非均相离子液体催化 CO₂ 环加成反应研究进展

滑淑清 孙 京* 周明东

(辽宁石油化工大学石油化工学院 抚顺 113001)

摘 要 二氧化碳(CO₂)是一种来源丰富的 C1 资源,在温和条件下实现 CO₂ 的资源化利用是当前研究 的热点之一。CO₂ 环加成反应制备环状碳酸酯是 CO₂ 资源化利用的重要途径之一。环状碳酸酯是电池电解 液的优良介质,可承受较恶劣的光、热及化学变化;同时也是聚氨酯、聚碳酸酯等精细化工中间体,广泛应用 于医药、化工、纺织、印染等领域。非均相离子液体催化剂具有化学和热稳定性好、合成过程简单和可重复使 用等优势。本文重点总结了近年来非均相离子液体催化剂在 CO₂ 与环氧化物环加成反应中的应用,并对非 均相离子液体催化 CO₂ 环加成反应的发展进行展望。

关键词 负载型离子液体 二氧化碳 碳酸酯 催化 环氧化物

Progress in CO₂ Cycloaddition Reaction Catalyzed by Heterogeneous Ionic Liquid

Hua Shuqing, Sun Jing*, Zhou Mingdong

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun, 113001)

Abstract Carbon dioxide (CO_2) is a kind of abundant C1 resource, and the resource utilization of CO_2 under mild conditions is one of the hot spots in current research. Cyclocarbonate prepared by CO_2 cycloaddition reaction is one of the important ways to recycle CO_2 . Cyclic carbonate is an excellent medium for battery electrolyte, which can withstand severe light, heat and chemical changes. At the same time, it is also a fine chemical intermediate such as polyurethane and polycarbonate, which is widely used in the fields of medicine, chemical industry, textile, printing and dyeing, etc. Heterogeneous ionic liquid catalyst has the advantages of good chemical and thermal stability, simple synthesis process and reusability. In this paper, the applications of heterogeneous ionic liquid catalyst in the cycloaddition of CO_2 and epoxide in recent years are summarized, and the development of the cycloaddition of CO_2 catalyzed by heterogeneous ionic liquid is prospected.

Keywords Supported ionic liquid, CO2, Carbonate, Catalysis, Epoxide

二氧化碳捕获、利用及封存技术(Carbon capture, utilization and storage, CCUS)作为一种减 排技术,对于降低全球 CO₂ 排放量至关重要,也 是我国践行低碳发展战略的重要技术选择。CO₂ 作为丰富可再生的 C1 资源受到全世界科研人员 的密切关注。以 CO₂ 为碳源制备具有高附加值 的环状碳酸酯(式(1)),符合"绿色化学"和"原 子经济性"的概念,是 CO₂ 资源化利用中重要的 途径之一^[1]。



金属氧化物^[2]、金属配合物^[3]、碱金属^[4]、季 铵盐^[5]、功能化有机聚合物^[6]、金属有机骨架 (MOFs)材料^[7]、N-杂环卡宾化合物改性分子 筛^[8]及离子液体等催化体系受到了广大科研工 作者的关注。虽然大多数催化剂可以达到较高的 催化活性和稳定性,但是仍存在诸多缺陷。例如: 含金属催化剂具有水敏性、污染环境、腐蚀设备、

2022-11-30 收稿, 2022-12-30 接受

^{*}联系人,**孙京** 男,博士,副教授,主要从事精细有机合成方面的研究。E-mail: sunjing@lnpu.edu.cn 辽宁省教育厅基本科研项目(L2019037)资助

合成成本高等缺陷:离子液体(IL)虽然具有活性 高、稳定性好和结构可调等优点,但在产物分离方 面存在困难。为解决这一难题,科学家们尝试将 具有高催化活性的离子液体通过物理吸附或化学 结合的方式固载到有机或无机多孔材料上制成非 均相催化剂,使其既具备离子液体的优势,又解决 了产物分离难的问题。

通过物理吸附法^[9]制备的非均相催化剂虽 然也有很多,但是作用力不牢固,随着反应时间 的延长或复杂环境的变化,活性组分容易脱落, 导致催化剂的寿命不够长。为了实现碳酸酯的 工业化大规模生产,人们又将目光转移到化学 键合法上,即化学嫁接法。该方法是将活性组 分中的阳离子或阴离子以化学键的形式与有机 或无机多孔材料表面的官能团相结合,实现离 子液体的固载化:或者是通过偶联剂将离子液 体或者功能化后的离子液体通过自由基聚合、 Friedel-Crafts 烷基化反应和合成后修饰等手段 制备多孔非均相聚离子液体(PIL)催化剂。本 文重点总结了近年来应用于二氧化碳和环氧化 物的环加成反应的非均相离子液体催化体系的 研究进展。

CO, 环加成反应的机理 1

Т

科学家已经对 CO, 和环氧化物的环加成反 应机理进行了详细的研究和报道^[10]。基本分为 三个步骤,首先是环氧化物的活化,催化剂中的金 属离子或供氢键供体(M 或 HBD),如-COOH、 -OH、-NH,等,通过与环氧化物的 0 原子形成分 子间氢键,进而促进环氧化物的活化。然后,亲核 试剂(如卤负阴离子)进攻环氧化物的β-C,使环 氧化物开环,形成中间体,这是整个反应的决速步 骤。最后,CO,和氧阴离子相互作用生成碳酸盐 中间体,通过分子内闭环进一步转化为相应的环 状碳酸酯(图式1)。



图式1 二氧化碳环加成反应机理



2 负载型非均相催化剂

载体材料类型有很多种,如聚苯乙烯树 脂^[11]、介孔分子筛^[12]、SiO,^[13]、MOFs^[14]、活性 炭^[15]、共价有机骨架(COFs)、PIL^[16]、石墨烯^[17]、 碳纳米材料等。它们具有优异的比表面积、较强 的机械强度和优良的热稳定性以及易于活性组分 负载等优点。下面根据载体种类的不同,分别介 绍近年来负载型催化剂的研究现状(表1)。

	表 I	CO ₂ 与	(合物在个同惟	፤化剂惟化卜的	圤 加成反应		
ab. 1	Cycloaddition r	eaction betweer	CO ₂ and epo	xv compounds	catalyzed by	different	catalysts

			Ğ+ (R	CO ₂ — Cate		∕`0 { 				
	离子液体	反应条件					转化率	选择性	重复	
 (14)		原料	压力/MPa	温度/℃	时间/h	催化剂的量	- /% /%	次数	次数 义歌	
聚苯乙烯树脂	HEIMBr	R = Me	2.5	120	4	1.6(mol)%	98	99	6	19
聚苯乙烯树脂	AHTAPCBr	R = Me	1.5	135	3	0.78(mol)%	98.5	99.5	10	20
聚苯乙烯树脂	CETBDBr	R = Me	2	140	2	0.24(mol)%	96.3	100	5	21
聚苯乙烯树脂	IMPCOOHTMGBr	$R = CH_2Cl$	0.1	80	4	3(mol)%	97.2	99	9	22
SBA-16	TBAI/IM-NH ₂	$R = CH_2 Cl$	0.5	50	48	Si-TBAI/Si-IM-NH ₂ 的	98 5	99	5	23
						摩尔比为 3:1	20.5			
SiO ₂	(DEMA-EtOH)Br	R = H	2.5	120	3	20mg	99	99	5	24
BMMs	[SmIm] Cl	R = Me	1.25	100	8	0. 57mmol	77	99	-	25
N-GQD	BPA	R = Me	1	140	4	2.35(wt)%	90	99	-	31
ZnTPy/CNTs-m	BIM_4	R = Me	1.5	120	6	0.069(mol)%	95	>99	-	33
MWCNT	Co-PCTA	R = Me	0.25	80	1	25 mg	97	99	6	34
MIL-101	PIL-COOH	$R = CH_2Cl$	1	70	2.5	200mg	93	99	5	37
MIL-101	IMOH-Br	R = Me	1	80	12	40µmol	97.3	99	5	38

<u>ہ</u> +	<u> </u>	Catalyst	
<u> </u>	002		Ϋ́́́́

聚苯乙烯树脂具有相对分子量大、稳定性高、 机械强度高等优势,并且聚苯乙烯树脂表面含有 特定官能团,便于与离子液体等活性组分形成稳 定的化学键,故常用作多相催化剂的载体[18]。 Sun 等^[19]以含羟基的咪唑类离子液体(HEIMX) 为活性组分固载到高度交联的聚苯乙烯树脂上, 实验结果证实 OH⁻和卤素阴离子可以加快环加 成反应的进行,原因可能是羟基可以作为氢键供 体和环氧化合物中的 0 发生静电作用以及卤素 阴离子的亲核进攻作用共同促进了环氧化合物的 开环反应。Yan 等^[20]发现,载体与铵基团之间含 有不同的连接链对环加成反应也有影响:随着连 接链的增长,暴露于体系中催化剂的活性面积越 大,越能增加卤素阴离子的亲核性,从而增强反应 动力学;并且连接链上的羟基可以拉伸环氧化合 物的 C-O 键,提高反应热力学,促进开环反应 (图式2)。



[TAPB-PS]Br and [TMA-PS]X

Dai 等^[21]在氯甲基聚苯乙烯(PS-Cl)上嫁接 含不同官能团(-COOH、-OH和-NH₂)的TBD (1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯)基离子液 体,制备出一系列非均相催化剂用于二氧化碳和 环氧丙烷的环加成反应(图式3)。羧基、羟基和 氨基都会和环氧化合物产生氢键配位效应,其中 含羧基的催化剂 PS-[CETBD]Br 催化活性最高, 在 140℃、二氧化碳压力 2MPa 下反应 2h,碳酸丙 烯酯产率达到 96.3%,选择性可达 100%。除了 氢键效应和卤素阴离子的亲核进攻作用以外, TBD 阳离子的叔氮原子与 CO₂ 作用生成的中间 体氨基甲酸盐也可以促使 CO₂ 活化,从而推动环 加成反应的进行。



图式 3 PS 负载 TBD 基离子液体的制备 Scheme 3 Preparation of PS supported TBD-based IL

Liu 等^[22] 制备了一种新型含胍离子液体 [TMGH⁺][$^{-}O_2$ PHIM⁺][Br⁻],并将其接枝到交联 的氯甲基聚苯乙烯树脂(PS-Cl)上得到多活性的 多相催化剂,显示出更高的热稳定性。实验结果 证实了多个活性中心和优越的 CO₂ 捕集能力,使 其催化活性明显优于其他 PS 负载型离子液体。

2.2 介孔分子筛为载体

介孔分子筛具有高表面积、大孔体积和可调 孔径等优势,并且其表面含有大量的硅羟基,可以 与离子液体形成稳定的共价键,故在吸附、催化、 药物传递等方面表现出巨大潜质。Xu等^[23]在介 孔笼状二氧化硅 SBA-16 上固载氨基官能化的咪 唑类离子液体(Si-IM-NH₂)和季铵盐类离子液体 (Si-TBAI),构建了具有多功能位点的非均相催化 体系(图式 4)。当 Si-TBAI 与 Si-IM-NH₂ 摩尔比 为 3:1时,催化 CO₂和环氧丙烷的环加成反应的 碳酸丙烯酯产率 86%~95%。高催化活性是由 I⁻、CI⁻、氨基和咪唑环之间的协同作用所致。

Ting 等^[24]尝试用甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯(DEMA)和溴化乙醇反应得到单体(DEMA-EtOH)Br,并将其嫁接到已改性的 SiO₂ 材料(MPS@SiO₂)上,然后以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,通过自由基聚合得到多相 PIL @SiO₂ 催化剂(图式 5)。研究发现,PIL@SiO₂ (50)(PIL 接枝量为 50%)比本体 PIL 表现出更



图式 4 Si-IM-NH₂·HCl(a)、Si-TBAI (b)和 SBA-16@IM-NH₂和 SBA-16@TBAI(c)的合成路线 Scheme 4 Synthetic routes of Si-IM-NH₂·HCl (a), Si-TBAI (b), and SBA-16@IM-NH₂ and SBA-16@TBAI (c)



图式 5 PIL@SiO₂ 的制备过程

Scheme 5 Preparation process of PIL@SiO₂

高的活性,这可能是由于 SiO₂ 中游离的羟基参与 协同反应,从而加速反应进程。

Yao 等^[25]将锌和咪唑类离子液体嫁接到三 种不同形貌的介孔 SiO₂ 材料(MCM-41、MSN 和 BMMs)上(图 1),并将其应用到 CO₂ 的环加成反 应中。探究了不同载体的形态对 IL 的吸附以及 最终产物催化活性的影响。实验结果显示,由于 离子液体接枝导致孔道变长,孔口拥挤,堵塞了孔 道,所以 MCM-41/Zn-IL 具有较高的扩散阻力。 相反,具有短通道的纳米粒子 MSN 和 BMMS 的扩 散阻力相对较小。所以,在低温时 BMMs 支撑的 离子液体催化剂具有最高的催化效率,而 MCM-41/Zn-IL 则需在较高温度下才能表现出较高的 催化活性。显然,具有较短有序孔道的介孔二氧 化硅材料(MSN)所支撑的离子液体催化剂表现 出最优异的催化活性。

2.3 碳材料为载体

近年来氮掺杂碳也引起人们的极大兴趣,氮 的掺入产生缺陷位点,并改善表面能和物理或化



Fig. 1 Schematic illustration of the distribution of functional groups in different mesoporous materials

学性质^[26]。Gong 等^[27]报道了一种由热解富氮的 高能 MOFs 得到具有分层孔隙结构的 Zn 单原子 负载的氮掺杂碳(ZnSA-NC)催化剂。该催化剂以 Zn-N₄ 为主要活性位点,光生电子和光热效应的 协同作用下,可在温和条件下催化生成环状碳酸 酯的产率可达 97%以上。Cheng 等^[28]开发了一 种在 CO₂ 气氛下一锅热解壳聚糖制备富氮富氧 多孔生物炭的方法,并将其应用于 CO₂ 和环氧化 物的环加成反应中。通过 CO₂/NH₃-TPD、对照实 验和密度泛函理论(DFT)计算并建立了功能化碳 基物的原子吸附模型(表 2),结果显示这种无金 属的 N,O-共掺杂碳材料(N/O@C)含有丰富的

材料的酸碱度,从而影响其催化效率。在无溶剂 和助催化剂存在时,以 N/O@C为催化剂,在 CO₂ 压力为 2MPa,100℃下反应 12h,环氧氯丙烷 (ECH)的收率为 90%,选择性可达 97%。







石墨烯量子点(GQDs)是一种零维石墨烯纳 米材料,具有单原子层平面结构、较大的边容比和 表面过量的氧官能团,可以提供不同反应的活性 位点^[29]。Ma等^[30]尝试将N-掺杂和石墨烯量子 点结合起来得到 N 掺杂的石墨烯量子点 (N-GQD),结果证实了它具备将 CO,转化为一氧 化碳、乙醇等增值化学物质的能力。为了进一步 探究 N-GQD 化合物对 CO, 和环氧化物环加成反 应的催化活性, Gorji 等^[31]制备了一种新的含多 官能团的功能化 N-GQD 化合物,功能化剂分别 是:2-溴乙胺氢溴化物(BEAH)、3-溴丙酸(BPA)、 3-氯丙胺盐酸盐(CPAH),1-溴丙烷(BP)和 3-溴 丙胺氢溴化物(BPAH)等四种含不同官能团的溴 化有机物(图式6)。化合物中多个活性位点如氢 键给体、胺官能团和卤素离子的协同作用极大地 提高了催化剂的催化活性;并且功能化后的 N-GQD 类催化剂的初始分解温度由原来的 100℃ 上升到 220℃, 热稳定得到提高。这可能是因为 接枝剂成功地附着在 N-GQD 表面,其链发挥了保 护作用,从而抑制了 N-GQD 的分解。其中,含羧 基的 N-GQD-BPA 催化剂在 CO, 和环氧化合物的 环加成反应中表现出最好的催化活性,即在无溶 剂存在的条件下,140℃、1MPa下反应4h,PC产 率为90%,这可能是由于 N-GQD-BPA 中含有高 密度的羧基所致。

碳纳米管(CNTs)也是常见的离子液体的载体^[32]。Jayakumar等^[33]报道了一种负载阳离子 卟啉基聚合物的碳纳米管材料(图 2),实验证实 在相同的反应条件下,碳纳米管负载阳离子聚合



图式 6 GO、N-GQD 和 N-GQD-BEAH 结构示意图 Scheme 6 Structural representation of GO, N-GQD and N-GOD-BEAH

物对固体催化剂的协同活化作用增强,使其具有 比均相聚合物高得多的活性;并且通过调节作为 Lewis 酸活性位点的卟啉锌(Ⅱ)和亲核试剂溴离 子的摩尔比可以优化碳纳米管上聚合物的质量分 数,进一步提高催化剂的催化活性。其中,ZnTPy-BIM4/CNTs-3 催化活性最高,无任何助催化剂的 条件下,120℃、CO₂ 压力为 1.5MPa 下反应 6h,环 状碳酸酯收率可达 95%,TOF 值高达 2602h⁻¹。

多壁碳纳米管(MWCNTs)具有广泛的 π-共 轭体系,具有空心管结构、高比表面积、高电导率、 优异的机械强度和热强度以及独特的纳米电子性 能,受到了世界各国科研工作者的关注。Nazeri 等^[34]报道了一种由 MWCNT 与四氨基酞菁钴 (Co-PCTA)偶联得到的新型高效多相纳米催化剂 (Co-PCTA/MWCNTs),并用于 CO₂ 和环氧化物的 环加成反应(图 3)。MWCNTs 优越的 CO₂ 吸附





Fig. 2 (A) porphyrin based cationic polymer ZnTPy-CP; (B) Cationic polymers coated CNTs





能力、Lewis 酸活性位 Co(II)和氮碱极性基团的 协同作用以及卤负阴离子的亲核进攻作用都 促进了环加成反应的进程。以四丁基溴化铵 (TBAB)为助催化剂,CO₂压力为0.25MPa,80℃ 下反应1h,环状碳酸酯的产率可达90%以上,并 且该催化剂在重复使用6次后催化活性的损失微 乎其微。

2.4 金属有机骨架为载体

金属有机骨架(MOFs)是一种重要的晶态杂 化有机-无机材料,它是通过金属节点(金属离子 或金属簇)和有机配体自组装而成的[35]。与传统 的结晶多孔材料如沸石、多孔碳、介孔二氧化硅和 金属氧化物相比, MOFs 具有高比表面积、低晶体 密度、永久孔隙率、丰富的活性中心以及高度可预 测和多样化的拓扑结构^[36]。蒋轶辰等^[37]先将1, 4-丁二基-3,30-双-1-乙烯基溴化咪唑(Vim-4)负 载到 MIL-101 骨架上,然后引入 HBD 功能化咪唑 离子液体单体(Vim-R, R = COOH, OH, NH,),并 在 MIL-101 框架内与 Vim-4 共聚(图式 7)。通过 单体的掺入和聚合得到了 HBD 功能化的复合材料 PIL-R@ MIL-101(R=COOH, OH, NH,),并讨论了 不同氢键供体对 CO, 环加成反应的影响。其中, 羧 基功能化的 PIL-COOH@ MIL-101 表现出最优的催 化效果,在70℃、1.0MPa、无助催化剂和无溶剂条 件下反应 2.5h,环氧氯丙烷的转化率为 92.7%,经 过简单的离心后,该催化剂可循环使用5次。

Liu 等^[38]以 Cr(NO₃)₃和 2-氨基对苯二甲酸 为原料,制备了 NH₂-MIL-101(Cr),然后利用 Debus-Radziszewski反应,通过后合成修饰生成阳 离子咪唑环,同时引入可交换的反阴离子,合成了 MOFs(MIL-101-IMOH-Br⁻)(图式 8)。该催化剂 含有三种活性中心:作为 Lewis 酸性中心的 Cr³⁺



图式 7 HBD 功能化 PILs 的合成@MIL-101 Scheme 7 Synthesis of HBD functionalized PILs@MIL-101





图式 8 MIL-101-IMOH-Br⁻的合成过程 Scheme 8 Synthetic procedure of MIL-101-IMOH-Br⁻

可以活化环氧化物上的 O 原子;作为 Brønsted 酸 性中心的-OH 基团可与 H 原子之间形成氢键; Br⁻亲核进攻环氧化合物中空间位阻较小的 C 原 子。在这三个活性中心的协同作用下,该催化剂 在反应压力为 1MPa 和 80℃下反应 12h,PC 产率 达到 97.3%。且在循环使用 5 次后,催化剂的催 化活性几乎没有损失。

3 聚离子液体催化剂

PIL 也称聚合离子液体,是一种聚合电解质, 由聚合物主链和离子液体(IL)组成的单体重复 单元,具备 IL 和聚合物的共同优点^[39]。PIL 作为 新兴的聚电解质在电化学中被广泛研究,在制备 刺激响应材料、纳米结构碳材料、催化剂、吸附剂、 抗菌材料、光阻剂和缓蚀剂、稳定剂等方面也显示 出巨大的潜力^[40]。多孔 PIL 可以通过离子液体 和连接剂的共聚或离子液体单体的均聚合成刚性 结构,也可以通过后合成的方法对多孔聚合物进 行改性(例如吡啶/咪唑单体经季铵化缩合反应 合成 PIL)。

Xie 等^[41]将不同离子密度的离子液体单体经 自由基聚合生成聚合物凝胶,然后用超临界干燥 (SCD)仪干燥得到一系列海绵状超交联咪唑基 PIL 催化剂(图4)。实验结果证明,由于 SCD 超 临界液相的表面张力接近零,使得在 SCD 干燥过 程中可以很好地保持聚合物的纳米结构不被破 环。在 CO₂ 吸附过程中,具有最高的离子密度和 最大的比表面积的 PVIM-6-SCD 表现出最好的 CO₂ 吸附能力和催化活性。在 50℃、1 标准大气 压 CO₂ 条件下反应 24h, CO₂ 吸附量为: 3.60mmol/g,碳酸氯丙烯酯的转化率为 98.5%, 选择性为 99.7%。PVIm-6-SCD 在循环使用 6 次 后活性无明显差异。结合实验结果和 FT-IR、 SEM、BET 等表征手段,表明该催化剂具有良好的 稳定性和可回收利用性。

Eftaiha 等^[42]报道了一种新型由自由基聚合 而成的咪唑基 PIL,以 3-(3-(邻苯二甲酰亚胺)丙



图 4 (A)IL 单体的结构图;(B)海绵状超交联 MPIL; (C)MPIL 上环氧化物吸附和环加成
Fig. 4 (A) Structural diagram of the IL monomer;
(B) Spongous hypercrosslinked MPIL;(C) Cycloxide adsorption and cycloaddition on MPIL

基)-1-乙烯基咪唑溴化物(单体 3)为前驱体, N-烯丙基邻苯二甲酰亚胺(单体 6)为骨架(图式 9),二乙烯苯(DVB)为交联剂,AIBN为引发剂。 调节3和6的摩尔比,经过自由基共聚和均聚过 程,分别制备了共聚物 co-PIL-xy 和均聚物 homo-PIL-xy,然后经水合肼进行肼解得到胺末端同源 聚合物 co-PIL-NH,-xy 和 homo-PIL-NH,-x1 和 homo-PAA(图式 10)。将所得的 PIL 催化剂应用 于 CO, 和环氧化合物的环加成反应中,发现 (homo/co)-PILs 均表现出和优秀的催化活性和 良好的 CO, 吸附能力(在 25℃, 1×10⁵Pa 条件下, 每克催化剂的 CO, 吸附量可达 0. 59mmol)。实验 结果证实催化剂的催化活性随 PIL 中活性组分的 摩尔比的增加而逐渐提高,在反应温度 110℃,反 应压力1MPa下,将单体3和单体6的摩尔量由 0.001mmol 增加到 0.004mmol 时,催化剂 co-PILxy的碳酸氯丙烯酯转化率由 11%提高到 57%, 而 homo-PIL-xy的碳酸氯丙烯酯转化率由 16% 提高 到 73%。以 homo-PIL-x₄ 为催化剂,将反应时间 由 5h 延长为 24h,碳酸氯丙烯酯的转化率提高到 93%:反应时间延长至 48h.碳酸氯丙烯酯的转化 率达到 99%以上。并且在 5 次循环后, homo-PILx₄依旧保持良好的催化活性。

Zou 等^[43]通过自由基共聚,合成了一种新型 稳定的咪唑基聚离子液体 PIL-*x*(*x* 为凝胶中咪唑 类离子液体 IL 与二乙烯基苯 DVB 的摩尔比,



图式 10 自由基共聚和均聚过程

Scheme 10 Process of free radical copolymerization and homopolymerization

饰,最终得到一系列多胺功能化咪唑基聚离子 液体 N₄-PIL-x(图式 11)。通过利用 DFT 证实了 多胺基团与 CO, 之间存在较好的亲和力(相互 作用能高达 26.16 kJ/mol)。因此在溴阴离子的 亲核作用和多胺基团与环氧化合物以及 CO, 之 间的静电作用的协同作用下,该催化剂表现出 优异的催化活性,即以 N₄-PIL-2 为催化剂,在 100℃、1MPa条件下,碳酸丙烯酯的转化率达到 99.2%,且在6次循环使用后,催化剂的催化活 性无明显下降。同时,将其用于催化 CO2 和含 富电子基团的脂肪族碳链烷基环氧化物甚至是 具有较大的空间位阻的氧化环己烯的反应时, 该催化剂均表现出卓越的催化活性,反应转化 率均可达97%以上。实验结果证实了丰富的活 性中心和多胺组分的存在极大地提高了催化剂 的催化活性。

Zhang 等^[44] 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应 合成了四种含磷的超交联聚合物催化剂。通过 PPh₃-HCP 和 P⁺Br⁻-HCP, P⁺Br⁻-HCP 和 P⁺Br⁻ (Me) OH-HCP 两组数据的对比(表 3),可以发 现高催化活性均归因于在 Brønsted 酸性中心 (羟基)和亲核 Lewis 碱(Br⁻)的协同作用。在 1.0MPa、80℃条件下反应 12h,碳酸丙烯酯的转 化率和选择性均达到 99%以上,且在循环使用 5 次后, P⁺Br⁻(Me) OH-HCP 的催化活性无明显 下降。

表 3 CO₂ 与甲基丙烯酸缩水甘油酯在不同催化条件下的 环加成反应结果^a

Tab. 3 The results of the cycloaddition reaction of CO₂ with glycidyl methacrylate over various catalysts

$\begin{array}{c} \begin{array}{c} & & & & \\ & & & \\ $							
序号	催化剂	t∕h	转化率 ^b /%	选择性 ^b /%			
1	Blank	24	n. d.	n. d.			
2	PPh3-HCP	24	3	99			
3	$P^{+}Br^{-}-HCP$	24	68	99			
4	P ⁺ Br ⁻ (Me)OH-HCP	24	>99	99			
5	P ⁺ Br ⁻ (OMe)OH-HCP	24	>99	99			
6	P ⁺ Br ⁻ (Me)OH-HCP	12	>99	99			

"反应条件:底物 2.0mmol,催化剂 1.0(mol)%,初始 CO₂ 压 力:1.0 MPa;反应温度 80℃。^b 用联苯为内标,产率和选择性通过 用气相色谱测定





Scheme 11 The synthesis of N_4 -PIL-x (x = 1/2, 1, 2)

4 总结与展望

非均相离子液体催化剂保留了离子液体的高 催化活性和结构可调性,又解决了产物分离难的 问题,受到了人们的青睐,包括负载型离子液体催 化剂、PIL催化剂等取得了快速的发展。但仍然 存在以下几个方面的问题待解决:当前常见的非 均相离子液体催化剂的活性组分几乎都是由氢键 供体(如羧基、胺基、羟基等)和卤负离子组成或 金属配合体等,组成比较单一,需开发出其他具有 高催化作用的活性组分,实现温和条件下二氧化 碳的资源化利用。为了提高工业化生产效率,需 要提高离子液体和载体之间的稳定性,延长催化 剂的寿命,降低在工业生产中因离子液体消耗所 带来的风险。因此,高稳定性无卤非均相催化剂 成为研究的主要方向。同时作为新兴的催化剂 MOFs 虽具有高比表面积、强导电性和高热稳定 性等优势,目前这类催化剂仍处于研究的起步阶 段,还有诸多问题亟待解决。比如大多数 MOFs 催化剂需要助催化剂的存在才能表现出高催化活 性,而且其合成过程复杂、工序繁琐、不利于大规 模量产。

参考文献

- [1] Arruda da Mata Á F, Glanzmann N, Stroppa P H F, et al. New J. Chem., 2022, 46 (25): 12237~12243.
- [2] Adeleye A I, Patel D, Niyogi D, et al. Ind. Eng. Chem.
 Res., 2014, 53 (49) : 18647~18657.
- [3] Dai C, Zhu Q, Pang H, et al. Mater. Lett., 2016, 180: 89
 ~92.
- $\left[\begin{array}{c} 4 \end{array} \right] \quad {\rm Truong} \ {\rm C} \ {\rm C} \ , \ {\rm Mishra} \ {\rm D} \ {\rm K} . \ {\rm J} . \ {\rm CO}_2 \ {\rm Util.} \ , \ 2020 \ , \ 41 \ : \ 101252 .$
- $\left[\begin{array}{c} 5 \end{array} \right] \quad Razaghi M , Khorasani M. J. CO _2 Util. , 2022 , 61 : 102028 .$
- [6] Lu Y, Chang Z, Zhang S, et al. J. Mater. Sci., 2020, 55
 (26): 11856~11869.
- $\left[\begin{array}{c} 7 \end{array} \right]$ $\,$ Fangfang L, Yan C, Aijia G, et al. New J. Chem. , 2022,

46 (38): 18418~18425.

- [8] Hessevik J, Lalrempuia R, Nsiri H, et al. Dalton Transac., 2016, 45 (37): 14734~14744.
- [9] 佟思琦,建伟伟,海秋岩.辽宁石油化工大学学报, 2022,42(2):30~37.
- [10] 白宇鹲,杨海健.中南民族大学学报(自然科学版), 2021,40(06):557~562.
- [11] Biswas S, Roy D, Ghosh S, et al. J. Organomet. Chem., 2019, 898: 120877.
- [12] Huang Z, Li F, Chen B, et al. Appl. Catal. B, 2013, 136-137, 269~277.
- [13] Ye Y, Liang L, Zhang X, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2022, 610: 818~829.
- [14] Yaumi A L, Bakar M Z A, Hameed B H. Energy, 2018, 155: 46~55.
- [15] Maia R A, Lopes Oliveira F, Ritleng V, et al. Chem. Eur.
 J., 2021, 27 (30): 8048~8055.
- [16] Cao W, Tan L, Wang H, et al. ACS Macro Lett., 2021, 10 (1): 161~166.
- [17] Zhu J, Wang S, Gu Y, et al. Mater. Chem. Phys., 2018, 208: 68~76.
- [18] Kim D, Ji H, Hur M Y, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2018, 6 (11): 14743~14750.
- [19] Sun J, Cheng W, Fan W, et al. Catal. Today, 2009, 148 (3-4): 361~367.
- [20] Yan X, Ding X, Pan Y, et al. Chin. J. Catal., 2017, 38 (5): 862~871.
- [21] Dai W, Mao J, Liu Y, et al. Catal. Lett., 2019, 149 (3): 699~712.
- [22] Liu Y, Hu Y, Zhou J, et al. Fuel, 2021, 305: 121495.
- [23] Shi L, Xu S, Zhang Q, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2018, 57 (45): 15319~15328.
- [24] Ying T, Su Q, Shi Z, et al. Catal. Lett., 2019, 149 (10): 2647~2655.
- [25] Yao J, Sheng M, Bai S, et al. Catal. Lett., 2021, 152 (3): 781~790.
- [26] Lashgari M, Soodi S, Zeinalkhani P. J. CO₂ Util., 2017, 18: 89~97.

(下转第823页)

- [38] 刘雪妮, 吴宏海, 张苑芳, 等. 岩石矿物学杂志, 2017, 36(06): 842~850.
- [39] Ma F, Zhao B, Diao J, et al. RSC Adv., 2020, 10(64): 39217~39225.
- [40] Zhang Q, Wang Y, Wang Z, et al. J. Alloys Compd., 2021, 852: 156993.
- [41] Liu S, Zhang S, Fan M, et al. Environ. Prog. Sustain., 2021, 40(6): 13706.
- [42] Ma F, Zhao B, Diao J. Water Sci. Technol., 2016, 74(6): 1335~1345.
- [43] 潘伟亮,谢会敏,敖良根,等.水处理技术,2022,48
 (06):72~75.
- [44] Fan J, Chen X, Xu Z, et al. J. Hazard. Mater., 2020, 398: 122901.
- [45] Zhang H, Ruan Y, Liang A, et al. J. Clean. Prod., 2019, 239: 117873.
- [46] 张胤杰,易华炜,谭笑,等.北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(02):13~23.
- [47] 吴鸿伟,冯启言,杨虹,等.环境科学学报,2017,37 (07):2691~2698.
- [48] 郝慧茹,张倩,李孟,等.环境科学学报,2021,41(02): 477~485.
- [49] Xu J, Cao Z, Wang Y, et al. Chem. Eng. J., 2019, 359: 713~722.
- [50] Wei G, Zhang J, Luo J, et al. Front. Environ. Sci. Eng., 2019, 13(4): 1~11.
- [51] Devi P, Saroha A K. Chem. Eng. J., 2015, 271: 195 ~203.
- [52] Zhang Y, Zhao L, Yang Y, et al. Int. J. Environ. Res. Public Health., 2020, 17(4): 1324.
- [53] 廖晓数,朱成煜,仇玥,等.环境工程,2022,40(08): 118~124.
- $\left[\,54\,\right]$ Han L, Xue S, Zhao S, et al. PLoS ONE, 2015, 10
- (上接第783页)
- [27] Gong L, Sun J, Liu Y, et al. J. Mater. Chem. A, 2021, 9 (38): 21689~21694.
- [28] Cheng B H, Deng L J, Jiang J, et al. Chem. Eng. J., 2022, 442: 136265.
- [29] Heydari P, Hafizi A, Rahimpour M R, et al. J. Environ. Chem. Eng., 2020, 8(6): 104568.
- [30] Wu J, Ma S, Sun J, et al. Nat. Commun., 2016, 7 (1): 13869.
- [31] Gorji Z E, Khodadadi A A, Riahi S, et al. J. Environ. Sci., 2023, 126: 408~422.
- [32] Campisciano V, Valentino L, Morena A, et al. J. CO₂ Util., 2022, 57: 101884.
- [33] Jayakumar S, Li H, Chen J, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2018, 10 (3): 2546~2555.
- [34] Nazeri M T, Javanbakht S, Ramezani M, et al. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2022, 136: 104428.
- [35] Abednatanzi S, Gohari Derakhshandeh P, Depauw H, et al. Chem. Soc. Rev., 2019, 48 (9): 2535~2565.

(7): e0132067.

- [55] 王祥,邓绍坡,李川,等.生态与农村环境学报,2019,35 (12):1626~1632.
- [56] Qian L, Chen Y, Ouyang D, et al. Sci. Total Environ., 2020, 698: 134215.
- [57] Qian L, Shang X, Zhang B, et al. Chemosphere, 2019, 215: 739~745.
- [58] Huang P, Zhang P, Wang C, et al. Appl. Catal. B, 2022, 303: 120926.
- [59] Zhu F, Wu Y, Liang Y, et al. Chem. Eng. J., 2020, 389: 124276.
- [60] Wu H, Feng Q, Yang H, et al. Environ. Technol., 2019, 40(23): 3114~3123.
- [61] Li Q, Zhao S, Wang Y. Int. J. Environ. Res. Public Health, 2021, 18(24): 1~17.
- [62] Ahmad M, Akanji M A, Usman A R A, et al. Sci. Rep., 2020, 10(1): 16125.
- [63] 徐文斐,任文海,张秀霞,等.石油学报(石油加工), 2020,36(05):1069~1077.
- [64] Meng F, Li Z, Lei C, et al. Chem. Eng. J., 2021, 413: 127391.
- [65] Gao F, Ahmad S, Tang J, et al. Sci. Total Environ., 2022, 826: 153960.
- [66] Zhang S, Gu W, Bai J, et al. Environ. Sci. Pollut. Res., 2022: 1~13.
- [67] 汤传武,刘立恒,黄蓉,等.环境工程,2020,38(10): 216~221.
- [68] 邱月峰,李辉,刘勇弟,等. 化工环保, 2016, 36(05): 500~505.
- [69] 韩涛,戴亮,王刚,等.环境科学与技术,2022,45(07): 152~160.
- [70] 操珍. 纳米零价铁的改性及对水中氟甲砜霉素的去除机制研究. 华东师范大学硕士学位论文, 2018.
- [36] Tan B, Luo Y, Liang X, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2019, 58 (34): 15712~15720.
- [37] Jiang Y, Li D, Zhao Y, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2022, 618: 22~33.
- [38] Liu S, Gao M L, Zhang Y, et al. Inorg. Chem., 2021, 60 (9): 6152~6156.
- [39] Song H, Wang Y, Xiao M, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7 (10): 9489~9497.
- [40] Ajjan F N, Ambrogi M, Tiruye G A, et al. Polym. Int., 2017, 66 (8): 1119~1128.
- [41] Xie Y, Liang J, Fu Y, et al. J. Mater. Chem. A, 2018, 6 (15): 6660~6666.
- [42] Ala'a F E, Qaroush A K, Hasan A K, et al. New J. Chem., 2021, 45 (36): 16452~16460.
- [43] Zou Y, Ge Y, Zhang Q, et al. Catal. Sci. Technol., 2022, 12 (1): 273~281.
- [44] Zhang W, He Q, Chen Y, et al. Dalton Transac., 2022, 51 (4): 1303~1307.