxide Catalyzed by Polymeric Aluminum Porphyrin

Hao Zhou^{1,2}, Shun-jie Liu^{1,2*}, Pei Chen^{1,2}, Han Cao^{1,2}, Chun-wei Zhuo², Xian-hong Wang^{1,2*}
 (¹School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)
 (²State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry,
 Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Photothermal polymerization offers both the spatiotemporal controllability of light-responsive processes and the high efficiency of thermal polymerization, making it highly promising for practical applications. In this work, an aluminum porphyrin backbone polymeric catalyst ($P_{(m,R)}\text{-Cat}$) was developed for the efficient photothermal copolymerization of epoxides and CO_2 . The modular synthesis strategy provides a basis for systematically studying the structure-performance relationship of $P_{(m,R)}\text{-Cat}$. The study showed that increasing the spatial distance of the active centers ($m=2, 6, 10$) impaired the synergistic effect of $P_{(m,H)}\text{-Cat}$, but the photothermal efficiency remained stable ($\eta \approx 23.8\%$). Meanwhile, as the electron-withdrawing ability of the *para*-substituent of porphyrin meso-benzene increases ($R = t\text{Bu}, \text{H}, \text{Br}$), the synergistic effect of the catalyst increases, but the η decreases (30.9%, 23.8%, 15.8%). Taking into account both synergistic catalysis and photothermal performance, $P_{(2,H)}\text{-Cat}$ exhibited the best catalytic activity in the photothermal copolymerization of propylene oxide (PO) and CO_2 (TOF = 660 h^{-1} , polymer selectivity >99%). Moreover, due to the local enrichment of multiple active centers, $P_{(2,H)}\text{-Cat}$ maintained catalytic performance even at extremely low loadings ($[\text{PO}]/[\text{Al}] = 20000/1$). This study not only optimizes photothermal polymerization systems but also offers a new perspective on the modular design of polymer catalysts.



Keywords Photothermal polymerization, Porphyrin, Carbon dioxide, Polymeric catalyst, Ring-opening copolymerization

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

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