

· 研究论文 ·

## 双功能卟啉铝催化二氧化碳与长链末端环氧化物共聚

刘克共<sup>1,2</sup> 刘顺杰<sup>1,2\*</sup> 范培鑫<sup>1,2</sup> 张若禹<sup>1,2</sup> 陈学思<sup>1,2</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** 长链末端环氧化物(LCTE)由于大位阻侧基的存在,难以高选择性地与二氧化碳(CO<sub>2</sub>)共聚并得到高碳酸酯单元含量的聚合物.本研究通过在卟啉 meso 苯环不同位置引入大位阻有机碱 1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD),设计了一系列双功能卟啉铝催化剂,旨在调控 TBD 基团与铝中心的协同作用.其中 TBD 连接在 meso 苯环间位上的催化剂 *m*-4 展现出最佳的催化效果,可高选择性(99%)催化 1,2-环氧丁烷或 1,2-环氧己烷与 CO<sub>2</sub> 完全交替共聚,制备得到分子量大于 32 kg/mol 的聚碳酸酯.通过原位红外光谱对反应进行动力学研究证明该催化剂分子内协同的催化特征.本文工作探究了双功能催化剂分子内催化位点的空间分布与所产生协同作用的关系,为 LCTE/CO<sub>2</sub> 高效交替共聚合生成聚碳酸酯提供了一种新思路.

**关键词** 双功能卟啉铝, 二氧化碳, 长链末端环氧化物, 有机碱, 开环共聚

**引用:** 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

**Citation:** Liu, K. G.; Liu, S. J.; Fan, P. X.; Zhang, R. Y.; Chen, X. S.; Wang, X. H. Bifunctional porphyrin aluminum catalyzed copolymerization of carbon dioxide and long chain terminal epoxide. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2), 242–252

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为主要的温室气体之一,同时也是一种来源丰富、廉价易得的 C1 资源,如何实现 CO<sub>2</sub> 的高值化利用已成为全球范围内的研究热点<sup>[1–7]</sup>. 1969 年, Inoue 以乙基锌/水体系催化环氧化物和 CO<sub>2</sub> 共聚生成聚碳酸酯<sup>[8]</sup>,使这一类共聚反应作为可降解材料的重要合成途径受到了研究者的广泛重视<sup>[9–14]</sup>. CO<sub>2</sub> 基高分子材料中研究最为深入的是环氧丙烷(PO)和 CO<sub>2</sub> 共聚制备聚碳酸丙烯酯(PPC)<sup>[15–24]</sup>. 除此之外, PO 的同系物——长链末端环氧化物(long chain terminal epoxide, LCTE),如 1,2-环氧丁烷(BO)、1,2-环氧己烷(HO)和 1,2-环氧辛烷(OO)等与 CO<sub>2</sub> 共聚同样能制备聚碳酸酯,所得共聚物玻璃化转变温度

(*T<sub>g</sub>*)低于室温<sup>[25,26]</sup>. 但这一类 LCTE 往往展现出较 PO 更低的活性<sup>[27]</sup>,以及在链增长过程中的位阻效应导致聚合物链末端易发生回咬反应<sup>[28]</sup>,从而降低了聚合物选择性,因此亟需推动新型催化剂的开发以实现 LCTE 与 CO<sub>2</sub> 的高效共聚.

现阶段,催化 LCTE/CO<sub>2</sub> 共聚的催化体系主要包括锌-钴双金属氰化物(DMC)<sup>[26,29]</sup>和 Salen Co(III)体系<sup>[16,17,27]</sup>,二者都能实现高聚合物选择性(>95%)地转化生成高碳酸酯单元(CU)含量(CU >90%)的聚碳酸酯.然而,DMC 催化剂为非均相体系,催化位点不明确且可设计性较差,所得聚合物的分子量分布(PDI)较宽(4~5).而 Salen Co(III)体系温度耐受性较差,重金属钴在生物降

资源生态高分子专题; 2024-06-26 收稿, 2024-07-25 录用, 2024-11-14 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 51988102)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刊网站 <http://www.gfzxb.org>

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24185; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7289

解材料领域存在较高的限制. Wang等基于环境友好型金属的卟啉铝催化剂对LCTE与CO<sub>2</sub>共聚进行了探究, 并利用取代基修饰的四苯基卟啉铝(TPPAlCl)/双(三苯基正膦基)氯化铵体系<sup>[30]</sup>实现了BO或HO与CO<sub>2</sub>共聚. 该体系虽能够获得完全交替的聚碳酸酯, 但体系中聚合物链末端易从金属中心解离并发生回咬反应, 导致聚合物选择性偏低(BO: 17%, HO: 48%). 近期, Wang等通过聚集卟啉铝催化剂<sup>[31]</sup>实现了LCTE与CO<sub>2</sub>高活性(turnover frequency, TOF)共聚(BO: 620 h<sup>-1</sup>, HO: 600 h<sup>-1</sup>), 但催化剂中的多金属协同作用也促进了环氧化物的连续插入并导致产物中存在较多的聚醚段. 综上所述, 对于LCTE与CO<sub>2</sub>共聚, 通过设计新的卟啉铝体系实现高聚合物选择性合成完全交替的聚碳酸酯仍是一个富有挑战性且重要的研究方向.

为了实现CO<sub>2</sub>与环氧化物的高效交替共聚, Lu课题组首次在Salen配体引入大位阻有机碱, 利用其在聚合过程中形成的碳酸酯阴离子中间体稳定Co(III)中心并提升催化性能<sup>[19]</sup>. 受此启发, 我们提出了一种引入1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)的双功能卟啉铝催化剂的设计策略, 以高效实现LCTE与CO<sub>2</sub>共聚. 该策略的关键设计理念在于通过柔性链的不同连接位置将大位阻有机碱TBD与卟啉配体骨架相连以制备如图1所示的双功能催化剂, 并利用有机碱与具有Lewis酸性的Al中心形成分子内Lewis酸碱对协同效应.

与此同时, TBD基团对CO<sub>2</sub>有一定的活化作用<sup>[32]</sup>, 从而能够实现在高聚合物选择性条件下获得高碳酸酯单元(CU)的聚碳酸酯. 同时, TBD的大位阻结构能防止金属中心与有机碱的N原子紧密配位导致催化剂活性降低<sup>[16]</sup>. 进一步, 通过改变连接柔性烷基链—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—在卟啉meso苯环上的位置, 能够更为直接地调节有机碱基团与中心金属之间的距离, 便于深入研究对分子内协同作用的影响. 具体地, TBD通过烷基链连接在卟啉配体meso苯环上的间位的*m*-4催化剂具有最佳的性能: 与双组分体系相比, 催化BO与CO<sub>2</sub>共聚活性从21 h<sup>-1</sup>提高至138 h<sup>-1</sup>, 选择性从77%提高至97%. 并且, *m*-4催化剂能够保证99%的聚合物选择性获得完全交替的聚碳酸丁烯酯(PBC)和聚碳酸己烯酯(PHC). 总而言之, 基于本文提出的双功能催化剂设计策略拓宽了卟啉铝催化剂在催化合成聚碳酸酯的应用范围, 也为系统探究分子内催化位点的空间分布对其协同作用乃至最终的催化性能的影响提供了一种思路.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

如无特殊说明, 本文中涉及无水无氧的实验使用Schlenk真空系统或手套箱中进行.

吡咯、苯甲醛、邻羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、丙酸、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (extra dry)、二氯甲烷(extra dry)、氯化钠

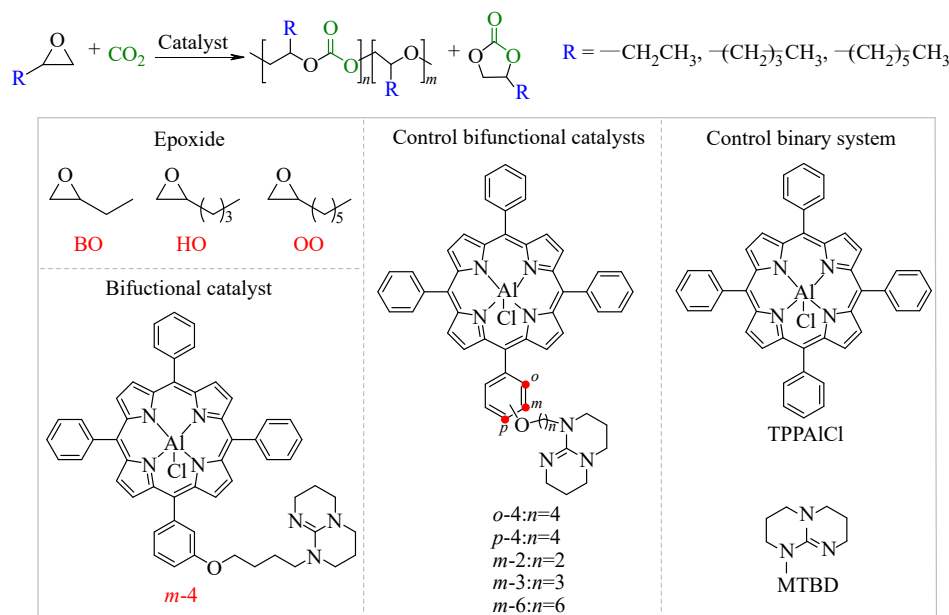


Fig. 1 The copolymerization of LCTE/CO<sub>2</sub> by bifunctional porphyrin aluminum catalysts.

(60 wt%)、氢化钙、1,2-二溴乙烷、1,3-二溴丙烷、1,4-二溴丁烷、1,6-二溴己烷、1,5,7-三叠氮双环[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)、氯化二乙基铝( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , 2 mol/L in hexane)等购于安徽泽升科技有限公司, 直接使用. 二氯甲烷、甲醇、石油醚购于西陇化工股份有限公司, 直接使用.

BO、HO 和 OO 购于安徽泽升科技有限公司, 氮气保护下经氢化钙室温搅拌回流 48 h 后升温蒸出, 储存于安瓿中备用. 二氧化碳(99.999%)购于四平健新气体有限公司, 直接使用.

## 1.2 实验仪器与测试条件

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

基质辅助激光解析-飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)测试: 利用 Bruker autoflex III 型质谱分析仪测定, 溶剂为氯仿, 所选用基质为反-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 (1 mg/mL) 按照 1:1 的体积比混合锚定在不锈钢靶材上, 蒸

发溶剂后激光照射, 并在反射模式下进行测试.

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 °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, 以 *m*-4 催化剂的合成为例(其余合成见电子支持信息图 S1~S18), 合成过程如下所述.

### 1.3.1 化合物 *m*-OH 的合成

化合物 *m*-OH 的合成参照已报道的文献进行合成<sup>[33]</sup>.

### 1.3.2 化合物 *m*-Br-4 的合成

手套箱中称取 *m*-OH (1.58 mmol, 1.0 g) 于反应瓶中, 以适量无水 DMF 溶解, 加入氢化钠 (3.16 mmol, 126.8 mg, 60 wt%), 室温下搅拌 30 min. 加入 1,4-二溴丁烷 (15.84 mmol, 3.42 g), 50 °C 回流反应 8 h. 反应结束后, 真空除去溶剂, 加入氯仿溶解, 随后加入去离子水萃取, 有机相进行柱层析分离(硅胶 100~200 目, 洗脱液为二氯甲烷:石油醚 = 3:1, 体积比), 收集第一色带, 旋蒸浓缩、干燥得紫红色目标产物 *m*-Br-4, 产率为 95%.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.89~8.84 (m, 8H), 8.23~8.20 (m, 6H), 4.19 (t, 2H), 3.52 (t, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.05 (m, 2H), -2.78 (s, 2H).

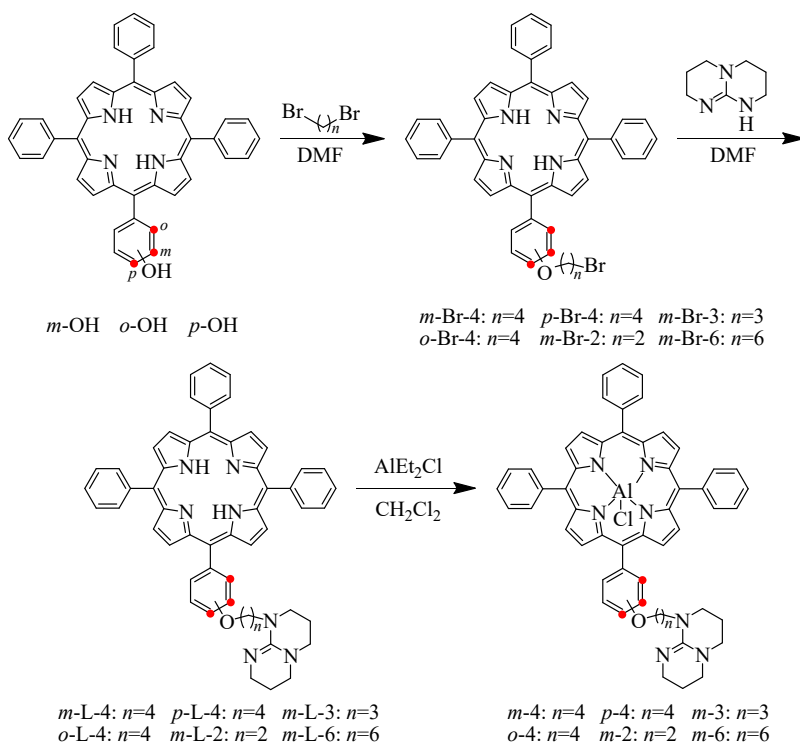


Fig. 2 Synthesis route to bifunctional porphyrin aluminum catalysts.

### 1.3.3 化合物 *m*-L-4 的合成

手套箱中称取 TBD (0.78 mmol, 109.1 mg) 于反应瓶中, 以适量无水 DMF 溶解, 加入氢化钠 (3.26 mmol, 130.58 mg, 60 wt%), 室温下搅拌 30 min. 加入 *m*-Br-4 (0.65 mmol, 0.5 g), 50 °C 回流反应 8 h. 反应结束后, 真空除去溶剂, 加入氯仿溶解, 随后加入去离子水萃取, 有机相进行柱层析分离 (硅胶 100~200 目, 洗脱液为二氯甲烷: 甲醇 = 8:1, 体积比), 收集第二色带, 旋蒸浓缩、干燥得紫红色目标产物 *m*-L-4, 产率为 50%. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.90~8.84 (m, 8H), 8.21 (m, 6H), 4.23 (t, 2H), -2.64 (s, 2H).

### 1.3.4 化合物 *m*-4 的合成

在手套箱中称取化合物 *m*-L-4 (0.24 mmol, 0.2 g) 于 50 mL 反应瓶中, 加入 20 mL 无水二氯甲烷充分溶解, 随后缓慢滴加 AlEt<sub>2</sub>Cl 溶液 (0.29 mmol, 145 μL), 于室温下搅拌 2 h. 取样确认反应结束, 将溶液滴至无水正己烷当中, 抽滤, 用无水正己烷 (10 mL×3) 洗涤, 干燥备用, 得紫色目标产物 *m*-4, 产率为 99%. 由 <sup>1</sup>H-NMR 谱图可知, 位于负场的环内氢峰消失, 表明化合物 *m*-4 为完全金属化后的产物 (见电子支持信息图 S4).

### 1.3.5 四苯基卟啉氯化铝 (TPPAICl) 的合成

化合物 TPPAICl 的合成参照已报道的文献进行合成<sup>[34]</sup>.

### 1.3.6 CO<sub>2</sub>/环氧化物共聚反应

在手套箱中, 将计算量的催化剂加入预先干燥除水的配有磁力搅拌的 10 mL 高压反应釜中, 加入对应体积的环氧化物单体. 将高压釜拧紧移出手套箱, 先充入一定压力的 CO<sub>2</sub>, 置于设定温度的水浴锅中, 温度稳定 5 min 后补入所需压力的 CO<sub>2</sub>, 反应过程中观察压力表示数变化并及时补加 CO<sub>2</sub>. 反应结束后, 将反应釜置于冰水浴中冷却 15 min, 缓慢释放剩余 CO<sub>2</sub>, 打开反应釜取适量原液用于 <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含 1% (体积比) 盐酸的甲醇溶液中, 反复溶沉 3 次, 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

双功能卟啉铝催化剂相较于双组分体系, 在 PO/CO<sub>2</sub> 共聚中能同时实现聚合物高选择性和高

CU 含量<sup>[35-37]</sup>, 由此我们尝试以卟啉铝为基础引入双功能催化剂设计策略以实现长链末端环氧化物/CO<sub>2</sub> 共聚. TBD 作为一种大位阻有机碱, 一方面其对聚合物阴离子增长链能起到稳定作用, 从而能够维持较高的聚合物选择性<sup>[5,8]</sup>; 另一方面 Villiers 等报道了 TBD 对 CO<sub>2</sub> 的活化作用<sup>[32]</sup>, 减少环氧化物连续插入的可能性从而提高聚合物的碳酸酯单元含量; 此外, TBD 的大位阻特点可以防止 Al 中心与 TBD 基团的 N 原子紧密配位导致催化活性下降<sup>[16]</sup>, 以上因素使得 LCTE 与 CO<sub>2</sub> 共聚实现高聚合物选择性且合成完全交替的聚碳酸酯成为可能. 并且, 助催化剂基团和金属中心距离会极大影响催化剂的性能<sup>[19,38]</sup>, 因此我们通过改变连接链在卟啉 meso 苯环上的位置, 空间上更为直接地调节 TBD 基团与金属中心的距离, 系统地探究这种分子内协同作用所产生的聚合效果的差异.

利用相应的单羟基卟啉 *o*-OH、*m*-OH 和 *p*-OH, 在氢化钠的催化下与二溴烷烃发生亲核取代反应得到卟啉中间体 *o*-Br-4、*m*-Br-4 和 *p*-Br-4, 再通过亲核取代反应引入 TBD 基团, 最后金属化反应获得相应催化剂. 基于连接链 -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- 在卟啉 meso 苯环上的邻位、间位和对位, 设计合成 3 种催化剂并分别命名为 *o*-4、*m*-4 和 *p*-4, TPPAICl/MTBD 作为对照双组分催化体系, 相关中间体、配体和催化剂利用核磁共振谱和 MALDI-TOF MS 表征 (见电子支持信息图 S1~S18).

双功能卟啉铝催化剂的 TBD 基团和金属中心的协同作用与两者间的距离密切相关<sup>[38,39]</sup>, 这种空间距离上的差异在核磁共振氢谱中有所体现. 如图 3 所示, *o*-4、*m*-4 和 *p*-4 中与 O 原子相连的 CH<sub>2</sub> 上氢原子化学位移分别为 δ=4.02、4.25 和 4.31, TBD 上 b、c 处 CH<sub>2</sub> 上氢原子化学位移分别为 δ=1.72 和 1.59、1.91 和 1.73, 以及 2.02~1.79, 呈现出 TBD 锚定位置由 *o*-、*m*-、*p*-位改变, 化学位移向低场移动的趋势. 对此我们认为是环电流效应所导致的, 卟啉是一个大共轭体系, TBD 锚定位置从 *o*-位到 *p*-位的改变, TBD、键连基团与卟啉单元的空间距离增大, 环电流屏蔽作用减弱, 导致 a、b 和 c 处质子化学位移明显向低场移动. 而正是这种 TBD 基团和金属中心的距离上的差异, 会导致分子内协同作用的不同, 进而对聚合效果产生影响.

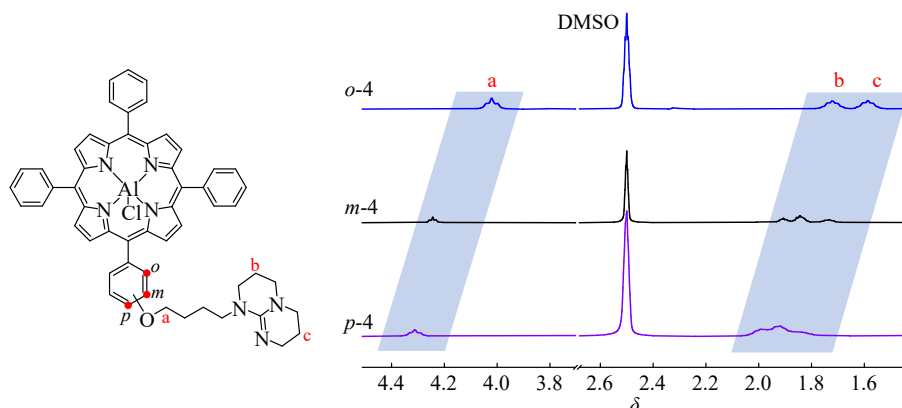


Fig. 3 Comparison of chemical shifts in bifunctional catalysts by  $^1\text{H}$ -NMR spectrum.

## 2.2 LCTE/ $\text{CO}_2$ 共聚

为了验证双功能卟啉铝催化剂的性能,首先在 $\text{CO}_2$ 压力为4 MPa、温度为75  $^\circ\text{C}$ 的条件下进行LCTE/ $\text{CO}_2$ 共聚实验,并比较了*o*-4、*m*-4、*p*-4和TPPAICl/MTBD 4种催化体系的催化性能.其中单体与催化剂摩尔比均为5000:1,反应时间为24 h.单体转化率、催化剂活性、聚合物选择性和碳酸酯单元含量可通过反应原液核磁共振氢谱

计算所得(见电子支持信息图S19).

表1, entries 1~4所示聚合结果表明,双功能催化剂*m*-4、*o*-4、*p*-4和双组分对照组TPPAICl/MTBD催化BO/ $\text{CO}_2$ 共聚的催化活性分别为138、83、65和21  $\text{h}^{-1}$ (图4(a)),聚合物选择性分别为97%、94%、73%和77%(图4(b)),整体上双功能催化体系活性和聚合物选择性远高于TPPAICl/MTBD,另外单独使用TPPAICl或MTBD在相同

Table 1 Copolymerization of LCTE/ $\text{CO}_2$  by bifunctional or binary catalyst systems <sup>a</sup>.

| Entry           | Cat.        | Monomer | $T(^{\circ}\text{C})$ | Time (h) | Conv. <sup>b</sup> (%) | TOF <sup>c</sup> ( $\text{h}^{-1}$ ) | Selectivity <sup>d</sup> (wt%) | CU content <sup>e</sup> (%) | $M_n$ <sup>f</sup> (kg/mol) | PDI <sup>f</sup> |
|-----------------|-------------|---------|-----------------------|----------|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------|
| 1               | <i>m</i> -4 | BO      | 75                    | 24       | 66                     | 138                                  | 97                             | >99                         | 27.4                        | 1.21             |
| 2               | <i>o</i> -4 | BO      | 75                    | 24       | 40                     | 83                                   | 94                             | >99                         | 21.9                        | 1.20             |
| 3               | <i>p</i> -4 | BO      | 75                    | 24       | 31                     | 65                                   | 73                             | 99                          | 12.7                        | 1.20             |
| 4 <sup>g</sup>  | TPPAICl     | BO      | 75                    | 24       | 10                     | 21                                   | 77                             | >99                         | 6.2                         | 1.70             |
| 5               | <i>m</i> -4 | HO      | 75                    | 24       | 43                     | 90                                   | 90                             | >99                         | 13.7                        | 1.22             |
| 6               | <i>o</i> -4 | HO      | 75                    | 24       | 15                     | 31                                   | 74                             | >99                         | 8.9                         | 1.11             |
| 7               | <i>p</i> -4 | HO      | 75                    | 24       | 5                      | 10                                   | 17                             | 66                          | ND                          | ND               |
| 8 <sup>g</sup>  | TPPAICl     | HO      | 75                    | 24       | 2                      | 4                                    | 13                             | 91                          | ND                          | ND               |
| 9               | <i>m</i> -4 | OO      | 75                    | 24       | 14                     | 29                                   | 89                             | 93                          | 6.4                         | 1.16             |
| 10              | <i>o</i> -4 | OO      | 75                    | 24       | 8                      | 17                                   | 81                             | 75                          | ND                          | ND               |
| 11              | <i>p</i> -4 | OO      | 75                    | 24       | 28                     | 58                                   | 22                             | 17                          | ND                          | ND               |
| 12 <sup>g</sup> | TPPAICl     | OO      | 75                    | 24       | 17                     | 35                                   | 10                             | 80                          | ND                          | ND               |
| 13              | <i>m</i> -4 | BO      | 60                    | 48       | 64                     | 67                                   | 99                             | >99                         | 32.8                        | 1.35             |
| 14              | <i>m</i> -4 | HO      | 60                    | 48       | 48                     | 50                                   | 97                             | >99                         | 12.5                        | 1.29             |
| 15              | <i>m</i> -4 | OO      | 60                    | 48       | 18                     | 19                                   | 94                             | 97                          | 10.2                        | 1.19             |
| 16              | <i>m</i> -4 | BO      | 50                    | 120      | 75                     | 31                                   | 99                             | >99                         | 32.9                        | 1.46             |
| 17              | <i>m</i> -4 | HO      | 50                    | 144      | 57                     | 20                                   | 99                             | >99                         | 32.6                        | 1.25             |

<sup>a</sup> The polymerization reactions were carried out in neat monomer (5 mL) with the molar ratio of [monomer]:[Cat.] = 5000:1 under 4 MPa  $\text{CO}_2$  pressure, unless otherwise specifically noted. <sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H}$ -NMR analysis of crude reaction mixture. <sup>c</sup> The TOF represents the conversion of BO to products per active center [Al] per hour.  $\text{TOF} = [\text{monomer}]_0 \times \text{Conv. of monomer} / ([\text{Cat.}] \times \text{time})$ . <sup>d</sup> Weight selectivity of polymer over cyclic carbonate was calculated by  $^1\text{H}$ -NMR analysis. <sup>e</sup> The content of carbonate units in polymer was calculated by  $^1\text{H}$ -NMR analysis. <sup>f</sup> The molecular weight and polymer dispersity index of polymers were determined by gel permeation chromatography in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 35  $^\circ\text{C}$ , calibrated with polystyrene as standards.

<sup>g</sup> Adding MTBD as cocatalyst, [monomer]:[Cat.]:[MTBD] = 5000:1:1.

条件下均未能得到聚合物(见电子支持信息表S1). 由此充分说明了金属卟啉和有机碱基团二者的必要性, 并且双功能催化剂的分子内协同效应以及TBD基团对聚合物增长链的稳定作用展现出较双组分更佳的催化效果, 验证了双功能卟啉铝催化剂设计的有效性. 其中, 催化剂 $m-4$ 催化下聚合物选择性达到97%, 碳酸酯单元含量大于99%, MALDI-TOF MS结果同时也能证明聚合物为完全交替的聚碳酸酯结构(见电子支持信息图S19~S24). 另外, 该结果反映出聚合物存在2种端基:  $[\text{OH}-(\text{BO}+\text{CO}_2)_m-\text{BO}-\text{H}]$ 和 $[\text{Cl}-(\text{BO}+\text{CO}_2)_m-\text{BO}-\text{H}]$ , 前者是由于体系中难以避免的痕量水所引发产生的, 而后者是由卟啉催化剂的Cl轴向基团引发而形成的<sup>[40]</sup>.

聚合结果整体表现出 $m-4 > o-4 > p-4 > \text{TPPAI}(\text{Cl})/\text{MTBD}$ 的趋势, 双功能催化剂与双组分体系的对比, 首先能够说明通过柔性链连接卟啉金属中心铝与TBD基团能够有效提升分子内Lewis酸碱对协同效应. 而 $m-4 > o-4 > p-4$ 的催化效果体现出下降趋势, 根据前文所讨论的 $^1\text{H-NMR}$ 结果中 $p-4$ 、 $m-4$ 和 $o-4$ 金属中心与TBD基团的空间距离逐渐减小, 催化剂效果却呈现出先增强后减弱的趋

势, 这是因为金属中心与TBD基团距离太近反而不利于长链末端环氧化物单体的配位活化以及在聚合物链末端插入<sup>[41]</sup>.

相同聚合条件下(表1, entries 5~12), HO或OO与 $\text{CO}_2$ 共聚时, 各催化剂的活性均有所下降(图4(a)). 以 $m-4$ 催化剂为例, 随着单体侧基的增长, 其催化活性由 $138 \text{ h}^{-1}$  (BO)分别下降至 $90 \text{ h}^{-1}$  (HO)和 $29 \text{ h}^{-1}$  (OO), 这是由单体本身末端侧链长度增长所产生的位阻效应导致<sup>[26]</sup>. 此外, 表1, entry 11中 $p-4$  (TOF:  $58 \text{ h}^{-1}$ )催化OO/ $\text{CO}_2$ 共聚相较 $m-4$  (TOF:  $29 \text{ h}^{-1}$ )展现出更高的活性, 这是形成较多的副产物环状碳酸酯所导致的. 对不同LCTE单体与 $\text{CO}_2$ 共聚而言, 比较聚合物选择性和碳酸酯单元含量, 整体仍呈现 $m-4 > o-4 > p-4 > \text{TPPAI}(\text{Cl})/\text{MTBD}$ 的催化效果. 综上所述, 催化剂 $m-4$ 表现出最优异的催化性能, 因此被用于进行后续的探究.

如前文所述, 提升聚合物选择性是实现长链环氧化物与 $\text{CO}_2$ 高效交替共聚的关键, 而高聚合物选择性的核心在于控制体系中环状碳酸酯副产物的生成. 由于环状碳酸酯是一种热力学稳定产物<sup>[42]</sup>, 因此我们尝试在较低温度下进行聚合实验

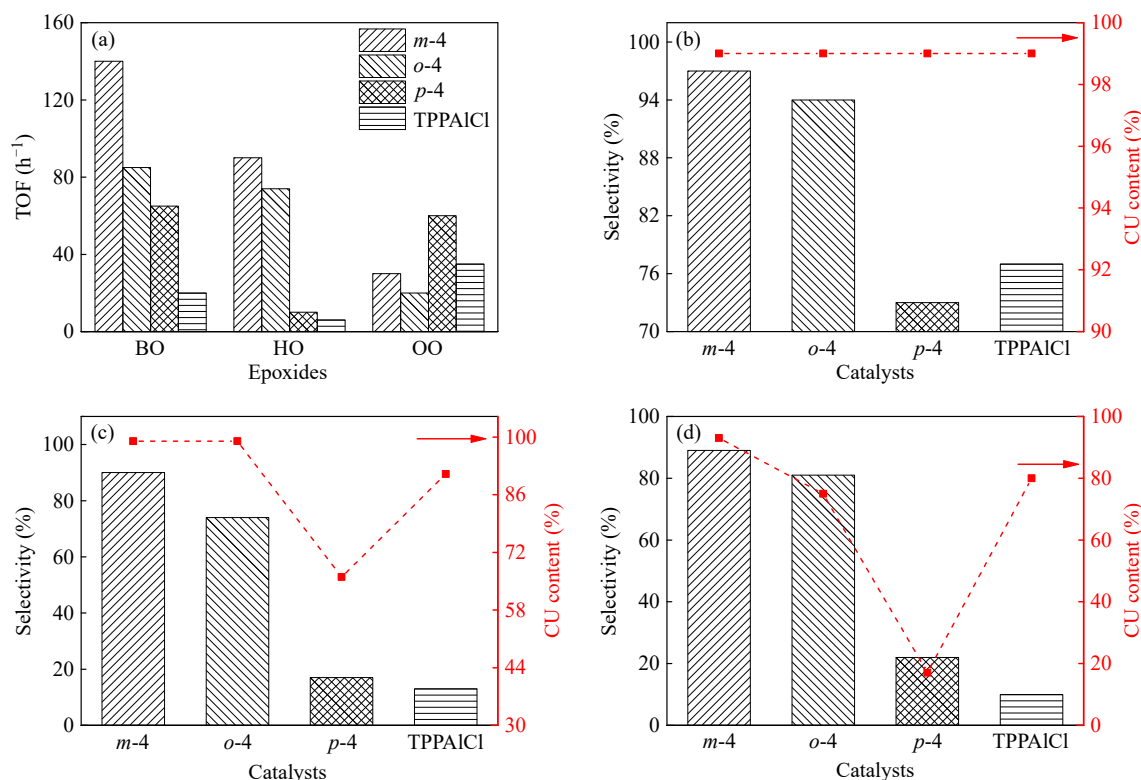


**Fig. 4** (a) The variation of TOF toward LCTE by different catalysts. The polymer selectivity and CU for (b) BO/ $\text{CO}_2$ , (c) HO/ $\text{CO}_2$  and (d) OO/ $\text{CO}_2$  copolymerization catalyzed by different catalysts.

抑制回咬反应的发生, 最终提升 LCTE/CO<sub>2</sub> 共聚反应中的聚合物选择性. 如表 1, entries 13~15 所示, 反应温度由 75 °C 降低至 60 °C 时, 催化剂 *m*-4 催化 BO、HO 或 OO 与 CO<sub>2</sub> 共聚活性分别由 138、90 和 29 h<sup>-1</sup> 下降至 67、50 和 19 h<sup>-1</sup>, 但聚合物选择性分别从 97%、90% 和 89% 上升至 99%、97% 和 94%, 同时 CU 值分别升至 >99%、>99% 和 97% (图 4(b)、4(c) 和 4(d)). 值得一提的是, 在更低温度 50 °C 下能够将 HO/CO<sub>2</sub> 共聚的聚合物选择性进一步提升至 99% (表 1, entries 16, 17). 整体上, *m*-4 能在 60 °C 和 50 °C 下分别实现 BO 或 HO 与 CO<sub>2</sub> 共聚的高聚合物选择性(99%), 同时保证大于 99% 的碳酸酯单元含量(见电子支持信息图 S23 和 S24), 拓展了卟啉体系下与 CO<sub>2</sub> 高效共聚的单体适用范围(见电子支持信息图 S25).

长链末端环氧化物的长柔性侧基的引入对聚合物的玻璃化转变温度(*T*<sub>g</sub>)的调节有重要作用. 在相近 PBC, PHC 和聚碳酸辛烯酯(POC)分子量 (20 kg/mol~30 kg/mol) 及分子量分布(1.15~1.25) 下, 利用示差扫描量热仪测量材料的 *T*<sub>g</sub>. PBC、PHC 和 POC 的 *T*<sub>g</sub> 分别为 10.78 °C, -6.28 °C 和 -43.16 °C (见电子支持信息图 S26), 所得聚合物 *T*<sub>g</sub> 都低于室温, 并且柔性侧基长度增加, *T*<sub>g</sub> 呈现下降的趋势, 这是由于长柔性侧基使分子间作用力减小而产生的内增塑效应.

### 2.3 催化剂结构优化

如上文所述, 催化剂 *m*-4 能取得最佳的催化效果, 因此我们基于 meso 苯环间位进一步地改变连接链-(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-的长度(*n*=2, 3, 6), 合成了催

化剂 *m*-2、*m*-3 和 *m*-6, 以便更深入地探究金属中心与 TBD 基团的空间距离对催化剂活性的影响. 控制单体与催化剂摩尔比为 5000:1, 在 CO<sub>2</sub> 压力为 4 MPa、60 °C 的条件下反应 48 h, 并比较 *m*-2、*m*-3、*m*-4 和 *m*-6 四种催化剂的催化性能. 如表 2, entries 1~4 所示, 催化 BO 与 CO<sub>2</sub> 共聚时, 碳酸酯含量都在 98% 以上, *m*-2 和 *m*-3 催化剂的活性为 75 h<sup>-1</sup>, 略高于 *m*-4 (70 h<sup>-1</sup>), 但选择性由 *m*-4 的 99% 分别降至 93% 和 94%; *m*-4 催化剂的活性和聚合物选择性都优于 *m*-6. 另外, HO 作为环氧单体与 CO<sub>2</sub> 共聚时, 同样是 *m*-4 催化剂展现出最佳的催化效果(表 2, entries 5~8). 整体来讲 *m*-4 催化剂展现出最全面的催化性能, 这也表明了金属中心与 TBD 基团合适的空间距离对提升聚合反应效率至关重要, 距离过近或过远都会抑制分子内协同作用并导致催化剂聚合性能的下降<sup>[43]</sup>.

### 2.4 反应动力学研究

为了能够更为深入地理解双功能卟啉铝催化下 LCTE 与 CO<sub>2</sub> 的共聚反应, 我们利用原位红外光谱仪进行对 *m*-4 催化剂催化下的 BO/CO<sub>2</sub> 共聚进行反应动力学研究. 具体地, 分别探究了单体浓度、催化剂浓度和 CO<sub>2</sub> 压力对反应初始速率 *R*<sub>i</sub> 以及反应速率常数 *k* 的影响(见电子支持信息表 S2), 并进一步得出各个组分的反应级数. 为了获得更精确的初始反应速率, 以及避免体系后期黏度上升的影响, 将单体转化率控制在 10% 左右<sup>[44,45]</sup>. 通过反应过程中聚碳酸酯的 C=O 伸缩振动峰(~1750 cm<sup>-1</sup>) 的变化(图 5(a)) 可以计算聚合物的生成速率, 而没有观察到明显的副产物

Table 2 Copolymerization of BO or HO and CO<sub>2</sub> with bifunctional catalysts <sup>a</sup>.

| Entry | Cat.        | Monomer | <i>T</i> (°C) | Time (h) | Conv. <sup>b</sup> (%) | TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> ) | Selectivity <sup>d</sup> (wt%) | CU content <sup>d</sup> (%) | <i>M</i> <sub>n</sub> <sup>e</sup> (kg/mol) | PDI <sup>e</sup> |
|-------|-------------|---------|---------------|----------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|------------------|
| 1     | <i>m</i> -2 | BO      | 60            | 48       | 72                     | 75                                  | 93                             | 98                          | 44.8                                        | 1.14             |
| 2     | <i>m</i> -3 | BO      | 60            | 48       | 72                     | 75                                  | 94                             | 99                          | 38.3                                        | 1.34             |
| 3     | <i>m</i> -4 | BO      | 60            | 48       | 64                     | 67                                  | 99                             | >99                         | 32.8                                        | 1.35             |
| 4     | <i>m</i> -6 | BO      | 60            | 48       | 38                     | 40                                  | 96                             | >99                         | 35.1                                        | 1.19             |
| 5     | <i>m</i> -2 | HO      | 60            | 48       | 43                     | 45                                  | 88                             | 99                          | 20.1                                        | 1.24             |
| 6     | <i>m</i> -3 | HO      | 60            | 48       | 26                     | 27                                  | 88                             | 98                          | 12.5                                        | 1.29             |
| 7     | <i>m</i> -4 | HO      | 60            | 48       | 45                     | 47                                  | 97                             | >99                         | 12.5                                        | 1.29             |
| 8     | <i>m</i> -6 | HO      | 60            | 48       | 21                     | 22                                  | 95                             | >99                         | 18.5                                        | 1.21             |

<sup>a</sup> The molar ratio of [monomer]:[Cat.] was 5000:1 under 4 MPa CO<sub>2</sub> pressure, unless otherwise specifically noted. <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis of crude reaction mixture. <sup>c</sup> TOF = [Monomer]<sub>0</sub> × Conv. of monomer / ([Cat.] × Time). <sup>d</sup> Weight selectivity of polymer over cyclic carbonate and the molar content of carbonate units in polymer were calculated by <sup>1</sup>H-NMR analysis. <sup>e</sup> The molecular weight and polymer dispersity index of polymers were determined by gel permeation chromatography.

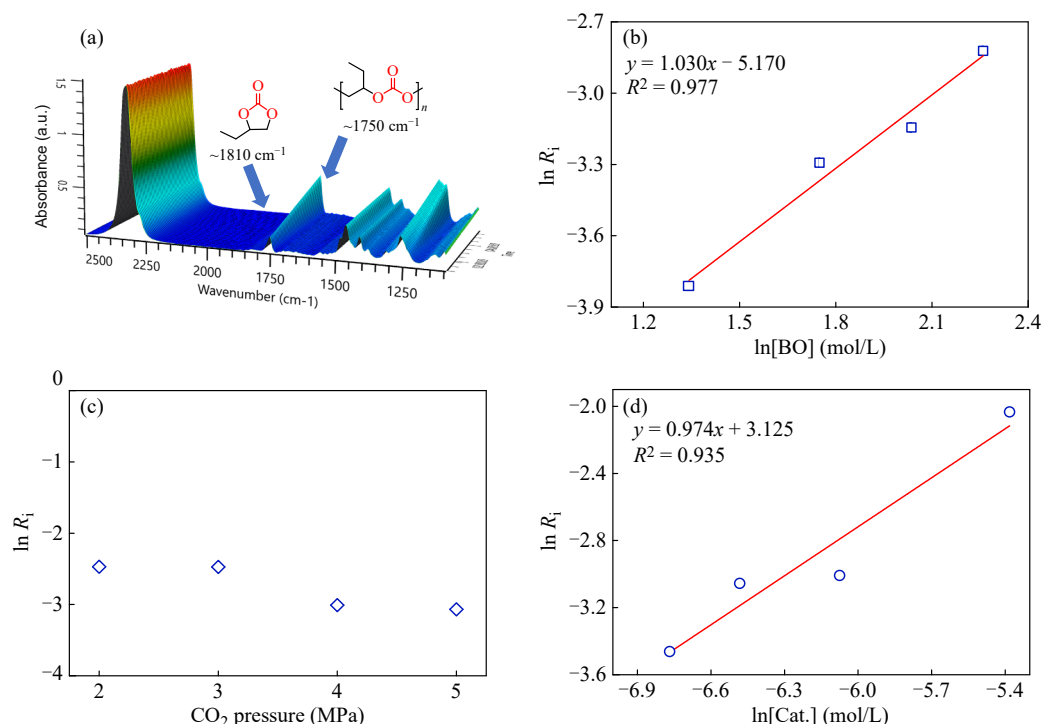


**Fig. 5** (a) *In situ* FTIR spectra monitoring the formation of polycarbonate ( $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ ) and cyclic carbonate ( $\sim 1810\text{ cm}^{-1}$ ) at  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Reaction conditions:  $[\text{BO}]/[\text{Cat.}] = 5000/1$ , solvent free,  $4\text{ MPa}$  of  $\text{CO}_2$ . Order in concentration of (b) BO, (c)  $\text{CO}_2$  pressure and (d)  $m-4$ .

环状碳酸酯( $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰,  $\sim 1810\text{ cm}^{-1}$ )的生成<sup>[46]</sup>.

在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始  $\text{CO}_2$  压力为  $4\text{ MPa}$  的反应条件下, 通过添加无水二氯甲烷调节单体浓度 ( $3.83$ 、 $5.75$ 、 $7.66$  和  $9.58\text{ mol/L}$ ), 得到图 5(b) 中不同 BO 浓度下的反应速率的双对数拟合直线, 由直线斜率可以得出 BO 单体的反应动力学级数为一级. 在不改变其他反应条件的情况下 ( $[\text{BO}]/[\text{Cat.}] = 5000/1$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 图 5(c)), 将  $\text{CO}_2$  压力从  $2\text{ MPa}$  逐步增加至  $5\text{ MPa}$ ,  $4$ 、 $5\text{ MPa}$  的初始反应速率略有下降, 这是由于过饱和  $\text{CO}_2$  下相关反应物溶解性降低造成的<sup>[47,48]</sup>, 但总体上呈现出对  $\text{CO}_2$  压力的零级依赖性, 这表明  $\text{CO}_2$  插入不是共聚过程中的速率决定步骤. 以上现象说明了 LCTE 与  $\text{CO}_2$  的共聚反应中中链末端环氧化物开环为决速步骤, 而  $\text{CO}_2$  能实现快速插入. 在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、初始  $\text{CO}_2$  压力为  $4\text{ MPa}$  的反应条件下, 添加不同当量的催化剂进行 BO 与  $\text{CO}_2$  共聚, 所得图 5(d) 中的双对数拟合直线斜率为  $0.974$ , 即共聚反应中  $m-4$  催化剂的动力学反应级数为一级, 表明在共聚反应的决速步骤发生在一个催化剂分子内, 验证了分子内协同作用的产生. 综上所述,  $m-4$  催化

剂催化 BO/ $\text{CO}_2$  共聚生成聚碳酸丁烯酯的速率方程为:  $R_i = k [\text{BO}]^1 [m-4]^1 [\text{CO}_2]^0$ , 其对应关系证明所合成的双功能卟啉铝催化剂  $m-4$  具有分子内协同催化的动力学特征.

### 3 结论

我们提出了一种新型双功能卟啉铝催化剂的设计策略, 并合成了在卟啉 meso 苯环不同位置引入大位阻有机碱 TBD 的双功能卟啉铝, 探究其对 LCTE/ $\text{CO}_2$  共聚的影响. 所合成的  $m-4$  催化剂展现出最佳的催化性能: 基于分子内协同作用, 活性和选择性优于对应双组分体系, 另外能够实现 BO 或 HO 与  $\text{CO}_2$  高聚合物选择性条件下 ( $99\%$ ) 得到完全交替的聚碳酸酯结构, 验证了 TBD 基团与 Al 中心合适的空间距离更有利于二者协同作用. 通过反应动力学的探究, 得出 BO 与  $\text{CO}_2$  共聚生成 PBC 的速率方程  $R_i = k [\text{BO}]^1 [m-4]^1 [\text{CO}_2]^0$ , 验证了所合成的双功能催化剂具有分子内协同催化的动力学特征. 总而言之, 该双功能催化剂拓宽了卟啉体系合成聚碳酸酯的应用范围, 也为探究分子内催化位点的空间分布不同所产生的协同作用差异提供了一种思路.

## REFERENCES

- 1 Zhu, Y. Q.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, **2016**, 540(7633), 354–362.
- 2 Wang, X. H. Biodegradable polymers, history tells polymer science's fortune. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(5), 431–432.
- 3 Wang, Z.; Zheng, W. Y.; Yue, S. C.; Chen, K. H.; Ling, J.; Ni, X. F. Random terpolymer of carbon dioxide, butadiene and epoxides: synthesis, functionalization and degradability. *Chin. J. Chem.*, **2024**, 42(14), 1630–1636.
- 4 Zhou, Z. X.; Wang, Y. C.; Bao, Y. J.; Yang, H. Y.; Li, J.; Chang, C. R.; Li, S. G.; Gao, P. Nickel-modified  $\text{In}_2\text{O}_3$  with inherent oxygen vacancies for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol. *Sci. China Chem.*, **2024**, 67(5), 1715–1728.
- 5 Liu, Y.; Lu, X. B. Current challenges and perspectives in  $\text{CO}_2$ -based polymers. *Macromolecules*, **2023**, 56(5), 1759–1777.
- 6 Xu, J. Y.; Zhong, G. Q.; Li, M. J.; Zhao, D.; Sun, Y.; Hu, X. D.; Sun, J. F.; Li, X. Y.; Zhu, W. J.; Li, M.; Zhang, Z. Q.; Zhang, Y.; Zhao, L. P.; Zheng, C. M.; Sun, X. H. Review on electrochemical carbon dioxide capture and transformation with bipolar membranes. *Chin. Chem. Lett.*, **2023**, 34(8), 108075.
- 7 Wang, J. L.; Cao, J. P.; Zhu, Y. H.; Wang, Q.; Li, N. F.; Fan, X. R.; Mei, H.; Xu, Y. Four unprecedented V14 clusters as highly efficient heterogeneous catalyst for  $\text{CO}_2$  fixation with epoxides and oxidation of sulfides. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(1), 107–116.
- 8 Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide with organometallic compounds. *Makromol. Chem.*, **1969**, 130(1), 210–220.
- 9 Qin, Z. Q.; Thomas, C. M.; Lee, S.; Coates, G. W. Cobalt-based complexes for the copolymerization of propylene oxide and  $\text{CO}_2$ : active and selective catalysts for polycarbonate synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42(44), 5484–5487.
- 10 Sujith, S.; Min, J. K.; Seong, J. E.; Na, S. J.; Lee, B. Y. A highly active and recyclable catalytic system for  $\text{CO}_2$ /propylene oxide copolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(38), 7306–7309.
- 11 Wu, G. P.; Wei, S. H.; Ren, W. M.; Lu, X. B.; Xu, T. Q.; Darensbourg, D. J. Perfectly alternating copolymerization of  $\text{CO}_2$  and epichlorohydrin using cobalt(III)-based catalyst systems. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(38), 15191–15199.
- 12 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  $\text{CO}_2$ : metal-ligand cooperative catalysis. *Chem. Sci.*, **2020**, 11(22), 5669–5675.
- 13 Gao, F. X.; Cai, Y.; Liu, S. J.; Wang, X. H. High-performance biodegradable PBAT/PPC composite film through reactive compatibilizer. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(7), 1051–1058.
- 14 Zhang, Y. Y.; Yang, G. W.; Lu, C. J.; Zhu, X. F.; Wang, Y. H.; Wu, G. P. Organoboron-mediated polymerizations. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(7), 3384–3456.
- 15 Cao, H.; Qin, Y. S.; Zhuo, C. W.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Homogeneous metallic oligomer catalyst with multisite intramolecular cooperativity for the synthesis of  $\text{CO}_2$ -based polymers. *ACS Catal.*, **2019**, 9(9), 8669–8676.
- 16 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  $\text{CO}_2$ /epoxide copolymerization: polymer selectivity, enantioselectivity, and stereochemistry control. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(5), 1664–1674.
- 17 Nakano, K.; Kamada, T.; Nozaki, K. Selective formation of polycarbonate over cyclic carbonate: copolymerization of epoxides with carbon dioxide catalyzed by a cobalt(III) complex with a piperidinium end-capping arm. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(43), 7274–7277.
- 18 Qin, Y. S.; Wang, X. H.; Zhang, S. B.; Zhao, X. J.; Wang, F. S. Fixation of carbon dioxide into aliphatic polycarbonate, cobalt porphyrin catalyzed regio-specific poly(propylene carbonate) with high molecular weight. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2008**, 46(17), 5959–5967.
- 19 Ren, W. M.; Liu, Z. W.; Wen, Y. Q.; Zhang, R.; Lu, X. B. Mechanistic aspects of the copolymerization of  $\text{CO}_2$  with epoxides using a thermally stable single-site cobalt(III) catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(32), 11509–11518.
- 20 Xia, Y. N.; Zhang, C. J.; Wang, Y.; Liu, S. J.; Zhang, X. H. From oxygenated monomers to well-defined low-carbon polymers. *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(1), 108860.
- 21 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.
- 22 陈学思, 陈国强, 陶友华, 王玉忠, 吕小兵, 张立群, 朱锦, 张军, 王献红. 生态环境高分子的研究进展. *高分子学报*, **2019**, 50(10), 1068–1082.

- 23 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.
- 24 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.
- 25 Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A. Physical properties of aliphatic polycarbonates made from CO<sub>2</sub> and epoxides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89(5), 1163–1176.
- 26 Zhang, X. H.; Wei, R. J.; Zhang, Y. Y.; Du, B. Y.; Fan, Z. Q. Carbon dioxide/epoxide copolymerization via a nanosized zinc–cobalt(III) double metal cyanide complex: substituent effects of epoxides on polycarbonate selectivity, regioselectivity and glass transition temperatures. *Macromolecules*, **2015**, 48(3), 536–544.
- 27 Lu, X. B.; Wang, Y. Highly active, binary catalyst systems for the alternating copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides under mild conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43(27), 3574–3577.
- 28 Chiarioni, G.; van Duin, M.; Pescarmona, P. P. Novel elastic rubbers from CO<sub>2</sub>-based polycarbonates. *Green Chem.*, **2023**, 25(19), 7612–7626.
- 29 Kim, I.; Yi, M. J.; Byun, S. H.; Park, D. W.; Kim, B. U.; Ha, C. S. Biodegradable polycarbonate synthesis by copolymerization of carbon dioxide with epoxides using a heterogeneous zinc complex. *Macromol. Symp.*, **2005**, 224(1), 181–192.
- 30 Mo, W. J.; Zhuo, C. W.; Cao, H.; Liu, S. J.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Facile aluminum porphyrin complexes enable flexible terminal epoxides to boost properties of CO<sub>2</sub>-polycarbonate. *Macromol. Chem. Phys.*, **2022**, 223(13), 2100403.
- 31 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 CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization. *Macromolecules*, **2024**, 57(1), 150–161.
- 32 Villiers, C.; Dognon, J. P.; Pollet, R.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. An isolated CO<sub>2</sub> adduct of a nitrogen base: crystal and electronic structures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(20), 3465–3468.
- 33 D'Souza, F.; Deviprasad, G. R.; El-Khouly, M. E.; Fujitsuka, M.; Ito, O. Probing the donor-acceptor proximity on the physicochemical properties of porphyrin-fullerene dyads: “tail-on” and “tail-off” binding approach. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(22), 5277–5284.
- 34 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.
- 35 Sheng, X. F.; Wu, W.; Qin, Y. S.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Efficient synthesis and stabilization of poly(propylene carbonate) from delicately designed bifunctional aluminum porphyrin complexes. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(26), 4719–4724.
- 36 Wu, W.; Sheng, X. F.; Qin, Y. S.; Qiao, L. J.; Miao, Y. Y.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Bifunctional aluminum porphyrin complex: soil tolerant catalyst for copolymerization of <sub>2</sub> and propylene oxide. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2014**, 52(16), 2346–2355.
- 37 吴伟, 秦玉升, 王献红, 王佛松. 双官能卟啉铝配合物催化二氧化碳与环氧化合物的共聚合. 高分子学报, **2014**, (7), 1017–1022.
- 38 Sheng, X. F.; Wang, Y.; Qin, Y. S.; Wang, X. H.; Wang, F. S. Aluminum porphyrin complexes via delicate ligand design: emerging efficient catalysts for high molecular weight poly(propylene carbonate). *RSC Adv.*, **2014**, 4(96), 54043–54050.
- 39 Yang, G. W.; Zhang, Y. Y.; Xie, R.; Wu, G. P. Scalable bifunctional organoboron catalysts for copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides with unprecedented efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(28), 12245–12255.
- 40 Darensbourg, D. J. Copolymerization of epoxides and CO<sub>2</sub>: polymer chemistry for incorporation in undergraduate inorganic chemistry. *J. Chem. Educ.*, **2017**, 94(11), 1691–1695.
- 41 Lehenmeier, M. W.; Kissling, S.; Altenbuchner, P. T.; Bruckmeier, C.; Deglmann, P.; Brym, A. K.; Rieger, B. Flexibly tethered dinuclear zinc complexes: a solution to the entropy problem in CO<sub>2</sub>/epoxide copolymerization catalysis? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(37), 9821–9826.
- 42 Darensbourg, D. J.; Yarbrough, J. C.; Ortiz, C.; Fang, C. C. Comparative kinetic studies of the copolymerization of cyclohexene oxide and propylene oxide with carbon dioxide in the presence of chromium salen derivatives. *In situ* FTIR measurements of copolymer vs cyclic carbonate production. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(25), 7586–7591.
- 43 Nakano, K.; Hashimoto, S.; Nozaki, K. Bimetallic mechanism operating in the copolymerization of propylene oxide with carbon dioxide catalyzed by cobalt-salen complexes. *Chem. Sci.*, **2010**, 1(3), 369–373.
- 44 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.
- 45 Yang, G. W.; Xu, C. K.; Xie, R.; Zhang, Y. Y.; Zhu, X. F.; Wu, G. P. Pinwheel-shaped tetranuclear organoboron catalysts for perfectly alternating copolymerization of CO<sub>2</sub> and epichlorohydrin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(9), 3455–3465.

- 46 Ghosh, A.; Reddy, G. N.; Siddhique P K, M.; Chatterjee, S.; Bhattacharjee, S.; Maitra, R.; Lyubimov, S. E.; Arzumanyan, A. V.; Naumkin, A.; Bhaumik, A.; Chowdhury, B. Fabrication of a hollow sphere N, S Co-doped bifunctional carbon catalyst for sustainable fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates. *Green Chem.*, **2022**, 24(4), 1673–1692.
- 47 Huang, R.; Rintjema, J.; González-Fabra, J.; Martín, E.; Escudero-Adán, E. C.; Bo, C.; Urakawa, A.; Kleij, A. W. Deciphering key intermediates in the transformation of carbon dioxide into heterocyclic products. *Nat. Catal.*, **2019**, 2, 62–70.
- 48 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.

## Research Article

## Bifunctional Porphyrin Aluminum Catalyzed Copolymerization of Carbon Dioxide and Long Chain Terminal Epoxide

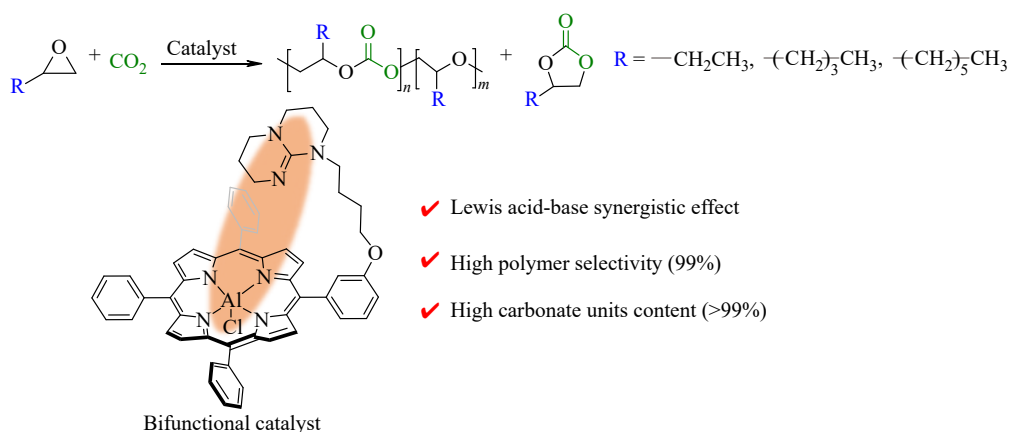
Ke-gong Liu<sup>1,2</sup>, Shun-jie Liu<sup>1,2\*</sup>, Pei-xin Fan<sup>1,2</sup>, Ruo-yu Zhang<sup>1,2</sup>, Xue-si Chen<sup>1,2</sup>, Xian-hong Wang<sup>1,2\*</sup>

(<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** Long chain terminal epoxide (LCTE), due to the existence of large steric hindrance side groups, is more difficult to achieve high selectivity in obtaining polymers with high carbonate unit content through copolymerization with carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). This work reported bifunctional catalysts with large steric hindrance organic base 1,5,7-triazo bicyclic [4.4.0] decane-5-ene (TBD) introduced into the meso-benzene ring of porphyrin, aiming to regulate the spatial synergistic effect between the anchored TBD and aluminum centers. Among them, the catalyst *m*-4 with TBD anchored at the meso-benzene ring's *meso*-position exhibited the best catalytic activity, which could selectively (99%) catalyze the alternating copolymerization of 1,2-epoxybutane or 1,2-epoxyhexane with CO<sub>2</sub>. Catalyst *m*-4 could prepare polymers with molecular weight higher than 32 kg/mol. The obtained polymer's glass transition temperature was lower than room temperature. *In situ* FTIR kinetic studies demonstrated the intramolecular synergistic effect in the designed catalysts. In summary, this work probed differences in the spatial distribution of intramolecular catalytic sites in bifunctional catalysts and the resulting synergistic effect, providing a way of efficiently synthesizing polycarbonate for LCTE/CO<sub>2</sub> copolymerization.



**Keywords** Bifunctional porphyrin aluminum, Carbon dioxide, Long chain terminal epoxide, Organic base, Ring-opening copolymerization

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

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