

三氟甲磺酸盐促进聚己内酯塑料的氢解回收

沈杰^{1,2}, 崔浩³, 邓晋^{1,2,4,*}

(1. 中国科学技术大学精准智能化学重点实验室, 安徽合肥 230026; 2. 中国科学技术大学先进技术研究院, 安徽合肥 230000; 3. 合肥利夫生物科技有限公司, 安徽合肥 230088; 4. 中国科学技术大学化学与材料科学学院应用化学系, 安徽合肥 230026)

摘要: 塑料的应用广且年产量巨大, 同时还会产生大量废弃塑料, 因无法对其进行有效处理而对环境造成了严重污染。因此, 寻找绿色高效的回收方法对解决这一问题至关重要。氢解是一种较新颖的降解回收策略, 可以将聚酯塑料还原为单体或高附加值化学品。通过 ϵ -己内酯单体催化开环聚合得到的烷基聚酯塑料聚己内酯(PCL)。PCL 具有良好的力学性能和生物相容性, 是一种广泛使用的可生物降解塑料, 但其回收率较低。本研究在无溶剂条件下, 以廉价的钴膦络合物和金属三氟甲磺酸盐作为催化剂, 实现了 PCL 的高效氢解, 采用气相色谱、核磁共振氢谱对反应后产物进行分析。探究氢气压力和温度对反应的影响, 并确定最佳条件, 即在 160 °C、6 Mpa 氢压、10% (摩尔分数, 下同) $\text{Co}(\text{OAc})_2\text{-triphos}$ (1,1,1-三(二苯基膦甲基)乙烷) 和 10% $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (三氟甲磺酸盐) 催化剂下反应 12 h, 可以高效解聚 PCL, 以 99% 的转化率和 99% 的产率得到 1,6-己二醇, 当氢压降至 2 Mpa, $\text{Co}(\text{OAc})_2\text{-triphos}$ 和 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 的量均减少至 1% 时, 仍能以 99% 的转化率和 97% 的产率得到 1,6-己二醇, 这是一种价值较高的精细化学品和重要中间体。PCL 氢解反应机理为强路易斯酸性的金属三氟甲磺酸盐催化其重排, 而中等路易斯酸性的金属三氟甲磺酸盐则无法催化重排, 只能削弱聚酯上羰基的作用; $\text{Co}(\text{OAc})_2\text{-triphos}$ 体系可以催化羰基加氢, 而 $\text{Ni}(\text{OAc})_2\text{-triphos}$ 体系只能氢化 $\text{C}=\text{C}$ 。因此, 使用 $\text{Co}(\text{OAc})_2\text{-triphos}$ 体系和 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化时, 先促进 PCL 加氢反应形成半缩醛, 后发生分子内 1,3-氢转移, PCL 解聚为 6-羟基己醛, 再加氢 $\text{C}=\text{C}$ 得到 1,6-己二醇。本研究为废弃 PCL 塑料的提质回收提供了一种可行的策略。

关键词: 三氟甲磺酸盐; PCL; 氢解; 塑料回收; 钴膦络合物

中图分类号: X505

文献标识码: A

Hydrogenolysis Recycling of Polycaprolactone Plastics Promoted by Trifluoromethanesulfonates

SHEN Jie^{1,2}, CUI Hao³, DENG Jin^{1,2,4,*}

(1. Key Laboratory of Precision Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Anhui 230026, China; 2. Institute of advanced Technology, University of Science and Technology of China, Anhui 230000, China; 3. Hefei Leaf Biotechnology Co., Ltd., Anhui 230088, China; 4. Department of Applied Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Anhui 230026, China)

Abstract: The widespread application of plastics results in the production of large amounts of waste annually, posing a significant environmental challenge due to ineffective treatment and resulting pollution. Therefore, developing green and efficient recycling methods is crucial. Hydrolysis offers a

收稿日期: 2024-10-30

修回日期: 2025-01-20

接受日期: 2025-01-24

DOI: 10.20078/j.ep.20250207

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(22478374, 22279125)

第一作者: 沈杰(2002—), 男, 安徽芜湖人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质能源化工模拟及 LCA 分析。E-mail: sjsjsj@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 邓晋(1981—), 男, 湖南长沙人, 副研究员, 主要研究方向为有机固废资源的绿色催化转化、生物质平台分子的精准转化、绿色催化过程的生命周期评估和技术经济分析。E-mail: dengjin@ustc.edu.cn

novel strategy for the degradation and recycling of polyester plastics, producing monomers or high-value-added chemicals. Polycaprolactone (PCL), a biodegradable alkyl polyester synthesized via ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone monomer, possesses desirable mechanical properties and biocompatibility, yet its recovery rate remains low. This work demonstrates the efficient hydrolysis of PCL under solvent-free conditions using a cost-effective cobalt phosphine complex and a metal trifluoromethanesulfonate as catalysts. Gas chromatography and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy were used to analyze the reaction products. We investigated the effects of hydrogen pressure and temperature, optimizing reaction conditions: 160 °C, 6 MPa hydrogen pressure, 10% $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos (1,1,1-tris (diphenylphosphinomethyl) ethane), and 10% $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (scandium trifluoromethanesulfonate) for 12 h. Under these conditions, 1,6-hexanediol was produced with 99% conversion and 99% yield. Even at reduced pressure (2 MPa) and catalyst loading (1% each), 99% conversion and 97% yield were achieved. 1,6-hexanediol is a valuable fine chemical and important intermediate. Catalyst recovery studies revealed poor recyclability. Mechanistically, the strong Lewis acidity of metal trifluoromethanesulfonates catalyzes rearrangement; weaker Lewis acids only weaken the carbonyl group's influence. The $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos system catalyzes carbonyl hydrogenation (unlike the $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -triphos system, which only hydrogenates $\text{C}=\text{C}$ double bonds). Therefore, the $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos/ $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ catalyst system first promotes PCL hydrogenation to form a hemiacetal, followed by intramolecular 1,3-hydrogen transfer, depolymerizing PCL to 6-hydroxyhexanal, which is then hydrogenated to produce 1,6-hexanediol. This work provides a feasible strategy for enhancing the recycling of discarded PCL plastics, contributing to addressing the environmental challenges posed by plastic waste.

Keywords: Trifluoromethanesulfonate; PCL; Hydrogenolysis; Plastic recycling; Cobalt-phosphine complex

0 引言

塑料因良好的光学性能和力学性能,在医疗、电子电器、纺织业、食品包装以及建筑材料等领域均有大量应用,极大地改变了人类的生活方式。然而,随着人类对塑料制品的严重依赖,塑料的年产量越来越多,从1950年的200万t^[1]增长到2000年的2.34亿t,2019年全球塑料产量已飙升至4.6亿t,且仍在不断增长。据预估,2024年的全球塑料产量可以达到7亿t^[2-3]。其中约有67%的塑料在使用不超过5年的情况下就转化为塑料废弃物。然而这些无法得到有效处理的废弃塑料因其稳定的特性,无法被微生物降解,从而不断堆积,对人类的生存环境以及生态系统造成极大的破坏。即便是进入了回收渠道的废弃塑料,被有效回收再利用的部分也仅有9%,其中大约一半的废弃塑料直接被填埋处理,剩下的则大多被焚烧以能量方式进行回收。这种回收方式不仅对环境不利,且回收效率低下,是一种严重降值的回收策略。

我国作为世界上最大的塑料生产国和消费国,也面临着塑料污染的挑战。根据中国物资再生协会再生塑料分会统计,2023年,我国的废弃塑料的产量约为7488万t,其中废弃塑料的回收量仅占比约25%,为1900万t,超过七成的废弃塑料制品未能得到有效的循环回收,造成了环境的污染。为了响应我国“双碳”政策,开发绿色高效的塑料回收策略至关重要。

聚己内酯(PCL)是通过 ϵ -己内酯单体在金属阴离子络合物的催化下开环聚合得到的烷基聚酯塑料。PCL具有良好的生物相容性以及生物降解性,可以用作细胞生长支持材料。不仅如此,PCL具有良好的有机高聚物相容性,兼容多种常规塑料,被应用为增塑剂。PCL还具有好的形状记忆温控性,在药物载体、可降解塑料、纳米纺丝以及塑性材料的生产与加工领域都有广泛应用,但是其回收率较低。目前PCL的主要解聚方法为化学解聚法和生物酶解聚法。

(1)化学解聚法: DING等^[4]在常温下通过三氯化硼对PCL进行催化解聚,获得低分子量聚羧

酸酯低聚物,但低聚物使用范围有限;张水洞课题组^[5]利用 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 作为催化剂在 250 °C 下解聚 PCL,可高选择性地得到 $\epsilon\text{-CL}$ 单体,收率可达 92.4%,且该单体再聚合得到的 re-PCL 与原始 PCL 分子量、热力学和力学性能相当,实现了 PCL 的闭环回收。上述回收方法使用的催化剂毒性较大,且可能得到低聚物,回收产品的价值不理想。在惰性气氛下快速热解也可以解聚塑料,但热解过程中生成的挥发性有机化合物对人体及环境存在威胁,热解后的灰渣及焦油也需要合理处置^[6]。氢解是一种较新颖的塑料降解回收策略,其在聚烯烃塑料和聚酯塑料的降解中都有应用。该策略一般通过加入还原剂(一般为氢气),将聚酯塑料还原为单体或其他附加值化学品(如高密度航空燃料或者其他塑料的单体)。该策略相比溶剂解聚策略有以下优点:(i)在体系中所添加的催化剂大多为催化量,原子经济性较高,且大多数非均相的催化剂可以回收再利用。(ii)产物具有多样性,该策略不仅可以将聚酯塑料转化为单体,也可以通过催化剂调控转化为其他的高附加值化学品。在 KLANKERMAYER 等^[7]的研究中,利用 0.02% (摩尔百分数,下同)的 $\text{Ru}(\text{triphos})\text{tmm}$ 即可实现 PCL 的无溶剂氢解回收,并得到产率为 64% 的 1,6-己二醇,但必须使用一定量的有机酸 HNTf_2 活化,原子经济性低,且需使用柱层析作为分离手段,分离能耗较高;ALBERTI 等^[8]利用 Milstein 催化剂(Ru 中心配位)在四氢呋喃(THF)中将 PCL 以 93% 收率解聚为 1,6-己二醇,需使用较多的碱对贵金属催化剂进行活化,会产生大量的废料。

(2)生物酶解聚:NAKAJIMA KAMBE 等^[9]利用黑曲霉的脂肪酶降解 PCL,实验表明纯化的天然脂肪酶对 PCL_{10000} 有 78% 的降解率,酯酶、角质酶也可解聚 $\text{PCL}^{[10-11]}$;OH 等^[12]筛选并生产了一种有较好的 PCL 解聚活性的酶——CaIB-658,可将 PCL 解聚为单体 6-HHA(6-羟基己酸)。PCL 熔点在 56~65 °C 之间,当解聚温度超过 65 °C 会使解聚酶与 PCL 接触面积增大,加快解聚速率,但大多数酶在 65 °C 以上会失去活性,故需筛选出耐高温的解聚酶,以实现工业大规模回收。

受 LI 等^[13]和作者团队^[14-16]工作的启发,使用比非均相固体酸更高效的金属三氟甲磺酸盐(一种均相酸催化剂)诱导酯基的 C—O 键断裂。非均相催化剂具有难溶的特性,在反应体系中难以与反应底物产生有效接触,导致反应效率低。当

底物是熔点较高的聚合物时该缺点尤为突出,因此很少用于无溶剂催化聚酯氢化降解反应。KRATISH 等^[17]通过 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 活化 C—O 键,实现了聚酯的无溶剂脱氧脱氢得到对苯二甲酸。其中 Pd/C 仅负责脱氧脱氢之后的 C=C 的氢化饱和,并未涉及酯基的还原。在均相的无溶剂反应体系中,加氢催化剂可以实现酯基的还原,得到二醇化合物。然而,该催化使用的贵金属催化剂会导致催化的成本升高。因此,可利用地球丰产金属的均相催化体系以实现聚酯塑料的氢解。

根据作者团队之前的研究^[18],发现在三氟甲磺酸盐的促进下,利用 Co^{2+} 与 1,1,1-三(二苯基膦甲基)乙烷(triphos)形成的络合物能够实现 γ -戊内酯的无溶剂还原,并以较高产率得到 2-甲基四氢呋喃,表明该体系在酯基还原反应中具有较高的活性。同时 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 在脂肪族酯类化合物的酯基氢化还原中有较好的活性。因此设想通过 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 和 $\text{Co}/\text{triphos}$ 共催化体系实现 PCL 的无溶剂高效氢解,得到 1,6-己二醇。使用的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 和 $\text{Co}/\text{triphos}$ 共催化体系为非贵金属催化剂,且相较于重金属催化剂毒性较小,无溶剂也减少了有机废料的产生,可以在 PCL 熔点以上的温度发生均相反应,且产物 1,6-己二醇价值较高,可应用于聚酯树脂、聚氨酯高弹体的改性,改性后的树脂机械强度、耐水性、耐热性、抗氧化性均很优异;可改善聚酯的耐碱性能,提高其与玻璃纤维的粘合力;还可应用于 UV 涂料和增塑剂等领域,同时还是重要的中间化学品,是市场高需求的一种精细化学品。

1 实验部分

1.1 试剂

本试验所用试剂:三氟甲磺酸盐($\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 、 $\text{W}(\text{OTf})_6$)(Adamas 化学试剂有限公司),PCL(Adamas 化学试剂有限公司),氘代氯仿(国药化学试剂有限公司),吡啶(国药化学试剂有限公司),无水氯化钙(Adamas 化学试剂有限公司),二甲亚砜(国药化学试剂有限公司),二苯基膦氢(Adamas 化学试剂有限公司),氢氧化钾(国药化学试剂有限公司)。

1.2 实验步骤

1.2.1 PCL 氢解和催化剂回收实验

PCL 氢解:先将 2 mmol PCL(根据重复单位

计算)以及一定量的醋酸钴、配体和三氟甲磺酸盐加入到釜中。用 H₂ 吹扫反应釜 5 次,将釜内空气洗净后,用 H₂ 填充至一定压力。将反应体系加热,在一定温度下反应 12 h。反应完成后,用冷水将反应器冷却至室温,释放反应体系中的正压。将釜盖的产物与底部的产物合并,再加入 1 mmol 联苯作为内标。之后用氘代氯仿将固体混合物溶解,并通过核磁计算产率。

$$Y = \frac{m}{n}$$

式中: Y 为反应的产率, %; m 、 n 分别为己二醇的分子数和 PCL 的聚合单位数。

催化剂回收实验: 将 2 mmol PCL (根据重复单位计算)、1% Co(OAc)₂、1% triphos 以及 1% 的 Sc(OTf)₃ 加入到釜中,并在 160 °C、2 MPa 的氢压下反应 12 h。反应结束后,收集升华到釜壁以及釜盖上的产物,并补加 2 mmol PCL,再在相同条件下反应 12 h。随后取样并加入 1 mmol 联苯,用氘代氯仿溶解之后,使用核磁检测 PCL 中酯基的转化率。在 PCL 加入后通过补加不同试剂、改变反应氛围以探究催化剂的失活原因,探究因素如下: (1) 补加 1%Co(OAc)₂; (2) 补加 1%triphos; (3) 补加 1%Sc(OTf)₃; (4) 在 N₂ 氛围第一次反应完成后,用 N₂ 除去釜中的 H₂。使用封口膜将釜体密封并在手套箱中收集釜壁上的产物,并将其与釜头中升华的产物合并。随后,在手套箱中补加 PCL,并用封口膜密封取出,后续则与第一次反应操作相同。

1.2.2 合成配体 triphos

合成配体 triphos 如图(1)^[19]所示。步骤 I: 向圆底烧瓶中加入 9.7 g 底物①和 4 g 吡啶。然后在 0 °C 下滴加 35 g SOCl₂。将反应混合物回流 2 h,倒入冰水(25 mL)中,并用乙醚提取产物。合并的有机相用无水 CaCl₂ 进行干燥,通过旋蒸除去溶剂。通过蒸馏(330 Pa, 60~61 °C)纯化液体产物,得到产物②(10.20 g),产率 72%。步骤 II: 在惰性气氛下,在三颈烧瓶中加入 42 g K₂CO₃ 和 45 mL DMSO(二甲基亚砜),并充分搅拌 10 min。逐滴加入 Ph₂PH(14.9 g)并搅拌 10 min 形成橙色混合物。再往橙色混合物逐滴加入 5 mL 1.01 g/mL KOH 水溶液并搅拌 15 min。然后在大约 1 h 内,将产物②(4.39 g)在 90 °C 的条件下加入反应混合物中,在 125 °C 下搅拌橙色混合物过夜。反应完成后,将无色的反应混合物倒入冰水(480 mL)中,

过滤混合物并收集固体,并将其在 80 °C 的真空烘箱中干燥 8 h,将固体在 94% 的乙醇/水中重结晶 2 次,得到白色粉末产物(6 g),产率 38%。

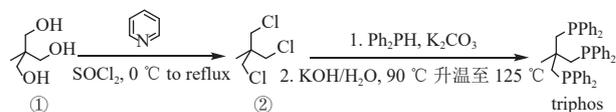


图 1 配体 triphos 的合成

Fig. 1 Synthesis of the ligand triphos

1.3 仪器与测试方法

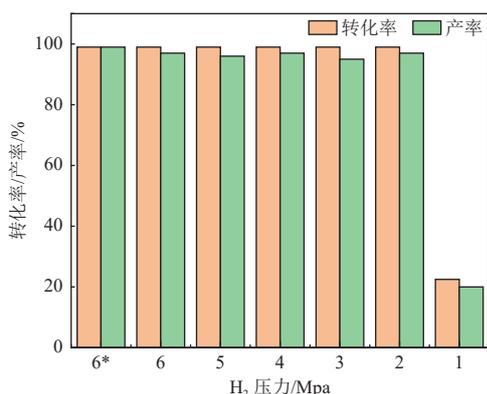
核磁共振波谱(NMR): Bruker-400 MHz 型核磁共振仪,以 400 MHz 对解聚产物进行 ¹H NMR 测试,溶剂为氘代氯仿,内标为联苯。

气相色谱: 用 1,4-二氧六环溶解产物,再加入一定量的十二烷作为内标,并用气相色谱(GC-FID)检测产物。气相色谱仪测试条件: 使用 Shimadzu 2010 Plus 仪器进行气相色谱分析。气相色谱仪配备有 Rtx-65 柱(30 m × 0.32 mm i.d. × 0.25 μm 液膜厚度),所使用的载气为 N₂,压力为 84.3 kPa。柱箱初温设定为 30 °C,持续 5 min,然后以 5 °C/min 速率升温至 80 °C 并保持 5 min。气化室温度设为 280 °C,检测器温度设定 300 °C。

2 结果与讨论

2.1 氢气压力对 PCL 氢解的影响

使用 Sc(OTf)₃ 催化 PCL 氢解。通过核磁检测发现 PCL 已经完全转化,且对产物 1,6-己二醇具有较高的选择性,产物在该温度下发生升华,部分在釜壁以及釜盖上富集,从而实现产物和催化剂分离。用 1,4-二氧六环溶解产物,再加入一定量的十二烷作为内标,用 GC-FID 定量分析得出产物产率为 99%。随后,将金属催化剂、配体和三氟甲磺酸盐的量均降到 1%,该体系仍可实现 PCL 无溶剂转化,且产率并未发生明显降低。在 2~6 MPa 的氢压下,PCL 均以高转化率以及高选择性得到产物 1,6-己二醇(图 2)。氢压为 6 MPa 时,产物氢谱中只有 1,6-己二醇 C—O 上 C 的 H 特征峰,化学位移为 3.6 ppm(图 3),原料 PCL 基本完全转化;当氢压降到 1 MPa 时,产物 1,6-己二醇 C—O 上 C 的两个 H 的化学位移为 3.9 ppm;原料 PCL 特征峰为 C—O 上 C 的 H 化学位移为 3.3 ppm(图 4),通过内标法计算,底物的转化率下降,仅有 23%,但对 1,6-己二醇的选择性依然很高(88.9%)。因此,实现 PCL 氢解转化为 1,6-己二



反应条件: 2 mmol PCL (根据重复单位计算), 1% Co(OAc)₂, 1% triphos, 1% Sc(OTf)₃, H₂, 160 °C, 12 h; *10% Co(OAc)₂, 10% triphos, 10% Sc(OTf)₃.

图 2 氢压对 PCL 氢解回收的影响

Fig. 2 Effect of hydrogen pressure on hydrogenolysis recovery of PCL

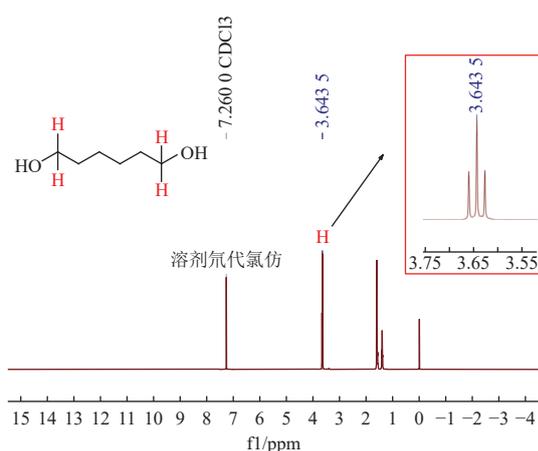


图 3 氢压为 6 MPa (1% triphos) 时产物的核磁氢谱

Fig. 3 Nuclear magnetic hydrogen spectrum of the product under 6 MPa of hydrogen pressure (1% triphos)

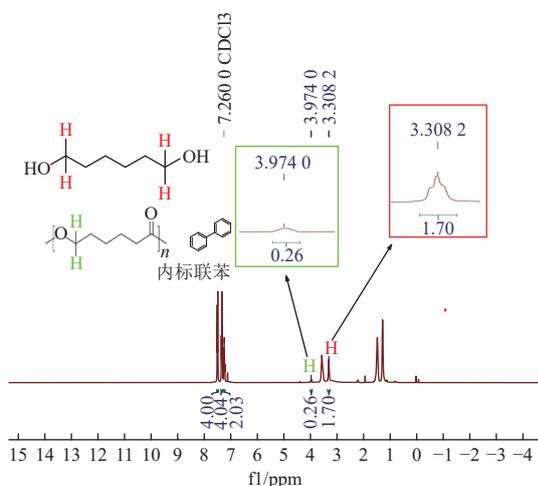


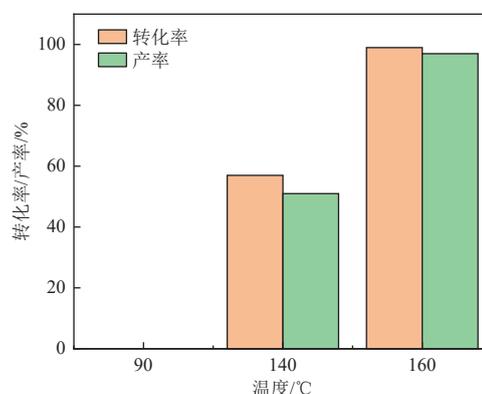
图 4 氢压为 1 MPa 时产物的核磁氢谱

Fig. 4 Nuclear magnetic hydrogen spectrum of the product under 1 MPa hydrogen pressure

醇的最佳氢气压力为 2 MPa。

2.2 温度对 PCL 氢解回收的影响

反应温度会影响 PCL 氢解, 由于该体系是无溶剂反应, 为保证催化剂与底物充分接触, 反应温度最好能够使 PCL 熔化。研究表明, 在反应温度略高于 PCL 熔点(90 °C)时, 产物 PCL 未发生转化(图 5)。这可能是 90 °C 无法满足聚合物中酯基活化所需的活化能, 导致反应无法顺利进行。140 °C 温度下, 该反应的转化率仅 57%, 但选择性较高(89%)。这可能是反应温度低导致反应速率降低, 因而转化率较低。在 160 °C 下, PCL 的转化率为 99%, 产率为 97%。因此, 实现 PCL 氢解得到 1,6-己二醇的最佳反应温度为 160 °C。



反应条件: 2 mmol PCL (根据重复单位计算), 1% Co(OAc)₂, 1% triphos, 1% Sc(OTf)₃, H₂ (6 MPa), 12 h。

图 5 温度对 PCL 氢解回收的影响

Fig. 5 Effect of temperature on hydrogenolysis recovery of PCL

2.3 催化剂的回收

催化剂回收有利于降低反应的成本。在反应体系中, 部分 1,6-己二醇会升华并附着在釜壁上或者釜盖上, 而催化剂则会留存在釜底。因此, 先将升华的产物收集, 再重新加入 2 mmol PCL 进行反应。催化剂在第二次反应中仅完成 40% 的 PCL 转化。推测有可能是 Co/triphos 形成的络合物在空气中不稳定, 从而在后续的操作中被氧化导致失活。因此, 后续实验都在 N₂ 氛围下进行。然而, 最终的催化效果和不在惰性氛围下的结果相差无几, 仅为 48% 的转化率。这可能是反应过程中产生的水稀释了三氟甲磺酸盐的酸性, 从而抑制了其对 C—O 键的活化作用。因此, 在反应完成之后除了补加底物, 还另外补加了 1% 的 Sc(OTf)₃, PCL 的转化率为 57%, 依然没有明显的提高。此外, 通过添加额外的配体, 探索配体是否

在反应中失活。在添加额外 triphos 后, PCL 的转化率从 40% 增长到了 80%。而添加 $\text{Co}(\text{OAc})_2$, PCL 的转化率为 60%, 依然没有出现明显的增加。这可能是 triphos 在高温下不稳定, 使用一段时间后发生变性。因此, 推断催化剂的失活与配体存在联系。

2.4 解聚机理分析

三氟甲磺酸盐的酸性对 C—O 键的活化十分关键, 其酸性强弱会影响最终产物, 有效电荷密度可以反映其酸性强弱。 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ 、 $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ 、 $\text{W}(\text{OTf})_6$ 的有效电荷密度分别为 3.23、4.25、4.28、7.30, 因此路易斯酸性大小为 $\text{W}(\text{OTf})_6 > \text{Hf}(\text{OTf})_4 > \text{Zr}(\text{OTf})_4 > \text{Sc}(\text{OTf})_3$ 。使用不同加氢催化剂 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 或 $\text{Co}(\text{OAc})_2$, 获得的最终产物不同。

在仅使用强三氟甲磺酸盐 ($\text{M} = \text{W}, \text{Hf}, \text{Zr}$ 等) 时 (图 6), 催化 PCL 发生 β -H 消除, 产生 C=C 键, 而后通过环张力促使缩环重排, 最终产物为环张力最小的五元环 γ -己内酯^[20]。

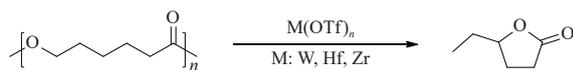


图 6 强 Lewis 酸性三氟甲磺酸盐催化 PCL 缩环重排为 γ -己内酯

Fig. 6 Strong Lewis acid trifluoromethanesulfonate catalyzes the ring contraction and rearrangement of PCL to γ -caprolactone

在 Lewis 酸性较强的三氟甲磺酸盐 ($\text{M} = \text{W}, \text{Zr}, \text{Hf}$ 等) 和加氢催化剂 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos 共同作用下 (图 7), 可催化羰基加氢, 以 PCL 或 γ -己内酯为底物, 可得 2-乙基四氢呋喃^[18]。

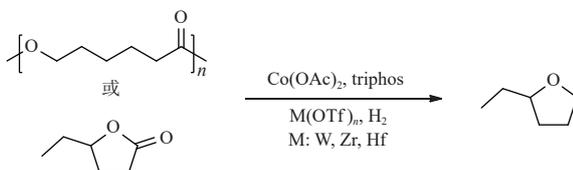


图 7 强 Lewis 酸性三氟甲磺酸盐复合钴催化 PCL 或 γ -己内酯氢解为 2-乙基四氢呋喃

Fig. 7 Strong Lewis acid trifluoromethanesulfonate complexed with cobalt catalyzes the hydrogenolysis of PCL or γ -caprolactone to 2-ethyl-tetrahydrofuran

在上述催化体系中, 当使用 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 替代 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 时 (图 8), 由于 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -triphos 无法催化羰基加氢, 只能氢化 C=C 键, 生成己酸^[16]。

强 Lewis 酸会催化重排关环, 中等强度 Lewis 酸只活化羰基, 不会催化重排。使用中等强度酸

$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 时 (图 9), 在 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos 作用下, PCL 氢解为 1,6-己二醇。

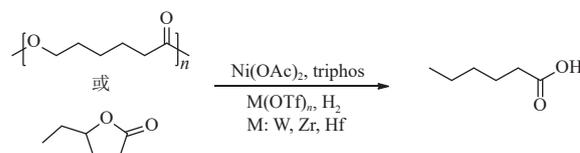


图 8 强 Lewis 酸性三氟甲磺酸盐复合镍催化 PCL 或 γ -己内酯氢解为己酸

Fig. 8 Strong Lewis acid trifluoromethanesulfonate complexed with nickel catalyzes the hydrogenolysis of PCL or γ -caprolactone to hexanoic acid

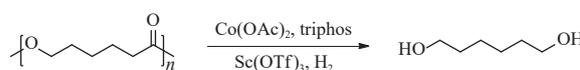


图 9 三氟甲磺酸钪复合钴催化 PCL 氢解为 1,6-己二醇
Fig. 9 Scandium trifluoromethanesulfonate complexed with cobalt catalyzes the hydrogenolysis of PCL to 1,6-hexanediol

如图 10 所示, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 削弱了 C=O 键^[12,14,16,18], 先前研究^[18] 的红外图谱显示原来在 1730 cm^{-1} 位置的 C=O 键特征带在三氟甲磺酸盐的作用下红移至 1724 cm^{-1} , 可能是 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 与氧上孤对电子相互作用导致了 C=O 键减弱。PCL 在 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos 催化下加氢将羰基转化为羟基形成半缩醛, 然后分子内发生 1,3-H 转移, 再解聚为 6-羟基己醛, 再加氢得到 1,6-己二醇, 因其醚化形成的是七元环, 环张力较大且不稳定, 所以最终产物为二醇。

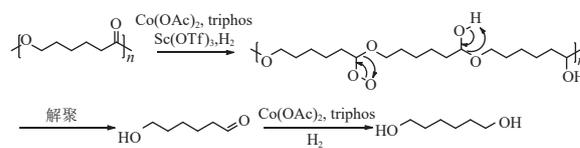


图 10 Co -triphos、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化 PCL 氢解为 1,6-己二醇的反应机理图

Fig. 10 Mechanism diagram of Co -triphos and $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ catalyze the hydrolysis of PCL to 1,6-hexanediol

综上所述, 强 Lewis 酸性和中等强 Lewis 酸性的三氟甲磺酸盐对于羰基均有活化作用, 但强 Lewis 酸性将进一步催化 PCL 或 γ -己内酯重排, 而中等强度 Lewis 酸只有活化作用; 对于加氢催化剂, $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -triphos 体系可催化羰基加氢, 而 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ -triphos 体系只能催化 C=C 加氢。产物的最终结构还受环张力的影响。

3 结 论

借助于作者团队之前对于三氟甲磺酸盐的研究,将其应用于 PCL 塑料的解聚。选用酸性中等的 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (10%), 加入 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (10%) 和配体 triphos (10%) (均以 2 mmol PCL 计) 在 160 °C、2 MPa H_2 下反应 12 h 可高产率(99%)、高转化率(99%)地将 PCL 解聚为 1,6-己二醇,将催化剂含量都降低为 1% 时仍能以 97% 的产率和 99% 的转化率得到 1,6-己二醇。该反应机理为三氟甲磺酸盐削弱了羰基键,羰基加氢转化为羟基形成了半缩醛,发生 1,3-氢转移,解聚为 6-羟基己醛,再加氢得到 1,6-己二醇。后续还初步探究了催化剂再次使用转化率下降的原因,在 N_2 氛围下操作、补加 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 或 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 效果均不理想,而补加配体 triphos 可使产率显著上升,可能与 triphos 在高温下不稳定有关。本研究为 PCL 废弃塑料的高效提质回收提供了一个可行路径。

参考文献 (References) :

- [1] 李昕玥, 刘卓苗, 薛润泽, 等. 典型塑料的生物降解及其降解机理 [J]. *科学通报*, 2021, 66(20): 2573-2589. LI Xinyue, LIU Zhuomiao, XUE Runze, et al. Biodegradation of typical plastics and its mechanisms[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, 66(20): 2573-2589.
- [2] MWANZA B G, MBOHWA C. Drivers to sustainable plastic solid waste recycling: A review[J]. *Procedia Manufacturing*, 2017, 8: 649-656.
- [3] HORODYTSKA O, VALDÉS F J, FULLANA A. Plastic flexible films waste management—A state of art review[J]. *Waste Management*, 2018, 77: 413-425.
- [4] DING Songdong, WANG Yuzhong, RUDD C D. Boron trifluoride-catalyzed degradation of poly- ϵ -caprolactone at ambient temperature[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(9): 1515-1519.
- [5] 梁秀竹, 汤栋霖, 张水洞. 聚己内酯的高选择性催化解聚和再聚合回收研究 [J]. *化学研究与应用*, 2024, 36(3): 640-646. LIANG Xiuzhu, TANG Donglin, ZHANG Shuidong. Highly selective catalytic depolymerization of polycaprolactone and repolymerization of the recycled compounds[J]. *Chemical Research and Application*, 2024, 36(3): 640-646.
- [6] 谢雯, 张祥琨, 赵志刚, 等. 基于热解的废塑料化学升级回收研究进展 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3): 98-108. XIE Wen, ZHANG Xiangkun, ZHAO Zhigang, et al. Progress of research on chemical upcycling of plastic waste based on pyrolysis[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 98-108.
- [7] WESTHUES S, IDEL J, KLANKERMAYER J. Molecular catalyst systems as key enablers for tailored polyesters and polycarbonate recycling concepts[J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): eaat9669.
- [8] ALBERTI C, ENTHALER S. Ruthenium-catalyzed chemical recycling of poly(ϵ -caprolactone) via hydrogenative depolymerization and dehydrogenative polymerization[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(41): 11244-11248.
- [9] NAKAJIMA KAMBE T, EDWINOLIVER N G, MAEDA H, et al. Purification, cloning and expression of an *Aspergillus Niger* lipase for degradation of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(2): 139-144.
- [10] PING Lifeng, CHEN Xiaoyang, YUAN Xiaoli, et al. Application and comparison in biosynthesis and biodegradation by *Fusarium solani* and *Aspergillus fumigatus* cutinases[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 1238-1245.
- [11] FENG Shanshan, YUE Yue, CHEN Jinfeng, et al. Biodegradation mechanism of polycaprolactone by a novel esterase MGS0156: A QM/MM approach[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22(12): 2332-2344.
- [12] OH J Y, OH Y R, KIM D M, et al. Screening and efficient production of engineered lipase B from *Candida Antarctica* for eco-friendly recycling of waste polycaprolactone[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 195: 109807.
- [13] LI Zhi, ASSARY R S, ATE SIN A C, et al. Rapid ether and alcohol C—O bond hydrogenolysis catalyzed by tandem high-valent metal triflate + supported Pd catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 104-107.
- [14] ZHU Rui, JIANG Julong, LI Xinglong, et al. A comprehensive study on metal triflate-promoted hydrogenolysis of lactones to carboxylic acids: From synthetic and mechanistic perspectives[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11): 7520-7528.
- [15] ZHOU Jian, ZHU Rui, DENG Jin, et al. Preparation of valeric acid and valerate esters from biomass-derived levulinic acid using metal triflates + Pd/C[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(17): 3974-3980.
- [16] GAN Lijin, DENG Chenqiang, DENG Jin. Solvent-free transformation of levulinic acid into valeric acid and its esters using the nickel phosphine complex and metal triflate co-catalytic system[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(8): 3143-3151.
- [17] KRATISH Y, MARKS T J. Efficient polyester hydrogenolytic deconstruction via tandem catalysis[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(9): e202112576.
- [18] GAN Lijin, DENG Jin. Catalytic hydrodeoxygenation of neat levulinic acid into 2-methyltetrahydrofuran using a cobalt phosphine complex and $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ co-catalytic system [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(11): 4536-4543.
- [19] MUTH A, WALTER O, HUTTNER G, et al. Eine einfache synthese von tripod-liganden $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PAR}_2)_3$: Anwendungsbreite und komplexchemie[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1994, 468(1-2): 149-163.
- [20] XIE Zhongyu, DENG Jin, FU Yao. $\text{W}(\text{OTf})_6$ -catalyzed synthesis of γ -lactones by ring contraction of macrolides or ring closing of terminal hydroxyfatty acids in ionic liquid[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(14): 2332-2339.