

# 含酚吡啶基多孔离子聚合物催化 CO<sub>2</sub> 合成环状碳酸酯

陈亚举<sup>1</sup>, 梁晓道<sup>1</sup>, 林冬莹<sup>1</sup>, 郑梓帆<sup>1</sup>, 高兴<sup>1</sup>,  
邱永健<sup>1</sup>, 雷琳<sup>1\*</sup>, 任清刚<sup>1</sup>, 纪红兵<sup>2\*</sup>

(1. 广东石油化工学院 化学学院, 广东 茂名 525000; 2. 浙江工业大学 化学工程学院 浙江绿色石化与轻烃转化研究院, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 以 1,4-二(溴甲基)苯、4-苯基吡啶、2,3-二萘酚为单体, 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应一步合成了含酚吡啶基多孔离子聚合物 (Py-PiP&OH), 采用 FTIR、XPS、SEM、XRD 和 TGA 对其进行了表征。采用 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附-脱附分别对其孔道参数和 CO<sub>2</sub> 吸附性能进行了测试。考察了 Py-PiP&OH 催化环氧氯丙烷 (ECH) 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的催化活性、最佳反应条件及循环使用稳定性。探究了 Py-PiP&OH 在环氧化物与 CO<sub>2</sub> 环加成反应中的底物普适性。结果表明, Py-PiP&OH 框架中富含酚羟基、吡啶离子液体单元和微孔结构, 其比表面积为 155.4 m<sup>2</sup>/g, 在 273 K、0.1 MPa 条件下, CO<sub>2</sub> 吸附量为 37.1 cm<sup>3</sup>/g。在 25 mg Py-PiP&OH、3.0 mmol ECH、0.05 mL *N,N*-二甲基甲酰胺、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 12 h 的最佳反应条件下, ECH 转化率为 99.7%, 氯甲基二氧杂戊环酮收率为 96.3%; Py-PiP&OH 循环使用 5 次后, 其催化活性和产物选择性没有明显下降; 以模拟废气 (CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 体积分数分别为 15%和 85%) 为 CO<sub>2</sub> 源时, 在 100 °C、3.0 MPa 条件下反应 24 h, 氯甲基二氧杂戊环酮的收率仍可达 90.3%。Py-PiP&OH 对催化环氧丙烷、环氧溴丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧辛烷、烯丙基缩水甘油醚、环氧苯乙烷与 CO<sub>2</sub> 的反应具有良好的普适性。

**关键词:** CO<sub>2</sub>; 环状碳酸酯; 环氧化物; 多孔离子聚合物; 多相催化

**中图分类号:** TQ23; TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2693-09

## Synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> catalyzed by porous ionic polymers containing phenol pyridine

CHEN Yaju<sup>1</sup>, LIANG Xiaodao<sup>1</sup>, LIN Dongying<sup>1</sup>, ZHENG Zifan<sup>1</sup>, GAO Xing<sup>1</sup>,  
QIU Yongjian<sup>1</sup>, LEI Lin<sup>1\*</sup>, REN Qinggang<sup>1</sup>, JI Hongbing<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemistry, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, Guangdong, China;  
2. Institute of Green Petroleum Processing and Light Hydrocarbon Conversion, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

**Abstract:** Phenolated pyridine-based porous ionic polymer (Py-PiP&OH) was synthesized from one step Friedel-Crafts alkylation reaction of 1,4-bis(bromomethyl)benzene, 4-phenylpyridine and 2,3-dinaphthol, and characterized by FTIR, XPS, SEM, XRD and TGA. The catalyst obtained were evaluated by N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption-desorption, respectively, for its pore parameters and CO<sub>2</sub> adsorption properties, followed by analyses on its catalytic activity, optimal reaction conditions and recycling stability for catalysis on the cycloaddition reaction between epichlorohydrin (ECH) and CO<sub>2</sub>. The substrate universality of Py-PiP&OH for cycloaddition reaction of epoxide and CO<sub>2</sub> was further investigated. The results showed that

收稿日期: 2023-12-09; 定用日期: 2024-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231054

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22108046、21938001、21961160741); 广东省普通高校重点领域专项项目 (2022ZDZX2044); 广东省普通高校青年创新人才类项目 (2021KQNCX056); 广东省科技创新战略专项资金项目 (2023S007064、2021S0008); 广东普通高校创新团队项目 (2019KCXTD002)

作者简介: 陈亚举 (1989—), 男, 副教授, E-mail: chenayaju970@126.com。联系人: 雷琳 (1988—), 女, 实验师, E-mail: xingfull81@163.com; 纪红兵 (1970—), 男, 教授, E-mail: jihb@mail.sysu.edu.cn。

Py-PiP&OH exhibited a microporous structure with abundant phenolic hydroxyl groups, pyridinium ionic liquid units. The catalyst showed a specific surface area of 155.4 m<sup>2</sup>/g, and an adsorption capacity for CO<sub>2</sub> of 37.1 cm<sup>3</sup>/g at 273 K and 0.1 MPa. Under the optimal reaction conditions of 25 mg Py-PiP&OH, 3.0 mmol ECH, 0.05 mL *N,N*-dimethylformamide, initial CO<sub>2</sub> pressure 1.0 MPa, reaction temperature 100 °C, reaction time 12 h, the ECH conversion was 99.7%, while the yield of 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one was 96.3%. Py-PiP&OH could be reused for 5 times without significant loss in catalytic activity and selectivity. When simulated exhaust gas (15% CO<sub>2</sub>+85% N<sub>2</sub>, volume fraction) was used as CO<sub>2</sub> source, the yield of 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one could still reach 90.3% at 100 °C and 3.0 MPa for 24 h. Moreover, Py-PiP&OH displayed good universality in catalyzing reactions of propylene oxide, propylene oxide bromopropane, 1,2-butane epoxide, 1,2-hexane epoxide, 1,2-octane epoxide, allyl glycidyl ether, phenylethane epoxide with CO<sub>2</sub>.

**Key words:** CO<sub>2</sub>; cyclic carbonates; epoxides; porous ionic polymers; heterogeneous catalysis

碳中和一直是人类对可持续发展的共识<sup>[1]</sup>。通过化学固定的方法将 CO<sub>2</sub> 转化为有价值的化学品是实现这一目标的重要策略之一<sup>[2]</sup>。目前,不同基于 CO<sub>2</sub> 的化学品如环状碳酸酯、羧酸、烯烃、甲醇、甲烷和芳烃等的开发已取得长足发展<sup>[3-6]</sup>。CO<sub>2</sub> 与环氧化物合成环状碳酸酯的反应具有原子经济性 100%和反应能垒相对较低的特点,且环状碳酸酯具有广阔的应用价值<sup>[7]</sup>,所以该反应是极具潜力的 CO<sub>2</sub> 化学固定方法。然而,由于固有的热力学和动力学稳定性,CO<sub>2</sub> 在温和条件下的转化仍具有挑战性。

多孔离子聚合物 (PiPs) 是一种新型的多孔聚合物,具有高电荷密度、良好孔隙率、可调节离子位点以及丰富多样的合成方法等特性<sup>[8-9]</sup>。在 CO<sub>2</sub> 吸附和催化转化应用方面, PiPs 继承了离子液体的强 CO<sub>2</sub> 亲和性、溶解性、吸附选择性和催化活化作用等特点。所以基于 PiPs 开发用于耦合 CO<sub>2</sub> 捕集与转化的平台得到了飞速发展<sup>[10-11]</sup>。LI 等<sup>[12]</sup>构建了咪唑基多孔超交联离子聚合物,可有效捕获 CO<sub>2</sub> 和催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化物发生环加成反应。LIU 等<sup>[13]</sup>制备了一种吡啶基离子超交联聚合物,在 120 °C 和 2.0 MPa 条件下反应 8 h, 碳酸丙烯酯的产率为 97%。通常,单纯以 PiPs 为催化剂,需要较高的反应温度。为了使 CO<sub>2</sub> 环加成反应能够在更加温和条件下进行,需要在离子聚合物催化剂中额外加入具有亲电作用的助催化剂,如过渡金属卤化物、酚或羧酸等。在此基础上,研究人员进一步将具有亲电作用的活性位点构筑于 PiPs 框架中,制备得到了双功能 PiPs 材料<sup>[14-16]</sup>。XIE 等<sup>[17]</sup>报道了一系列多功能介孔聚离子液体。在温和条件下,该类催化剂可以有效地将各种环氧底物转化为环状碳酸酯,并且催化剂易于回收利用。ZHANG 等<sup>[18]</sup>合成了一种高度有序的咪唑离子液体基介孔聚合物 (3-IPMP-Etl)。3-IPMP-Etl 结合了咪唑活性位点和

酚羟基的优势,协同增强了其在 CO<sub>2</sub> 环加成反应中催化活性。尽管双功能 PiPs 催化剂的开发取得了较大进展,但仍需进一步探索更加简单、绿色和高效的聚合方法。

本文拟以 1,4-二(溴甲基)苯、4-苯基吡啶和 2,3-二萘酚为单体,通过 Friedel-Crafts 烷基化反应,一步聚合来制备富含酚羟基和吡啶离子液体单元的多孔离子聚合物催化剂 (Py-PiP&OH)。采用 FTIR、XPS、SEM 和 XRD 对 Py-PiP&OH 的结构进行表征,利用 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 吸附-脱附考察其孔道结构以及其对 CO<sub>2</sub> 的吸附和选择吸附性能。同时,将其应用于无助催化剂和温和条件下催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化物合成环状碳酸酯的反应。探讨反应温度、时间、压力和催化剂用量对催化活性的影响,考察催化体系的底物普适性和重复使用性。以期通过简单、绿色和高效的聚合方法制备用于 CO<sub>2</sub> 与环氧化物合成环状碳酸酯的反应催化剂,实现 CO<sub>2</sub> 在温和条件下的高效、高选择性转化。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1,4-二(溴甲基)苯 (质量分数 ≥ 99.5%)、环氧氯丙烷 (ECH, 质量分数 ≥ 99.8%)、环氧丙烷 (质量分数 ≥ 99.5%)、1,2-环氧丁烷 (质量分数 ≥ 99.0%)、环氧溴丙烷 (质量分数 ≥ 97.0%)、联苯 (质量分数 ≥ 99.9%)、无水 1,2-二氯乙烷 (DCE, 质量分数 ≥ 99.5%)、北京百灵威科技有限公司; 4-苯基吡啶 (质量分数 ≥ 99.5%)、2,3-二萘酚 (质量分数 ≥ 99.5%)、氧化苯乙烯 (质量分数 ≥ 98.0%)、梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司; 无水三氯化铁 (质量分数 ≥ 98.0%)、烯丙基缩水甘油醚 (质量分数 ≥ 99.0%)、上海阿拉丁生化科技股份有限公司; CO<sub>2</sub> (体积分数 ≥ 99.999%)、茂名民兴气体有限公

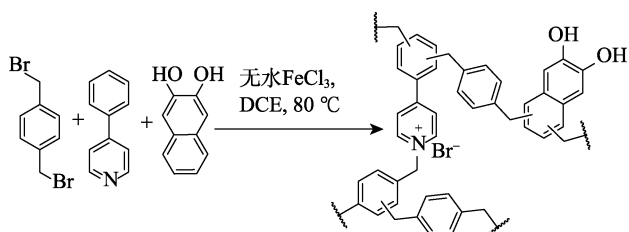
司。实验所用其他试剂均为分析纯, 安徽泽升科技有限公司。

Vario EL cube 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、EscaLab 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Regulus 8220 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS), 日本 Hitachi 公司; Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪 (PXRD), 日本 Rigaku 公司; TG 209 F3 Tarsus 型热重分析仪 (TGA), 德国 Netzsch 公司; ASAP 2460 多站扩展式全自动比表面与孔径分析仪、ASAP 2020 型全自动比表面积及孔隙度分析仪, 美国麦克仪器公司; GC 2030 型气相色谱仪 (GC), 日本 Shimadzu 公司; Avance III HD 400 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司。

## 1.2 制备方法

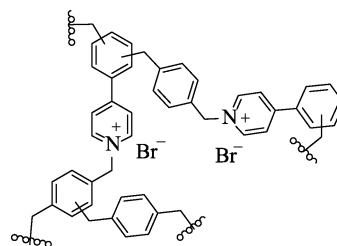
### 1.2.1 Py-PiP&OH 的制备

室温下, 将 1,4-二(溴甲基)苯 (1.37 g, 5.2 mmol)、4-苯基吡啶 (0.81 g, 5.2 mmol)、2,3-二萘酚 (0.80 g, 0.50 mmol) 和无水 FeCl<sub>3</sub> (3.41 g, 21.0 mmol) 加入到 120 mL Schlenk 管中, 再加入 40 mL 无水 DCE; 接着, 通过充放 N<sub>2</sub> 3 次, 将反应管中空气置换干净后密封置于 80 °C 带磁力搅拌器的恒温油浴锅中反应 48 h; 然后, 将反应管冷却至室温后, 缓慢打开反应管, 减压抽滤并用无水乙醇和甲醇洗涤后, 得到黑色固体; 最后, 将黑色固体再次研磨, 用总体积为 160 mL 的甲醇/四氢呋喃 (体积比为 1 : 1) 混合溶剂对固体催化剂进行索氏提取 24 h, 将所得固体粉末放置在真空干燥箱中干燥 12 h, 即得目标双功能催化剂 (Py-PiP&OH), 黑色粉末, 2.42 g (产率为 81.2%)。其合成路线如下所示。Py-PiP&OH 样品的元素质量分数测定结果: C (62.45%)、H (5.76%)、N (1.22%)、O 和 Cl (30.57%)。



### 1.2.2 Py-PiP 的制备

固定 1.2.1 节实验方法和条件, 未加入 2,3-二萘酚的情况下最终得到黑色吡啶基多孔离子聚合物 (Py-PiP), 其结构式如下所示, 产率为 87.6%。Py-PiP 样品的元素质量分数测定结果: C (69.38%)、H (6.58%)、N (1.72%)、Br (22.32%)。

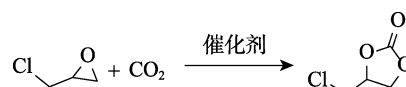


## 1.3 表征方法

FTIR 测试: 使用溴化钾压片法, 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。XPS 测试: 激发源为 Al K<sub>α</sub> X 射线, 最终的电子结合能利用 C 1s 峰 (284.8 eV) 校正。SEM 和 EDS 测试: 电压 200 kV。PXRD 测试: 2θ=5°~85° (25 °C)。TGA 测试: N<sub>2</sub> 氛围, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 30~800 °C。N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试: 液氮温度下进行, 测试前样品在 130 °C 下预处理 10 h, 比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 模型测得, 孔径分布由非局域密度泛函理论 (NLDFT) 方法分析得到。样品的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附测试: 在 0 或 25 °C 下利用全自动比表面积及孔隙度分析仪进行。GC 测试: 采用氢火焰 (FID) 检测器, 程序升温法, 使用 Rtx-5 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 毛细管柱, 内标法测定, 内标物为联苯。NMR 测试: 室温, 以四甲基硅烷为内标。

## 1.4 性能测试

考虑到聚合物 Py-PiP&OH 中富含酚羟基和吡啶离子液体单元, 这两种单元可作为活性中心协同催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化物合成环状碳酸酯。以 ECH 与 CO<sub>2</sub> 发生环加成反应生成氯甲基二氧杂戊环酮为模型反应 (如下所示), 考察制备的催化剂在该反应中的催化性能。



催化剂催化环氧化物与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应在 10 mL 不锈钢高压反应釜中进行。在装有 CO<sub>2</sub> 压力检测表的高压反应釜中加入催化剂、ECH 和溶剂 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 密封后充放 CO<sub>2</sub> 气体 3 次以置换反应釜中的空气。然后, 向反应釜中充入 CO<sub>2</sub> 气体至设定压力值, 密封后将反应釜置于带磁力搅拌器的恒温油浴锅中进行反应。待反应完毕, 将反应釜置于冰水浴中降温, 再缓慢释放釜内 CO<sub>2</sub> 气体。量取 5 mL 乙酸乙酯和一定量的标准物联苯加入反应釜中, 搅拌均匀后静置, 取上清液利用 GC 进行分析, 计算选择性、转化率和收率。利用 NMR 定性分析产物。

### 1.4.1 催化剂种类考察

在 3.0 mmol ECH、0.05 mL DMF、初始 CO<sub>2</sub> 压

力 1.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 12 h 的反应条件下, 分别考察无催化剂、Py-PiP (25 mg)、Py-PiP (25 mg)+2,3-二萘酚 (10 mg) 和 Py-PiP&OH (25 mg) 对反应的影响。

#### 1.4.2 反应温度的考察

在 25 mg Py-PiP&OH、3.0 mmol ECH、0.05 mL DMF、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、反应时间 12 h 的反应条件下, 考察不同反应温度 (70、80、90、100、110 °C) 对反应的影响。

#### 1.4.3 反应时间的考察

在 25 mg Py-PiP&OH、3.0 mmol ECH、0.05 mL DMF、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、反应温度 100 °C 的反应条件下, 考察不同反应时间 (2、4、6、8、10、12、14 h) 对反应的影响。

#### 1.4.4 CO<sub>2</sub> 压力的考察

在 25 mg Py-PiP&OH、3.0 mmol ECH、0.05 mL DMF、反应温度 100 °C、反应时间 12 h 的反应条件下, 考察不同 CO<sub>2</sub> 压力 (0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 MPa) 对反应的影响。

#### 1.4.5 催化剂用量的考察

在 3.0 mmol ECH、0.05 mL DMF、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 12 h 的反应条件下, 考察不同 Py-PiP&OH 用量 (5、10、15、20、25、30 mg) 对反应的影响。

### 1.5 催化剂循环使用稳定性

在最佳反应条件下, 将反应结束后, 反应釜中剩余混合液经离心分离得到回收的催化剂。经 20 mL 乙酸乙酯和 5 mL 甲醇洗涤, 再放入真空干燥箱中, 在 80 °C 下干燥 12 h 后, 用于下一次反应。重复操作, 考察 Py-PiP&OH 的循环使用稳定性。

### 1.6 Py-PiP&OH 催化反应普适性考察

对 Py-PiP&OH 催化体系进行了相应的底物拓展测试。在 25 mg Py-PiP&OH、3.0 mmol 环氧化物 (环氧丙烷、环氧溴丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧辛烷、烯丙基缩水甘油醚、环氧苯乙烯)、0.05 mL DMF、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、反应温度 120 °C 的反应条件下, 考察 Py-PiP&OH 催化不同类型的环氧化物与 CO<sub>2</sub> 发生环加成反应的催化性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

#### 2.1.1 FTIR 和 XPS 分析

图 1 为 Py-PiP&OH 的 FTIR 和 XPS 谱图。

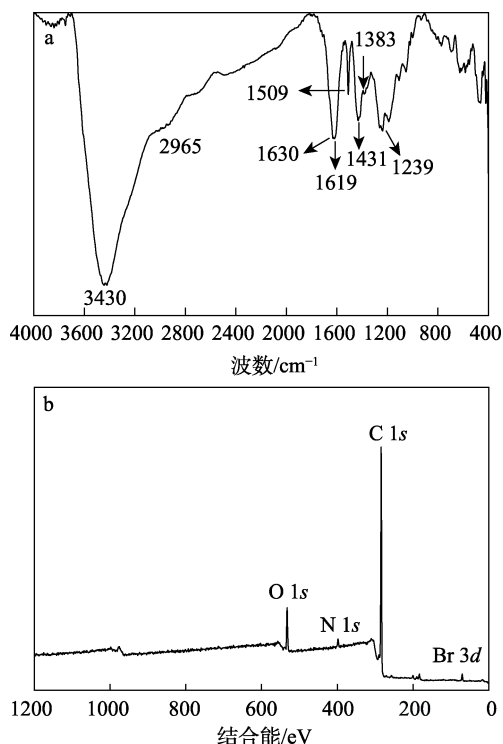


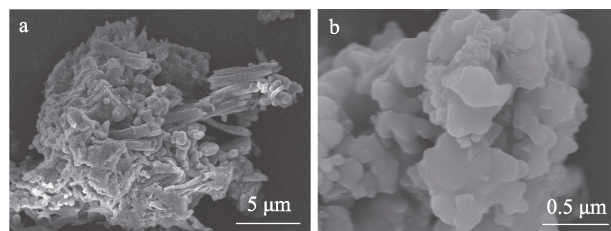
图 1 Py-PiP&OH 的 FTIR (a) 和 XPS (b) 谱图  
Fig. 1 FTIR (a) and XPS (b) spectra of Py-PiP&OH

从图 1a 可以看出, 位于 3430 cm<sup>-1</sup> 处宽的特征吸收峰归属于 Py-PiP&OH 中酚羟基 (O—H) 的伸缩振动<sup>[19]</sup>, 说明聚合时酚羟基结构得到了很好的保持。2965 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为单体 1,4-二(溴甲基)苯聚合后进入聚合物结构中的亚甲基 (—CH<sub>2</sub>—) 伸缩振动<sup>[13]</sup>。1630 和 1619 cm<sup>-1</sup> 处对应于吡啶阳离子 (—C=N<sup>+</sup>—) 的特征吸收峰<sup>[20]</sup>, 这些特征峰说明, 在制备聚合物过程中, 苯基溴与吡啶发生季铵化反应生成了吡啶基离子液体单元。1509 和 1431 cm<sup>-1</sup> 处对应于苯环 C=C 键的伸缩振动吸收峰。1383 和 1239 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则分别归属于面内 O—H 的弯曲振动和苯环碳原子与羟基氧原子的 C—O 伸缩振动。以上分析说明, 成功制备了含有酚羟基和吡啶基离子液体单元的聚合物 Py-PiP&OH。

从图 1b 可以发现, Py-PiP&OH 组成元素包含有 C、O、N 和 Br 4 种元素, 这与合成催化剂过程中所使用反应单体的组成元素一致。

#### 2.1.2 SEM 和 EDS 分析

图 2 为 Py-PiP&OH 的 SEM 和 EDS 图。



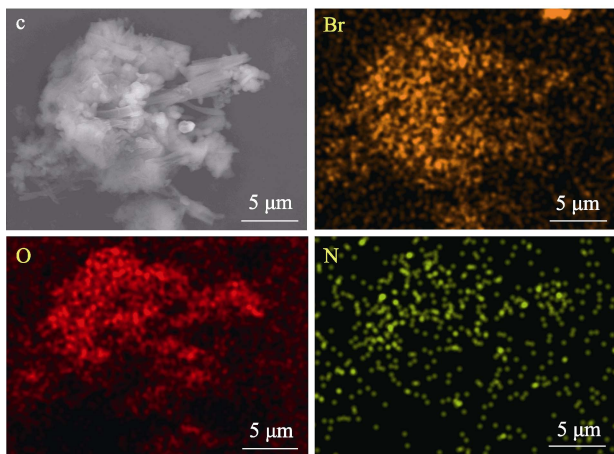


图 2 Py-PiP&OH 的 SEM (a, b) 和 EDS 元素的映射图 (c)  
Fig. 2 SEM images (a, b) and EDS elemental mapping (c) of Py-PiP&OH

从图 2a、b 可以看出, Py-PiP&OH 呈无规则形状, 表面形貌粗糙, 说明具有无序多孔结构。从图 2c 可以看出, 来源于吡啶基离子液体单元的 Br、N 和酚羟基中的 O 原子都均匀地分布在聚合物框架中。

### 2.1.3 PXRD 和 TGA 分析

图 3 为 Py-PiP&OH 的 PXRD 谱图和 TGA 曲线。

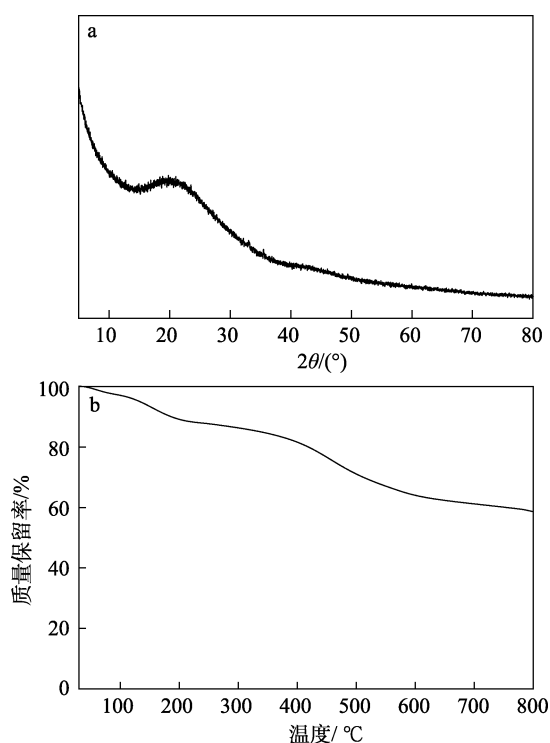


图 3 Py-PiP&OH 的 PXRD 谱图 (a) 和 TGA 曲线 (b)  
Fig. 3 PXRD pattern (a) and TGA curve (b) of Py-PiP&OH

从图 3a 可以看出, Py-PiP&OH 没有尖锐的衍射峰, 表明其是无定形的。在  $2\theta = 20^\circ$  左右的宽衍射峰可能是由于聚合物结构中芳香环的  $\pi$ - $\pi$  堆积<sup>[21]</sup>。

从图 3b 可以看出, Py-PiP&OH 在 N<sub>2</sub> 条件下初始分解温度约为 170 °C, 表明其具有一定的热稳定性, 完全可满足后续在 CO<sub>2</sub> 环加成反应中的催化应用。

### 2.1.4 N<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

图 4 为 Py-PiP&OH 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。

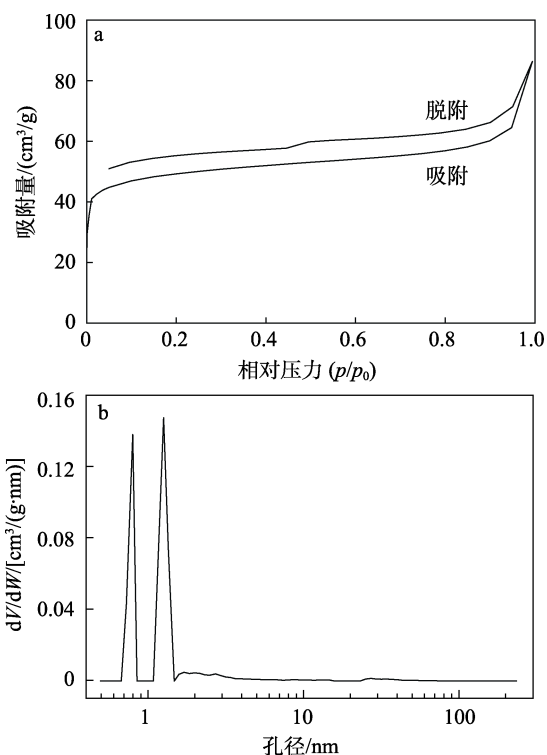


图 4 Py-PiP&OH 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

Fig. 4 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curve (b) of Py-PiP&OH

从图 4a 可以看出, Py-PiP&OH 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线为典型的 I 型和 IV 型等温线。在相对压力较低范围内 ( $p/p_0 < 0.01$ ), N<sub>2</sub> 吸附量急剧上升, 说明聚合物中存在大量微孔; 而在相对压力较高范围出现了明显的回滞环, 这归因于框架中介孔和大孔的贡献<sup>[22]</sup>。根据 NLDFT 方法分析, 得出样品孔径主要分布在 0.8、1.3 nm 处, 少量分布在 1.7~3.6 nm 范围 (图 4b), 这一结果与 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线结果相符, 表明 Py-PiP&OH 是一种多级孔材料。采用 BET 模型对其吸附曲线进行计算, 得出 Py-PiP&OH 的比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ) 为 155.4 m<sup>2</sup>/g, 孔容为 0.134 cm<sup>3</sup>/g, 其中微孔比表面积和孔容分别为 107.6 m<sup>2</sup>/g 和 0.055 cm<sup>3</sup>/g。Py-PiP&OH 中丰富的微孔将有利于反应过程中 CO<sub>2</sub> 的富集, 少量的介孔和大孔也能有效促进反应物和产物分子的扩散<sup>[23-24]</sup>。

2.1.5 CO<sub>2</sub> 吸附-脱附分析

图 5a 为 Py-PiP&OH 分别在 273 和 298 K 下的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线。由图 5a 可见，在 273 K 和 0.1 MPa 下，Py-PiP&OH 的 CO<sub>2</sub> 吸附量为 37.1 cm<sup>3</sup>/g。在常温常压（0.1 MPa、298 K）下，其 CO<sub>2</sub> 吸附量也能够达到 29.1 cm<sup>3</sup>/g。

利用 Py-PiP&OH 在 273 和 298 K 下对 CO<sub>2</sub> 的吸附数据通过 Clausius-Clapeyron 方程计算了其 CO<sub>2</sub> 等温吸附热（ $Q_{st}$ ）。

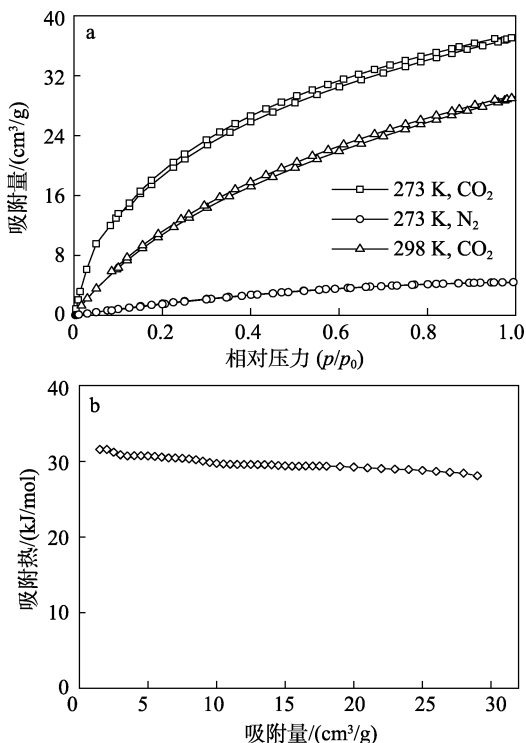


图 5 273、298 K 下 Py-PiP&OH 的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线 (a) 和 CO<sub>2</sub> 等温吸附热 (b)

Fig. 5 CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at 273 and 298 K (a) and isosteric heat of CO<sub>2</sub> adsorption (b) of Py-PiP&OH

从图 5b 可以看出，在低的 CO<sub>2</sub> 覆盖率时，其  $Q_{st}$  为 31.6 kJ/mol，表明 Py-PiP&OH 对 CO<sub>2</sub> 分子具有较强的物理吸附作用<sup>[25]</sup>；利用亨利定律（Henry's law）将 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 等温吸附曲线初始阶段的斜率相比，计算出 Py-PiP&OH 的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 吸附选择比值为 25.6。Py-PiP&OH 表现出较高的 CO<sub>2</sub> 选择吸附能力，主要原因可能是吡啶聚合物中存在大量的杂原子（N），与 N<sub>2</sub> 分子相比，具有较大四极距的 CO<sub>2</sub>（ $1.4 \times 10^{-39} \text{ C} \cdot \text{m}^2$ ）分子与聚合物之间能够产生更强的相互作用，进而导致聚合物优先吸附 CO<sub>2</sub><sup>[26]</sup>。由此可以预见，Py-PiP&OH 用于后续催化转化模拟废气时，能够将低浓度的 CO<sub>2</sub> 富集在催化活性中心附近，进而提高 CO<sub>2</sub> 的转化效率。

2.2 Py-PiP&OH 催化环加成反应性能

2.2.1 催化剂种类的影响

表 1 为不同催化剂对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响。

表 1 不同催化剂对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响  
Table 1 Effect of different catalysts on cycloaddition reaction of ECH with CO<sub>2</sub>

催化剂	转化率/%	收率/%
无	22.5	19.6
Py-PiP	41.5	40.8
Py-PiP+2,3-二萘酚	98.6	97.2
Py-PiP&OH	99.7	96.3

从表 1 可以看出，在无催化剂条件下反应 12 h 后，ECH 的转化率和氯甲基二氧杂戊环酮收率只有 22.5% 和 19.6%；在 Py-PiP 催化体系中，该环加成反应得到一定程度的促进，ECH 的转化率和氯甲基二氧杂戊环酮收率达到 41.5% 和 40.8%；而在 Py-PiP+2,3-二萘酚催化体系中，ECH 的转化率高达 98.6%，氯甲基二氧杂戊环酮收率达到 97.2%，说明在该反应体系中，2,3-二萘酚中的酚羟基作为亲电位点对反应的进行起着至关重要的作用。正如所料，设计的双功能聚合物催化剂 Py-PiP&OH 能够顺利催化该反应进行，ECH 的转化率达到 99.7%，目标产物氯甲基二氧杂戊环酮收率达到 96.3%，这可能主要归因于催化剂中离子液体基团与酚羟基之间的协同效应以及特殊的多孔结构。

实际工业生产中，排放废气中除了 CO<sub>2</sub> 外，绝大部分为 N<sub>2</sub>。因此，将低浓度下的 CO<sub>2</sub> 转化为环状碳酸酯，比转化纯 CO<sub>2</sub> 更具意义和吸引力。以模拟废气（CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 体积分数分别为 15% 和 85%）为气源，进一步考察了 Py-PiP&OH 在催化转化低浓度 CO<sub>2</sub> 反应中的催化性能。当压力为 3.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 24 h 的条件下，氯甲基二氧杂戊环酮的收率高达 90.3%。

2.2.2 反应温度的影响

图 6 为反应温度对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响。

从图 6 可以看出，ECH 的转化率与反应温度密切相关。当反应温度为 70 °C 时，ECH 的转化率仅为 25.2%，当反应温度升高至 90 °C 时，转化率显著提高到 86.3%。这一现象符合固有活化能较高的 CO<sub>2</sub>/环氧化物环加成反应的一般趋势。随着能量的输入和合适催化活性位点的存在，越来越多的反应物分子克服能量势垒生成相应的产物<sup>[27]</sup>。当反应温度继续升高到 100 °C 时，几乎所有的 ECH 均转化为氯甲基二氧杂戊环酮。然而，继续升高反应温度，ECH 转化率几乎保持不变。在整个反应过程中，氯

甲基二氧杂戊环酮的选择性基本在 96.5% 以上。从实际能耗和催化剂活性角度考虑, 选取最优反应温度为 100 °C。

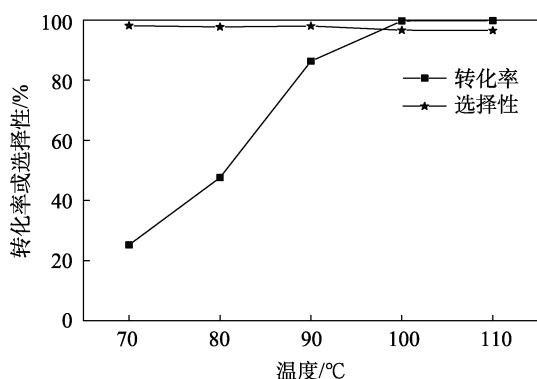


图 6 反应温度对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on cycloaddition reaction of ECH with CO<sub>2</sub>

### 2.2.3 反应时间的影响

图 7 为反应时间对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响。

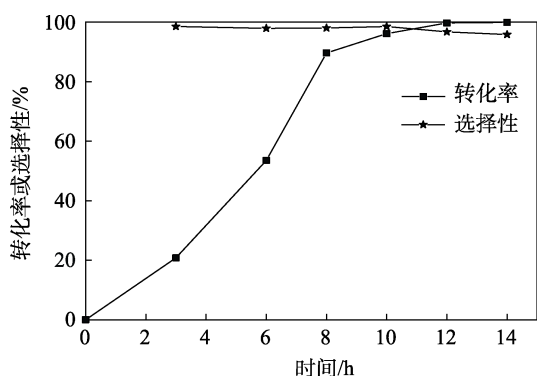


图 7 反应时间对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on cycloaddition reaction of ECH with CO<sub>2</sub>

从图 7 可以看出, 随着反应时间的延长, ECH 的转化率逐渐增加, 当反应时间为 8 h 时, ECH 的转化率为 89.6%。当反应时间延长至 12 h 时, ECH 的转化率进一步提高, 达到 99.7%。此后, ECH 的转化率随反应时间变化不大, 但产物的选择性略有下降。该反应呈 ECH 转化率“先快后慢”的趋势, 可能与反应过程中产物氯甲基二氧杂戊环酮的生成量逐渐增加, 而反应物 ECH 逐渐减少有关<sup>[28]</sup>。为兼顾反应的转化率与选择性, 选取最佳反应时间为 12 h。

### 2.2.4 CO<sub>2</sub> 压力的影响

图 8 为 CO<sub>2</sub> 压力对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响。

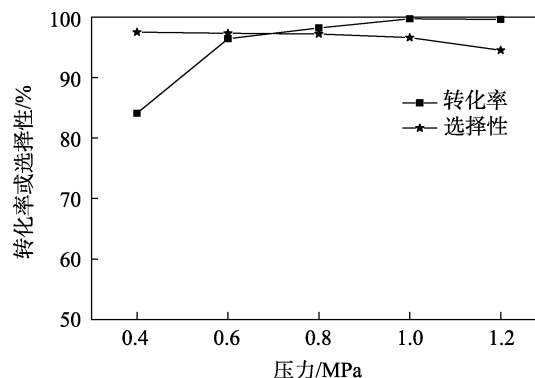


图 8 CO<sub>2</sub> 压力对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响

Fig. 8 Effect of CO<sub>2</sub> pressure on cycloaddition reaction of ECH with CO<sub>2</sub>

从图 8 可以看出, 当 CO<sub>2</sub> 压力从 0.4 MPa 升至 0.6 MPa 时, ECH 的转化率由 84.1% 迅速提高到 96.4%, 可能是由于 Py-PiP&OH 中丰富的纳米孔对 CO<sub>2</sub> 分子的富集能力致使催化效率得到大幅度提升。当 CO<sub>2</sub> 压力从 0.6 MPa 增加到 1.0 MPa 时, 所有的 ECH 基本转化为产物。而随后 CO<sub>2</sub> 压力的继续增加, ECH 的转化率变化不明显, 但氯甲基二氧杂戊环酮选择性稍微有所下降, 原因可能是, 在 CO<sub>2</sub> 初始压力相对较低的 0.4~0.8 MPa 范围内, 液相中 CO<sub>2</sub> 含量增加, 气液传质效率增强, 从而有利于产物的生成; 过高的 CO<sub>2</sub> 初始压力则意味着液相中 CO<sub>2</sub> 含量过高, 导致 ECH 含量降低, 从而抑制产物的合成<sup>[29]</sup>。所以, 选取 1.0 MPa 作为该反应的最佳 CO<sub>2</sub> 初始压力。

### 2.2.5 催化剂用量的影响

图 9 为不同 Py-PiP&OH 用量对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响。

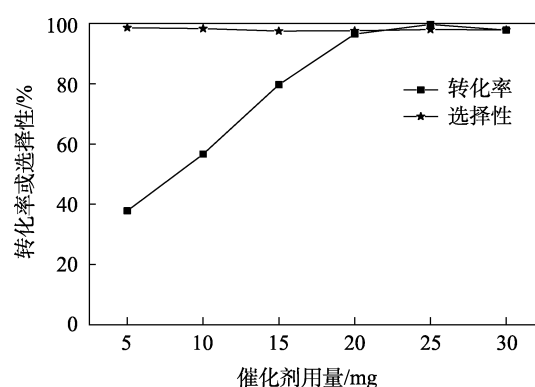


图 9 催化剂用量对 ECH 与 CO<sub>2</sub> 环加成反应的影响

Fig. 9 Effect of catalyst amount on cycloaddition reaction of ECH with CO<sub>2</sub>

从图 9 可以看出, 当 Py-PiP&OH 用量从 5 mg 增加到 20 mg 时, ECH 的转化率从 37.8% 急剧增加到 96.5%。当 Py-PiP&OH 用量为 25 mg 时, ECH 的

转化率上升较缓慢, 达到 99.7%, 氯甲基二氧杂戊环酮选择性为 96.6%。进一步增加 Py-PiP&OH 用量至 30 mg 反而导致 ECH 转化率略微下降。原因在于, 当催化剂用量较少时, 在一定范围内增加催化剂用量, 可提供越来越多的活性位点, 进而提高反应物转化效率。然而, 催化剂用量增加到一定程度后, 可能由于分散不良导致反应过程中存在活性位点与反应物无法充分接触, 进而导致催化反应效率下降。但氯甲基二氧杂戊环酮的选择性基本保持不变 (>96.6%)。因此, Py-PiP&OH 的最佳用量为 25 mg。

综上, Py-PiP&OH 催化 ECH 和 CO<sub>2</sub> 环加成反应的最优条件为: 反应温度 100 °C、反应时间 12 h、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、Py-PiP&OH 用量 25 mg。

### 2.3 Py-PiP&OH 的循环使用稳定性分析

图 10 为 Py-PiP&OH 的循环使用稳定性测试结果。

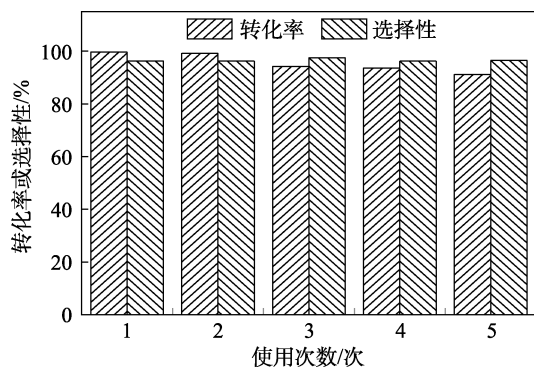


图 10 Py-PiP&OH 的循环使用稳定性

Fig. 10 Recycling stability of Py-PiP&OH

从图 10 可以看出, Py-PiP&OH 循环使用 5 次后, 氯甲基二氧杂戊环酮选择性没有明显变化, 保持在 96% 以上。然而, ECH 转化率在重复使用过程中有一定程度下降。可能是催化剂回收过程中物理损耗导致 (每回收 1 次损失约 0.4~0.6 mg)。由此可以说明, 此双功能聚合物催化剂在该反应体系中具有较好的重复使用性。

### 2.4 Py-PiP&OH 催化反应普适性分析

表 2 为 Py-PiP&OH 催化不同环氧化物与 CO<sub>2</sub> 环加成反应。

从表 2 可以看出, 选取的末端烯烃环氧化物都能在 Py-PiP&OH 催化下, 高效、高选择性地转化为相应的环状碳酸酯。显然, 该反应的活性受底物的分子结构与电子效应等影响。其中, 底物中烷基链的增长导致传质变慢, 进而反应活性随之下降。例如: 以 1,2-环氧辛烷为底物时, 反应 24 h 后, 转化率才达到 74.2%。当环氧化物中存在吸电子的取

代基 (溴甲基或氯甲基) 时, 在相同条件下反应 10 h, 底物转化率几乎 100%。当选择共轭的环氧苯乙烷为底物时, 反应时间延长至 24 h, 才获得 83.5% 的产物收率, 这可能是由苯环的位阻效应和电子效应所致<sup>[30]</sup>。

表 2 Py-PiP&OH 催化 CO<sub>2</sub> 与不同环氧化物发生环加成反应

Table 2 Py-PiP&OH catalyzing the cycloaddition of CO<sub>2</sub> with different epoxides

环氧化物	反应时间/h	产物	转化率/%	选择性/%
	24		94.7	98.1
	10		99.5	95.8
	10		99.8	97.6
	24		93.6	96.9
	24		85.3	96.8
	24		93.5	94.4
	24		74.2	97.5
	24		83.5	93.2

注: 反应条件为环氧化物 3.0 mmol、Py-PiP&OH 25 mg、初始 CO<sub>2</sub> 1.0 MPa、反应温度 120 °C。

### 2.5 Py-PiP&OH 催化机理推测

基于实验结果、催化剂结构与文献<sup>[15,30-31]</sup>分析, 对 Py-PiP&OH 催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化物环加成反应的机理进行了推测, 如图 11 所示。首先, Py-PiP&OH 框架中的具有 Brønsted 酸性的酚羟基与环氧化物中的氧原子之间形成氢键, 环氧化物中三元环的碳氧键因极化作用加强而活化。同时, 来源于吡啶离子液体单元中的 Br<sup>-</sup> 作为亲核试剂进攻已活化的环氧化物中小位阻的仲碳原子, 环氧化物开环形成高活性的烷氧中间体, 且通常认为此步骤为该反应的控速步骤。随后, 富集在催化剂多孔结构中 CO<sub>2</sub> 快速插入到酚羟基与环氧化物氧原子之间形成的氢键中, 形成碳酸盐中间体。最后, 碳酸盐中间体发生分子内闭环反应, 生成相应的环状碳酸酯, 并释放出催化剂。



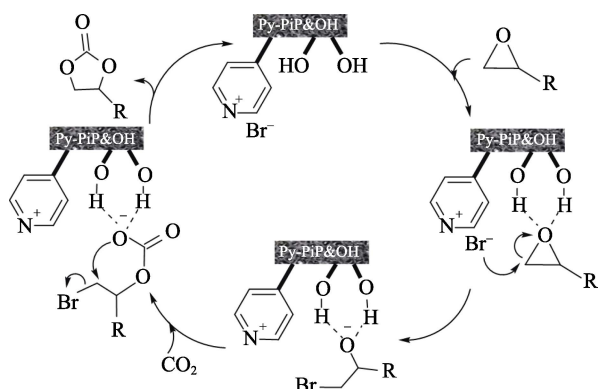


图 11 Py-PiP&OH 催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化物环加成反应可能的机理

Fig. 11 Possible mechanism for the cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> with epoxide catalyzed by Py-PiP&OH

### 3 结论

(1) 采用 Friedel-Crafts 烷基化反应, 一步将 1,4-二(溴甲基)苯、4-苯基吡啶和 2,3-二萘酚聚合得到含酚吡啶基多孔离子聚合物催化剂 (Py-PiP&OH)。Py-PiP&OH 具有较高的比表面积 (155.4 m<sup>2</sup>/g)、丰富的多孔结构 (孔容为 0.134 cm<sup>3</sup>/g) 和良好的 CO<sub>2</sub> 吸附能力 (在 0.1 MPa、298 K 条件下, CO<sub>2</sub> 吸附量为 29.1 cm<sup>3</sup>/g)。

(2) Py-PiP&OH 催化 ECH 和 CO<sub>2</sub> 的环加成反应的最优条件为: 25 mg Py-PiP&OH、3.0 mmol ECH、0.05 mL DMF、初始 CO<sub>2</sub> 压力 1.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 12 h。在此条件下, ECH 转化率为 99.7%, 氯甲基二氧杂戊环酮收率为 96.3%。

(3) Py-PiP&OH 催化环氧化物和 CO<sub>2</sub> 的环加成反应具有良好的底物普适性和循环使用性能。以模拟废气为 CO<sub>2</sub> 源, 也能够顺利获得高收率的环状碳酸酯产物。Py-PiP&OH 的催化活性源于聚合物框架中离子液体和酚羟基的协同效应。

本文为温和条件下将 CO<sub>2</sub> 催化转化为高附加值环状碳酸酯提供了一条绿色、高效的途径。

#### 参考文献:

[1] OVERA S, FERIC T G, PARK A H A, *et al.* Tandem and hybrid processes for carbon dioxide utilization[J]. *Joule*, 2021, 5: 8-13.  
 [2] LIU Q, WU L P, JACKSTELL R, *et al.* Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5933-5947.  
 [3] LIU X F, ZHANG K, TAO L, *et al.* Recent advances in electrochemical carboxylation reactions using carbon dioxide[J]. *Green Chemical Engineering*, 2022, 3(2): 125-137.  
 [4] SUN R Y, LIAO Y H, BAI S T, *et al.* Heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid/formate: From nanoscale to single atom[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1247-1285.  
 [5] JI G P, ZHAO Y F, LIU Z M. Design of porous organic polymer catalysts for transformation of carbon dioxide[J]. *Green Chemical*

*Engineering*, 2022, 3(2): 96-110.  
 [6] LI Z L, QU Y Z, WANG J J, *et al.* Highly selective conversion of carbon dioxide to aromatics over tandem catalysts[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 570-583.  
 [7] CHEN Y J (陈亚举), LIANG Z X (梁中秀), ZHOU X T (周贤太), *et al.* CoTPP-TBAB catalyzed tandem transformation of styrene carbonate from styrene in the presence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(11): 4981-4989.  
 [8] LIU Z W, HAN B H. Ionic porous organic polymers for CO<sub>2</sub> capture and conversion[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2019, 16: 20-25.  
 [9] XU D, GUO J N, YAN F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 79: 121-143.  
 [10] HUI W, HE X M, XU X Y, *et al.* Highly efficient cycloaddition of diluted and waste CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates catalyzed by porous ionic copolymers[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 36: 169-176.  
 [11] WANG J Q, SONG W H, YI G S, *et al.* Imidazolium salt-modified porous hypercrosslinked polymers for synergistic CO<sub>2</sub> capture and conversion[J]. *Chemical Communication*, 2015, 51(60): 12076-12079.  
 [12] LI J, JIA D G, GUO Z J, *et al.* Imidazolium based porous hypercrosslinked ionic polymers for efficient CO<sub>2</sub> capture and fixation with epoxides[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(11): 2675-2686.  
 [13] LIU C, SHI L, ZHANG J X, *et al.* One-pot synthesis of pyridine-based ionic hyper-cross-linked polymers with hierarchical pores for efficient CO<sub>2</sub> capture and catalytic conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131633.  
 [14] LIU Y, CHENG W G, ZHANG Y Q, *et al.* Controllable preparation of phosphonium-based polymeric ionic liquids as highly selective nanocatalysts for the chemical conversion of CO<sub>2</sub> with epoxides[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(9): 2184-2193.  
 [15] ZHANG W Y, HE Q, CHEN Y J, *et al.* A metal-free hydroxyl functionalized quaternary phosphine type ionic liquids polymer for cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxide[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(4): 1303-1307.  
 [16] ZHANG Y D, CHEN G J, WU L, *et al.* Two-in-one: Construction of hydroxyl and imidazolium-bifunctionalized ionic networks in one-pot toward synergistic catalytic CO<sub>2</sub> fixation[J]. *Chemical Communication*, 2020, 56(22): 3309-3312.  
 [17] XIE Y Q, LIANG J, FU Y W, *et al.* Poly(ionic liquid)s with high density of nucleophile/electrophile for CO<sub>2</sub> fixation to cyclic carbonates at mild conditions[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 32: 281-289.  
 [18] ZHANG W, MEI Y, WU P, *et al.* Highly tunable periodic imidazole-based mesoporous polymers as cooperative catalysts for efficient carbon dioxide fixation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(4): 1030-1038.  
 [19] DAWSON R, STEVENS L A, DRAGE T C, *et al.* Impact of water coadsorption for carbon dioxide capture in microporous polymer sorbents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(26): 10741-10744.  
 [20] MA L J, SU Z P, WANG N, *et al.* A pyridinium-pyridinium zinc(II) porphyrin ion porous organic polymer as efficient heterogeneous catalyst for cycloaddition of epoxides with CO<sub>2</sub>[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 26(14): e202200744.  
 [21] LIU L (刘露), ZHANG S G (张曙光), HU R W (胡仁威), *et al.* Synthesis and properties of phenolic resin polymers based on pillar[5] arene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry (有机化学)*, 2023, 43(8): 2808-2814.  
 [22] OUYANG H, SONG K, HUSSAIN I, *et al.* Amine-impregnated porous organic polymers with chemisorption sites for highly efficient CO<sub>2</sub> chemical conversion under ambient conditions[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(5): 3574-3584.

(下转第 2736 页)