

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*

吴 伟^{1,2} 秦玉升^{1**} 王献红^{1**} 王佛松¹

(¹ 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)

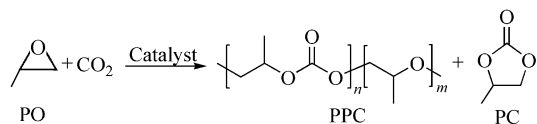
(² 中国科学院大学 北京 100039)

摘 要 为解决聚合物中有毒金属残留问题,选择绿色环保的金属铝作为催化剂活性中心,并通过将助催化剂季铵盐接在卟啉铝配体上的方法,合成了新型双官能化卟啉铝配合物,通过¹H-NMR、¹³C-NMR、MALDI-TOF 等方法对其进行了表征和确认.该催化体系可在不加助催化剂的条件下高效催化 CO₂/环氧丙烷(PO)共聚合,其活性显著高于传统的卟啉铝配合物/季铵盐双组份催化体系.使用配合物 **1b** 详细考察了温度、压力等因素对聚合反应的影响,在 90 ℃,3.0 MPa 的反应条件下,反应 5 h 后 TOF(单位时间内每摩尔催化剂转化的单体数)可达 1152 h⁻¹,所得聚合物碳酸酯含量 98%,数均分子量 $M_n = 42 \times 10^3$,但聚合物选择性较低(68%).配合物 **1b** 同样可以高效的催化 CO₂/环氧环己烷(CHO)共聚,在相同的反应条件下,TOF 可达 621 h⁻¹,聚合体系中无环状副产物生成,所得聚合物碳酸酯含量 81%,数均分子量 $M_n = 8.0 \times 10^3$.另外,通过改变配合物中的季铵盐阴离子和轴向配体,考察了不同引发基团对催化剂活性、聚合物选择性的影响.

关键词 双官能化催化剂,卟啉铝,二氧化碳,环氧化物,二氧化碳共聚合物

二氧化碳是一种来源丰富、廉价的 C₁ 资源,有望在化工领域获得大规模应用.1969 年 Inoue 教授^[1,2]采用 ZnEt₂/H₂O 体系催化二氧化碳与环氧化物共聚反应合成了具有生物降解性能的脂肪族聚碳酸酯,随着世界各国对资源的可持续供给和环境问题的日益重视,该研究已经成为二氧化碳利用领域的一个重要方向^[3-8].基于 Inoue 的开创性工作,目前已开发出多种针对二氧化碳和环氧化物共聚反应的均相和非均相催化体系^[9-15],其中韩国亚洲大学的 Lee^[16,17]、大连理工大学的吕小兵^[18]所发展的双官能化的 SalenCoX 体系是目前为止活性最高的催化体系.不过由于该催化剂的中心金属是毒性较大的金属钴,在使用后的堆肥处理中面临很大的环境问题,因此该体系在工业化应用时遇到了很大困难.如何开发出一种以无毒金属为活性中心且能高效催化二氧化碳/环氧化物共聚合的催化剂是该领域面临的最重要的一个问题. Rieger^[19]、Sakai^[20]、Williamms^[21-24]和 Nozaki^[25]等分别合成了基于环境友好的金属 Fe, Zn, Mg, Ti 等的配合物,但这些配合物有的只能催化 CO₂/CHO 共聚,有的催化

CO₂/PO 则只能生成环状碳酸酯.近期, Nozaki 合成了一种 Corrole-Fe 的配合物^[26],虽然该配合物能高效催化 CO₂/PO 共聚合,但所得聚合物碳酸酯含量仅为 18%.总体上说,以环境友好的金属作为活性中心且能高效催化 CO₂/PO 共聚合的催化体系还有待进一步开发.



Scheme 1 Reaction of propylene oxide and CO₂ with yield of PPC and PC

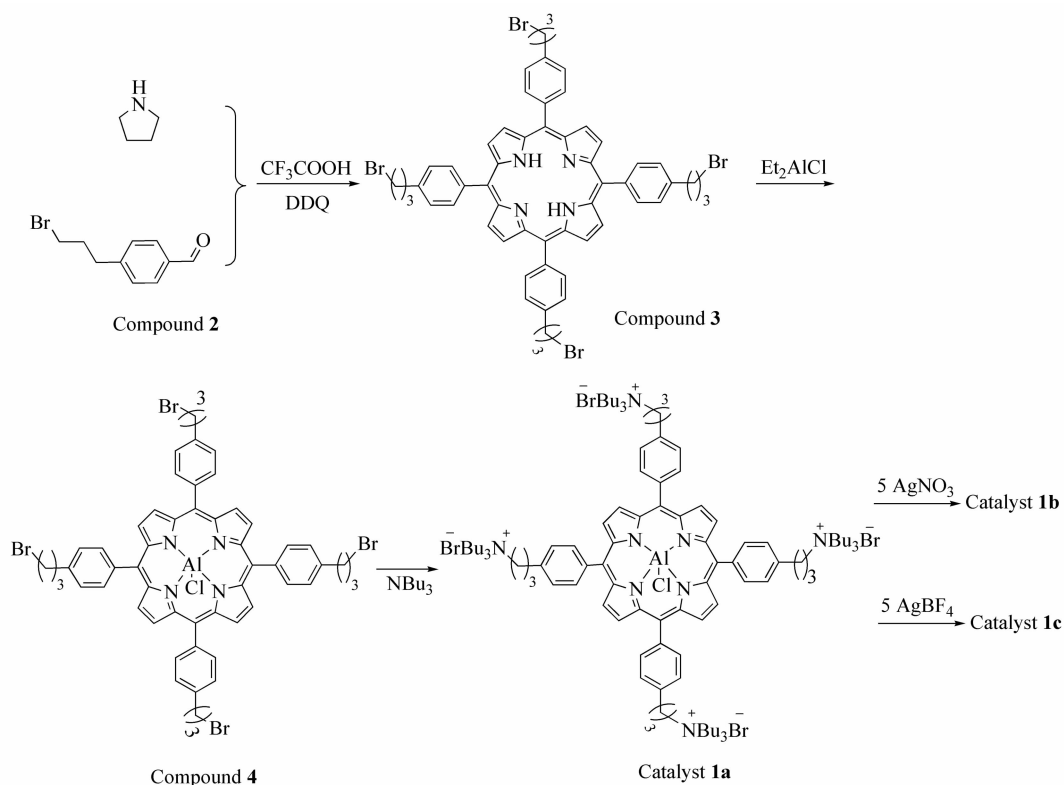
本课题组前期合成了一种双官能卟啉铝催化剂^[27],与传统的双组份催化体系相比,该催化剂显示出了较高的催化活性和较好的产物选择性.在该工作的基础上,本文以可堆肥的、中心金属无毒的金属铝为活性中心,合成出双官能化的卟啉铝催化剂,并用于 CO₂/环氧丙烷(PO)和 CO₂/环氧环己烷(CHO)共聚合.同时,为了考察引发基团对催化剂活性的影响,在配合物 **1a** 的基础上,

* 2014-03-13 收稿,2014-04-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 21134002,51273197)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: ysqin@ciac.jl.cn; xhwang@ciac.jl.cn

分别使用 AgNO_3 和 AgBF_4 与配合物 **1a** 反应,制备了具有不同季铵盐阴离子与轴向基团的配合物

1b 和 **1c**, 催化剂的合成路线如示意图 2 所示.



Scheme 2 Synthetic routes to the bifunctional aluminum porphyrin catalysts

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BrukerAV400 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),内标为 TMS;Bruker atuoflex III 质谱仪(美国 Bruker 公司),溶剂为氯仿;Waters 410 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),标样为聚苯乙烯,二氯甲烷作洗脱液,流速 1 mL/min.

所有反应试剂均购于 Aldrich 公司,使用前不作任何处理. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN , 吡咯, 环氧丙烷(PO), 环氧环己烷(CHO)采用氢化钙干燥后在氩气保护下保存使用, CO_2 气体由四平健新气体有限公司提供,纯度为 99.999%.

1.2 配合物的合成

1.2.1 化合物 2 的合成

化合物 2 按照参考文献[27]的方法合成. 收率为 87%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 9.98 (s, 1H), 7.81 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 3.39 (t, $J=6.4$ Hz, 2H), 2.87 (t, $J=7.2$ Hz, 2H), 2.19 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 191.5, 147.7, 134.4,

129.7, 128.9, 33.8, 33.3, 32.5.

1.2.2 化合物 3 的合成

氩气保护下向 1000 mL 的圆底三口烧瓶中依次加入 400 mL 经干燥的二氯甲烷、0.43 g (1.9 mmol) 化合物 2 和 0.13 g (1.9 mmol) 经干燥的吡咯,在室温下搅拌 10 min 后加入 0.37 mL 三氟乙酸,反应 1 h 后加入 0.9 g DDQ (二氯二氰基苯醌),继续室温下搅拌 1 h,然后在减压下蒸发掉溶剂得粗产物.粗产物经色谱柱分离(固定相,中性氧化铝;流动相, $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{石油})$ 醚 = 1:1, 产物收率为 25%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.86 (s, 8H; pyrr-H), 8.17 (d, $J=8.0$ Hz, 8H, Ar-2,6-H), 7.61 (d, $J=8.0$ Hz, 8H, Ar-3,5-H), 3.41 (t, $J=6.0$ Hz, 8H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 3.10 (t, $J=6.8$ Hz, 8H, Ar- CH_2), 2.46 (m, 8H, CH_2), -2.75 (s, 2H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 140.00, 139.79, 134.67, 131.03, 130.63, 126.78, 119.86, 35.97, 34.82, 6.27. MALDI-TOF: m/z 计算值 ($[\text{M} + \text{H}]^+ \text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Br}_4\text{N}_4$) 1094.0, 实测值 1094.0.

1.2.3 化合物 4 的合成

氩气保护下向 50 mL 的圆底三口烧瓶中加入 20 mL 经干燥的二氯甲烷,然后在冰浴下加入 1.09 g (1 mmol) 化合物 3,然后缓慢滴加 1.25 mL Et_2AlCl 的正己烷溶液 (1 mol/L),随后缓慢升温至室温,并在室温下反应 2 h. 反应结束后在减压下蒸发掉溶剂得粗产物. 粗产物经色谱柱分离 (固定相,中性氧化铝;流动相, $V(\text{二氯甲烷})/V(\text{甲醇}) = 10:1$,产物收率为 95%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.85 ~ 8.89 (m, 8H, pyrr-H), 8.13 ~ 8.17 (m, , 8H, Ar-H), 7.55 ~ 7.60 (m, 8H, Ar-H), 3.45 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 3.08 (t, 8H, Ar- CH_2), 2.41 (m, 8H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 147.36, 145.42, 140.22, 135.08, 129.86, 127.79, 126.74, 36.53, 35.42, 6.63. MALDI-TOF: m/z 计算值 ($[\text{M-Cl}]^+ \text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{AlBr}_4\text{N}_4$) 1118.5, 实测值 1118.5.

1.2.4 催化剂 1a 的合成

氩气保护下向 50 mL 的圆底三口烧瓶中加入经干燥的 5 mL 三氯甲烷和 5 mL 乙腈溶液,然后加入 1.18 g (1 mmol) 化合物 4 和 7.4 g (40 mmol) 三丁胺,在 80 °C 下回流 96 h. 反应结束后减压蒸发掉溶剂和多余的反应物,粗产物在 20 mL $\times 3$ 乙醚中捣碎 3 次以除去多余的三丁胺,产物收率 98%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.78 ~ 8.90 (m, 8H, pyrr-H), 8.08 ~ 8.19 (m, 8H, Ar-H), 7.42 ~ 7.78 (m, 8H, Ar-H), 3.21 ~ 3.56 (m, 8H, Ar- CH_2), 2.42 ~ 2.92 (m, 32H, N- CH_2), 1.50 ~ 1.89 (m, 56H, CH_2CH_2), 0.95 ~ 1.36 (m, 36H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 146.59, 140.86, 139.89, 132.03, 128.45, 127.08, 120.21, 57.63, 51.78, 24.69, 19.20, 13.79, 13.52. MALDI-TOF: m/z 计算值 ($[\text{M-Br}]^+ \text{C}_{104}\text{H}_{156}\text{AlBr}_3\text{ClN}_8$) 1815.9, 实测值 1815.9.

1.2.5 催化剂 1b 的合成

氩气保护下向 100 mL 的圆底三口烧瓶中加入经干燥的 20 mL 乙腈和 20 mL 二氯甲烷溶液,然后加入 1.06 g (6.25 mmol) 硝酸银,在 40 °C 下搅拌 0.5 h 待硝酸银完全溶解,然后加入 1.85 g 催化剂 1a,在黑暗环境下反应 12 h 后过滤,滤液在减压下蒸发掉溶剂,得催化剂 1b,产率 98%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.76 ~ 8.91 (m, 8H, pyrr-H), 8.10 ~ 8.19 (m, 8H, Ar-

H), 7.40 ~ 7.78 (m, 8H, Ar-H), 3.20 ~ 3.56 (m, 8H, Ar- CH_2), 2.40 ~ 2.90 (m, 32H, N- CH_2), 1.50 ~ 1.89 (m, 56H, CH_2CH_2), 0.95 ~ 1.36 (m, 36H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 146.58, 140.88, 139.90, 132.01, 128.45, 127.08, 120.19, 57.65, 51.77, 24.70, 19.18, 13.76, 13.52. MALDI-TOF: m/z 计算值 ($[\text{M-NO}_3]^+ \text{C}_{104}\text{H}_{156}\text{AlN}_{12}\text{O}_{12}$) 1792.2, 实测值 1792.2.

1.2.6 催化剂 1c 的合成

氩气保护下向 100 mL 的圆底三口烧瓶中加入经干燥的 20 mL 乙腈和 20 mL 二氯甲烷溶液,然后加入 1.22 g (6.25 mmol) 四氟硼酸银,在 40 °C 下搅拌 0.5 h 待四氟硼酸银完全溶解,然后加入 1.85 g 催化剂 1a,在黑暗环境下反应 12 h 后过滤,滤液在减压下蒸发掉溶剂,得催化剂 1c,产率 98%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 8.77 ~ 8.91 (m, 8H, pyrr-H), 8.09 ~ 8.19 (m, 8H, Ar-H), 7.40 ~ 7.78 (m, 8H, Ar-H), 3.22 ~ 3.56 (m, 8H, Ar- CH_2), 2.41 ~ 2.90 (m, 32H, N- CH_2), 1.50 ~ 1.89 (m, 56H, CH_2CH_2), 0.95 ~ 1.35 (m, 36H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ): 146.60, 140.88, 139.90, 132.04, 128.46, 127.08, 120.20, 57.64, 51.77, 24.70, 19.18, 13.76, 13.52. MALDI-TOF: m/z calcd ($[\text{M-BF}_4]^+ \text{C}_{104}\text{H}_{156}\text{AlB}_4\text{F}_{16}\text{N}_8$) 计算值 1892.6, 实测值 1892.6.

1.3 聚合反应实验

将 15 mL 的高压反应釜在 80 °C 的烘箱中放置 4 h,然后趁热移入手套箱中放置 2 h 以上待其自然冷却至室温,然后加入一定量的催化剂和环氧化物,移出手套箱后迅速放入已设定好温度的恒温水浴中,然后通入 CO_2 气体至一定的压力并开启搅拌,15 min 后将压力调至所需要的数值. 聚合结束后将反应釜置入冰水浴中冷却后打开阀门放掉过量的 CO_2 气体,开釜取出反应产物.

2 结果与讨论

将催化剂 1b 用于 CO_2 /环氧丙烷 (PO) 共聚合,并考察了温度、压力等反应条件对催化剂活性的影响,随后在同一个反应条件下,比较了催化剂 1a, 1b, 1c 对该共聚反应的活性大小,所得实验结果列于表 1.

首先考察了反应温度对催化剂活性的影响

Table 1 Copolymerization^a of CO₂/PO catalyzed by catalysts **1a**,**1b**,**1c**

Entry	Catalyst	$n(\text{poly})/$ $n(\text{cat.})^b$	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	P (MPa)	Time (h)	TOF ^c (h^{-1})	Selectivity ^d (% PPC)	Carbonate linkage ^e (%)	M_n^f $\times 10^{-3}$	PDI ^f
1	1b	5000	25	3	12	25	92	99	15	1.11
2	1b	5000	70	2	5	315	78	99	25	1.10
3	1b	5000	70	3	5	331	80	99	26	1.10
4	1b	5000	70	4	5	321	80	99	26	1.11
5	1b	5000	90	3	5	1152	68	98	42	1.12
6	1b	10000	90	3	5	1098	69	98	38	1.11
7	1a	5000	70	3	5	398	72	99	28	1.12
8	1c	5000	70	3	5	322	81	99	27	1.12

^a Copolymerization was carried out in neat PO (5 mL), unless otherwise was specifically noted. ^b Molar ratio; ^c Turnover frequency of PO to products; ^d Selectivity for PPC over PC; ^e Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^f Determined by gel permeation chromatography in CH₂Cl₂ at 25 $^{\circ}\text{C}$, calibrated with polystyrene standards

(表 1, Entry 1, 3, 5), 当温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 催化活性急剧升高, TOF 值由 25 h^{-1} 升高至 331 h^{-1} , 然而聚合物的选择性也由 92% 降低至 80%; 继续升高反应温度至 90 $^{\circ}\text{C}$, TOF 值升至 1152 h^{-1} , 聚合物选择性也继续降低至 68%. 值得注意的是, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下, 由于 PO 转化率的提高, 聚合物的数均分子量可达 42000, 远高于普通的双组份卟啉铝催化体系(约 10000). 综合考虑催化剂的活性与聚合物选择性, 在以后的反应中选择 70 $^{\circ}\text{C}$ 作为反应温度. 随后考察了 CO₂ 压力对催化活性的影响, 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下分别做了 2.0, 3.0 和 4.0 MPa 的压力条件(表 1, Entry 2, 3, 4), TOF 值显示活性有一个先升高再降低的过程, 然而 TOF 值的波动范围都在 5% 以内, 说明催化剂对反应压力的变化具有很好的耐受性.

为了考察不同引发基团对催化活性的影响, 我们使用了硝酸银、四氟硼酸银对催化剂 **1a** 进行取代, 制备了催化剂 **1b**, **1c**. 为了比较它们的活性差异, 我们选择在 70 $^{\circ}\text{C}$, 3.0 MPa 的反应条件下进行聚合(表 1, Entry 3, 7, 8), 聚合结果显示, 催化剂 **1a** 活性最高 (TOF = 398 h^{-1}), 然而聚合物

选择性较差 (72%), 催化剂 **1b** 显示出了中等的催化活性 (TOF = 331 h^{-1}) 与选择性 (80%), 催化剂 **1c** 显示出与催化剂 **1b** 类似的反应活性 (TOF = 322 h^{-1}) 与聚合物选择性 (81%).

传统的卟啉铝/季铵盐体系在催化剂浓度很低时, 催化体系可能会失去活性, 这是因为在低浓度下, 助催化剂距离金属中心的距离太远, 起不到一种协同开环的作用, 所以传统双组份催化体系一般在 [单体]/[催化剂] < 1500 时进行共聚反应. 而在双官能化催化体系中, 由于将季铵盐接在卟啉配体上, 使助催化剂始终悬挂在金属中心的周围, 这样就能克服催化剂在低浓度下失活的问题. 由表 1 中的数据也可以看出, 聚合反应一般在 [单体]/[催化剂] (摩尔比) = 5000 的条件下进行, 当 [单体]/[催化剂] 提高至 10000 时, 体系仍具有极高的活性, 这也是双官能化体系相比于双组份催化体系最大的优点.

另外, 我们还将这 3 种催化剂用于另一种环氧单体 (CHO) 与 CO₂ 共聚, 来考察该催化体系是否对其它环氧化物与二氧化碳的共聚有催化活性, 所得实验结果列于表 2.

Table 2 Copolymerization of CO₂/CHO catalyzed by catalysts **1a**,**1b**,**1c**^a

Entry	Catalyst	$n(\text{CHO})/$ $n(\text{cat.})^b$	T ($^{\circ}\text{C}$)	P (MPa)	Time (h)	TOF ^c (h^{-1})	Selectivity ^d (% PPC)	Carbonate linkage ^e (%)	M_n^f $\times 10^{-3}$	PDI ^f
1	1a	5000	70	3	5	326	100	86	7.2	1.10
2	1b	5000	70	3	5	273	100	95	5.5	1.09
3	1c	5000	70	3	5	246	100	92	5.3	1.10
4	1a	10000	90	3	5	719	100	73	9.8	1.12
5	1b	10000	90	3	5	621	100	81	8.0	1.10
6	1c	10000	90	3	5	584	100	77	8.4	1.11

^a Copolymerization was carried out in neat CHO (5 mL), unless otherwise was specifically noted. ^b Molar ratio; ^c Turnover frequency of CHO to products; ^d Selectivity for PCHC over CHC; ^e Determined by ¹H-NMR spectroscopy; ^f Determined by gel permeation chromatography in CH₂Cl₂ at 25 $^{\circ}\text{C}$, calibrated with polystyrene standards

总体来说,对于 CO_2/CHO 共聚,3 种催化剂依然显示出极高的活性,且催化活性的顺序依然是 $\mathbf{1a} > \mathbf{1b} > \mathbf{1c}$,例如在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 3.0 MPa 的反应条件下(表 2,Entry 1, 2, 3),5 h 后催化剂 $\mathbf{1a}$ 的 TOF 值可达 326 h^{-1} ,远大于传统双组份催化体系的活性($\text{TOF} \approx 40\text{ h}^{-1}$). 聚合体系中没有环状副产物生成,所得聚合物碳酸酯含量为 86%、数均分子量 7200. 催化剂 $\mathbf{1b}$ 与催化剂 $\mathbf{1a}$ 相比,仍然显示出了适中的催化活性($\text{TOF} = 273\text{ h}^{-1}$),但聚合物碳酸酯含量较高(92%),催化剂 $\mathbf{1c}$ 显示出的性能仍然与催化剂 $\mathbf{1b}$ 类似. 升高反应温度至 $90\text{ }^\circ\text{C}$,3 种催化剂的活性都有提高,且体系中没有环状副产物生成,然而所得聚合物的碳酸酯含量同时降低. 由这些数据大概可预测出不同反应条

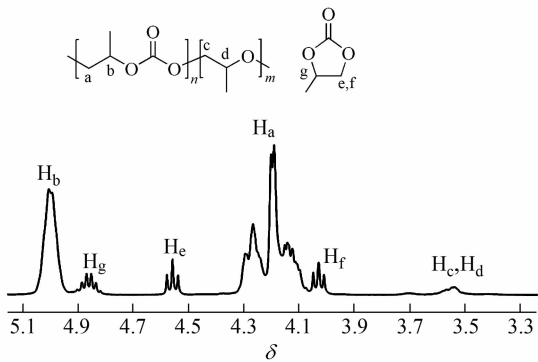


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PPC generated by catalyst $\mathbf{1b}$

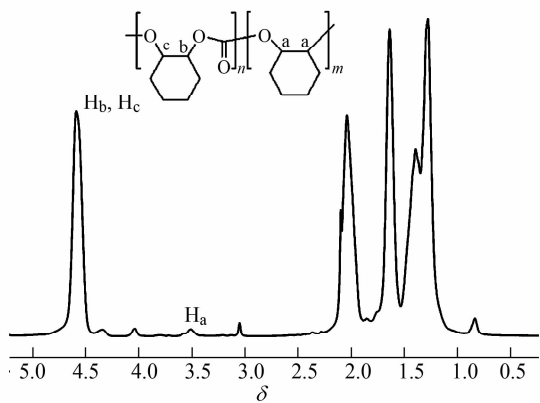


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of PCHC generated by catalyst $\mathbf{1b}$

件下催化剂的性能,因此没有进一步考察温度、压力等条件对活性的影响.

3 结论

合成了一种新型双官能化卟啉铝催化剂并用于 CO_2/PO 和 CO_2/CHO 的共聚反应,该体系相比于传统的双组份卟啉铝催化体系,显示出了极高的催化活性. 通过改变季铵盐阴离子与轴向配体,我们发现引发基团的种类对催化剂活性影响较大,其中 NO_3^- 作为引发基团具有适中的催化活性与选择性. 由于使用可堆肥的金属铝作为活性中心,这一催化体系进一步改进后,应该具有很好的工业化应用前景.

REFERENCES

- 1 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *J Polym Sci, Part B: Polym Lett*, 1969, 7: 287 ~ 292
- 2 Inoue S, Koinuma H, Tsuruta T. *Makromol Chem*, 1969, 130: 210 ~ 220
- 3 Wang Dongshan(王东山), Yu Aifang(余爱芳), He Shujie(何树杰), Yang Shuying(杨淑英), Chen Liban(陈立班). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (2): 162 ~ 166
- 4 Zhang Nairong(张乃荣), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (4): 571 ~ 573
- 5 Zhou Jian(周坚), Tao Youhua(陶友华), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (10): 913 ~ 917
- 6 Li Guofa(李国法), Qin Yusheng(秦玉升), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (1): 107 ~ 113
- 7 Hu Yuxi(胡玉玺), Qiao Lijun(乔立军), Qin Yusheng(秦玉升), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (11): 1336 ~ 1340
- 8 Qin Yusheng(秦玉升), Gu Lin(顾林), Wang Xianhong(王献红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2013, (5): 600 ~ 608
- 9 Moore D R, Coates G W. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5561 ~ 5573
- 10 Sugimoto H, Inoue S. *Pure Appl Chem*, 2006, 78: 1823 ~ 1834
- 11 Darensbourg D J. *Chem Rev*, 2007, 107: 2388 ~ 2410
- 12 Klaus S, Lehenmeier M W, Anderson C E, Rieger B. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 1460 ~ 1479
- 13 Lu X B, Darensbourg D J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1462 ~ 1482

- 14 Lu Hongwei(路宏伟), Qin Yusheng(秦玉升), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (4): 446 ~ 452
- 15 Qin Yusheng(秦玉升), Wang Xianhong(王献红), Zhao Xiaojiang(赵晓江), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (7): 784 ~ 790
- 16 Noh E K, Na S J, Sujith S, Kim S W, Lee B Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 8082 ~ 8083
- 17 Sujith S, Min J K, Seong J E, Na S J, Lee B Y. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7306 ~ 7309
- 18 Ren W M, Liu Z W, Wen Y Q, Zhang R, Lu X B. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 11509 ~ 11518
- 19 Dengler J E, Lehenmeier M W, Klaus S, Rieger B. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 3: 336 ~ 343
- 20 Ema T, Miyazaki Y, Koyama S, Sakai T. *Chem Commun*, 2012, 48: 4489 ~ 4491
- 21 Kember M R, Knight P D, Reung P T R, Williams C K. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 931 ~ 933
- 22 Kember M R, White A J P, Williams C K. *Inorg Chem*, 2009, 48: 9535 ~ 9542
- 23 Buchard A, Kember M R, Sandeman K G, Williams C K. *Chem Commun*, 2011, 47: 212 ~ 214
- 24 Kember M R, Williams C K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 15676 ~ 15679
- 25 Nakano K, Kobayashi K, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 10720 ~ 10723
- 26 Nakano K, Kobayashi K, Ohkawara T, Imoto H, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8456 ~ 8459
- 27 Wu W, Qin Y S, Wang X H, Wang F S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 493 ~ 498

Bifunctional Aluminum Porphyrin Catalysts for Copolymerization of CO₂ and Epoxides

Wei Wu^{1, 2}, Yu-sheng Qin^{1*}, Xian-hong Wang^{1*}, Fo-song Wang¹

(¹ Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Due to the concern on residue toxic metal in biodegradable polycarbonate, environmental friendly aluminum complexes, *i. e.*, bifunctional aluminum porphyrin complexes were prepared by anchoring quaternary ammonium salts to the porphyrin ligand framework. The structures of all the complexes were confirmed by ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MALDI-TOF analysis. These catalysts exhibited enhanced activity and selectivity for the copolymerization of CO₂ and propylene oxide (PO) compared with the aluminum porphyrin/quaternary ammonium salt binary catalyst system. Using complex **1b** as catalyst, the influence of reaction conditions such as CO₂ pressure, reaction temperature and [PO]/[cat.] ratio *etc.*, on copolymerization behavior was investigated. The TOF (turnover frequency of epoxide to products) of catalyst **1b** can reach 1152 h⁻¹ in 5 h at 90 °C under 3.0 MPa, while the resultant copolymer showed a carbonate linkage of 98% and number average molecular weight (M_n) of 42 × 10³, though the PPC selectivity was 68%. When the copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide (CHO) was conducted by using catalyst **1b** at the same reaction condition, a TOF as high as 621 h⁻¹ was reached, the carbonate linkage of the obtained copolymer was 81% and the number average molecular weight was 8.0 × 10³, while the polymer selectivity was 100%. Additionally, our work also indicates that variation of the quaternary ammonium anion and the axial ligand had dramatic effects on the catalytic activity of resultant complex.

Keywords Bifunctional catalyst, Aluminum-porphyrin, Carbon dioxide, Epoxide, Carbon dioxide copolymer

* Corresponding authors: Yu-sheng Qin, E-mail: ysqin@ciac.jl.cn

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