分 类 号:		密级:	
学校代码:	10414	学号:	201640100573



硕士研究生学位论文

碱性多孔离子材料的设计制备及其 催化二氧化碳环加成反应研究

Design and Preparation of Alkaline Porous Ionic Materials and its Catalytic Application of CO2 Cycloaddition Reactions

惠伟

院 所:化学化工学院 导师姓名:陶端健 学科专业:物理化学 研究方向:离子液体

二〇一九年六月

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工 作及取得的研究成果。据我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地 方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含 为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作 的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表 示谢意。

学位论文作者签名: 签字日期: 年 月 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用 学位论文的规定,有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印 件和磁盘,允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采 用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名:				导师签名:			
签字日期:	年	月	日	签字日期:	年	月	日

摘 要

离子液体作为典型的绿色环境友好型催化剂,以其污染少、挥发性低、结构 和性质可设计等优点受到广泛关注。同时,由离子液体进一步衍生出的多孔离子 材料,除具有离子液体的优点外,还兼具多孔催化材料的特性,可以有效克服目 前工业上许多均相催化剂存在的难以回收等问题。基于此,本论文选取温室气体 二氧化碳与环氧化合物环加成以及 Knoevenagel 缩合为特征反应,对合成聚离子 液体的单体结构,单体含量、合成温度、聚合时间与聚合溶剂等进行调控,以实 现绿色高效的 CO2催化转化过程。本论文研究内容包括以下三个部分:

首先,合成一系列不同结构和碱性的离子液体并用于常压 CO₂ 环化加成反应。结果表明,具有线性结构、强碱性、含活泼 H 和具有较小空间体积的离子液体有利于环化加成反应的进行。与其他均相催化剂相比,本实验条件更为温和,催化性能更为优异,离子液体循环使用性能良好。通过探究离子液体中 N-H⁺键对环氧化底物的相互作用,提出了可能的环加成催化机理。

其次,为解决均相反应体系催化剂分离困难等问题,在上述研究工作基础上, 通过可聚离子单体的自由基共聚作用,制备了一些列富孔结构的多孔离子催化材 料。通过 XPS、BET、FTIR、SEM、TEM 等表征手段深入探究催化剂与底物之 间作用机制,阐明了催化剂结构对 CO₂环加成的影响。研究发现,催化剂具有很 好的热稳定性,重复循环性,以及优异的底物普适性。在不添加任何金属添加剂 或溶剂的条件下,首次实现将低压二氧化碳(0.15 bar)高效转化为环状碳酸酯 (≥99%)。此外,该催化剂在常温常压下(25 °C,1 bar)也展现出极其高的活性。

最后,我们继续利用多孔离子材料的碱催化活性,成功用于苯甲醛和氰乙酸乙酯的Knoevenagel缩合反应。通过详细探究离子单体含量、单体碱性、聚合溶剂、反应温度等条件对反应的影响后发现,以EA为聚合溶剂的多孔离子材料催化剂 [PDVB-[AlTMG]Br-1在催化过程中具有更好的催化效果。此外,对催化剂的重复性能考察发现,制备的多孔离子材料不仅在Knoevenagel缩合反应中具有很好的热稳定性,在催化环化加成反应中也表现出优异的热稳定性和重复使用性。

关键词:离子液体;多孔离子材料;二氧化碳;环加成反应;Knoevenagel 缩合

Ι

Abstract

Ionic liquids (ILs) have attracted wide attention as a kind of typical green and environmentally friendly catalyst, owing to their unique properties such as less pollution, negligible vapor pressure, structure designability. Meanwhile, porous ionic materials derived from ILs take the advantages of porous materials, which can effectively overcome the shortcomings of many homogeneous catalysts in the chemical industry. In this thesis, the traditional base-catalyzed reactions such as cycloaddition of carbon dioxide with epoxides and Knoevenagel condensation reaction were selected to control the monomers structure, monomers content, temperature, time, catalyst dosage and polymerization solvent and used as to achieve the green and efficient catalytic process. The details are as follows:

First, a series of different structures and basic ILs were synthesized and used for CO₂ cycloaddition reaction at atmospheric pressure. The results indicated that ILs with linear structure, strong basicity, active H, and small spatial structure were beneficial to the cyclization addition reaction. Compared with other homogeneous catalysts, the reaction conditions are milder, with excellent catalytic performance and efficient recycling performances. Through investigated the interaction of N-H⁺ bonds in ILs with epoxides, a possible mechanism of cycloaddition catalysis was proposed.

Secondly, in order to resolve the shortcomings of the homogeneous catalytic system (e.g., difficult to recycle). Based on the above research, we designed and synthesized a porous ionic monomer, having pore-rich structure, by a simple free radical copolymerization reaction. The mechanism of interaction between the catalyst and the substrates was explored by means of a serious of characterizations (XPS, BET, FTIR, SEM, TEM). In addition, the effect of catalyst structure was further explored in cyclization addition. Results show that the porous ionic materials show good thermal stability, excellent recyclability, and efficient substrate universality. To the best of our acknowledge, it is the first time to convert CO₂ at low-pressure (0.15 bar) into cyclic carbonate with high yield (\geq 99%) without any metal or solvents additives. Moreover, the catalyst exhibited extremely efficient activity at room temperature and atmospheric pressure (25 °C, 1 bar).

Finally, based on the basicity of the porous ionic materials, it's further used in the Knoevenagel condensation reaction of benzaldehyde with ethyl cyanoacetate. After investigating the effects of conditions such as the ionic monomers content, monomers basicity, polymerization solvent, temperature, time and the amount of catalyst, it found that porous ionic material catalyst [PDVB-[AlTMG]Br-1 using EA as polymerization solvent shows higher catalytic performance in this catalytic process. In addition, the recyclability of the catalyst indicated that the porous ionic materials not only shows good thermal stability in the Knoevenagel condensation reaction but also display excellent thermal stability and recyclability in the cycloaddition reaction.

Key words: ionic liquids; porous ionic materials; carbon dioxide; cycloaddition reaction; Knoevenagel condensation.

目		

录

摘	專	要	I
Abs	tract	t	II
目	۳X	录]	V
第1	章	绪 论	.1
	1.1	引言	.1
	1.2	离子液体简介	.1
	1.3	聚离子材料简介	.2
		1.3.1 离子单体自由基聚合	.3
		1.3.2 离子单体自由基共聚	.3
	1.4	离子液体与多孔离子材料的催化应用	.4
		1.4.1 二氧化碳环加成反应	.4
		1.4.1.1 二氧化碳的现状	.4
		1.4.1.2 二氧化碳的催化利用	.5
		1.4.1.2 低浓度二氧化碳的现状	.6
		1.4.2 Knoevenagel 缩合反应	.6
		1.4.2.1 Knoevenagel 反应简介	.6
		1.4.2.2 Knoevenagel 反应的不同催化体系	.7
	1.5	本论文的研究目的、意义和主要内容	.7
第 2	章	乙烯基离子液体催化常压下 CO2环加成反应性能研究	.9
	2.1	前言	.9
	2.2	实验部分1	0
		2.2.1 实验试剂1	0
		2.2.2 实验仪器	1
		2.2.2 ILs 的合成及表征1	1
	2.3	结果与讨论1	3
		2.3.1 催化效果评估1	3
		2.3.2 环化加成反应的条件优化1	.5
		2.3.3 环化加成反应的催化机理研究1	.7
		2.3.4 催化剂循环性能测试1	8

2.4 本章小结	19
第3章 质子型多孔离子材料高效催化低压 CO2转化为环状碳酸	脂研究20
3.1 前言	20
3.2 实验部分	21
3.2.1 实验试剂	21
3.2.2 实验仪器	21
3.2.3 多孔材料的制备及表征	22
3.2.3.1 合成 ILs 前驱体	22
3.2.3.2 制备多孔离子材料	23
3.2.3.3 多孔离子材料催化剂表征	24
3.2.4 低压 CO2转化实验	24
3.3 结果与讨论	25
3.3.1 材料表征	25
3.3.2 多孔离子材料在环化加成反应中的催化性能研究	
3.3.2.1 评估常压 CO2的环化加成反应	
3.3.2.2 低浓度 CO2条件下的催化性能研究	32
3.3.3 催化剂循环性能测试	
3.4 本章小结	
第4章 碱性多孔离子材料催化 Knoevenagel 反应研究	
4.1 前言	
4.2 实验部分	
4.3 结果与讨论	
4.3.1 催化效果筛选	
4.3.2 反应条件优化	40
4.3.4 催化剂循环性能测试	42
4.4 本章小结	43
结论与展望	44
参考文献	46
个人简历	
致 谢	
在读期间公开发表论文(著)及科研情况	61

第1章绪论

1.1 引言

近年来,由于人类文明的快速进步,带动了工业生产的迅猛发展,并随着不可再生化石能源的使用率急剧增长,使得人类的生态环境日益严峻。因此,自上世纪八十年代就有政府与机构提出"绿色化学"这一可持续发展的概念^[1,2]。具体定义为,利用可控的化学方法或技术,使得化工生产过程中减少、削弱或消除对人类生存环境和人类身体健康有危害的因素,如有害的原料、催化剂、溶剂、金属污染等,因此,绿色化学在广义上也被称为清洁化学、环境友好或环境无害化学^[3-5]。

据统计,在化工生产体系中,百分之九十以上都需要催化剂的参与才可获得 较好的收益,由此可见,催化化学是化工生产的基石^[6,7]。因此,绿色化学的主要 研究方向是开发出新型催化材料和催化技术^[8]。过去对于传统催化剂研究,主要 是围绕催化剂的催化活性、催化寿命以及制备成本展开,很少关注催化剂本身对 生态环境的影响。随着可持续的绿色化学观念不断深入,开发以环境友好为目地 的绿色催化技术已然成为当今的研究热点,并衍生出种类繁多的新型催化剂与催 化工艺,比如酶基催化剂^[9,10]、多孔材料催化剂和膜催化技术^[11-14],并随之涌现 出大量替代传统催化体系的新兴催化体系,例如离子液体作为一种绿色环保型催 化剂与介质^[15-21],在这一大背景下蓬勃发展起来,并加以拓展,比如作为共聚物 前驱体制备多相孔材料,如多孔有机聚合物或超交联聚合物等^[22,23],这也符合绿 色化学的原则。

1.2 离子液体简介

离子液体(Ionic Liquids, ILs)通常被定义为完全由阴阳离子组成的化合物, 在室温下常呈液态^[15,17,24],更通俗易懂的讲,离子液体是由阴阳离子组成的液态 盐,并且由于离子液体的结构与传统意义上的盐相似,熔点处于室温左右,所以 离子液体也称为低温熔融盐(Room-temperature molten salts, RTML)。经过几十 年的发展,研究者认为将离子液体的熔点局限室温附近是过于狭隘的。因此,现 在习惯把熔点低于 100 °C 的离子化合物统称为离子液体^[25-27]。 离子液体不同于典型的有机溶剂,离子液体中不含中性分子,完全是由阴离子和阳离子组成。由于离子液体中阴阳离子可随机组合,导致离子液体的数量可能超过 10⁹种^[25,26],因此,离子液体凭借其独特的可设计性,获得科研工作者们的青睐。常见的离子液体阳离子主要包括:咪唑类阳离子,季瞵类阳离子,吡啶类阳离子和季铵类阳离子等四大类;相比于阳离子,阴离子种类比较多,常见的包括:AlCl4⁻离子,卤素阴离子,含氟、硫、磷等多种阴离子,如BF4⁻、PF6⁻、CF₃SO₃⁻等^[27]。离子液体由于其独特的分子构型,因此拥有了许多常规液体无法比拟的优点:

- (1) 超高的化学稳定性与热稳定性,绝大部分离子液体的分解温度均在300 ℃以上。
- (2) 具有优异的溶解性,对许多有机、无机、金属复合物乃至是高分子化 合物均表现出很好的溶解性。
- (3) 几乎没有饱和蒸汽压,因此是有毒、有害溶剂很好的替代品,对环境 友好可减小对环境的危害。
- (4) 大多离子液体常呈现液体状态,有些离子液体的熔点甚至低至-96°C, 液程达到 400°C。
- (5) 具有很好的可设计性,通过改变阴、阳离子组合或者接入目标官能团 即可获得"量身定制"的离子液体。
- (6) 部分离子液体可与溶剂形成不互溶的多相体系,可被用于催化、分离等体系。
- (7) 离子液体易于回收再利用,这也是其作为绿色溶剂的内在要求。

因此,离子液体已被广泛应用于各领域,特别是在作为新型的催化剂或绿色 介质中,展现出优异的催化性能或优良溶剂等优点。同时因其本身特性,在催化 过程中对环境也是非常友好的,符合可持续的绿色化学理念。

1.3 聚离子材料简介

有关离子液体领域的研究已有近百年的发展历史,其研究内容几乎涉及到各 个领域,并发表了大量的学术文章与专利,但离子液体在化工生产的相关领域中, 其大规模应用仍屈指可数,造成如此局面的主要原因有以下几种:

- (1) 离子液体固有特性—高黏度,对催化体系中的传热传质甚至反应效率 产生极大的抑制作用。
- (2) 离子液体的"液态"属性,限制了离子液体设计的自由度。
- (3) 离子液体在使用过程中不可避免的流失。

(4) 将离子液体固载于固体材料上,操作弹性小,易于发生离子液体流失。 如果将离子液体功能化后作为一种可聚合的离子型单体,通过简单的自由基

聚合反应,便可获得含有离子液体单元的聚合物,即聚合离子液体,同时也可称 为含有离子片段的多孔离子材料^[28-30]。聚合离子液体的物理属性将不再局限于 "液态",因此,可以将有关离子液体领域的研究推向一个全新的高度,形成更 多的性能新颖的聚合物材料,并具有广阔的应用前景,如作为气体吸附材料^[23]、 介孔催化剂^[12]、固体离子导体材料甚至纳米碳材料的前驱体^[31,32]等。

1.3.1 离子单体自由基聚合

原则上来讲,只要离子单体中含有可聚基团(如 C=C 双键)即可在一定条件下,通过适当的引发剂引发聚合或共聚反应形成各种聚合物。同时,鉴于自由基聚合对共聚单体的纯度及体系中微量水含量要求较低。因此,绝大多数的多孔离子材料(亦或是聚合离子液体)是通过 C=C 双键的自由基聚合实现的^[33]。含双键(如乙烯基)侧链的离子单体,在一定温度和自由基引发剂作用下发生碳碳双键的自由基聚合,形成线型聚合物(如图 1-1),获得的聚合物结构与聚苯乙烯相似,具有良好的溶剂溶胀性和机械加工性,有利于制成不同的膜材料。但通常情况下,此类聚合物由于缺乏刚性支撑骨架,因此材料的比表面积均很小,如P[VBTEA][PF₆]材料的比表面积仅有 0.7 m²/g^[30]。



图 1-1 离子液体单体自由基线性聚合

1.3.2 离子单体自由基共聚

众所周知,富孔结构可获得较为优异的传热传质,同时也可暴露出更多的活性位点^[23]。因此进一步使用可聚离子单体与含有刚性骨架的单体共聚,从而可获得富孔性的多孔离子材料。目前,通常是由含有对称乙烯基的苯环作为刚性骨架(如二乙烯苯),其共聚过程如图 1-2 所示。可根据具体的底物结构与目标产物

结构和性质设计出"量身定制"型离子单体^[33]。同时,聚合双键可在阳离子侧链上,形成聚阳离子型聚合物材料,也可在阴离子上,形成聚阴离子型聚合物材料。 所制备的多孔材料可应用于气体吸附、催化反应、电池电解液等领域中^[34-39]。



图 1-2 离子单体与共聚单体的自由基共聚过程

1.4 离子液体与多孔离子材料的催化应用

新型离子液体与多孔离子材料已被广泛用于各领域中,如有机催化、气体吸附分离、质子交换膜燃料电池、纳米材料制备等方面^[15-18,25-27,33]。下面我们对本论文所涉及的两个领域二氧化碳环加成反应与 Knoevenagel (诺文格尔)缩合反应做一简短介绍。

1.4.1 二氧化碳环加成反应

1.4.1.1 二氧化碳的现状

现如今,人类的生态环境正面临着严峻考验,由于日常生活生产中,不可避 免的大量使用不可再生能源(化石能源,如天然气、石油、煤炭等),造成大量 的温室气体被排放到大气中,二氧化碳已被视为主要的温室气体^[40-43]。同时,自 然界生物体经由呼吸作用将生物体内糖化合物分解为所必须的能量时释放出的 二氧化碳^[44-46]。因此,如上种种因素引发了全球性气候变化,生态环境日益加重。 具体来讲,工业革命前,大气中二氧化碳含量并未发生明显升高,但自工业革命 后,化石燃料的使用已然成为大气中二氧化碳最为主要的来源。目前,约有 270 (亿吨/每年)二氧化碳被排放到大气中。另外,有机物降解、火山活动、工业生 产及森林火灾等均可造成大气中二氧化碳含量的增加。基于以上种种原因,直接 导致大气中二氧化碳浓度由上世纪六十年代的 315 ppm 急剧上升至 390 ppm 左 右。并且,2013 年大气中二氧化碳浓度更突破至 400 ppm^[1,40,44,47-51]。究其原因, 人为因素是二氧化碳含量快速增加最为主要的原因,其中,工业领域产生的二氧 化碳为主体,约占整体的 57 %,是造成温室效应加剧等问题的主要原因;而其 余的二氧化碳则被全球范围内的海水吸收,由于二氧化碳作为典型的酸性气体, 溶于海水后将导致海水酸化,进一步破坏了海水的生态系统^[49]。因此,二氧化碳 引发的一系列问题,也将是人类自 21 世纪以来所面临的最为严重的挑战之一。

如今,人类社会所需的燃料和能源仍来自不可再生的化石资源,未来很长一段时间,化石能源将继续作为能源供应的主要来源^[52],这将直接导致能源供应的 进一步增加净二氧化碳排放量。面对这样的困境,一方面,人类在短期内难以寻 找足够的新能源来取代传统的化石燃料;另一方面,现有的化石能源非常有限, 随着不断开采消耗,但仍难以满足不断增长的人类能源需求。因此,无论从能源 角度还是从二氧化碳角度看环境和气候变化,促进二氧化碳减排和加速二氧化碳 捕集和转化技术的发展是一个具有重大意义的研究课题,这也是符合我国提出的 可持续发展战略。关于二氧化碳减排,可大致通过以下几种途径实现:

(1)提高能源的使用效率。

(2) 改善能源结构,开发新能源,如潮汐能、风能、太阳能、风能等。

(3) 开发并利用生物质资源。

(4) 对二氧化碳进行有效的捕集与转化。

二氧化碳的捕集与储存技术可以减少二氧化碳向大气排放,只能在短期内降低二氧化碳的浓度,并且会消耗额外的能量。因此,如何将二氧化碳转化成精细化学品并加以利用,才是如今有关二氧化碳化学关注的重点。

1.4.1.2 二氧化碳的催化利用

在工业界,二氧化碳与环氧化合物进行环化加成反应生成环状碳酸酯是被视为最有前景的路径之一(图 1-3)。并且,环状碳酸酯可广泛应用于化学化工领域,如:(1)化工中间体;(2)电池电解液;(3)有机溶剂;(4)燃料添加剂等^[53]。由于环状碳酸酯用途十分广泛,其合成方法一直都是学术界与工业界的研究重点^[41,47]。并且从环境保护以及资源利用的角度出发,利用二氧化碳制备环状碳酸酯具有重要意义,该反应原子利用率达到 100%,可变废为宝,也符合我国可持续发展的绿色理念。

 $\mathbf{R} \xrightarrow{\mathbf{O}} + \mathbf{CO}_2 \xrightarrow{\mathbf{Catalyst}} \xrightarrow{\mathbf{O}} \xrightarrow{\mathbf{O}$

图 1-3 二氧化碳与环氧化合物的环化加成反应

现如今主流的催化体系分为均相和非均相体系,均相主要为有机碱加卤化物 或功能化离子液体等为主,比如 Peter Goodrich 等人^[54]报道[P₄₄₄₄][bzim]离子液体 在较温和条件下获得较好的环状碳酸酯收率。非均相主要以多孔材料为主,如金 属有机骨架(MOFs)、共聚有机聚合物(COFs)、超交联聚合物(HIPs)、多孔有 机聚合物(POPs)等^[55-58],比如 Yao等人^[59]报道了离子液体限域型 UIO-67 金属 有机骨架用于二氧化碳环加成反应中,催化剂具有较为优异的催化性能,但催化 体系中仍需添加助催化剂四丁基溴化铵(TBAB)才能展现出催化活性。为此, 进一步的,Wang 等人^[34]发展了咪唑基聚离子液体,通过使用[C₁DVIM]Br 为离 子单体, [C₄MIM]Br 为溶剂的体系中进行自聚,获得大孔聚合物。在二氧化碳 环加成反应中,催化剂表现出较好的催化性能及底物普适性。

1.4.1.2 低浓度二氧化碳的现状

目前,工业排放的大量烟气中,二氧化碳约占主体含量的15%(也就是0.15 bar),烟气温度大约为90-110 ℃,工厂只是经过简单的废气处理就直接排放到大 气中,将进一步增大环境压力^[60,61]。如果开发出一种高活性催化剂,将工业烟气 在除尘处理后,直接将烟气中二氧化碳原位转化为环状碳酸酯是极具工业应用的, 同时也符合可持续的绿色化学理念。然而由于烟气中的二氧化碳是低浓度的,相 对于环化加成反应来讲,是归属于低压反应,因此这将进一步增大反应正向进行 的难度。迄今为止,有少量关于低浓度二氧化碳转化的文献报道,但反应条件均 需借助金属卤化物才可实现底物转化。这是由于金属位点可在催化体系中提供 Lewis 酸位点,体系借助金属的配位力使其与二氧化碳与环氧化物活化,从而实 现低压二氧化碳转化。比如,在2018年,Zhou等人^[23]报道多孔超交联离子聚合 物 HIP-Br-1,在添加金属类助催化剂 ZnBr₂的条件下成功实现 0.15 bar 二氧化碳 转化为环状碳酸酯。因此,秉承绿色化学理念,成功制备出无金属并无需任何添 加剂的新型催化剂,这对于二氧化碳的可持续发展来说是极具价值的。

1.4.2 Knoevenagel 缩合反应

1.4.2.1 Knoevenagel 反应简介

Knoevenagel 缩合反应是有机合成中形成 C-C 双键的重要方法,它是由含羰 基的化合物与活性亚甲基化合物脱水缩合形成 α, β-二羰基化合物(图 1-4),目 前已被广泛应用于生物制药、除草或杀虫剂、功能性聚合物和精细化工品的合成 中^[62-66]。然而,该反应通常需在有机溶剂中进行。众所周知,有机溶剂大多是环境不友好的化学品,尤其是甲醇或丙酮,存在易挥发与高毒等问题,因此限制了该反应在工业中的应用。



图 1-4 Knoevenagel 反应

1.4.2.2 Knoevenagel 反应的不同催化体系

Knoevenagel 缩合反应作为典型的碱催化反应,体系中碱度是反应的关键, 传统的无机碱 NaOH 或 Na₂CO₃均存在着腐蚀设备或体系难以分离等问题,有机 碱三乙胺或四甲基胍也存在着碱度无法有效控制等问题^[64,66,67]。因此,为解决这 个问题,离子液体走人到人们的视野。Liu等^[68]报道了[PemIm][Mes]双位点离子 液体催化剂用于 Knoevenagel 反应。研究表明,双位点[PemIm][Mes]离子液体比 单位点[PemIm][BF4]离子液体对 Knoevenagel 反应具有显著的协同催化作用。我 们课题组^[66]也研究了季磷类[P4444][AA]离子液体在 Knoevenagel 缩合反应中的催 化性能。结果表明[P4444][Pro]离子液体在催化 Knoevenagel 缩合反应中展现较好 的催化效果,可在不添加溶剂的条件下,短时间即可获得很高的产率。

但均相体系依旧无法避免本身的局限性,反应结束后体系分离繁杂,传热传 质被阻碍等问题^[69,70]。多孔离子聚合物作为一类新型的非相催化剂,同时兼具了 的离子液体与非均相催化剂优越性^[14,33-35,71]。因此,Ding 等人^[70]设计制备了 P[VBPIm]Cl 聚离子液体用于 Knoevenagel 反应中,并探究了该催化剂在缩合反 应中的催化活性和可能机理。实验结果表明,在较为温和条件下,产物收率可达 99.2%,接近于100%。表明聚离子液体催化剂,在绿色高效、可回收、低成本 催化方面具有广阔的前景。

1.5 本论文的研究目的、意义和主要内容

环境资源的高效利用是一直以来的研究热点,通过以上简单的总结,我们可 以看出,首先,对于二氧化碳的转化利用来讲,传统的催化剂制备繁杂,并且催 化活性不高,也存在着催化剂易于毒化失活危害生态环境等影响。因此,在化工 应用研究上,根据实际要求提升催化剂反应活性,实现工厂烟气中低浓度二氧化 碳原位转化为精细化工品是极具实际意义的;其次,对于 Knoevenagel 缩合反应 来讲,开发出"量身定制"型非均相催化剂是符合绿色化学这一理念的。因此, 我们在秉承可持续的绿色化学这一原则下,开发新型高效且环保易回收的绿色催 化剂是被高度渴求的。

基于此背景,本文旨于开发新型高效的绿色催化剂,以解决传统催化剂无法 避免的问题。离子液体与以离子液体为单体制备出的多孔离子材料作为新型绿色 反应催化剂受到了广泛的研究,它们的高度可设计性给工业的化工生产提供了广 阔的应用空间。因此,本论文根据特定反应需要,定向设计合成了多种碱性离子 液体与多孔离子材料。针对于常压与低压二氧化碳的高效转化,为解决已报道的 催化剂难以避免的缺点,如反应的刚性条件过于苛刻(高温高压)或需要添加助 催化剂并且延长反应时间才能展现出较好的催化活性。我们设计合成多种高活性 离子液体用于环化加成反应,通过探究离子液体结构与底物间的影响,发现含活 泼 H 与线性结构对环化加成反应是有促进作用的,进而提出可能的催化机理。 进一步的,以可聚离子液体为共聚单体,成功制备出不含金属位点且具备高催化 活性的多孔离子材料,首次实现纯有机聚合物在无添加剂条件下低浓度二氧化碳 高效转化为相应的环状碳酸酯,并且采用 XPS、BET、SEM、FTIR 等表征阐明 了具体的催化机理,从本质上揭示了质子型强碱多孔离子液体与低浓度二氧化碳 的作用机制。

8

第2章 乙烯基离子液体催化常压下CO₂环加成反应性 能研究

2.1 前言

近年来,由于化石能源的大量使用,"温室效应"已经成为当今国际的热点问题,对人类生态环境造成潜在的威胁,例如:全球变暖,气候异常以及冰川融化促使海平面上升等问题^[23,35,40]。其中,过度排放的二氧化碳被认为是主要的温室气体。出于这个原因,开发 C1 资源直接利用技术来处理大气中过多的二氧化碳,并获得高附加值的化工产品,已被视为一种具有可行性的方法^[47,48]。其中,二氧化碳与环氧化合物耦合加成制备五元环碳酸酯被视为最有效方法之一^[51]。并且,该反应作为一种原子经济的绿色化学反应,是克服二氧化碳惰性热力学问题的最优选择。然而,二氧化碳与环氧化合物的耦合反应是属于放热反应(ΔHr = -144 KJ mol⁻¹),主要是因为环氧化物中三元环开环过程为非自发过程,因此,该反应需要催化剂活化^[72]。然而,开发具有高活性催化剂促进环氧化合物与二氧化碳的耦合反应(或环化加成反应),特别是常压二氧化碳条件下实现高效转化,仍是一个巨大的挑战。

迄今为止,已有大量催化体系被报道,然而由于环氧化物与二氧化碳的惰性 热力学问题,造成反应的刚性条件比较苛刻,如高温(150-230℃),高压(5-20 MPa)或需添加金属卤盐作为助催化剂^[73-77]。并且在这些体系中,催化剂负载量 高、可回收性差和有机溶剂(DMF、DMSO等)使用仍然是不可避免的。因此, 开发单组分催化剂对减缓环境影响和提高绿色能源转化及利用,仍是极具挑战性 的。然而,离子液体的出现为我们提供了一个新的选择,它不仅在作为催化剂的 同时,也可充当溶剂^[78]。此外,由于离子液体的独特的结构与高度的可设计性, 使其具备一些普遍存在的特征,如不需要助催化剂的参与,特别是对有毒重金属 而言,它将是一种绿色、完美的催化剂。

在过去的几十年里,许多单组分离子液体被开发出来作为二氧化碳和环氧化物耦合生成碳酸酯的均相催化剂,包括咪唑盐、季铵盐、季磷盐和胍盐等^{[53,78-81],}。 例如张锁江等人^[53]发现离子液体结构中含有羟基官能团可加速反应进行;邢华斌 等人^[82]合成新型不定域化质子型离子液体,也可显著提升碳酸酯的收率。然而,

9

他们的条件也较为苛刻,比如高压或高温,无法在较为温和条件下实现常压二氧化碳的高效环加成反应。因此,开发新型高效离子液体催化剂是被高度渴求的。

近年来,有大量研究表明,环氧化物的开环过程通常是作为亲核反应的决定 步骤,而形成的醇盐态对惰性二氧化碳的耦合反应具有重要意义^[34,35,41-43,51,53,57,82]。 为了在温和条件下加快反应速度,对环氧化物的活化是势在必行的选择。总所周 知,环氧化合物在碱性条件下更易于转化为碳酸酯,并且二氧化碳作为典型的酸 性气体,在碱性条件下,催化剂将更易于活化二氧化碳气体^[83]。因此,基于离子 液体的高度可设计性,合成具有强碱性与含有氢键官能团的离子液体是极具可行 性的。

本工作合成了一系列官能团功能化离子液体用于二氧化碳的环化加成反应 中,成功实现在温和条件下(100 ℃,6h),常压二氧化碳高效转化为环状碳酸 酯,并通过探究离子液体结构对反应速率的影响。研究表明,碱性越强的离子液 体获得的效果越好,同时,离子液体结构中含有氢键网络与线性结构也更易于反 应的进行。并且催化剂循环5次后,其催化性能并未下降,表明催化剂具有工业 大规模应用的潜质。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

主要试剂: 1,5,7-三叠氮双环(4.4.0)癸-5-烯(TBD,98 wt.%),7-甲基-1,5,7-三 氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD,99 wt.%),1,1,3,3-四甲基胍(TMG,99 wt.%), N-甲基咪唑(MIM,99 wt.%),溴丙烯(98 wt.%),4-乙烯基苄氯(90 wt.%),氢 溴酸(HBr,80 wt.%水溶液)均购于上海麦克林试剂公司。1,8-二氮杂双环[5.4.0] 十一碳-7-烯(DBU,98 wt.%),1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN,98 wt.%), 3-氨基-1,2,4-三氮唑(99 wt.%)和盐酸(HCl)均购于上海阿达玛斯试剂有限公 司。三乙烯二胺(DABCO,99 wt.%),四丁基溴化胺(TBAB)购于北京百灵威 试剂公司。无水乙醇、乙腈和丙酮购于天津福晨化学试剂有限公司。其他使用到 的试剂,都为分析纯,均未提纯,直接使用。本文中的去离子水均为实验室自制。 试剂的分子结构示于图 2-1。



图 2-1 主要试剂的分子结构

2.2.2 实验仪器

主要实验仪器:磁力搅拌器 (DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司),旋转蒸发仪 (RE-52AA, 上海亚荣公司),真空干燥箱 (DZF-6020,精宏),电子天平 (TX2202L,岛津),真空泵 (GLD-051, ULVAC),二氧化碳气体(CO₂, 99.99%)购于南昌华盛气体有限公司。

2.2.2 ILs的合成及表征

本工作中功能化离子液体采用一步法合成。以典型的[4-VBDABCO]Cl为例, 通过4-乙烯基苄氯与DABCO在60°C条件下进行简单的季氨化反应,制备乙烯基 功能化单体,具体操作过程如下:首先,将1.68gDABCO溶解于10ml乙腈中。 随后添加4-乙烯基苄基氯1.53g于6mL乙腈溶液中。然后逐滴滴加到DABCO溶液 中,在氮气氛下,将混合物搅拌24h。过滤所得黄色沉淀,用丙酮洗涤至洗液为 中性,移入80°C真空干燥24h,获得黄色固体即为[4-VBDABCO]Cl离子液体。 同时,依照类似方法合成另外几种[AITMG]Cl、[AlDBU]Br、[AITMG]Br、[4-VBDBN]Cl、[AlMIM]Br、[4-VBTMG]Cl离子液体(如图2-2)。

另外,质子型离子液体也采用一步中和法合成,以典型的[TMGH]Br为例, 通过四甲基胍与HBr在室温下进行简单的中和反应,合成出质子型离子液体。具 体操作过程如下:首先,将1.15 g四甲基胍滴入10 mL乙腈中,随后将同摩尔的 HBr逐滴添加到TMG溶液中,剧烈搅拌2 h后,旋转蒸发出去乙腈溶剂,然后将残 余物在60℃真空干燥12 h,得到无色油状产物。其他四种[DBUH]Cl、[DBUH]Br、 [MIMH]Br、 [DABCOH]Cl离子液体也采用类似方法合成。并且,所获得的全部 离子液体,以CDCl₃或DMSO为溶剂,TMS为内标,利用核磁对离子液体的结构进行表征。



[4-VBTMG]CI: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 7.46 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 6.76-6.69 (q, 1H), 5.79 (d, 1H), 5.32 (d, 2H), 4.35 (d, 1H), 3.96 (d, 1H), 3.23 (s, 2H), 3.13 (s, 2H) 3.06 (s, 8H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm C}$ (ppm), 162.90, 161.79, 138.17, 135.89, 133.52, 129.22, 127.01, 115.07, 53.32, 41.20, 40.52, 40.28.

[AITMG]CI: ¹H NMR (400 MHz, CDCl3): $\delta_{\rm H}$ (ppm), 5.94-5.78 (m, 1H), 5.37-5.20 (m, 2H), 3.96-3.75 (m, 2H), 3.16-2.92 (t, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl3): $\delta_{\rm C}$ (ppm), 163.76, 161.56, 133.46, 131.53, 121.23, 117.90, 52.87, 46.82, 41.06, 40.58.

[AIDBU]Br: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ (ppm), 5.86-5.76 (m, 1H), 5.29-5.19 (m, 2H), 4.22-4.20 (d, 2H), 3.75-3.70 (m, 4H),3.63-3.60 (t, 2H), 2.86-2.83 (d, 2H), 2.18-2.13 (m, 2H) 1.77 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl3): $\delta_{\rm C}$ (ppm), 167.33, 130.53, 118.23, 56.06, 55.87, 49.60, 47.35, 29.23, 28.59, 26.15, 22.99, 20.34.

[AITMG]Br: ¹H NMR (400 MHz, CDCl3): 6.08-5.77 (m, 1H), 5.36-5.13 (m, 2H), 3.94-3.81 (m, 2H), 3.08 (d, 4H), 2.87 (s, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl3): $\delta_{\rm C}$ (ppm), 163.17, 161.50, 133.43, 131.47, 121.18, 117.85, 52.84, 46.82, 40.99, 40.54.

[4-VBDBN]CI: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 7.59-7.26 (m, 2H), 7.15-7.11 (m, 2H), 6.73-6.1 (m, 1H), 5.76-5.75 (d, 1H), 5.25-5.24 (d, 1H), 4.19-4.17 (t, 2H), 3.40-3.38 (t, 2H), 2.16-2.15(t, 2H), 2.7-2.4 (m, 1H), 2.17-2.13 (m, 2H), 1.96-1.93 (m, 2H), 1.43-1.40 (m, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 142 (s), 140 (s), 133 (s), 132 (s), 130 (s), 128 (s), 114 (s), 83 (s), 60 (s), 54 (s), 50 (s), 45 (s), 43 (s), 32 (s), 20 (s), 19 (s).

[AIMIM]Br: ¹H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 9.16 (s 1H), 7.74-7.72 (s, 2H), 6.07-5.99 (m, 1H), 5.37-5.27 (m, 2H), 4.86-4.84 (d, 2H), 3.86 (s, 3H); ¹³C NMR (101

MHz, CDCl₃): δ_C (ppm) 35.86 (s), 50.57 (s), 120.15 (s), 122.17 (s), 123.61 (s), 131.72 (s), 136.49 (s).

[4-VBDABCO]Cl: ¹H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 7.57 (d, 2 H), 7.42 (d, 2H), 6.69 (d, 1H), 5.80 (d, 1H), 5.35 (d, 1H), 5.07 (s, 2H), 3.78-3.64 (m, 6H), 3.26-3.09 (m, 6H) ppm; ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 139.6 (s), 135.7 (s), 133.8 (s), 126.8 (s), 126.0 (s), 116.2 (s), 66.9 (s), 51.9 (s), 45.4 (s).

[DBUH]Cl: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 10.30 (s, 1H), 3.58-3.51 (m, 2H), 3.47-.3.49 (t, 2H), 3.44-3.23 (m, 2H), 3.22 (t, 2H), 2.78-2.71 (m, 2H), 1.94-1.85 (m, 2H), 1.68-1.55 (m, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 165.33 (s), 53.26 (s), 47.84 (s), 39.50 (s), 37.37 (s), 31.20 (s), 28.27 (s), 25.96 (s), 23.39 (s), 18.88 (s).

[DBUH]Br: ¹H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 9.60 (s, 1H), 3.58-3.56 (d, 2H), 3.48 (s, 2H), 3.24 (s, 2H), 2.69-2.66 (d, 2H), 1.91 (s, 2H), 1.61 (s, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 165.34 (s), 53.34 (s), 47.86 (s), 39.50 (s), 37.39 (s), 31.52 (s), 28.19 (s), 25.89 (s), 23.29 (s), 18.83 (s).

[**MIMH**]**Br:** ¹H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 9.17 (s, 1H), 7.73-7.71 (d, 2H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 135.75 (s), 123.18 (s), 119.62 (s), 39.51 (s), 35.49 (s).

[TMGH]Br: ¹H NMR (400 MHz, D₂O): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 2.93 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 161.30 (s), 38.85 (s).

[DABCOH]Cl: ¹H NMR (400 MHz, DMSO): $\delta_{\rm H}$ (ppm) 3.04 (s, 12H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO): $\delta_{\rm C}$ (ppm) 43.93 (s), 39.49 (s).

2.3 结果与讨论

2.3.1 催化效果评估

首先考察不同催化剂的催化效果,结果如表 2-1 所示,从中不难看出,所有 (序号 1-12)阴离子部分为卤素的 ILs 在氧化苯乙烯与二氧化碳的环化加成反应 中均获得较好的催化效果,并且氧化苯乙烯的转化率与催化剂本身碱性存在着一 定的线性关系,也就是相同卤素情况下,催化剂碱性越强,获得的催化效果越好。 其中有机强碱胍类 TMG (pKa=15.2)获得的效果最优,接近于完全转化 (序号 1),这也与相关文献的报道相吻合,环氧化合物在碱性条件下更易于转化为环状 碳酸酯^[84-86]。同时,考察相同阳离子而阴离子不同的离子液体的催化活性 (序号 1,3,8,9),不难看出 Br 离子比 Cl 离子具有更好的催化活性,这也与所周知的规 律(**I>Br>Cl**⁻)相吻合^[87]。因此在环化加成反应中,强亲核卤素离子更优于弱亲 核卤素离子。

Entry	Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)
1	[AlTMG]Br	96	99
2	[AlDBU]Br	60	96
3	[AlTMG]Cl	79	92
4	[4-VBTMG]Cl	68	89
5	[AlMIM]Br	72	97
6	[4-VBDBN]Cl	57	91
7	[4-VBDABCO]Cl	29	84
8	[DBUH]Cl	71	97
9	[DBUH]Br	76	98
10	[TMGH]Br	80	99
11	[MIMH]Br	66	91
12	[DABCOH]Cl	51	72
13	TMG+TBAB	32	98
14	TMG	4	<1
15	None	n.d.	n.d.

表 2-1 不同催化剂催化氧化苯乙烯与 CO2 环加成反应的催化性能 ª

^a反应条件:氧化苯乙烯(1.2g,10 mmol), CO₂(1 bar),催化剂(0.1g,对于不同类型催化剂,基于相同的卤素位点),100 ℃,6h。

随后对比碱性相似的离子液体的催化活性(序号 1, 2, 5),其中胍类结构中 含有活泼 H,而杂环 DBU、MIM 和 DBN 结构中未含有活泼 H,因此催化剂难 以与底物中的三元氧环形成分子间氢键,从而无法加速决速步速率。进一步的, 质子型 DBU 离子液体由于含有 N-H 结构(序号 9),获得更优于[AlDBU]Br 催 化剂的效果,表明催化剂能与底物形成分子间氢键,从而促使三元环极化是提升 环化加成反应的关键(如图 2-3 所示),并且对于典型的酸性气体二氧化碳来说, 催化剂碱性越来强,越易于活化气相中的二氧化碳,并加速二氧化碳插入的过程。 而碱性最弱的 DABCO(pKa=8.1)不论是否含有活泼 H,均不能获得最优的产物 收率。同时,对比不同功能化离子液体催化剂(序号 3-4),发现离子液体空间体 积更大的[4-VBTMG]Cl 催化剂表现出的催化活性更差,这是由于催化剂的空间 体积越大,造成环氧化物的亲电活性降低,进一步抑制了决速步的速率。



图 2-3 催化剂与底物间的相互作用示意图

同时,通过空白实验对比发现,当反应体系中无任何催化剂时(序号 15), 未检出任何产物,这也表明环化加成反应无法自发进行,需要催化剂活化底物才 可进一步生产环状碳酸酯。并且即使单独添加 TMG 作为碱源催化剂(序号 14), 也很难获得产物,这是由于缺乏公认的卤素造成的。因此,在存有 TMG 的情况 下,进一步的以 TBAB 为助催化剂,为催化体系提供所必须的亲核卤素,并检测 产物的收率(序号 13)。不难发现,即使添加助催化剂,也很难获得较好的转化 率,其中氧化苯乙烯的转化率仅为 32 %,这是由于俩者均无法促进决速步速率 提升,也就是无法使环氧化物中的三元环高度极化,从而开环步(决速步)也就 无法高效进行。综上所述,对于二氧化碳的环化加成反应来讲,体系需含有必须 的亲核卤素,并且位点还需含有氢键结构与一定的碱度,才可获得较为优异的产 物收率。并且,催化剂的空间体积也应较小为宜。

2.3.2 环化加成反应的条件优化

通过催化剂对比实验,筛选出催化性能最好的[AlTMG]Br 离子液体催化剂, 系统地考察反应温度,反应时间,催化剂用量等反应参数对二氧化碳环化加成制 备环状碳酸酯的影响,以获得最优的反应条件。

首先,对反应温度影响进行了考察,温度变化范围为25-120°C,其他反应条件为:氧化苯乙烯1.2g,催化剂用量为0.1g,二氧化碳压力(1bar),6h。结果

示于图 2-4。可以看出,当反应温度从 25 ℃ 上升至 100 ℃ 时,碳酸酯收率由 19% 增至 96 %,这可归因于在这个温度范围内,温度升高利于反应进行。而继续将 温度由 100 ℃ 升至 120 ℃ 时,碳酸酯的收率仅仅增至 98%,从工业应用的角度 考虑,继续升温将会增大生产成本,并且当体系为 100 ℃ 时,即可获得很高的 产物收率,因此,综合考虑选取 100 ℃ 作为最佳反应温度。



图 2-4 反应温度对环状碳酸酯产率的影响

紧接着考察反应时间对实验的影响,总所周知,反应时间也是反应过程研究 中十分重要的参数。实验探究了不同时间段碳酸酯收率的情况,其他反应条件为: 氧化苯乙烯 1.2 g,催化剂用量为 0.1 g,二氧化碳压力(1 bar),100 °C。结果示 于图 2-5。不难看出,随着反应时间的不断延长,碳酸酯的产率从 24%逐渐上升 至 96 %,并且 2-5 h时间段产率提升最快,待反应进行至 6 h时,底物已经接近 于完全转化。继续延长反应时间,也仅仅收获 98 %的产物收率,这表明环化加 成反应随着反应时间的延长可获得较好的产物收率,特别是 2-5 h时间段,反应 加剧,提升效果明显,然而继续延长反应时间,收效甚微。因此,选取 6 h 作为 最佳反应时间



最后,在 0.05 g 至 0.125 g 范围内考察了胍类离子液体用量对反应的影响。 其他实验条件为:氧化苯乙烯 1.2 g,二氧化碳压力(1 bar),100°C,6 h。结果 示于图 2-6。当催化剂用量从 0.05 g 增加至 0.1 g 时,反应体系内活性位点与碱含 量增加,有利于氧化苯乙烯与二氧化碳反应生成环状碳酸酯,产物收率由 64 % 上升到 96%;而继续增加催化剂用量时,并未促使反应获得更高的碳酸酯收率。 因此,实验选定的最佳催化剂用量为 0.1 g。



图 2-6 催化剂用量对碳酸酯收率的影响

2.3.3 环化加成反应的催化机理研究

基于已报道文献和我们的实验结果^[53-54,59,62,74-77,82],提出了胍类[AlTMG]Br 离子液体催化剂催化氧化苯乙烯与二氧化碳环化加成反应的可能机理(图 2-7)。 具体机理如下: 首先,离子液体通过 N-H⁺键与环氧化合物中三元环中 C-O 键产 生 H···C-O 氢键相互作用,诱使 C-O 键高度极化,促使亲核卤素 Br 离子或 Cl 离子攻击 C2 位置时阻碍较小,以实现高效的开环过程;期间 Br-醇盐与离子液 体阳离子部分借助氢键相互作用所形成的活化络合物配位稳定,并随着二氧化碳 的插入形成烷基碳酸酯阴离子,随后闭环转化为环状碳酸酯,催化剂游离出继续 进下一反应。



图 2-7 胍类离子液体催化环化加成反应的可能机理

2.3.4 催化剂循环性能测试

催化剂的重复利用性与化学稳定性也是评价催化剂性能的重要参数,因此, 在最优条件下,对最优催化剂[AlTMG]Br 催化氧化苯乙烯与二氧化碳环加成反 应的重复使用性进行了系统考察。图 2-8 结果表明,催化剂[AlTMG]Br 循环使用 5 次后,环状碳酸酯收率仅有轻微下降,这可能是由于在分离回收过程中,催化 剂难免会有损失导致的。



2.4 本章小结

本章通过合成一系列功能化离子液体催化剂,并通过单体调控离子液体催化剂的种类,如[AITMG]Br、[4-VBTMG]Cl和[TMGH]Br,成功实现了二氧化碳在常压条件下即可高效转化为环状碳酸酯。通过探究离子液体结构与碱度对产物收率的影响,发现线性、强碱性、氢键和空间体积较小的催化剂,催化活性可达到最优。其中以最优催化剂[AITMG]Br为例,仅需100°C,6h即可在常压二氧化碳条件下获得高达96%的收率。同时,提出了[AITMG]Br催化环化加成反应的可能机理。此外,[AITMG]Br催化剂循环利用5次,产率依旧保持在90%以上,成功克服了传统催化剂催化活性易于毒化及失活等难题。

第3章 质子型多孔离子材料高效催化低压CO₂转化为 环状碳酸酯研究

3.1 前言

随着人类生存的生态环境日益严峻,倡导绿色化学理念已得到全球科研工作 者们的认可^[1-4,7]。其中二氧化碳作为主要的温室气体,同时也是资源丰富的 C1 资源^[48]。那么,将二氧化碳化学转化为化工产品与生物燃料是具有重要意义的。 随着多年发展,利用均相催化剂,如:金属卤化物、离子液体或金属有机配合物 等,通过环氧化物与二氧化碳的环加成反应生成环状碳酸酯^[53,87-89]。然而,均相 催化剂本身存在着难以避免的弊端,比如催化剂难以从反应介质中分离出来,而 非均相催化剂则可以通过简单的过滤分离,即可实现催化剂高效回收。

迄今为止,许多非均相催化剂已被开发出来用作二氧化碳转化,从无机分子 筛、金属有机骨架到纯有机聚合物等^[90-92]。然而如分子筛本身未含有效的活性位 点,常需接枝或浸渍法后引入活性位点,如此工序造成催化剂本身稳定性不高。 金属有机骨架由于其超高比表,对于有着二氧化碳的超高吸附能力,然而由于骨 架中金属已配位饱和,并且金属有机骨架的稳定性一直有待完善。如此种种,综 合看来,此类催化剂均很难实现低浓度二氧化碳的高效转化。近年来,随着绿色 化学的长足发展,许多离子液体为单体的多孔有机聚合物被应用于制备不同种类 的催化剂,其超高的富孔网络结构,主要以功能化单体与共聚单体自由基共聚为 基础,通过简单的自由基聚合,通过引发剂引发共聚反应制备一系列含有离子片 段的多孔离子材料^[34,93]。这些多孔离子材料具有与分子筛相似的表面面积,但使 用的均为廉价原料,并且相对于其他类别多孔材料,它的制备条件最为温和。

多孔离子材料是通过将离子液体单体共聚的方法引入到多孔网络中的聚合物材料,它不仅结合了离子液体与聚合物的优点,而且克服了离子液体高粘度、催化剂难分离等问题,并且丰富的介孔结构是改善气体吸附和多相催化传质性能提升的理想方法^[93]。详细来讲,它具有表面积大、孔隙率大、骨架稳定、易于定制等优点。可通过采用不同的功能单体,可构造出不同用途的稳定聚合物材料, 是一种很有发展前景的二氧化碳捕集转化材料。同时,基于我们先前的研究表明, 特定的功能化离子液体是能够与二氧化产生较强的范德华力与静电相互作用的, 因此,具有特定属性的多孔离子材料已然成为二氧化碳转化的潜在候选材料。 现在,我们通过一种简单的方法来制备一系列碱性多孔离子材料,其中胍类 材料以优异的性能,成功实现无金属位点且无任何添加剂或溶剂的条件下低浓度 二氧化碳高效转化为环状碳酸酯,并展现出良好的稳定性及底物普适性。同时, 通过采用 CuKa 辐射(40kv, 20ma)在 Rigaku rt-2200 x 射线衍射仪上记录粉末 x 射 线衍射数据(XRD)。采用用 NEXUS870 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)记录了红外 光谱。采用 Netzsch STA 449C 仪器,在氦气气氛下以 10c min-1 的升温速率进行 热重分析(TGA)。采用日立 SU8020 冷场发射仪进行了场发射扫描电镜(SEM)测 量。透射电镜(TEM)图像来自 Tecnai G2 F20 透射电镜仪器。在 Thermo Scientific escalab250 上进行了 x 射线光电子能谱(XPS)测量。在 77k 的 BelSorpMax 分析仪 上测量 N2 吸附等温线和 Brunauer-Emmett-Teller (BET)表面积,研究了新型材料 作为多相催化剂在环氧化物环加成反应中的性能与可能催化机制。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

主要试剂: 1,1,3,3-四甲基胍 (TMG, 99 wt.%), 溴丙烯 (98 wt.%), 氯丙烯 (98 wt.%), 4-乙烯基苄氯 (90 wt.%), 二乙烯基苯 (DVB, 80 wt.%), 偶氮二异丁基 (AIBN, 98 wt.%), 氧化环己烯 (99 wt.%)和氧化苯乙烯 (SO, 98 wt.%)均购于上海 麦克林试剂公司。1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯 (DBU, 98 wt.%), 环氧氯丙 烷 (99 wt.%), 苯基缩水甘油醚 (99 wt.%), 丁基环氧乙烷 (98 wt.%), 1,2-环氧十 二烷 (99 wt.%), 叔丁基缩水甘油基醚 (98 wt.%)均购于上海阿达玛斯试剂有限公司。四氢呋喃 (THF)购于上海润捷化学试剂有限公司。乙腈与丙酮购于天津福晨 化学试剂有限公司。其他使用到的试剂,都为分析纯,均未提纯,直接使用。本 文中的去离子水均为实验室自制。

3.2.2 实验仪器

主要实验仪器:旋转蒸发仪(RE-52AA,上海亚荣公司),真空干燥箱(DZF-6020,精宏),磁力搅拌器(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司),电子天平(TX2202L,岛津),真空泵(GLD-051,ULVAC),二氧化碳气体(CO₂,99.99%),低浓度二氧化碳气体(含有15%的CO₂与85%的N₂)购于南昌华盛气体有限公司。

21

分析仪器: 核磁共振波谱仪 (Bruker Ascend 400), X 射线衍射仪 (Rigaku RINT-2200),场发射扫描电子显微镜仪 (HITACHI SU8020),透射电子显微镜仪 (Tecnai G2 F20), X 射线光电子能谱仪 (Thermo Scientific ESCALAB 250),傅立 叶红外光谱仪 (NEXUS870 FTIR),元素分析仪 (Elementar Vario El III),热重- 差热分析仪 (PerkinElmer Diamond TG/DTA),差示扫描量热仪 (Netzsch DSC 200F3),BET 比表面积仪 (BelSorp-Max)。

3.2.3 多孔材料的制备及表征

3.2.3.1 合成 ILs 前驱体

本工作所设计的四种 ILs 前驱体 ([AlTMG]Br、[AlTMG]Cl、 [AlDBU]Br 和 [4-VBTMG]Cl)均采用一步法制备。以典型的 [AlTMG]Br 为例,具体操作过程 如下:首先,分别称取溴丙烯 1.20 g 和四甲基胍 1.15 g,依次滴入含有 10 mL 乙腈的圆底烧瓶中 (50 mL)。随后密封瓶口,并使用真空泵抽尽瓶中空气,待瓶 中空气抽取完毕,迅速插入氮气球;磁力搅拌条件下 60 °C 反应 24 小时,反应 结束后,将所得粗盐移入旋转蒸发仪蒸干溶剂,随后用丙酮洗涤至洗液为中性, 之后在 80 °C 真空干燥 24 h,获得白色固体[AlTMG]Br 离子液体。同时,依照 同样的方法合成了另外三种[AlTMG]Cl、 [AlDBU]Br 和 [4-VBTMG]Cl 离子液 体,其结构如图 3-1 所示。所获得的四种 ILs,以 CDCl₃为溶剂,TMS 为内标, 利用核磁对 ILs 的前驱体结构进行表征。



图 3-1 离子液体前驱体

[4-VBTMG]Cl: 深黄色固体 (产率 97%), ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm) 7.46 (d, 2H), 7.23 (d, 2H), 6.76-6.69 (q, 1H), 5.79 (d, 1H), 5.32 (d, 2H), 4.35 (d, 1H), 3.96 (d, 1H), 3.23 (s, 2H), 3.13 (s, 2H) 3.06 (s, 8H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm), 162.90, 161.79, 138.17, 135.89, 133.52, 129.22, 127.01, 115.07, 53.32, 41.20, 40.52, 40.28; 熔点: 202 °C。

[AITMG]Cl: 白色固体 (产率 91%), ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm), 5.94-5.78 (m, 1H), 5.37-5.20 (m, 2H), 3.96-3.75 (m, 2H), 3.16-2.92 (t, 12H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl3): δ_C (ppm), 163.76, 161.56, 133.46, 131.53, 121.23, 117.90, 52.87, 46.82, 41.06, 40.58; 熔点: 129 ℃。

[AIDBU]Br: 白色固体 (产率 98%), ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_H (ppm), 5.86-5.76 (m, 1H), 5.29-5.19 (m, 2H), 4.22-4.20 (d, 2H), 3.75-3.70 (m, 4H), 3.63-3.60 (t, 2H), 2.86-2.83 (d, 2H), 2.18-2.13 (m, 2H) 1.77 (s, 6H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl3): δ_C (ppm), 167.33, 130.53, 118.23, 56.06, 55.87, 49.60, 47.35, 29.23, 28.59, 26.15, 22.99, 20.34; 熔点: 88 °C。

[AITMG]Br: 白色固体 (产率 98%), ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 6.08-5.77 (m, 1H), 5.36-5.13 (m, 2H), 3.94-3.81 (m, 2H), 3.08 (d, 4H), 2.87 (s, 8H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ_C (ppm), 163.17, 161.50, 133.43, 131.47, 121.18, 117.85, 52.84, 46.82, 40.99, 40.54; 熔点: 106 ℃。

3.2.3.2 制备多孔离子材料

本工作涉及的多孔离子材料均由 ILs 前驱体与 DVB 通过自由基共聚的方式 获得,并随着改变不同的离子单体,可获得不同类型的多孔离子材料。具体的合 成路线如图 3-2 所示,以制备 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 催化剂为例,具体步骤如下: 首先,分别称取 1 g [AlTMG]Br、2 mL DVB、30 mL THF、2.5 mL 水和 0.08 g AIBN,依次添加到不锈钢高压釜中。在室温下搅拌 3h 后,移入 100 ℃ 烘箱中 保持 24h,待产物冷却至室温,用 THF 和去离子水洗涤 5 次,所得白色固体粉末 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 在 80 ℃ 真空干燥过夜,收率约 95 %。此外,所获得的所 有多孔离子材料均不溶于常见的有机溶剂(如 EtOH、DMF、DMAC 和 THF)。



图 3-2 多孔离子材料的制备过程

3.2.3.3 多孔离子材料催化剂表征

首先,样品采用 X 射线衍射仪表征晶型,测试条件为 Cu_{Ka} 辐射,管压 40 KV,管流 40 mA。随后采用元素分析仪对样品进行了 C, N, H 元素分析。采用 溴化钾压片法在 NEXUS870 型红外光谱仪上测定了样品的傅里叶变换红外光谱。 样品表面元素化学态采用 X 射线光电子能谱仪表征。样品的颗粒大小和形貌采 用场发射扫描电镜在 5KV 下进行扫描观察。样品的内部多孔结构采用透射电子 显微镜仪进行表征。氮气吸附-脱附采用麦奇克拜尔公司生产的 BelSorp-Max 型 比表面仪在 77 K 下进行,测试前,样品在 100 °C 下真空除气 10 h,样品的比表 面积采用 BET 方法计算获得; CO₂吸附性能测试是在 0 °C 常压下测试样品的吸 附能力。采用热重-差热分析仪测试样品的 TG-DTA 曲线,氮气为吹扫气,以 10 °C/min 的升温速率从室温升高至 800 °C。

3.2.4 低压CO2转化实验

对于模拟烟气的低浓度 CO₂(1 bar, 15%的 CO₂与85%的 N₂)环化加成反应,主要由催化剂与原料在装有冷凝回流器的25mL圆底烧瓶和带有低浓度 CO₂气球的环境中进行反应。以典型催化剂 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 与氧化苯乙烯为例,具体操作步骤如下:将1.2g的氧化苯乙烯与50mg 催化剂依次装入25mL 的圆底烧瓶中,插入回流管,管口密封后抽真空,待瓶内空气抽尽后,将低压 CO₂气球插入管口处。待反应完成后,将反应混合物离心除去固体催化剂,获得澄清反应液,随后使用气相色谱-质谱仪(GC-MS, TRACE 1300-ISQ)对得到的反应液进行定性分析,用气相色谱-质谱仪(GC, Agilent HP7890B)采用面积归一化法

进行定量分析,其中气相色谱-质谱仪配有氢火焰离子化检测器和毛细管柱(HP-5,甲基聚硅氧烷,30m×0.25m×0.25μm),以氮气为载气,载气流速为3mL/min, 检测器与汽化室温度均设置为250°C。

催化剂循环测试实验,具体操作如下:待反应混合液离心分离后,吸出液相 反应液待测,固相催化剂用乙醇洗涤5次,真空干燥之后,重新投入下一次环化 加成反应中。

3.3 结果与讨论

3.3.1 材料表征

首先对样品的化学成分采用 CHN 分析(详见表 3-1),结果表明 0.2 与1比例的多孔材料中 N 含量分别在 3.08-4.93 wt.%与 6.89-12.97 wt.%范围内,说明几 乎所有的 ILs 前驱体都参与了自由基聚合反应。因此,在二氧化碳环化加成反应中,不同催化剂的活性位点由 IL 和 DVB 的原料配比控制在相同的范围内。

Commlog	N content ^a	$\mathbf{S}_{\text{BET}}^{b}$	V_P^c	$D_P{}^d$
Samples	(wt.%)	(m^2/g)	(cm^{3}/g)	(nm)
PDVB-[A1TMG]Br-0.2	4.69	151.72	0.98	18.67
PDVB-[AlDBU]Br-0.2	3.08	90.89	0.46	10.55
PDVB-[A1TMG]C1-0.2	4.93	187.02	0.65	10.13
PDVB-[4-VBTMG]C1-0.2	4.52	72.89	0.79	7.54
PDVB-[A1TMG]Br-1	11.43	12.66	0.03	17.34
PDVB-[A1DBU]Br-1	6.89	10.30	0.02	25.15
PDVB-[AlTMG]Cl-1	12.97	14.94	0.05	27.07
PDVB-[4-VBTMG]Cl-1	10.51	5.12	0.01	38.66

表3-1 多孔离子材料的物理特性

^a Measured by elemental analysis.

^b BET surface area.

^c Total pore volume.

^d Average pore size.

图 3-3 所示为四种多孔离子材料与聚二乙烯基苯 (PDVB) 的 XRD 图,从图 中可以看出,所制备的多孔离子材料与 PDVB 聚合物网络结构均为典型的无定

形,这是由于共聚物是通过自由基聚合获得,如聚合过程中无模板剂(如 P123, F127)存在,必定会无序聚合,从而获得典型的无定形材料^[94]。



通过氮气吸附-脱附分析测定了所得样品的比表面积。不同比例的样品氮气吸附等温线如图 3-4 (a)所示。从图中可以看出,0.2 比例样品的吸附等温线在 0.45-0.9 的相对压力下均呈现出明显的回滞环,归属于 IV 型等温线,表明 0.2 比例材料中存在介孔结构,同时,在 0.9 以上的相对压力下,吸附量稳定增加,表明材料中存在微孔结构,所以,0.2 比例材料中均存在多极孔结构。然而,在图 3-4 与表 1 中可观察出,含有较高 ILs 含量的 1 比例材料基本都呈现无孔结构,根据相关文献报道,如果共聚体系中高极性 ILs 含量较大,那么在自由基聚合过程中,可能导致共聚物的团聚,从而造成死孔,导致 BET 表面积很小^[34,93]。同时还观察到,对于相同阳离子而阴离子不同的同比例多孔离子材料,含有 CI 离子的多孔离子材料比含有 Br 离子的多孔离子材料具有更大的 BET 表面积,这是因为前者的离子直径小于后者,而阴离子直径越小,形成孔所需的空间体积越小,单位体积内便可获得更丰富的孔结构,从而导致 BET 表面积越大。

为考察样品对二氧化碳的吸附性能,我们更进一步的测量了 0.2 比例样品的 二氧化碳吸收能力,实验结果如图 3-4 (b)所示,PDVB-[AlTMG]Br-0.2 在 273 K 和 1 bar 下具有良好的二氧化碳亲和力 (18.56 cm³·g¹)。同时,还考察了 1 比 例样品对二氧化碳的吸收能力,但无孔样品对二氧化碳的吸附量均未检测到。结 合以上 BET 分析结果,大比表面积的吸附能力明显强于小比表面积的吸附能力, 为 CO₂ 气体的吸附提供了更多的孔隙。同时,由于 Cl 离子的碱性比 Br 离子更 强,含 Cl 离子的样品对属于酸性气体的二氧化碳具有更强的吸附能力。

26



图 3-4 (a) 氮气吸附-脱附等温线和 (b) CO2 吸附等温线

图 3-5 所示为 PDVB-[4-VBTMG]CI-0.2 和 PDVB-[AITMG]Br-0.2 在不同放大 倍数下 SEM 和 TEM 的光学图像,从中不难看出,材料的原始颗粒主体为纳米 级,其中宽度约为 30 nm,长度约为几十到几百纳米。这些原始粒子之间彼此交 联,从而形成孔径范围约几纳米到几十纳米的交联骨架,并且这一现象通过 TEM 图像得到了进一步证实;同时,对比 PDVB-[AITMG]Br-0.2 与 PDVB-[4-VBTMG]CI-0.2 俩者的 SEM 和 TEM 图像,很容易发现 PDVB-[AITMG]Br-0.2 具 有比 PDVB-[4-VBTMG]CI-0.2 更丰富的多孔结构,这是由于[4-VBTMG]CI 前驱 体所占的空间体积相对于[AITMG]Br 具有更大的空间结构,因此在聚合造孔的 过程中,很难获得较为丰富的孔结构。与此同时,通结合 BET、SEM 和 TEM 分析,这些多孔离子材料均表现出明显的多级孔结构。



图 3-5 PDVB-[4-VBTMG]Cl-0.2 的 SEM (a, b)与 TEM(c)图谱, PDVB-[AITMG]Br-0.2 的 SEM (d, e)与 TEM (f)图谱

图 3-6 所示为 ILs 前驱体、0.2 比例的多孔离子材料和空白 PDVB 聚合物的 红外光谱图。自图中可看出,所制备的多孔离子材料和空白 PDVB 聚合物在 1490 cm⁻¹-1600 cm⁻¹范围内都呈现出相同的吸收峰,归属于苯环骨架的伸缩振动,表 明多孔离子材料中存在二乙烯基苯的共聚结构^[95];同时,由于所有的多孔离子材 料在 1490-1600 cm⁻¹范围内与空白 PDVB 聚合物表现出相同的吸附峰,而 ILs 前 驱体在相同范围内并没有表现出类似的吸收峰,这表明 ILs 前驱体与 DVB 共聚 成功,也与元素分析结果相吻合。此外,在 a-h 的 FTIR 光谱中,1639 cm⁻¹处的 吸收波段来自于 ILs 前驱体和多孔离子材料的 C=N 伸缩振动峰^[96-97];而 1561 cm⁻¹ 为胍基 ILs 前驱体的 N-H⁺伸缩振动特征峰^[98],与杂环 DBU 型 ILs 前驱体明显 不同,表明功能化 TMG 型 ILs 前驱体中含有活泼 H 质子,而 DBU 型 ILs 前驱 体未含有类似的活泼 H 结构。



图 3-6 ILs 前驱体, 0.2 比例多孔离子材料和空白 PDVB 聚合物的红外光谱图.

为了进一步深入了解多孔离子材料催化剂的化学态与结构,通过 XPS 表征 测定胍类 PDVB-[AITMG]Br 与氮杂环类 PDVB-[AIDBU]Br 为代表的催化剂,如 图 3-7 所示。自图中可看出,胍类 PDVB-[AITMG]Br 和氮杂环类 PDVB-[AIDBU]Br 均显示出 C、N 和 Br 元素的全谱信号峰(图 3-7 a)),表明这些多孔材料中均存 在 ILs 基团。而 C 1s 谱图(图 3-7b)为经过 XPS 分峰拟合分析,可分为三个不 同的峰,C 1s 峰在 284.5 和 284.6 eV 可归属于 C-C 键,而 285.7 和 285.8 eV 则归

属于 C-N 键, 290.8 和 291.2 eV 归属于 C 1s 卫星峰^[99]。DBU 杂环类 PDVB-[AIDBU]Br-0.2 催化剂的 N 1s 谱图(图 3-7 c)显示出三个不同的 N 1s 光谱峰, 电子结合能主要为 398.8, 400.0 和 400.7 eV,分别归属于吡啶氮,吡咯氮和铵态 氮;胍类 PDVB-[AITMG]Br 则在 N 1s 光谱上显示出两个明显的信号峰,其中 399.7 eV 可归属于吡咯氮,约 400.5 eV 则归属于铵态氮^[100-101]。两种催化剂在 Br 3d 的 XPS 光谱中均出现双峰信号(图 3-7 d),其中 Br 3d_{3/2}和 Br 3d_{5/2}电子结合 能主要处于 66-69 eV 区域。同时,与胍类 PDVB-[AITMG]Br 所处 67.1 eV 和 68.2 eV 结合能相比,氮杂环类 PDVB-[AIDBU]Br 的结合能相对较低,分别为 66.8 eV 和 67.8 eV,表明胍类材料中 ILs 阴阳离子之间的相互静电作用明显强于氮杂环 类材料;同时表明,由于胍类材料中含有强氢键网络,所以胍类材料中 Br 离子 更易于游离于阳离子附近^[93,102]。这一现象表明,当"N-R"连接到不同的基团"R" 时,如 "N-H⁺"、"N⁺-C",含活泼 H 的 "N-H⁺" 键可使离子之间发生微小变化, 从而增强卤素与阳离子之间的相互作用能力,继而提高催化剂活性。



图 3-7 XPS 光谱 (a) 全谱, (b) C 1s 光谱, (c) N 1s 光谱 和 (d) Br 3d 光谱。

图 3-8 所示为多孔离子材料的热分析曲线,从 TGA 曲线可以看出 ILs 前驱 体与多孔离子材料的初始分解温度均高于 250 °C,表明这些材料均具有很好的热稳定性,这代表着催化剂可耐受较为苛刻的条件,如高温高压条件下,不易发生 催化剂分解。



图 3-8 ILs 前驱体和 0.2 比例多孔离子材料的 TGA 曲线

3.3.2 多孔离子材料在环化加成反应中的催化性能研究

3.3.2.1 评估常压 CO2的环化加成反应

首先研究了多孔离子材料对环氧化合物与常压二氧化碳(1bar)在较为温和的条件下(100°C,6h)环化加成反应的催化效果,并且催化体系中无任何助催化剂、有机溶剂或其它金属添加剂,催化结果如图 3-9 所示。从图中可以看出,所有多孔离子材料对该反应均具有不同的催化活性,其中胍类 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 催化剂甚至在室温条件下也可获得很好的催化效果。大多数1比例多孔离子材料的催化效果优于 0.2 比例多孔离子材料,这主要是因为1 比例多 孔离子材料中含有的 IL 基团较高,所以在骨架中可暴露出更多的活性位点。而 对于 PDVB-[AlTMG]Br 催化剂,0.2 比例便可获得 99 %的收率和 99%的选择性, 催化效果优于 1 比例多孔离子材料,造成此结果可能是由于 PDVB-[AlTMG]Br 中高极性 ILs 成分含量过高,共聚过程中易于团聚,活性位点将会被 DVB 骨架 包裹,很难与原料接触;并且结合 BET 数据,高比例 ILs 材料的比表面积均较低,很难提升催化体系传质^[93]。上述结果表明,较多的 ILs 基团含量并不一定具 有较高的催化效率,只有暴露出足够的活性位点并兼有较大比表面积才可获得较好的催化活性。

具体来说,在相同的反应条件下,对于碱度相近并且阴离子相同的胍类 PDVB-[AITMG]Br 和氮杂环类 PDVB-[AIDBU]Br,前者的催化活性明显优于后 者。值得注意的是,对于 PDVB-[AITMG]Br 催化剂,随着反应时间的延长,即 使在室温下也能得到很好的产率。从分子结构方面可以理解为 PDVB-[AITMG]Br 中含有 N-H⁺类型活泼氢,可与环氧化合物中的三元环 C-O 键形成较强氢键,导 致 C-O 键高度极化,显著加快三元环的开环过程(决速步)和随后的二氧化碳的 插入。此外, XPS 分析结果表明,阳离子含有 N-H⁺键结构能够增强阳离子与 Br 离子之间的相互作用,从而进一步促进环氧化合物与二氧化碳的环加成反应。然 而,XPS 和 FTIR 结果表明,氮杂环 PDVB-[AIDBU]Br 的结构中未含有 N-H⁺型 氢,所以 PDVB-[AIDBU]Br 中的 N⁺-C 键不能与环氧化合物的 O 原子形成分子 间氢键。因此,在相同的反应条件下,不能显著加快环氧化合物的开环过程,从 而导致环状碳酸酯的产率较低。



图 3-9 反应条件: SO (1.2 g, 10 mmol), CO₂ (1 bar), catalyst (50 mg, 对于不同类型催化剂, 基于相同的卤素位点), 100°C, 6 h。

对于类似结构而阴离子不同的 PDVB-[AITMG]Br 和 PDVB-[AITMG]Cl 来说, 当用作为环化加成反应催化剂时,在相同的反应条件下,前者环状碳酸酯的收率 低于后者,这主要是因为卤素离子可亲核进攻三元环上 C2 位置碳,促使三元环 开环,而溴离子的亲核性远强于 Cl 离子,从而导致 PDVB-[AITMG]Br 的催化活 性远高于 PDVB-[AITMG]Cl。此外, PDVB-[4-VBTMG]Cl 的催化活性远低于 PDVB-[AITMG]Cl,这也可以从分子结构方面理解,因为 PDVB-[4-VBTMG]Cl 的 空间位阻效应大于 PDVB-[AITMG]Cl,这将导致环氧化合物的亲电活性降低,并 最终导致减少 PDVB-[4-VBTMG]Cl 的催化活性。

为进一步探究阴离子对环化加成反应的影响。使用 PDVB-[4-VBTMG]Cl 催 化剂进行离子交换,将阴离子部分置换为 T6N 离子,并重新投入环化加成反应 中。自图中不难发现,当阴离子为 T6N 离子时,PDVB-[4-VBTMG] T6N 的催化 效果并不理想,在相同的反应条件下,即使反应时间延长至 17 h,也只能获得 31 % 的产率和 78 %的选择性,其中还因为多孔离子材料的离子交换率远小于 30 %, 材料中依旧残留大部分卤素离子在起着关键作用^[103]。同时,作为对照试验,空 白 PDVB 的反应体系中未检出任何产物,这主要是由于缺乏公认的卤化阴离子 作为环化加成反应的活性位点,所以无实际催化活性^[104]。随后,继续使用空白 PDVB 材料为催化剂,在体系中加入四丁基溴化胺作为助催化剂,为其提供卤素 阴离子。结果表明,在反应体系中环状碳酸酯的收率依旧较低,只为 31 %的收 率,表明卤素离子对未极化的三元环 C-O 键的开环速率要低得多。综合以上结 果,表明强碱性结构并含 N-H^{*}键的胍类 PDVB-[AITMG]Br 的催化活性明显优于 氮杂环类 PDVB-[AIDBU]Br 催化剂,并且空间位阻效应较大的 ILs 并不利于环 化加成反应的进行。

3.3.2.2 低浓度 CO₂条件下的催化性能研究

从工业应用和减少污染的角度来看,将烟气直接转化为高附加值的化学用品 是有吸引力的,其中烟气排放温度约为90-130°C,二氧化碳的占比含量约为15% ^[105-110]。由于 0.2 比例样品展现出高效的二氧化碳转化和环化加成反应活性显著, 在模拟烟气中将采用 0.2 比例样品与其他环氧化合物进行二氧化碳低压转化(1 bar, 15% CO₂, 85% N₂,模拟大部分烟气成分)。相应的结果如图 3-10 所示, 可见 PDVB-[AITMG]Br-0.2 在低浓度二氧化碳条件下(100°C,48h),并且未含 有任何添加剂,依旧可获得 99%的收率,而其他三种催化剂在相同的条件下基 本未发生反应。详细来讲,对于氮杂环类 PDVB-[AIDBU]Br-0.2 催化剂,虽拥有 与胍类 PDVB-[AITMG]Br-0.2 类似的碱度,但在低压反应中表现出的催化活性依 旧很低,这说明虽然强碱性条件下会使环氧化合物更易于转化为环状碳酸酯,但 如未含有高效的活性位点或催化结构,仍将无法实现低压二氧化碳的高效转化。 而对于相同阳离子的 PDVB-[AITMG]CI-0.2 催化剂也未获得良好的环状碳酸酯 收率,这说明具有强亲核性的阴离子对低压二氧化碳环化加成反应依旧是不可或 缺的。同时,从 PDVB-[4-VBTMG]Cl-0.2 催化剂的催化效果就可看出,具有较大空间位阻的催化剂,在低压反应中,由于其会抑制底物的亲电活性,从而影响到环化加成反应的收率,因此,催化剂位点的空间位阻效应也是至关重要的影响。综上结果,表明强碱性并含有 N-H⁺结构 Br 离子催化剂对低压条件下的环氧化合物的环化加成反应具有优异的催化活性,明显优于其他类型催化剂。



图 3-10 反应条件: SO (1.2g, 10 mmol), CO₂ (0.15 bar), catalyst (50 mg, 对于同比 例不同类型催化剂, 基于相同的卤素位点), 100 ℃, 48 h。

同时,进一步探讨了 PDVB-[AITMG]Br-0.2 对其他底物的催化活性,结果如 表 3-2 所示,可见 PDVB-[AITMG]Br-0.2 在低浓度二氧化碳条件下,对环氧类化 合物的环化加成反应具有很高的催化活性,所检测的各类环氧化合物均转化为相 应的环状碳酸酯,收率高达 85-99 % (序号 1-16))。值得注意的是,对于一些具 有挑战性的底物如环氧环己烷,由于 C-O 键处于苯环上,造成该底物极难活化, 因此,绝大多数多孔材料如不添加金属卤盐作为助催化剂,是很难实现低压条件 下环氧环己烷的高效转化^[23,111];而使用 PDVB-[AITMG]Br-0.2 作为催化剂,仅需 延长反应时间即可获得很高的收率 (序号 16),这表明胍类 PDVB-[AITMG]Br-0.2 催化剂对环氧化合物的低压转化是具有显著的优越性。同时,PDVB-[AITMG]Br-0.2 优异的性能也可能来源于其高度活跃的线性催化中心,从而提高 了反应效率。

硕士学位论文

Fntry	Substants	Duo duo t	P _{CO2}	Time	Yield	Selectivity
Entry	Substrate	Product	(bar)	(h)	(%)	(%)
1		o-{o	1	6	99	99
2		0	0.15	48	99	99
3	<u>o</u>	o	1	6	98	99
4	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	0.15	48	95	99
5	0	o	1	6	96	99
6	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₂ H ₂₅	0.15	72	90	99
7	Q	o-4 ⁰	1	6	96	99
8	Cl		0.15	48	92	99
9		~ 0	1	6	99	99
10			0.15	48	96	99
11	0	0-40	1	6	97	99
12			0.15	48	99	99
13		o-4°	1	6	96	99
14	λ_{0}	\rightarrow $0 \sim 0 \sim 0$	0.15	48	93	99
15			1	17	85	99
16	U		0.15	96	90	99

表3-2 PDVB-[AITMG]Br-0.2催化二氧化碳与不同环氧化合物的环化加成反应^a

^a反应条件:氧化苯乙烯 (1.2g, 10 mmol), CO₂ (1 bar),催化剂 (0.1g), 100 ℃, 6h。

此外,与文献报道的非均相催化剂相比, 胍类 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 在相同 甚至更温和的条件下作为催化剂便可以获得更高的收率(表 3-3), 验证了 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 是该类反应的一个有应用前景的候选催化剂。其中,针对低压二 氧化碳条件下的环化加成反应, PDVB-[AlTMG]Br-0.2 在同类催化剂中反应条件 最为温和,这表明 PDVB-[AlTMG]Br-0.2 在以烟气为 CO₂ 源的环化加成反应中 具有很大的应用潜力。

E 4	Catalant	Constalent	CO ₂	Т	t	Yield	Def	
Entry	Catalyst	Cocatalyst	(bar)	(°C)	(h)	(%)	Kei.	
1	Poly[Vbim]Cl	None	50	140	24	67	112	
2	NPILs-BPA	None	20	150	4	88	113	
3	PCP-Cl	None	30	100	12	16	114	
4	PPh3-ILBr-@POPs	$ZnBr_2$	30	120	1	20	115	
5	Gd-MOF	n-Bu ₄ NBr	20	80	12	93	116	
6	BPO4	KI	40	110	15	95	117	
7	NH ₃ I-Zn/SBA-15	None	30	130	12	71	118	
8	Compound 1	n-Bu ₄ NBr	8	80	8	81	119	
9	PGDBr-5-2OH	n-Bu ₄ NI	4	70	16	93	93	
10	Ti-PCP	n-Bu ₄ NBr	1	100	24	99	120	
11	UiO-67 MOF	n-Bu ₄ NBr	1	90	12	51	59	
12	PIP-Bn-Cl	None	1	100	24	87	121	
13	IP-3	None	1	100	24	40	122	
14	Ca/DOD TDD	n-Bu ₄ NBr	1	50	48	74	102	
14	Co/POP-TPP	n-Bu ₄ NBr	0.15	29	48	41	123	
15		$ZnBr_2$	1	25	120	93	22	
15	HIP-BI-2	$ZnBr_2$	0.15	55	120	89	23	
		None	1	100	6	99	T 1.1.	
16	PDVB-[AlTMG]Br-0.2	None	1	25	96	91	1 ms	
		None	0.15	100	48	99	WORK	

表3-3 不同催化剂对环氧苯乙烯环化加成反应的催化效果

3.3.3 催化剂循环性能测试

催化剂的再循环利用能力和稳定性也是评价催化剂性能的重要参数。因此在 最优的反应条件下,通过多次循环试验,考察了常压下胍类 PDVB-[AITMG]Br-0.2 在环化加成反应中的可重复利用性。如图 3-11a 所示,催化剂经 5 次循环运 行后,催化剂性能仍可保持初始活性;同时采用 FTIR 表征了新鲜与 5 次重复利 用后的 PDVB-[AITMG]Br-0.2 催化剂,不难发现,催化剂经 5 次循环运行后依旧 保留良好的特征波段(图 3-11b),这反映了胍类 PDVB-[AITMG]Br-0.2 催化剂在 环化加成反应中具有稳定的可重复利用性。



图 3-11 (a) PDVB-[AITMG]Br-0.2 催化剂的可重复性测试与 (b) 5 次循环后的 FTIR 表征

为进一步探究非均相催化剂在反应中的稳定性,采用热过滤试验研究了 PDVB-[AITMG]Br-0.2 催化剂在常压条件下的环加成反应是否存在催化剂浸出形 成均相活性位点。具体过程,在100°C,1bar 二氧化碳的条件下反应3h,随后 取出反应混合物,催化剂固体经过滤分离后,将滤液再注入反应器中进一步反应, 其中3h的碳酸酯收率为69%(图3-12)。随后的检测表明,催化剂去除后滤液 中并没有进一步的底物转化,这也证实了胍类 PDVB-[AITMG]Br-0.2 催化剂在催 化过程中未有浸出的活性位点,再次表明该类催化剂在环化加成反应体系中具有 优异的稳定性及重复利用性。



3.4 本章小结

总之,我们设计制备了四种多孔离子材料,成功实现在无助催化剂及常温常 压下将二氧化碳高效转化为环状碳酸酯。值得一提的是,在无金属添加剂和低浓 度二氧化碳(0.15 bar)下也可获得优异的产物收率(≥99%),表明制备的多孔 离子材料在环化加成反应中具有极高活性。而且催化剂对环氧化底物的催化过程 中展现出很好的普适性。进一步的,采用 XPS、BET、SEM、TEM、FTIR 等表 征,阐明了多孔离子材料催化剂在环化加成反应中催化机制。另外,通过热过滤 与重复利用实验,表明催化剂具有很好的稳定性。因此,有理由相信这种易于制 备且原料低廉的多孔催化剂在二氧化碳捕获与转化利用中,具有潜在的工业应用 价值。

第4章 碱性多孔离子材料催化Knoevenagel反应研究

4.1 前言

对于碱催化反应来讲,尤其是非均相体系的催化反应,已有大量的工业应用 实例。虽然对于不同类型反应,要求的催化剂活性位点不同,但一般都符合在一 定范围内,催化剂碱性越强则产物收率越高规律^[124-130]。因此,制备具有可调控 的碱强度催化剂,一直是催化研究的热点之一。Knoevenagel 缩合反应作为经典 的碱催化反应,它的反应速率是随催化剂本身碱度的增强而增快。该反应常用于 催化领域中 C=C 双键的形成,能够直接合成大量有用的精细化工品或化工中间 体。因此,在诸多领域有着广泛的应用^[64-66,131-133]。

传统工业上 Knoevenagel 缩合反应催化剂主要为 NaOH 等无机盐催化剂^[66-67,131],在均相体系中,通过简单的加热搅拌即可获得相应产物,同时亦可采用有 机胺及其盐等作催化剂^[134]。相对于均相催化体系,在非均相体系中,由于固体 催化剂的活性位点与底物难以充分接触,因此一般所需时间较长,而且产率较低。 然而,随着新技术及新体系的不断开发,对此类反应的研究也发表出许多新的学 术论文和专利,其中之一就是以离子液体为代表的绿色催化剂。作为典型代表,我们课题组就开发出[P4444][Pro]离子液体用于 Knoevenagel 缩合反应^[66]。但离子 液体作为典型的液态熔融盐,依旧存在着分离困难等弊端。因此,进一步的,我 们继续采用上文所述的多孔离子材料作为碱性催化剂用于 Knoevenagel 反应中。

在本章中,我们采用绿色的、可循环使用的碱性多孔离子材料催化剂代替 传统的有机碱、无机碱或离子液体进行催化反应。其中,主要的功能单体仍为有 机强碱类(如TMG,DBU类),采用无溶剂的催化体系做为反应环境。通过调控 单体与共聚单体比例,实现调控催化剂碱度的目的。并探究不同聚合溶剂对催化 活性的影响,并在筛选出最佳催化剂 PDVB-[AlTMG]Br 后,探讨了该催化剂在 无溶剂条件下催化 Knoevenagel 缩合反应的最佳工艺条件。

4.2 实验部分

同 3.2 部分

4.3 结果与讨论

4.3.1 催化效果筛选

本实验首先比较了不同类型与不同比例的多孔离子材料对 Knoevenagel 缩合 反应的催化性能,并对比了其他催化剂。从表 4-1 中可以看出,多孔离子材料均 表现出不同的催化性能(序号1-12)。再结合表中聚合溶剂,发现它们的催化性 能与材料的自身碱度和聚合溶剂存在着一定关系,其中碱性离子液体含量比例越 高,其催化效果也相对较好。比如,以乙酸乙酯(EA)为聚合溶剂时,高比例的 PDVB-[AITMG]Br-1 在催化过程中表现出明显优于低比例的 PDVB-[AITMG]Br-0.5 的催化性能(序号2,3)。这是由于催化材料中含有更多的碱性位点,因此可 获得更好的催化性能。随后,我们还探讨了当乙醇(EtOH)与四氢呋喃(THF) 为聚合溶剂时的催化性能(序号3,8,9),不难看出,俩者的催化性能均弱与EA。 根据相关文献,可能是由于在自由基聚合过程中,溶剂分子极性与分子结构在造 孔过程均会产生极大影响,从而造成不同溶剂对多孔材料的孔结构表现出很大差 异^[135]。三者的分子极性大小顺序为 EtOH>THF>EA,离子液体作为典型的高极 性单体,在极性较弱的聚合溶剂中更易于形成丰富的大孔结构,而非是位点被包 裹住的材料。同时我们进一步提高离子单体含量(序号11),并未取得更为优异 的产物收率,这是因为过高的离子液体含量造成体系内极性过高,因此获得的多 孔离子材料为块状固体,相比于低比例的材料来讲,高比例材料的单位面积内暴 露出的活性位点也更低^[34]。此外,我们将多孔离子材料的阴离子部分置换为 Tf-N⁻, 根据反应结果发现,对反应并无实际影响,这也与文献报道相一致,Knoevenagels 缩合反应作为典型的碱催化反应,其他非碱性因素对反应影响不大[136-138]。进一 步的,我们也做了对照试验,使用经典无机碱 NaOH 为催化剂,在相同的反应条 件下,获得超高的产物收率,这是因为 NaOH 作为强碱,可迅速的催化反应,但 依旧存在着反应后难以分离的问题。无任何催化剂添加时,有微量产物被检出, 但也仅为4%,因此,该反应仍需要必要的催化剂催化才可取得较好的收益。

硕士学位论文

E 4	Catabut	Polymerization	Conv.	Sel.
Liniy	Catalyst	solvent	(%)	(%)
1	PDVB-[AlDBU]Br-0.5	EA	64	99
2	PDVB-[AlTMG]Br-0.5	EA	86	99
3	PDVB-[A1TMG]Br-1	EA	97	99
4	PDVB-[AITMG]Cl-1	EtOH	67	99
5	PDVB-[4-VBTMG]Cl-1	EA	80	99
6	PDVB-[AlDBU]Br-1	EA	79	99
7	PDVB-[AlTMG]Br-0.2	THF	24	99
8	PDVB-[AlTMG]Br-1	THF	75	99
9	PDVB-[AlTMG]Br-1	EtOH	63	99
10	PDVB-[4-VBTMG]Cl-1	THF	55	99
11	PDVB-[AlTMG]Br-1.5	EA	84	99
12	PDVB-[4-VBTMG]Tf ₂ N-1	EA	77	99
13	NaOH	-	92	94
14	None	-	4<	90

表 4-1 不同催化剂的催化活性 a

^a反应条件:苯甲醛 (10 mmol), 氰乙酸乙酯 (10 mmol), 催化剂 (1 wt.%苯甲醛), 70 ℃, 0.5 h。

4.3.2 反应条件优化

首先,以EA为聚合溶剂制备的PDVB-[AlTMG]Br-1为最优催化剂,详细探 充了40°C到80°C范围内反应温度对缩合反应的影响。从图4-2中不难看出, 反应随着温度的升高而迅速增加,尤其在50°C到70°C之间,反应提升最快, 其中50升至60°C期间,产率提升率接近75%。然而随着温度进一步升至80°C, 产率并未实现预期的完全转化。因此,过高的反应温度对该缩合反应来讲,并不 一定能获得完全转化的效果。因此,我们选择70°C作为最优的反应温度,也与 文献报道的非均相催化剂的最优反应温度持平^[139]。



图 4-1 温度对缩合反应的影响

随后,我们考察了反应时间对反应的影响。众所周知,反应时间是影响反应 的重要因素之一。图 4-3 展示的为反应时间对缩合反应的影响。自图中可发现, 随着延长反应时间,产率迅速增加,表明反应时间对反应有着显著的影响。详细 来讲,前 10 min 产率较低,可能是由于催化体系刚置入油浴锅时,体系温度并 未快速升至 70 °C 从而反应速率表现的并不高;而随后的 10 min,体系温度达到 最优温度,因此产率提升效果显著。然而,进一步将反应时间延长至 40 min,产 物收率未发生明显变化。这也意味着过长的反应时间是完全没有必要的,因此选 择最佳的反应时间为 0.5 h。



最后,还探讨了催化剂用量对反应的影响,结果如图 4-3 所示。随着催化剂 用量的增加,脱水缩合的反应速率增加,在相同反应时间内,催化剂用量越高则 产率越高。例如,在最优条件,当 PDVB-[AITMG]Br-1 的用量从 0.5 wt.%增加到 1 wt.%时,产率迅速从 21 %增至 97 %,这表明在一定范围内提升催化剂用量对 缩合反应有着明显的促进作用。究-其原因,主要是因为提升催化剂的用量,将会 提升反应体系中的碱强度,较高碱强度更易于底物苯甲醛与氰乙酸乙酯的转化, 这也与相关文献报道的结果相一致。因此,1 wt.%的催化剂用量被选为最佳的催 化剂用量。



4.3.4 催化剂循环性能测试

众所周知,催化剂的稳定性及重复利用性是实际工业生产里两个关键的因素。因此,在最优的反应条件下,对最优催化剂 PDVB-[AITMG]Br-1 重复循环使用了5次。每次反应后均使用大量乙醇洗涤至洗液为中性,随后放入真空烘箱中干燥,待过夜后再投入到下一次反应中。如图 4-4 所示,催化剂重复利用 5 次后,产率 虽有略有波动,可能是因为在分离过程中损失少量的催化剂,导致催化活性轻微下降,亦或是底物称取过程中底物量不完全一致造成的。由此可见,多孔离子材料催化剂[PDVB-[AITMG]Br-1 在 Knoevenagel 缩合反应中有优异的可重复利用 性。



图 4-4 催化剂的重复利用性

4.4 本章小结

本章继续使用碱性多孔离子材料催化剂用于催化苯甲醛与氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应中,并研究了不同的聚合溶剂与不同比例离子单体含量对 催化活性的影响。结果表明,以 EA 为聚合溶剂的多孔离子材料催化剂[PDVB-[AlTMG]Br-1 在催化过程中具有很好的催化效果,并且具有优异的可重复利用性。 研究还发现,对于苯甲醛与氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应来讲,催化剂碱 性越强、反应温度越高和催化剂用量越多越能显著提高产物收率,并得到了最优 反应条件:反应温度(70 ℃),反应时间(0.5 h),催化剂用量(1 wt.%)。除 此之外,也进一步探讨了离子单体与共聚单体在共聚过程中,单体与溶剂极性对 造孔的影响。因此,鉴于[PDVB-[AlTMG]Br-1 催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中 催化效果优异,对大规模的工业生产来讲,多孔离子材料类催化剂展现出潜在的 应用价值。

结论与展望

一、结论

本论文主要针对目前现存的生态环境问题, 秉持绿色化学理念, "量身定制" 了多种高活性离子液体催化剂用于二氧化碳的高效转化, 同时进一步由均相体系 发展为多相体系, 并实现模拟工业烟气中低浓度二氧化碳转化。也利用多孔离子 材料催化剂本身碱性特性, 成功用于 Knoevenagel 缩合反应。借助多种表征手段, 对所制备的离子液体及多孔离子材料的本征特性进行了表征, 系统的探究了催化 剂在不同催化体系与催化反应中的催化性能及可重复利用性, 从催化剂结构、孔 结构等方面分析了催化性能差异的原因, 从单体结构, 单体含量、温度、时间、 催化剂用量与聚合溶剂等方面优化了反应条件。

(1)成功实现了常压二氧化碳的高效转化,通过对比有机强碱,线性 TMG 与刚性 DBU 结构对环化加成的影响,并进一步探究含有 N-H⁺键结构对环氧化底 物的相互作用。研究表明,具有线性结构、强碱性、活泼 H、较小的空间体积有 利于环化加成反应的进行,并同比与均相催化剂,反应条件更为温和,催化性能 更为优异,提出可能的催化机理且离子液体循环使用性能好,具有潜在的工业应 用前景。

(2)成功设计出多种富孔结构的多孔离子材料,首次实现在不添加任何金属添加剂或溶剂的条件下,低压二氧化碳高效转化为环状碳酸酯(0.15 bar),甚至于常温常压下(25 ℃,1 bar)也展现出极其高的活性。并通过 XPS、BET、FTIR、SEM、TEM 等表征手段深入探究了催化剂与底物之间作用机制。阐明了孔结构、单体结构,单体含量对环化加成的影响。催化剂具有很好的热稳定性与重复循环性,也具有优异的底物普适性,可能为工业废气的转化利用提供了新的思路。

(3)多孔离子材料成功用于苯甲醛与氰乙酸乙酯的Knoevenagel缩合反应, 同时也详细的探究了离子单体含量、单体碱性、聚合溶剂、反应温度,反应时间、 催化剂用量对反应的影响。此外,也研究了催化剂的重复利用性,结果表明,多 孔离子材料不仅在环化加成反应中具有很好的热稳定性,在Knoevenagel缩合反 应中也同时具有优异的重复利用性,表明该类易于制备的廉价催化剂,有望实现 工业大规模生产。

二、展望

本文所涉及的离子液体以及多孔离子材料虽成功实现了二氧化碳的转化利 用,这些催化剂的合成及应用也为将来的化工生产提供了新的依据与思路。但由 于科研研究是永无止境的,并且考虑到催化剂与底物本身作用的复杂性,本文的 研究仍存在瑕疵之处,以及尚未达成的目标,需要此后进一步探索:如多孔离子 材料催化剂在常温常压下依旧需要延长反应时间才可获得较好的收率,并且对于 低压二氧化碳来讲,目前仍未实现常温条件下即可获得转化的目的。后续将重点 探究催化剂与底物之间的影响,研究其催化活性变化规律,争取早日实现常温烟 气的高效转化及拓展应用。如可能,也殷切希望能成实现大气400 ppm级二氧化 碳转化。

参考文献

[1] He M, Sun Y, Han B. Green carbon science: scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(37): 9620-9633.

[2] 闵恩泽, 傅军. 绿色化学的进展[J]. 岩矿测试, 1999, 20(2): 81-86.

[3] 朱清时. 绿色化学与可持续发展[J]. 科学新闻, 2000(24): 415-420.

[4] Horv áth I T, Anastas P T. Introduction: green chemistry[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6):2167-2168.

[5] 吴廷华,朱明乔,管雁等.绿色催化在绿色化学与技术中的定位和机遇[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版),2002,25(4):380-384.

[6] Sauer N N, Paul T. Anastas, Tracy C. Williamson, Green chemistry: Frontiers in benign chemical syntheses and processes[M]. Oxford University Press. 2000.

[7] Anastas P T, Heine, Lauren G, Williamson, Tracy C. Green chemical syntheses and processes: introduction[M]. Green Chemical Syntheses and Processes. 2000.

[8] 苏砚溪. 绿色化学技术的发展及应用[J]. 安徽化工, 2002, 28(1): 6-8.

[9] Giessen T W, Altegoer F, Nebel A J et al. A synthetic adenylation-domain-based tRNA-aminoacylation catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 127(8): 2492-2496.

[10] Benkovic SJ,Hammesschiffer S. A perspective on enzyme catalysis.[J]. Science, 2003, 301(5637): 1196-1202.

[11] Chethana B K, Mushrif S H. Brønsted and Lewis acid sites of Sn-beta zeolite, in combination with the borate salt, catalyze the epimerization of glucose: A density functional theory study[J]. Journal of Catalysis, 2015, 323: 158-164.

[12] Li Z M, Zhou Y, Tao D J, et al. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization[J]. RSC Advances, 2014, 4(24): 12160-12167.

[13] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2004, 73(1): 3-14.

[14] Stöcker M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 47(48): 9200-9211.

[15] Wei H , Yan Z , Yan D, et al. Efficient hydrolysis of hemicellulose to furfural by novel superacid SO₄H-functionalized ionic liquids[J]. Green Energy & Environment, 2019, 4: 49-55.

[16] Cao Z J, Xin Z, Tao D J et al, Highly efficient indirect hydration of olefins to alcohols using superacidic polyoxometalate-based ionic hybrids catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(19): 6654-6663.

[17] Chen F F, Huang K, Fan J P, et al. Chemical solvent in chemical solvent: a class of hybrid materials for effective capture of $CO_2[J]$. AIChE Journal, 2017, 64(9): 632-639.

[18] Huang W, Tao D J, Chen F F, et al. Synthesis of ditetrahydrofurfuryl carbonate as a fuel additive catalyzed by aminopolycarboxylate ionic liquids[J]. Catalysis Letters, 2017, 147(6): 1347-1354.

[19] Tao D J, Chen F F, Tian Z Q, et al. Highly efficient carbon monoxide capture by carbanion-functionalized ionic liquids through C-Site interactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(24): 7108-7108.

[20] Mamo W, Chebude Y, Márquezálvarez C, et al. Comparison of glucose conversion to 5-HMF using different modified mordenites in ionic liquid and biphasic media[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(8): 2766-2774.

[21] Lima S, Neves P, Antunes M M, et al. Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 363(1): 93-99.

[22] Li J, Li D, Xie J, et al. Pyrazinium polyoxometalate tetrakaidecahedron-like crystals esterify oleic acid with equimolar methanol at room temperature[J]. Journal of Catalysis, 2016, 339: 123-134.

[23] Li J, Jia D, Guo Z, et al. Imidazolinium based porous hypercrosslinked ionic polymers for efficient CO₂ capture and fixation with epoxides[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 2675-2686.

[24] Tao D J, Dong Y, Cao Z J, et al. Tuning the acidity of sulfonic functionalized ionic liquids for highly efficient and selective synthesis of terpene esters[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 41: 122-129.

[25] 张锁江. 离子液体:从基础研究到工业应用[M]. 北京:中国石化出版社,2006, 3-8.

[26] 邓友全. 离子液体—性质、制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 2-3.

[27] 顾彦龙, 彭家建, 乔琨等. 室温离子液体及其在催化和有机合成中的应用[J]. 化学进展, 2003, 15(3): 222-236.

[28] 张恒, 周志彬, 聂进. 离子液体聚合物的研究进展[J]. 化学进展, 2013, 25(5): 761-774.

[29] Plechkova N V, Seddon K R. ChemInform abstract: Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 123-50.

[30] Wang X, Hui W, Han M, et al. Removal of thiophene and its derivatives from model gasoline using polymer-supported metal chlorides ionic liquid moieties[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(8): 3418–3424.

[31]Armand M, Endres F, Macfarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future[J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 621-629.

[32] Zhao X, Zhou Y, Jin A L, et al. Co-N-C catalysts synthesized by pyrolysis of Cobased deep eutectic solvents for aerobic oxidation of alcohols[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42: 122-129.

[33] 李春喜, 熊佳丽, 孟洪等. 从 ILs 到 PILs 聚合离子液体介孔材料的制备性质 及结构调控方法[J]. 化工进展, 2016, 33(8): 1941-1950.

[34] Wang X C, Zhou Y, Guo Z J, et al. Heterogeneous conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient pressure catalyzed by ionothermal-derived meso-macroporous hierarchical poly(ionic liquid)s[J]. Chemistry Science 2015, 6(12): 6916-6924.

[35] Cao J, Shan W, Wang Q, et al. Ordered porous poly(ionic liquid) crystallines: spacing confined ionic surface enhancing selective CO₂ capture and fixation[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019,11(6): 6031-6041.

[36] Wang X C, Li J, Chen G J, et al. Hydrophobic mesoporous poly(ionic liquid)s towards highly efficient and contamination-resistant solid-base catalyst[J]. Chemcatchem, 2015, 7(6): 993-1003.

[37] Singh V, Padhan A K, Adhikary S D, et al. Poly(ionic liquid)-zinc polyoxometalate composite as a binder-free cathode for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(7): 3018-3023.

[38] Thakur N, Das Adhikary S, Kumar M, et al. Ultrasensitive and highly selective electrochemical detection of dopamine using poly(ionic liquids)-cobalt polyoxometalate/CNT Composite[J]. ACS omega, 2018, 3(3): 2966-2973.

[39] Biswas Y, Banerjee P, Mandal T K. From polymerizable ionic liquids to poly(ionic liquid)s: Structure-dependent thermal, crystalline, conductivity, and solution thermoresponsive behaviors[J]. Macromolecules, 2019, 52(3): 945-958.

[40] 陈凤凤. 碱性功能化离子液体的设计合成及碳捕集研究[D]. 江西师范大学, 2017.

[41] Zhang Y Y, Chen L, Yin S F, et al. Low-cost polymer-supported quaternary ammonium salts as high-efficiency catalysts for cycloaddition of CO₂ to epoxides[J]. Catalysis Letters, 2012, 142(11): 1376-1381.

[42] Raupach M R, Marland G, Ciais P, et al. Global and regional drivers of accelerating CO₂ emissions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2007, 104(24): 10288-10293.

[43] Hasib-ur-Rahman M, Siaj M, Larachi F. Ionic liquids for CO₂ capturedevelopment and progress[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49(4): 313-322.

[44] 纪良正. 离子液体/有机碱协同催化二氧化碳与环氧化物环加成反应[D]. 华东师范大学, 2017.

[45] 何平. 温室效应与植物光合作用—大气 CO₂ 浓度升高对植物光合机理影响 的分析[J]. 中南林业科技大学学报, 2001, 21(1): 1-4.

[46] Rodhe H. A comparison of the contribution of various gases to the greenhouse effect[J]. Science, 1990, 248(4960): 1217-1219.

[47] Olah G A, Prakash G K S, Goeppert A. Anthropogenic chemical carbon cycle for a sustainable future[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(33): 12881-12898.

[48] 何良年. 二氧化碳化学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.

[49] Yang N, Wang R. Sustainable technologies for the reclamation of greenhouse gas CO₂[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 103: 784-792.

[50] 韩文科,杨玉峰,苗韧,等. 全球碳捕集与封存 (CCS) 技术的最新进展[J]. 宏观经济研究, 2009, 12(22): 22-43.

[51] North M, Pasquale R. Mechanism of cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO₂[J]. Angewandte Chemie, 2009, 121(16): 2990-2992.

[52] 邹才能,赵群,张国生等. 能源革命:从化石能源到新能源[J]. 天然气工业, 2016, 36(1): 1-10.

[53] Sun J, Zhang S, Cheng W, et al. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO_2 to cyclic carbonate[J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49(22): 3588-3591.

[54] Goodrich P, Gunaratne H Q N, Jacquemin J, et al. Sustainable cyclic carbonate production, utilizing carbon dioxide and azolate ionic liquids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 5635-5641.

[55] Kathalikkattil A C, Babu R, Tharun J, et al. Advancements in the conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates using metal-organic frameworks as catalysts[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2015, 19(4): 223-235.

[56] Saptal V, Shinde D B, Banerjee R, et al. State-of-the-art catechol porphyrin COF catalyst for chemical fixation of carbon dioxide via cyclic carbonates and oxazolidinones[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(15): 6152-6158.

[57] Kamphuis A J, Picchioni F, Pescarmona P P. CO₂ fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications[J]. Green Chemistry, 2019, 21(3): 406-448.

[58] Bhanja P, Modak A, Bhaumik A. Porous organic polymers for CO₂ storage and conversion reactions[J]. ChemCatChem, 2019, 11(1): 244-257.

[59] Ding L G, Yao B J, Jiang W L, et al. Bifunctional imidazolium-based ionic liquid decorated UiO-67 type MOF for selective CO₂ adsorption and catalytic property for CO₂ cycloaddition with epoxides[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(4): 2337-2344.

[60] 方梦祥, 晏水平等. 烟气中 CO₂ 化学吸收法脱除技术分析与进展[C]. 二氧 化碳减排控制技术与资源化利用研讨会, 2009.

[61] Li Z, Ma X, Xiong S, et al. Facile synthesis of oxidized activated carbons for highselectivity and low-enthalpy CO₂ capture from flue gas[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(6): 4495-4500.

[62] Kang D W, Han X, Ma X J, et al. Two cyclotriveratrylene metal-organic frameworks as effective catalysts for Knoevenagel condensation and CO₂ cycloaddition with epoxides[J]. Dalton Transactions, 2018, 47(45): 16197-16204.

[63] Haferkamp S, Kraus W, Emmerling F. Studies on the mechanochemical Knoevenagel condensation of fluorinated benzaldehyde derivates[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(19): 13713-13718.

[64] 欧阳凡. Lewis 碱性功能化离子液体的设计合成及绿色催化应用[D]. 江西师范大学, 2015.

[65] Song H, Yu Y, Chen X, et al. 2-Pyrrolidinecarboxylic acid ionic liquid catalyzed Knoevenagel condensation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(4-6): 666-669.

[66] Ouyang F, Zhou Y, Li Z M, et al. Tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids as efficient catalysts for solvent-free Knoevenagel condensation reactions[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(8): 1377-1383.

[67] Forbes D C, Law A M, Morrison D W. The Knoevenagel reaction: analysis and recycling of the ionic liquid medium[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(11): 1699-1703.
[68] Liu W, Liu Y. Synergistic effect of an ionic liquid catalyst with two kinds of basic sites on Knoevenagel condensation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(8): 771-776.

[69] Saravanamurugan S, Palanichamy M, Hartmann M, et al. Knoevenagel condensation over β and Y zeolites in liquid phase under solvent free conditions[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 298: 8-15.

[70] Ding L, Li H, Zhang Y, et al. Basic polymerized imidazolide-based ionic liquid: An efficient catalyst for aqueous Knoevenagel condensation[J]. RSC Advances, 2015, 5(27): 21415-21421.

[71] 任勇源, 郭江娜, 孙哲等. 多孔聚离子液体的合成与应用[J]. 高分子通报, 2018(06): 21-31.

[72] Castro-Osma J A, Lamb K J, North M. Cr(salophen) complex catalyzed cyclic carbonate synthesis at ambient temperature and pressure[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(8): 5012-5025.

[73] Huang J W, Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide by NaI/PPh₃/PhOH[J]. The Journal of organic chemistry, 2003, 68(17): 6705-6709.

[74] Wu Z, Xie H, Yu X, et al. Lignin-based green catalyst for the chemical fixation of carbon dioxide with epoxides to form cyclic carbonates under solvent-free conditions[J]. ChemCatChem, 2013, 5(6): 1328-1333.

[75] Chen Y, Luo R, Xu Q, et al. Metalloporphyrin polymers with intercalated ionic liquids for synergistic CO₂ fixation via cyclic carbonate production[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 1074-1082.

[76] Li C, Wang W, Yan L, et al. Phosphonium salt and ZnX_2 -PPh₃ integrated hierarchical POPs: tailorable synthesis and highly efficient cooperative catalysis in CO₂ utilization[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(41): 16017-16027.

[77] Liu M, Li X, Liang L, et al. Protonated triethanolamine as multi-hydrogen bond donors catalyst for efficient cycloaddition of CO_2 to epoxides under mild and cocatalyst-free conditions[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2016, 16: 384-390.

[78] Yang H, Zheng D, Zhang J, et al. Protic quaternary ammonium ionic liquids for catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates: A combined ab initio and MD study[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(21): 7121-7129.

[79] Werner T, Tenhumberg N, Buettner H. Hydroxyl-functionalized imidazoles: highly active additives for the potassium iodide-catalyzed synthesis of 1,3-ioxolan-2-one derivatives from epoxides and carbon dioxide[J]. ChemCatChem, 2014, 6(12): 3493-3500.

[80] WeiLi D, Bi J, ShengLian L, et al. Functionalized phosphonium-based ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonate from expoxides and carbon dioxide[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 470: 183-188.

[81] Zhang S, He L N. Capture and fixation of CO₂ promoted by guanidine derivatives[J]. Australian Journal of Chemistry, 2014, 67(7): 980-988.

[82] Zhang Z, Fan F, Xing H, et al. Efficient synthesis of cyclic carbonates from atmospheric CO₂ using a positive charge delocalized ionic liquid catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4): 2841-2846.

[83] 高志文,肖林飞,陈静等. 二氧化碳与环氧化合物合成环状碳酸酯的研究进展[J]. 催化学报,2008,29(9):831-838.

[84] Parker R , Isaacs N . Errata-mechanisms of epoxide reactions (V. 59, I. 4, p. 792)[J]. Chemical Reviews, 1959, 59(6): 1126-1126.

[85] Wang T, Zheng D, Zhang J, et al. Protic pyrazolium ionic liquids: An efficient catalyst for conversion of CO_2 in the absence of metal and solvent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(2): 2574-2582.

[86] Yan X, Fu R, Liu F, et al. Novel electron-rich and sterically hindered phosphonium as a highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for CO₂ cycloaddition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(9): 3195-3203.

[87] 李福伟,肖林飞,夏春谷. 溴化锌-离子液体复合催化体系高效催化合成环状碳酸酯[J]. 高等学校化学学报,2005,26(2):343-345.

[88] Peng J, Deng Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids[J]. New Journal of Chemistry, 2001, 25(4): 639-641.

[89] Decortes A, Castilla A M, Kleij A W. Salen-complex-mediated formation of cyclic carbonates by cycloaddition of Co2 to epoxides[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(51): 9822-9837.

[90] Ryu H, Roshan R, Kim M I, et al. Cycloaddition of carbon dioxide with propylene oxide using zeolitic imidazolate framework ZIF-23 as a catalyst[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(3): 928-934.

[91] Cho H Y, Yang D A, Kim J, et al. CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating[J]. Catalysis Today, 2012, 185(1): 35-40.

[92] Zhong H, Su Y, Chen X, et al. Imidazolium-and triazine-Based Porous Organic polymers for heterogeneous catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. ChemSusChem, 2017, 10(24): 4855-4863.

[93] Guo Z, Jiang Q, Shi Y, et al. Tethering Dual Hydroxyls into Mesoporous Poly(ionic liquid) s for Chemical Fixation of CO₂ at ambient conditions: A combined experimental and theoretical study[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6770-6780.

[94] 刘福建. 高温水热, 溶剂热法合成稳定多功能化的介孔材料[D]. 吉林大学, 2011.

[95] Fu R Q, Woo J J, Seo S J, et al. Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 309(1-2): 156-164.

[96] Carafa M, Mesto E, Quaranta E. DBU-promoted nucleophilic activation of carbonic acid diesters[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2011, 2011(13): 2458-2465.

[97] Cowley A R, Downs A J, Himmel H J, et al. 1,1,3,3-Tetramethylguanidine-gallane, $(Me_2N)_2CN(H) \cdot GaH_3$: an unusually strongly bound gallane adduct[J]. Dalton Transactions, 2005 (9): 1591-1597.

[98] Cota I, Chimentao R, Sueiras J, et al. The DBU-H₂O complex as a new catalyst for aldol condensation reactions[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(11-12): 2090-2094.

[99] Wu Q, Huang K, Liu F, et al. Pyridine-functionalized and metallized mesomacroporous polymers for highly selective capture and catalytic conversion of CO_2 into cyclic carbonates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(51): 15008-15016. [100] Fang R, Luque R, Li Y. Selective aerobic oxidation of biomass-derived HMF to 2,5-diformylfuran using a MOF-derived magnetic hollow Fe-Co nanocatalyst[J]. Green Chemistry, 2016, 18(10): 3152-3157.

[101] Liu F, Wang L, Sun Q, et al. Transesterification catalyzed by ionic liquids on superhydrophobic mesoporous polymers: heterogeneous catalysts that are faster than homogeneous catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(41): 16948-16950.

[102] Bhunia P, Hwang E, Min M, et al. A non-volatile memory device consisting of graphene oxide covalently functionalized with ionic liquid[J]. Chemical Communications, 2012, 48(6): 913-915.

[103] Helfferich F G. Ion exchange[M]. Courier Corporation, 1995.

[104] Xie Y, Zhang Z, Jiang T, et al. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(38): 7255-7258.

[105] 陈文, 胡松, 向军, 等. 功能型离子液体吸收电厂烟气 CO₂的研究进展[J]. 化工时刊, 2010, 24(2): 52-60.

[106] 毛松柏,叶宁,朱道平.低分压CO2回收新技术捕集燃煤电厂烟气CO2[J]. 化学工程, 2010, 38(5): 95-97.

[107] Aaron D, Tsouris C. Separation of CO_2 from flue gas: a review[J]. Separation Science and Technology, 2005, 40(1-3): 321-348.

[108] Kang S P, Lee H. Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrate: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements[J]. Environmental science & technology, 2000, 34(20): 4397-4400.

[109] Hicks J C, Drese J H, Fauth D J, et al. Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(10): 2902-2903.

[110] Sayari A, Belmabkhout Y, Serna-Guerrero R. Flue gas treatment via CO₂ adsorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 760-774.

[111] Lee E H, Ahn J Y, Dharman M M, et al. Synthesis of cyclic carbonate from vinyl cyclohexene oxide and CO₂ using ionic liquids as catalysts[J]. Catalysis Today, 2008, 131(14): 130-134.

[112] Ghazali-Esfahani S, Song H, Păunescu E, et al. Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by imidazolium-based polymeric ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2013, 15(6): 1584-1589.

[113] Liu Y, Cheng W, Zhang Y, et al. Controllable preparation of phosphoniumbased polymeric ionic liquids as highly selective nanocatalysts for the chemical conversion of CO_2 with epoxides[J]. Green Chemistry, 2017, 19(9): 2184-2193.

[114] Buyukcakir O, Je S H, Chao D S, et al. Porous cationic polymers: the impact of counteranions and charges on CO_2 capture and conversion[J]. Chemical Communications, 2016, 52(5): 934-937.

[115] Wang W, Li C, Yan L, et al. Ionic liquid/Zn-PPh3 integrated porous organic polymers featuring multifunctional sites: highly active heterogeneous catalyst for cooperative conversion of CO_2 to cyclic carbonates[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(9): 6091-6100.

[116] Xue Z, Jiang J, Ma M G, et al. Gadolinium-based metal-organic framework as an efficient and heterogeneous catalyst to activate epoxides for cycloaddition of CO₂ and alcoholysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3): 2623-2631.
[117] Xue Z, Zhao X, Wang J, et al. Bifunctional boron phosphate as an efficient catalyst for epoxide activation to synthesize cyclic carbonates with CO₂[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2017, 12(17): 2271-2277.

[118] Liu M, Liu B, Liang L, et al. Design of bifunctional NH₃I-Zn/SBA-15 singlecomponent heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 418: 78-85.

[119] Ugale B, Dhankhar S S, Nagaraja C M. Construction of 3-fold-interpenetrated three-dimensional metal-organic frameworks of nickel (II) for highly efficient capture and conversion of carbon dioxide[J]. Inorganic chemistry, 2016, 55(19): 9757-9766.

[120] Du, Y.; Yang, H.; Wan, S.; Jin, Y.; Zhang, W., Du Y, Yang H, Wan S, et al. A titanium-based porous coordination polymer as a catalyst for chemical fixation of CO₂[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(19): 9163-9168.

[121] Sun Q, Jin Y, Aguila B, et al. Porous ionic polymers as a robust and efficient platform for capture and chemical fixation of atmospheric $CO_2[J]$. ChemSusChem, 2017, 10(6): 1160-1165.

[122] Zhong W, Bobbink F D, Fei Z, et al. Polyimidazolium salts: Robust catalysts for the cycloaddition of carbon dioxide into carbonates in solvent-free conditions[J]. ChemSusChem, 2017, 10(13): 2728-2735.

[123] Dai Z, Sun Q, Liu X, et al. Metalated porous porphyrin polymers as efficient heterogeneous catalysts for cycloaddition of epoxides with CO_2 under ambient conditions[J]. Journal of Catalysis, 2016, 338: 202-209.

[124] Espenson J H. Chemical kinetics and reaction mechanisms[M]. New York: McGraw-Hill, 1995.

[125] 陈学伟, 李雪辉, 宋红兵等. 咪唑阴离子型碱性离子液体的合成及其催化 Knoevenagel 缩合反应[J]. 催化学报, 2008, 29(10).

[126] Zhang X, Houk K N. Acid/base catalysis by pure water: the aldol reaction[J]. The Journal of organic chemistry, 2005, 70(24): 9712-9716.

[127] Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production via acid catalysis[J]. Transactions of the ASAE, 1999, 42(5): 1203.

[128] Krieble V K, Noll C I. The hydrolysis of nitriles with acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1939, 61(3): 560-563.

[129] 许姝. 面向水解和酯交换反应的碱催化剂制备与性能研究[D]. 江西师范 大学, 2017.

[130] Prout F S, Beaucaire V D, Dyrkacz G R, et al. Knoevenagel reaction. Kinetic study of the reaction of (+)-3-methyl-cyclohexanone with malononitrile[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1973, 38(8): 1512-1517.

[131] 边延江, 秦英, 肖立伟等. Knoevenagel 缩合反应研究的新进展[J]. 有机 化学, 2006, 26(9):1165-1172.

[132] Ranu B C, Jana R. Ionic liquid as catalyst and reaction medium-A simple, efficient and green procedure for knoevenagel condensation of aliphatic and aromatic carbonyl compounds using a task-specific basic ionic liquid[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2010, 2006(16):3767-3770.

[133] Sheikhhosseini E, Soltaninejad S. Design and efficient synthesis of novel biological benzylidenemalononitrile derivatives containing ethylene ether spacers[J]. Iranian Journal of Science & Technology Transaction A Science, 2019, 43(1):111-117.

[134] Mase N, Horibe T. Organocatalytic knoevenagel condensations by means of carbamic acid ammonium salts[J]. Organic letters, 2013, 15(8): 1854-1857.

[135] Zhang Y, Riduan S N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(6): 2083-2094.

[136] 檀波, 许杰, 薛冰等. 介孔类石墨氮化碳的制备及其催化 Knoevenagel 缩 合反应[J]. 化学通报, 2013, 76(2):150-156.

[137] Macquarrie D J, Clark J H, Lambert A, et al. Catalysis of the knoevenagel reaction by γ -aminopropylsilica[J]. Reactive & Functional Polymers, 1997, 35(3):153-158.

[138] Hu Y, Chen J, Le Z, et al. Organic reactions in ionic liquids: Ionic liquids ethylammonium nitrate promoted knoevenagel condensation of aromatic aldehydes with active methylene compounds[J]. Cheminform, 2005, 35(5):739-744.

[139] Ge W, Wang X, Zhang L, et al. Fully-occupied keggin type polyoxometalate as solid base for catalyzing CO₂ cycloaddition and knoevenagel condensation[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(2): 460-467.

个人简历

惠伟,男,汉族,1991年11月,黑龙江双鸭山人。2016年9月至2019年 6月在江西师范大学化学化工学院物理化学专业攻读硕士学位,主要从事多孔离 子材料与离子液体相关领域研究。在硕士期间已发表 SCI 论文 2 篇,其中第一作 者 1 篇,并还有 1 篇已完成文章撰写拟投稿中。在读期间,参加了在湖南长沙召 开的第四届全国离子液体与绿色过程学术会议。硕士期间于 2017年获得江西省 政府学业奖学金,并连续 2 年获得江西师范大学研究生学业奖学金,2018年被 评为"江西师范大学优秀三好研究生"。

致 谢

值此论文付梓之际,回忆几年前的青涩与懵懂,人生最美好的青春年华在这 里度过,经历过坎坷,获得过荣誉,由记得论文发表时的欣喜若狂,特别是知道 文章被遴选为期刊封面时,感激之情油然而生,在此感谢陶端健老师三年的悉心 培养。

本论文是在我的导师陶端健教授的悉心指导下完成的,在三年的学习和生活 中,陶老师渊博的知识和灵活的思维给了我很多启发,以其严谨的治学态度和孜 孜不倦的敬业精神言传身教,令我在很多方面都有所收获,对我来说这是人生中 最宝贵的一笔财富。也正因为有了陶老师的悉心培养和无限的支持,才使我顺利 获得江南大学的博士生录取资格,让我继续深造,在此向陶老师表示最崇高的敬 意!

感谢无机膜材料工程中心主任陈祥树教授,为我们提供了一个良好的学习环 境。陈老师刻苦钻研的学术态度、深厚的学术修养和国际化的视野使我受益颇深。 陈老师教会我很多做人做事的道理,在此表示诚挚的谢意!感谢分析测试中心的 周言老师,感谢她近三年来对我的照顾与包容。同时也感谢卢章辉、张小亮、朱 美华、贾玉帅、刘鑫、胡娜、张飞、桂田、宋智彬、姚琪露等老师在科研上的指 导与帮助!感谢我的研究生班主任张振明老师对我的无私帮助及耐心指导。此外, 感谢分析测试中心袁建军、李金江等老师的耐心测试,让我们能高效高质量的得 到各种表征结果。由衷的感谢张小亮教授、卢章辉教授和杨振教授为我写博士申 请的专家推荐信。

在硕士研究生三年的学习与生活阶段,得到了同组的陈凤凤、董艳、许姝、 曹志军,以及大组的李玉琴、杨昆、刘永生、靳爱玲等师兄师姐的帮助;特别感 谢我的好基友们王昆、熊进、刘德明、王长流、陈紫轩、黄建的帮助与支持;也 感谢刘欢、刘玉梅、赵鑫、严冰玉、郑凯、苗龙飞等同学的包容以及生活上的帮 助,同时还感谢曲峰、吴先路、安学聪、毛飞凤、冷杰、高紫藤等师弟师妹在实 验过程中的帮助;感谢徐心怡、赵雪、杨光、郑翔宇、郑东星、姚春梅、张琪、 王世奇、刘思洋等朋友的鼓励以及支持。感谢他们这些年来对我的爱护、包容和 帮助,祝愿他们在以后的人生道路上一帆风顺!

59

深深感谢我的父亲惠同翔与母亲唐文巧对我的学习的支持与鼓励,他们勤劳 的精神一直鼓舞着我前进,使我不怕挫折与困难,他们教会我要脚踏实地做人做 事,培养我乐观豁达的心态,因为有了他们的支持、关心与鼓励,我才得以顺利 完成学业以及继续深造。同时也感谢我的大伯惠同飞,感谢他对我的爱护与关照, 在此希望大伯大娘身体健康,长命百岁;也感谢颜大爷与邵姨一家,感谢他们在 我去浙江时候对我的照顾,希望他们身体好好,吃嘛嘛香。感谢惠惠姐与姐夫, 也希望我的外甥女张惠获可以金榜题名,争取实现留学日本早稻田大学的梦想; 感谢李美丽姨,希望李林涛可以学业有成。感谢三叔一家,希望惠新元能活出自 己的精彩。如此以上,由衷的感谢我生命中遇到的每一个善良的人,愿你们人生 道路上长伴阳光和雨露,愿你们都能够被这个世界温柔以待。

最后向参与本论文答辩、评阅和对本论文提出宝贵意见的所有专家、教授表 示崇高的敬意和衷心的感谢!

惠伟

2019年6月 于师大方荫楼

在读期间公开发表论文(著)及科研情况

- <u>Wei Hui</u>, Yan Zhou, Yan Dong, Zhi-Jun Cao, Fei-Qiang He, Min-Zhong Cai, Duan-Jian Tao*, Efficient hydrolysis of hemicellulose to furfural by novel superacid SO₄H-functionalized ionic liquids. *Green Energy & Environment*, 2019, 4: 49-55. (英文新刊, 封面文章)
- Wei Huang, Duan-Jian Tao*, Feng-Feng Chen, <u>Wei Hui</u>, Jia Zhu, Yan Zhou, Synthesis of itetrahydrofurfuryl carbonate as a fuel additive catalyzed by aminopolycarboxylate ionic liquids. *Catalysis Letters*, 2017, 147: 1347-1354. (SCI 三区)
- Wei Hui, Xue-Mei He, Xin-Yi Xu, Yue-Miao Chen, Zi-Teng Gao, Fei-Qiang He, Duan-Jian Taoa*, Protic porous ionic materials as efficient catalysts for facile fixation of atmospheric CO₂ into cyclic carbonates, to be submitted.
- 赵鑫,周言,<u>惠伟</u>,曹志军,陶端健*. 低共融溶剂热解制备负载型钴基催化 剂及催化氧化芳香醇研究,第四届全国离子液体与绿色过程学术会议,湖南 长沙,2017年10月。