

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



扫描二维码关注我们

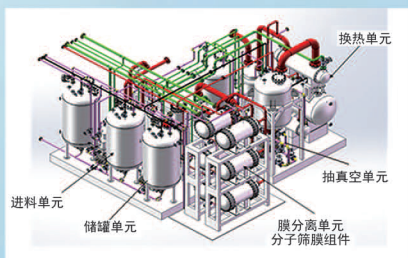
《精细化工[®]》编辑部

地址：大连市高新区黄浦路201号 电话：0411-84699773/84685669 E-mail: jxhgjb@126.com



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

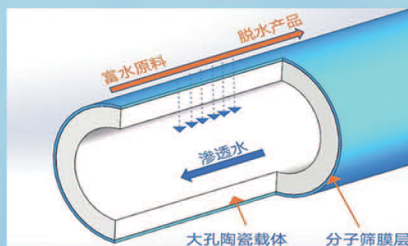


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

锌酞菁基多孔有机聚合物催化 CO₂ 与 环氧化物的环加成反应

钟建交¹, 罗荣昌^{2*}

(1. 惠州凯美特气体有限公司, 广东 惠州 516000; 2. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006)

摘要: 以四氨基酞菁锌和均苯三甲醛为原料, 通过席夫碱缩合反应, 在溶剂热的条件下制备了锌酞菁基多孔有机聚合物 (ZnPc-POP)。采用 FTIR、¹³CNMR、XPS、TEM 和 N₂ 吸附-脱附对其进行了表征, 以环氧氯丙烷 (ECH) 和 CO₂ 的环加成反应为模型, 以四丁基溴化铵 (TBAB) 为助催化剂, 考察了 ZnPc-POP 的催化性能、循环使用性和其催化不同环氧化物的底物适用性, 并对催化机理进行了探究。结果表明, ZnPc-POP 具有丰富的介孔结构 (孔容约为 0.64 cm³/g, 平均孔径约为 20 nm) 和大的比表面积 (171.6 m²/g)。ECH 在 100 °C 和 1.0 MPa CO₂ 条件下生成环状碳酸酯的选择性 > 99%, 产率为 96%, 转化频率 (TOF) 高达 533.3 h⁻¹。ZnPc-POP 循环使用 5 次后, 其催化活性无明显降低。ZnPc-POP 催化不同环氧化物的环加成反应的选择性 ≥ 96%。环氧化物中三元环氧原子与 ZnPc-POP 的 Lewis 酸位点锌中心发生配位作用而被有效活化, 助催化剂 TBAB 中 Br⁻ 通过亲核进攻促进环氧化物开环, 该双重活化环氧化物开环是 CO₂ 环加成反应的控速步骤。

关键词: 多孔有机聚合物; 锌酞菁; CO₂ 转化; 环状碳酸酯; 协同效应; 催化技术

中图分类号: X701; TQ426 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0649-08

Zinc phthalocyanine-based porous organic polymer for cycloaddition reaction of carbon dioxide and epoxides

ZHONG Jianjiao¹, LUO Rongchang^{2*}

(1. Huizhou Kaimeite Gases Co., Ltd., Huizhou 516000, Guangdong, China; 2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: Zinc phthalocyanine-based porous organic polymer (denoted as ZnPc-POP) was prepared from Schiff-base condensation reaction of zinc tetraminophthalocyanine and 1,3,5-benzenetricarboxaldehyde under solvothermal conditions, and characterized by FTIR, ¹³CNMR, XPS, TEM and N₂ adsorption-desorption. The catalytic performance, recycling ability and substrate applicability of ZnPc-POP were evaluated *via* cycloaddition reaction of epichlorohydrin (ECH) and CO₂ as model and tetrabutylammonium bromide (TBAB) as cocatalyst, and the catalytic mechanism was explored. The results showed that ZnPc-POP exhibited a structure with abundant mesopores (pore volume was about 0.64 cm³/g, average pore size was about 20 nm) and large specific surface area (171.6 m²/g). At 100 °C and 1.0 MPa CO₂, the selectivity of ECH to produce cyclic carbonate was > 99%, the yield reached 96%, and the turnover frequency (TOF) was up to 533.3 h⁻¹. ZnPc-POP showed no significant decrease in the catalytic activity after being recycled for 5 times. The selectivity of the cycloaddition reaction catalyzed by ZnPc-POP with different epoxides as substrates was greater than or equal to 96%. The ternary oxygen atom in the epoxide was activated effectively by coordination with the Lewis acidic zinc center of ZnPc-POP, and the bromine ion in the co-catalyst TBAB promoted the ring-opening of the epoxide through nucleophilic attack. This

收稿日期: 2023-06-30; 定用日期: 2023-08-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230529

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21978056)

作者简介: 钟建交 (1969—), 男, 工程师, E-mail: zhongjj@china-kmt.cn. 联系人: 罗荣昌 (1982—), 男, 副教授, E-mail: luorch@gdut.edu.cn.

double activation of epoxide ring-opening was the rate-controlling step of CO₂ cycloaddition reaction.

Key words: porous organic polymers; zinc phthalocyanine; CO₂ conversion; cyclic carbonates; synergistic effect; catalysis technology

CO₂ 是一种廉价、储量丰富且安全无毒的可再生碳一资源^[1]。CO₂ 与高活性环氧化物通过环加成反应合成环状碳酸酯，可以克服其分子热力学能垒和动力学惰性，此项研究受到越来越多研究者的关注^[2]。为了实现这一反应的高效进行，人们已经成功开发了各式各样的均相和多相催化剂^[3]，如碱金属盐^[4]、金属氧化物^[5]、有机碱^[6]、离子液体^[7]、金属配合物^[8]、金属有机框架材料 (MOFs)^[9] 和 多孔有机聚合物 (POPs)^[10] 等。相对于无金属催化系统，金属基催化体系在温和条件下能够表现出相当高效的催化性能，这是因为，具有 Lewis 酸性的金属位点可通过配位作用实现环氧化物的活化，从而促使其开环，并形成关键的高活性烷氧金属活性物种，这对 CO₂ 分子的温和活化是十分有益的^[11]。但为避免均相催化剂难以循环使用及产物分离过程复杂的问题，发展兼具均相和多相催化特征 的金属基催化材料仍面临巨大挑战^[12-13]。

POPs 材料具有大比表面积、高稳定性以及多种聚合方法，已被广泛应用于气体吸附与分离和多相催化等领域^[14]。将金属活性基团引入到 POPs 框架中来制备金属基 POPs 对于 CO₂ 催化转化领域而言是相当有前景的策略^[11]。早在 2013 年，XIE 等^[15] 率先合成了金属 Salen 基共轭微孔聚合物 Al-CMP，在四丁基溴化铵 (TBAB) 的作用下，实现了在常温常压下催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应。2017 年，CHEN 等^[16] 以四苯基金属卟啉为原料，采用 Friedel-Crafts 烷基化反应成功制备了系列具有大比表面积 的金属卟啉基超交联聚合物 M-HCP，并将其用于无溶剂和温和条件下环状碳酸酯的合成。与金属卟啉基本结构相似，金属酞菁同样具有优异的化学稳定性和电子共轭特性，是一类重要的金属配合物并可作 POPs 材料的基本构建单元。但金属酞菁基 POPs 催化剂用于 CO₂ 与环氧化物的环加成反应的相关研究相对匮乏^[17]。

受酸碱协同催化机理和课题组前期工作基础的启发^[18-19]，本研究拟设计并以四氨基酞菁锌和均苯三甲醛为原料，通过席夫碱缩合反应，在溶剂热的条件下来制备一种锌酞菁基多孔有机聚合物 (ZnPc-POP)，将其作为多相催化剂用于 CO₂ 与环氧化物的环加成反应，并以 TBAB 为助催化剂，期望 ZnPc-POP 在非温和的条件下取得较好的催化性能。本研究旨在双组分协同催化体系的构建为 CO₂

资源化利用拓展方向。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-硝基邻苯二甲酰亚胺 (质量分数 98%)、钼酸铵 (质量分数 98%)、四水合乙酸锌 (质量分数 99%)、九水合硫化钠 (质量分数 98%)、TBAB (质量分数 99%)，国药集团化学试剂有限公司；均苯三甲醛 (质量分数 98%)、多聚甲醛 (质量分数 99%)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；环氧丙烷、环氧氯丙烷、1,2-环氧丁烷、烯丙基缩水甘油醚、氧化苯乙烯、环氧环己烷、酞菁锌 (ZnPc)，AR，北京百灵威科技有限公司；其他常用试剂 (化学纯)，广州化学试剂有限公司。

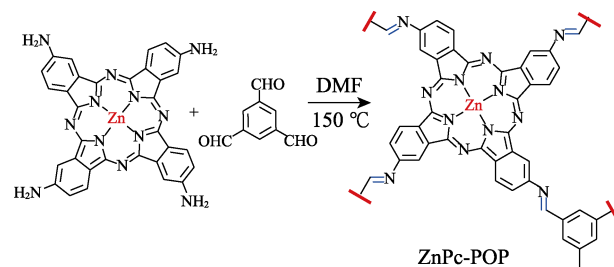
AVANCE III HD 400 MHz 全数字超导核磁共振波谱仪，德国 Bruker 公司；ASAP 2020 比表面积及微孔物理吸附分析仪，美国 Micrometrics 仪器公司；JEM-2100F 场发射透射电子显微镜，日本电子株式会社；Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪、EscaLab 250 Xi X 射线光电子能谱仪，美国 Thermo Fisher Scientific 公司；A60 气相色谱仪，常州磐诺仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 ZnPc-POP 制备

参照文献[20-21]的方法，制备四氨基酞菁锌和均苯三甲醛。四氨基酞菁锌的 ¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz) 数据如下：8.89 (m, 4H), 8.40 (m, 4H), 7.38 (m, 4H), 6.24 (s, 8H)；均苯三甲醛的 ¹HNMR (CDCl₃, 400 MHz) 数据如下：10.21 (s, 3H), 8.64 (m, 3H)。所得 ¹HNMR 和文献[20-21]的一致性，证明两种单体成功合成。

ZnPc-POP 制备路线如下所示：



注：—为聚合物链重复单元

ZnPc-POP 的制备具体操作为：N₂ 条件下，向 50 mL 圆底烧瓶中加入四氨基酞菁锌 638 mg (1 mmol)、

均苯三甲醛 200 mg (1.2 mmol) 和超干 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 20 mL, 体系升温至 150 °C 后搅拌 24 h。待反应完毕冷却至室温后, 经减压抽滤, 依次用去离子水、甲醇、二氯甲烷、DMF 和丙酮反复洗涤至滤液呈无色, 得到黑褐色固体粉末。进一步通过索氏提取(甲醇为溶剂)洗涤 24 h, 再经 120 °C 真空干燥 24 h, 最终得到目标产品 ZnPc-POP (淡黄色固体粉末、600 mg), 产率约 80%。

1.2.2 表征方法和性能测试

FTIR 测试: 在傅里叶变换红外光谱仪上使用溴化钾压片法进行测试, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。**¹H NMR 测试:** 以氘代三氯甲烷 (CDCl₃) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标。**TEM 测试:** 在场发射透射电子显微镜上进行测试, 测试电压为 200 kV。**N₂ 吸附-脱附测试:** 于液氮温度 (77 K) 下在比表面积及微孔物理吸附分析仪上进行测试, 测试前样品在 150 °C 真空条件下预处理 8 h。**XPS 测试:** 在 X 射线光电子能谱仪上进行测试, 其激发源为 Al K_α X 射线, 最终的电子结合能 (BE) 利用 C 1s 峰 (284.9 eV) 校正。

1.2.3 环加成反应

以环氧氯丙烷 (ECH) 为模型底物, CO₂ 环加成反应在配备有 CO₂ 压力表的 10 mL 不锈钢高压反应釜中进行。其合成路线如下所示:



在无溶剂条件下, 依次向反应釜中加入 ZnPc-POP (5.0 mg, 0.0054 mmol)、TBAB (15.5 mg, 0.048 mmol) 和 ECH (278 mg, 3.0 mmol)。密封后, 用纯 CO₂ 置换 3 次再充至所需压力值, 将反应釜置于带有搅拌装置的恒温油浴锅中, 控制反应所需温度, 反应一定时间后, 冰水浴冷却, 缓慢释放 CO₂ 并加入乙酸乙酯萃取反应液 (3×2 mL), 反应液加入联苯为内标, 通过气相色谱仪 (GC) 分析计算产率和产物选择性。

1.2.4 催化剂的循环使用实验

使用离心机分离出 1.2.3 节中催化剂, 经乙酸乙酯和丙酮洗涤、60 °C 干燥 24 h 后用于下一次反应。考察催化剂的循环使用性能。

反应条件为: ECH 3.0 mmol、ZnPc-POP 5.0 mg、TBAB 0.05 mmol、CO₂ 压力 0.5 MPa、反应温度 60 °C 和反应时间 3 h。

1.2.5 底物适用性实验

在环氧化物 3.0 mmol、ZnPc-POP 5.0 mg、TBAB 0.05 mmol、反应温度 40 °C 和 CO₂ 压力 0.5 MPa 的条件下, 考察 ZnPc-POP 对不同类型的环氧化物(环

氧丙烷、1,2-环氧丁烷、烯丙基缩水甘油醚、氧化苯乙烯和环氧环己烷等)的催化性能。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为聚合物 ZnPc-POP 的 FTIR 谱图。

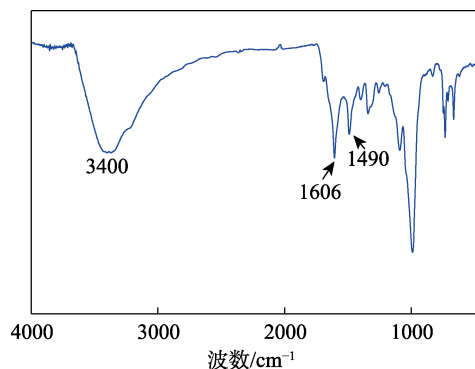


图 1 ZnPc-POP 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of ZnPc-POP

从图 1 可见, 3400 cm⁻¹ 处为游离的 N—H 的伸缩振动吸收峰, 意味着可能有部分锌离子未完全与酞菁空腔配位或框架结构末端残留了部分氨基; 1606 cm⁻¹ 处为 C=N 键的伸缩振动吸收峰, 证明了席夫碱缩合反应成功发生并形成了高度交联的网络结构。此外, 谱图中并未出现明显的醛基 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 意味着该聚合物结构中基本不含末端醛基, 而 1490 cm⁻¹ 处为酞菁骨架中苯环的伸缩振动吸收峰。因此, ZnPc-POP 的 FTIR 谱图证实该聚合物已经被成功合成^[22]。

2.2 固体核磁共振谱分析

图 2 为 ZnPc-POP 的固体 ¹³C NMR 谱图。

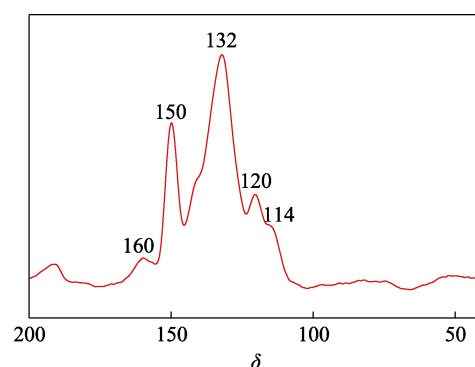


图 2 ZnPc-POP 的固体 ¹³C NMR 谱图
Fig. 2 Solid ¹³C NMR spectrum of ZnPc-POP

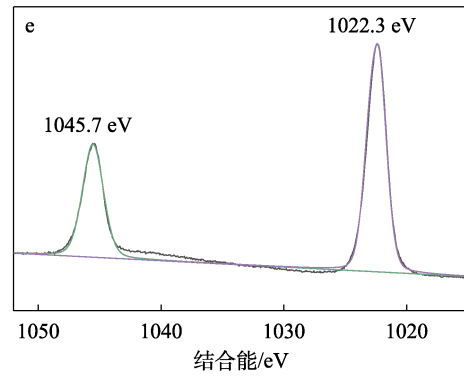
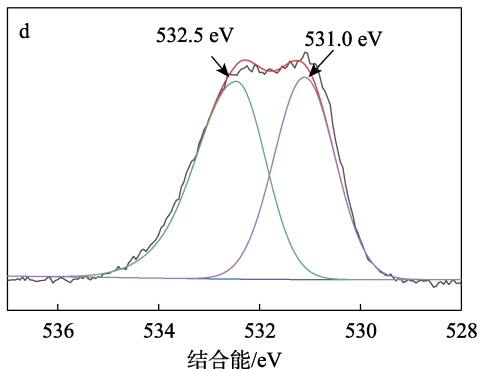
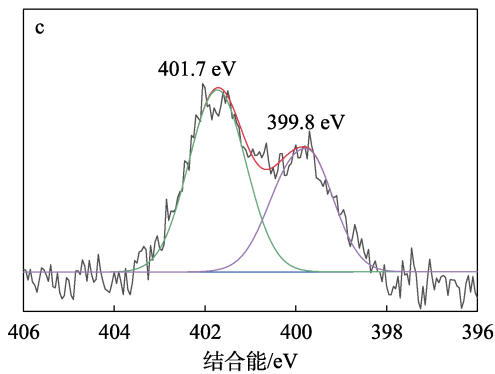
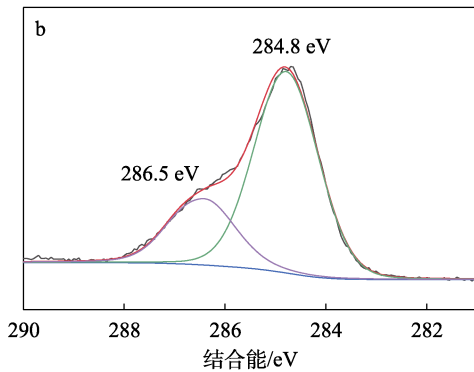
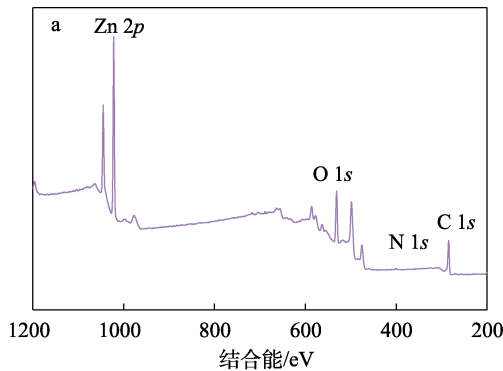
从图 2 可知, δ 114~150 处出现了一系列信号, 可归属于样品中芳香环上的碳原子; 而在 δ 160 处出现的信号则归属于聚合过程中新生成的亚胺桥键

(—C=N—) 中的碳原子, 这直接说明了通过席夫碱反应形成了聚合网络。

2.3 XPS 分析

图 3 为 ZnPc-POP 的 XPS 谱图。

从图 3a 可见, 样品中含有 Zn、O、N 和 C 元素, 与合成催化剂过程中所使用的原料组分相符。从图 3b 可见, 结合能在 284.8 和 286.5 eV 处分别归属于聚合物骨架碳碳单键 (C—C)、碳氮双键 (C=N) 和碳碳双键 (C=C) 等形式。



a—全谱; b—C 1s; c—N 1s; d—O 1s; e—Zn 2p

图 3 ZnPc-POP 的 XPS 谱图

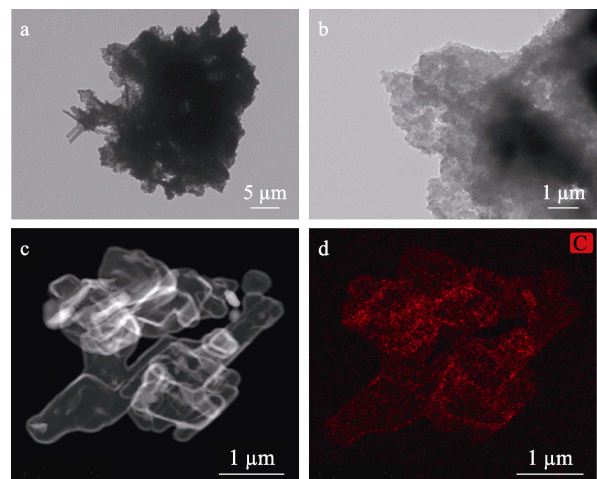
Fig. 3 XPS spectra of ZnPc-POP

在图 3c 中, 在结合能为 399.8 和 401.7 eV 处分别归属于样品中亚胺桥键 (—C=N—) 的氮原子和酞菁单元中的氮原子。亚胺桥键的氮原子信号的出现表明发生了席夫碱缩合反应。而在图 3d 中, 出现的宽信号可以分成 531.0 和 532.5 eV 两个峰, 这可能是由均苯三甲醛在反应过程中末端醛基未发生缩合反应所致。另外, 在图 3e 中, 结合能位于 1022.3 和 1045.7 eV 处分别对应于二价锌的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 两个电子态, 进一步表明, 金属离子通过配位作用已成功引入到酞菁的多孔骨架中。

2.4 TEM 分析

图 4 为 ZnPc-POP 的 TEM 图、高角环形暗场 (HAADF) 图和各元素的 EDS 谱图。

从图 4a 和 b 可以看出, ZnPc-POP 表面比较粗糙, 显示出层状堆积形貌, 证明了制备的 ZnPc-POP 具有二维堆叠结构。从图 4c~f 可以看出, ZnPc-POP 中的 C、N 和 Zn 元素均匀分布在样品中, 与 ZnPc-POP 本身的结构是一致的。另外, 该片层结构能够增加 ZnPc-POP 与底物分子的接触面积, 有利于后续 CO_2 的转化。



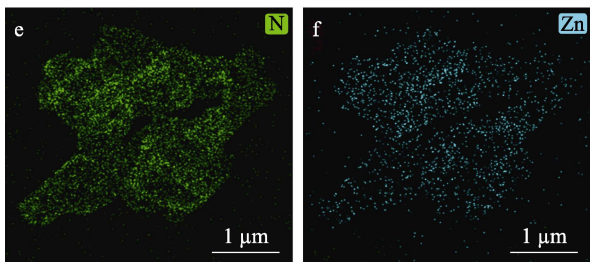


图4 ZnPc-POP的TEM图(a、b)、HAADF图(c)和C(d)、N(e)、Zn(f)元素的EDS谱图

Fig. 4 TEM images (a, b), HAADF (c) and EDS spectra of C (d), N (e) and Zn (f) elements of ZnPc-POP

2.5 比表面积和孔径分析

图5为ZnPc-POP在77 K条件下的N₂吸附-脱附等温曲线和孔径分布图。

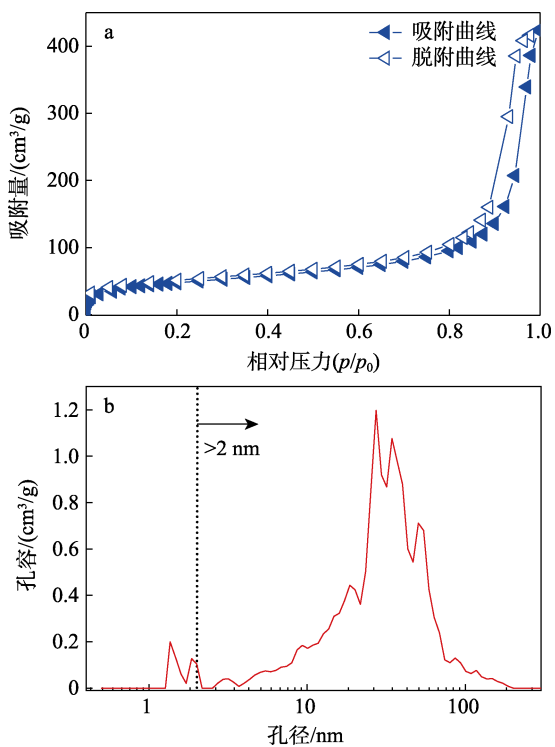


图5 ZnPc-POP的N₂吸附-脱附等温曲线(a)和孔径分布(b)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isothermal curves (a) and pore size distribution (b) of ZnPc-POP

从图5a可见, 曲线为典型的IV型等温线, 说明催化剂中存在占明显优势的介孔结构。通过BET模型对ZnPc-POP的N₂等温吸附线进行计算, 得出其比表面积为171.6 m²/g。*t*-plot法[16]分析结果表明, 微孔产生的比表面积仅占26%, 约为44.1 m²/g, 而微孔容积只有0.018 cm³/g。采用BJH法对材料介孔结构进行分析后发现, 其介孔容积约为0.64 cm³/g, 平均孔径约为20 nm。因此, 大量介孔结构的引入可能有利于提高CO₂环加成反应过程中底物和产物的传质速率, 而少量的微孔结构有利于CO₂富集。另外, 从图

5b可见, 根据非定域密度泛函理论分析(NLDFT)方法^[16], 得出的样品孔径主要分布在介孔区间内, 这一结果也与前面吸附-脱附曲线分析结果一致。

2.6 催化性能的考察

2.6.1 外界条件对产率的影响

以ECH与CO₂的环加成反应为模型反应, 以廉价易得的TBAB为助催化剂, 在无溶剂和温和条件下考察了ZnPc-POP在此反应中的催化性能, 结果如表1所示。

从表1可以看出, 首先, 在40 °C和0.5 MPa条件下, 不加入任何催化剂或助催化剂, 此反应无法发生(序号1); 而加入含量(以ECH物质的量为基准, 下同)为1.6%的TBAB时, 反应24 h后仅有少量的ECH转化为相应的环状碳酸酯(序号2); 而仅加入5 mg ZnPc-POP(含量为0.18%, 以ECH物质的量为基准, 下同)时, 此环加成反应几乎不发生(序号3)。然而, 在相同条件下, 在此体系中同时加入含量(以ECH物质的量为基准, 下同)为1.6% TBAB和5 mg ZnPc-POP时, 24 h后, 环状碳酸酯的产率可达68%, 产物选择性高达98%(序号4)。若进一步延长反应时间至48 h, ECH接近于完全转化, 转化频率(TOF)为115.7 h⁻¹(序号5)。结果表明, ZnPc-POP在非常温和的条件下具有非常高的催化活性, 这可能是由于Lewis酸的锌中心与TBAB的亲核Br⁻之间存在明显的协同催化作用。受此启发, 通过连续反应操作考察了此催化剂在常温常压条件下的催化性能。令人可喜的是, 当反应时间延长至72 h后, 获得了92%左右的产率(序号6)。此结果明显优于在相同条件下均相催化体系所获得的催化性能(产率80%, 序号7)。

催化剂ZnPc-POP在如此温和的条件下表现出优异的催化性能, 主要原因可能是: (1) 锌活性中心具有较强的Lewis酸性能有效促进环氧化物的开环; (2) ZnPc-POP具有丰富的介孔结构, 有利于底物与产物的传质, 进而促进反应快速高效进行, 这一点是均相催化剂所无法比拟的。

考察反应温度和CO₂压力对CO₂环加成反应的影响。结果表明, 当反应温度升高至60 °C时, ECH仅需3 h就可以获得72%的产率(序号8), 意味着此反应对反应温度相当敏感, 提高反应温度可以缩短反应所需的时间。因此, 当反应温度进一步升高至100 °C, CO₂压力升高至1.0 MPa时, 反应1 h后, 环状碳酸酯的产率可达96%, 选择性>99%, TOF高达533.3 h⁻¹(序号9)。若降低助催化剂TBAB的用量至1.0%, 在上述条件下2 h后也能获得85%左右的产率, TOF可达236.1 h⁻¹(序号10)。

通过对比文献中已报道的双组分协同催化体系

后发现, 本文制得的 ZnPc-POP 的催化性能明显优于金属酞菁类 FePc-POP^[23]和 Co-PcTA/MWCNTs^[24]

(序号 11 和 12), 与金属卟啉 HUST-1-Co 的活性相当^[25] (序号 13)。

表 1 催化剂 ZnPc-POP 在 CO₂ 与 ECH 环加成反应中的催化性能

Table 1 Results of the cycloaddition reaction of CO₂ and ECH over ZnPc-POP

序号	催化剂	助催化剂	时间/h	温度/°C	压力/MPa	产率/%	选择性/%	TOF/h ⁻¹	参考文献
1	—	—	24	40	0.5	—	—	—	
2	—	1.6% TBAB	24	40	0.5	10	—	—	
3	ZnPc-POP	—	24	40	0.5	<1	—	—	
4	ZnPc-POP	1.6% TBAB	24	40	0.5	68	98	16	
5	ZnPc-POP	1.6% TBAB	48	40	0.5	>99	98	115.7	
6	ZnPc-POP	1.6% TBAB	72	25	0.1	92	96	71	
7	ZnPc	1.6% TBAB	72	25	0.1	80	95	38.3	
8	ZnPc-POP	1.6% TBAB	3	60	0.5	72	>99	133.3	
9	ZnPc-POP	1.6% TBAB	1	100	1.0	96	>99	533.3	
10	ZnPc-POP	1.0% TBAB	2	100	1.0	85	99	236.1	
11	FePc-POP	1.0% DMAP	3	70	0.3	59	99	590	[23]
12	Co-PcTA/MWCNTs	2.0% TBAB	1	80	0.25	96	99	12	[24]
13	HUST-1-Co	7.2% TBAB	48	25	0.1	94.7	99	51.8	[25]

注: 催化剂 ZnPc-POP 加入量均为 5.0 mg (含量为 0.18%); “—”代表无数据; 选择性少量差别可能是由反应体系中微量的水分导致环氧化物开环成二醇所致; TOF=产率/(催化剂含量×反应时间); Co-PcTA/MWCNTs 为四氨基酞菁锌共轭多壁碳纳米管; HUST-1-Co 为金属酞菁基多孔有机聚合物。

2.6.2 循环使用性

催化剂的循环使用考察结果如图 6 所示。

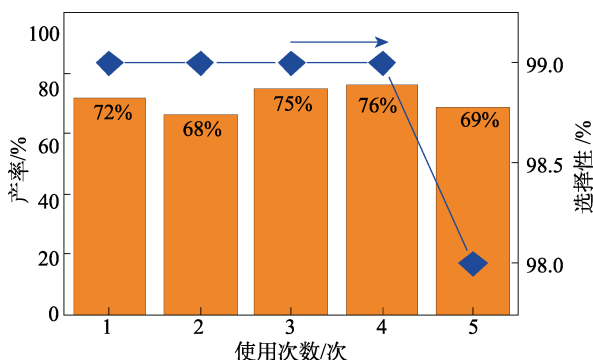


图 6 ZnPc-POP 在催化 CO₂ 和 ECH 环加成反应中的重复使用性

Fig. 6 Reusability of ZnPc-POP for catalytic cycloaddition of CO₂ and ECH

由图 6 可知, ZnPc-POP 通过过滤、洗涤和干燥等操作后, 循环使用 5 次后, 催化活性可以得到保持, 且反应几乎无副产物生成。循环使用 5 次后, 产物产率仍高达 69%, 产物选择性均保持在 98% 以上。对循环使用 5 次后的催化剂进行了 FTIR 表征, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 循环使用 5 次后 ZnPc-POP 的结构基本没有变化, 因此, 在此反应体系中, ZnPc-POP 具有良好稳定性和重复使用性。

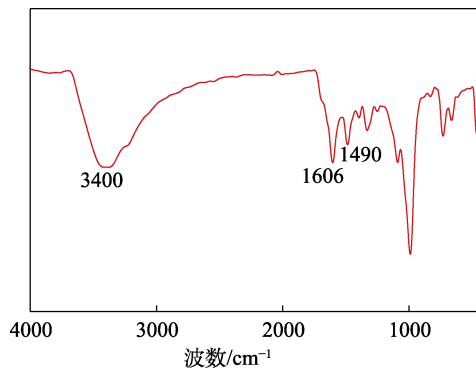


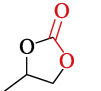
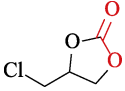
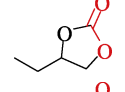

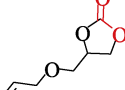

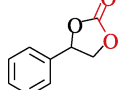

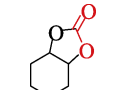
图 7 循环使用 5 次后 ZnPc-POP 的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectrum of ZnPc-POP reused for five times

2.6.3 底物适用性

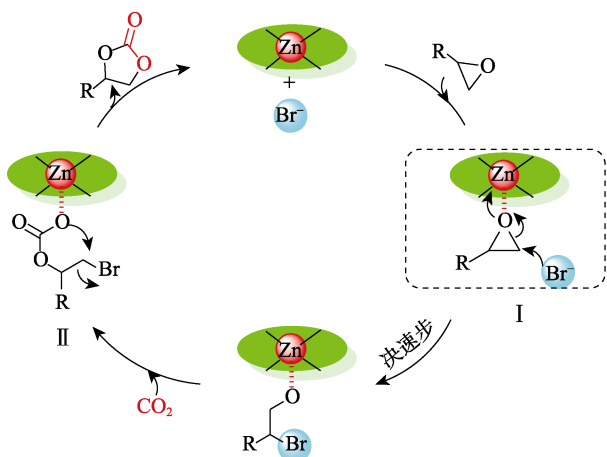
ZnPc-POP 对不同类型的环氧化物催化性能考察结果如表 2 所示。从表 2 可以看出, 48 h 后几乎所有选取的末端环氧化物都能高选择性地转化为相应的环状碳酸酯。ZnPc-POP 对不同分子大小和结构的底物表现出不同的催化活性, 具有长烷基链的底物 (如 1,2-环氧丁烷) 需要延长反应时间至 72 h, 反应接近于完全转化, 此时产率高达 98%, 也说明了 ZnPc-POP 特殊的孔道结构对反应底物具有一定的限域效应。然而, 对于内环氧化物 (如环氧环己烷) 而言, 即使延长反应时间至 72 h, 依然只能达到 20% 的转化率, 这可能是由空间位阻效应所致。ZnPc-POP 催化不同环氧化物作为底物的环加成反应的选择性 $\geq 96\%$ 。

表2 ZnPc-POP 催化不同环氧化物与 CO₂ 反应生成环状碳酸酯的实验结果Table 2 Experimental results of ZnPc-POP catalytic cycloaddition reaction of CO₂ and various epoxides to form cyclic carbonates

序号	R 基团	产物	时间/h	产率/%	选择性/%
1	—CH ₃		48	>99	>99
2	—CH ₂ Cl		48	>99	98
3	—CH ₂ CH ₃		72	98	99
4			48	90	99
5			48	70	96
6			72	20	99

2.7 催化机理探究

图 8 为 ZnPc-POP/TBAB 催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应生成环状碳酸酯的可能机理。

图 8 ZnPc-POP/TBAB 催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应的可能机理Fig. 8 Proposed mechanism for cycloaddition of epoxides and CO₂ over ZnPc-POP/TBAB

首先, 环氧化物中三元环氧原子与 ZnPc-POP 中的 Lewis 酸位点锌中心因发生配位作用而被有效活化; 与此同时, 助催化剂 TBAB 中亲核的 Br⁻ 通过亲核进攻促进环氧化物开环而得到高活性的烷氧

金属活性物种 (I), 一般认为此双重活化环氧化物开环步骤是 CO₂ 环加成反应的速控步骤^[14,18]。然后, CO₂ 快速插入 ZnPc-POP 框架中大量的介孔中, 形成金属络合碳酸盐活性物种 (II)。最后, 该活性中间体通过分子内 S_N2 闭环反应生成相应的环状碳酸酯, 同时实现了催化剂 ZnPc-POP 的再生。

3 结论

以四氨基酞菁锌和均苯三甲醛为原料, 采用席夫碱缩合反应合成了一种锌酞菁基多孔有机聚合物 ZnPc-POP。采用 FTIR、¹³CNMR、XPS、TEM 和 N₂ 吸附-脱附表征其结构, 其具有丰富的介孔结构 (孔容约为 0.64 cm³/g, 平均孔径约为 20 nm) 和大的比表面积 (171.6 m²/g)。

ZnPc-POP 与 TBAB 一起组成双组分协同催化系统被成功地应用于催化环氧化物与 CO₂ 的环加成反应中, 实现了在无溶剂和温和条件下 (甚至常温常压条件下) 高效、高选择性地合成了系列环状碳酸酯。并且, ZnPc-POP 表现出优异的循环稳定性, 催化 ECH 与 CO₂ 的环加成反应中重复使用 5 次后, 催化活性无明显下降。

ZnPc-POP 特殊的结构特点使其催化性能超过了在相同条件下的均相催化剂 ZnPc₀ZnPc-POP/TBAB 催化体系相对于类似的体系具有一定优势, 展现出突出的应用前景。这种高效酸碱协同催化体系的构建为 CO₂ 资源化利用提供了良好的路径。

参考文献:

- [1] SCOTT A. Learning to love CO₂[J]. Chemical & Engineering News, 2015, 93: 10-16.
- [2] YU D G, HE L N. Introduction to CO₂ utilisation[J]. Green Chemistry, 2021, 23(10): 3499-3501.
- [3] LUO R C (罗荣昌), ZHOU X T (周贤太), YANG Z (杨智), et al. Acid-base synergistic effect promoted cycloaddition reaction for CO₂ with epoxide in homogenous catalysis systems[J]. CIESC Journal (化工学报), 2016, 67(1): 258-276.
- [4] SHAIKH R R, PORNPRAPROM S, D'ELIA V. Catalytic strategies for the cycloaddition of pure, diluted and waste CO₂ to epoxides under ambient conditions[J]. ACS Catalysis, 2017, 8: 419-450.
- [5] COMERFORD J W, INGRAM I D V, NORTH M, et al. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings[J]. Green Chemistry, 2015, 17(4): 1966-1987.
- [6] GUO L P, LAMB K J, NORTH M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 77-118.
- [7] HE Q, O'BRIEN J W, KITSELMAN K A, et al. Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides using ionic liquids and related catalysts including choline chloride-metal halide mixtures[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(6): 1513-1528.
- [8] DECORTES A, CASTILLA A M, KLEJI 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.
- [9] PAL T K, DE D, BHARADWAJ P K. Metal-organic frameworks for the chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates[J]. Coordination

- Chemistry Reviews, 2020, 408: 213173-213215.
- [10] LIANG J, HUANG Y B, CAO R. Metal-organic frameworks and porous organic polymers for sustainable fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 378: 32-65.
- [11] LUO R C, CHEN M, LIU X Y, *et al.* Recent advances on CO₂ capture and simultaneous conversion into cyclic carbonates over porous organic polymers having accessible metal sites[J]. Journal Materials Chemistry, 2020, 8(36): 18408-18424.
- [12] LUO X F (罗晓菲), ZHI Y F (支云飞), SHAN S Y (陕绍云), *et al.* Research progress of porous materials in the cycloaddition of CO₂ and epoxides[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(12): 2415-2425.
- [13] CHEN Y J (陈亚举), REN Q G (任清刚), ZHOU X T (周贤太), *et al.* Recent advances in porous organic polymers for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(7): 3564-3582.
- [14] LUO R C, LIU X Y, CHEN M, *et al.* Recent advances on imidazolium-functionalized organic cationic polymers for CO₂ adsorption and simultaneous conversion into cyclic carbonates[J]. ChemSusChem, 2020, 13: 3945-3966.
- [15] XIE Y, WANG T T, LIU X H, *et al.* Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1960-1967.
- [16] CHEN Y J, LUO R C, XU Q H, *et al.* State-of-the-art aluminum porphyrin-based heterogeneous catalyst for the chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates at ambient conditions[J]. ChemCatChem, 2017, 9(5): 767-773.
- [17] ZHANG X F, LIU H T, AN P F, *et al.* Delocalized electron effect on single metal sites in ultrathin conjugated microporous polymer nanosheets for boosting CO₂ cycloaddition[J]. Science Advances, 2020, 6(17): 10.
- [18] CHEN M, LIU X Y, YANG Y Y, *et al.* Aluminum porphyrin-based ionic porous aromatic frameworks having high surface areas and highly dispersed dual-function sites for boosting the catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 6: 8263-8274.
- [19] LIU X Y, YANG Y Y, CHEN M, *et al.* High-surface-area metalloporphyrin-based porous ionic polymers by the direct condensation strategy for enhanced CO₂ capture and catalytic conversion into cyclic carbonates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(1): 1085-1096.
- [20] DING X S, HAN B H. Metallophthalocyanine-based conjugated microporous polymers as highly efficient photosensitizers for singlet oxygen generation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 127(22): 6636-6639.
- [21] HE W L, WU C D. Incorporation of Fe-phthalocyanines into a porous organic framework for highly efficient photocatalytic oxidation of arylalkanes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 290-295.
- [22] ZHANG T, WANG X F, HUAN X L, *et al.* Bifunctional catalyst of a metallophthalocyanine-carbon nitride hybrid for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate[J]. RSC Advances, 2016, 6(4): 2810-2818.
- [23] MAYA E M, VALVERDE-GONZALEZ A, IGLESIAS M. Conversion of CO₂ into chloropropene carbonate catalyzed by iron (II) phthalocyanine hypercrosslinked porous organic polymer[J]. Molecules, 2020, 25(20): 4598.
- [24] NAZERI M T, JAVANBAKHT S, RAMEZANI M, *et al.* A facile and green synthesis of cobalt phthalocyanine-conjugated multiwall carbon nanotube by the Ugi reaction: As an efficient CO₂ fixation catalyst[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022, 136: 104428.
- [25] WANG S L, SONG K P, ZHANG C X, *et al.* A novel metalloporphyrin-based microporous organic polymer with high CO₂ uptake and efficient chemical conversion of CO₂ under ambient conditions[J]. Journal Materials Chemistry A, 2017, 5: 1509-1515.
- (上接第 629 页)
- [8] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review[J]. Energy and Buildings, 2010, 42(9): 1361-1368.
- [9] WANG X, FANG J H, WU J, *et al.* Preparation and modification of novel phase change material Na₂SO₄·10H₂O Na₂HPO₄·12H₂O binary eutectic hydrate salt[J]. Energy Sources, 2019, 44(1): 1842-1853.
- [10] WANG X N, LI W G, LUO Z Y, *et al.* A critical review on phase change materials (PCM) for sustainable and energy efficient building: Design, characteristic, performance and application[J]. Energy and Buildings, 2022, 260: 111923.
- [11] ZALBA B, MARÍN J M A, CABEZA L F, *et al.* Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23: 251-283.
- [12] ABAHT A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials[J]. Solar energy, 1982, 30: 313-332.
- [13] ZHANG Y A, WU P, MENG Y, *et al.* Flexible phase change films with enhanced thermal conductivity and low electrical conductivity for thermal management[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142650.
- [14] ZAHIR M H, MOHAMED S A, SAIDUR R, *et al.* Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon[J]. Applied Energy, 2019, 240: 793-817.
- [15] TELKES M. Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(6): 1308-1310.
- [16] MOHAMED S A, AL-SULAIMAN F A, IBRAHIM N I, *et al.* A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70: 1072-1089.
- [17] TANG Y F (汤瑜凤). Preparations and properties of sodium sulfate decahydrate-disodium hydrogen phosphate dodecahydrate room temperature eutectic salt form-stable composite phase change material[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [18] WU Y P, WANG T. Hydrated salts/expanded graphite composite with high thermal conductivity as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 101: 164-171.
- [19] XIE N, LUO J M, LI Z P, *et al.* Salt hydrate/expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material for building energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 189: 33-42.
- [20] LIU Y S, YANG Y Z. Use of nano- α -Al₂O₃ to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 18-25.
- [21] LIU Z L (刘子路), ZHANG Y A (张宇昂), TANG B T (唐炳涛), *et al.* Properties of solid-liquid phase change materials based on copper nanoaggregates with enhanced thermal conductivity for storing thermal energy[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2409-2416.
- [22] PUROHIT B K, SISTLA V S. Inorganic salt hydrate for thermal energy storage application: A review[J]. Energy Storage, 2021, 3: e212.
- [23] SONG M J, NIU F X, MAO N, *et al.* Review on building energy performance improvement using phase change materials[J]. Energy and Buildings, 2018, 158: 776-793.
- [24] WANG W X (王温馨). Preparation and properties of hydrated salt phase change energy storage materials[D]. Shanghai: Shanghai University (上海大学), 2021.
- [25] CHEN Z B, ZHANG X L, JI J, *et al.* A review of the application of hydrated salt phase change materials in building temperature control[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106157.
- [26] FU W W, ZOU T, LIANG X N, *et al.* Preparation and properties of phase change temperature-tuned composite phase change material based on sodium acetate trihydrate-urea/fumed silica for radiant floor heating system[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 162: 114253.
- [27] NOMURA T, ZHU C Y, SHENG N, *et al.* Shape-stabilized phase change composite by impregnation of octadecane into mesoporous SiO₂[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 424-429.