

溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物 催化 CO₂ 环加成反应性能

岳昌海¹, 黄益平^{1*}, 孙玉玉¹, 黄晶晶¹, 丁 辉², 丁 靖²

(1. 中建安装集团有限公司, 江苏 南京 210023; 2. 南京工业大学 化工学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 采用两步法合成了溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物 (CN-MIm), 利用 FTIR、XRD、SEM、TG 和 XPS 对其结构、形貌和热稳定性进行了表征。考察了反应工艺条件对环氧氯丙烷 (ECH) 和 CO₂ 环加成反应的影响。结果表明, 咪唑基离子液体成功负载在蜜勒胺低聚物上, 且具有较好的热稳定性。以 CN-MIm 为催化剂, 在反应温度为 120 °C、反应时间为 1.5 h, CO₂ 压力为 2.0 MPa、催化剂 (0.1 g) 与 ECH 质量比为 0.036 : 1 条件下, ECH 转化率和氯代碳酸丙烯酯产率分别为 99% 和 98%。CN-MIm 对不同环氧化物均具有良好的普适性。此外, 提出了蜜勒胺低聚物中含有的羟基、氨基及咪唑基离子液体中 Br⁻ 对环氧化物和 CO₂ 环加成的协同催化反应机理。

关键词: 蜜勒胺低聚物; 离子液体; 溴代甲基咪唑; CO₂ 环加成; 精细化工中间体

中图分类号: TQ426; X701 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1376-10

Catalytic performance of bromomethylimidazole modified melem oligomer on CO₂ cycloaddition

YUE Changhai¹, HUANG Yiping^{1*}, SUN Yuyu¹, HUANG Jingjing¹, DING Hui², DING Jing²

(1. China Construction Industrial & Energy Engineering Group Co., Ltd., Nanjing 210023, Jiangsu, China; 2. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: Bromomethylimidazole modified melem oligomer (CN-MIm) was prepared *via* a two-step method, and was characterized by FTIR, XRD, SEM, TG and XPS for its structure, morphology and thermal stability. The influence of reaction conditions on the cycloaddition of epichlorohydrin (ECH) and CO₂ was further investigated. The results showed that the imidazole based ionic liquid was successfully loaded on the melem oligomer and displayed good thermal stability. Under the conditions of reaction temperature 120 °C, reaction time 1.5 h, CO₂ pressure 2.0 MPa and mass ratio of CN-MIm (0.1 g) to ECH 0.036 : 1, the conversion of ECH and the yield of chloropropylene carbonate reached 99% and 98%, respectively. Meanwhile, CN-MIm could be applied in catalysis for different epoxides. In addition, the synergistic catalytic reaction mechanism of epoxides and CO₂ cycloaddition by bromine ion in imidazole based ionic liquids as well as hydroxyl and amino contained in melem oligomer was also discussed.

Key words: melem oligomer; ionic liquids; bromomethylimidazole; CO₂ cycloaddition; fine chemical intermediates

环状碳酸酯是一种良好的低毒、高沸点的有机溶剂, 作为优良的有机化工产品, 在锂电池电解液、可降解塑料、涂料等领域受到广泛关注^[1-4]。将 CO₂ 和环氧化物环加成制备环状碳酸酯是实现 CO₂ 化学

固定转化的有效途径, 符合碳达峰碳中和的战略需求^[5-6]。然而, 该技术的核心是高效催化剂的设计与制备。通常采用的催化剂有季铵盐、金属卤化物、过渡金属配合物、离子液体和蜜勒胺低聚物等^[7-10]。

收稿日期: 2022-08-27; 定用日期: 2022-11-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220802

作者简介: 岳昌海 (1987—), 男, 高级工程师, E-mail: ych1987627@163.com。联系人: 黄益平 (1985—), 男, 高级工程师, E-mail: huanip@163.com。

利用无金属多相催化剂催化 CO₂ 与环氧化物环加成环状有机碳酸盐被认为是 CO₂ 利用的 100% 原子经济和环保路线^[11-12]。

蜜勒胺低聚物凭借其制备过程简单、原料廉价易得等特点在 CO₂ 和环氧化物环加成制备环状碳酸酯应用中受到广泛关注^[13]。纯蜜勒胺低聚物结构中所含的氨基能够活化 CO₂, 然而, 纯蜜勒胺低聚物结构中碱性位有限, 不能满足环氧化物和 CO₂ 的高效活化转化。结合离子液体的高效催化和不易分离的特性, 将具有高催化活性的离子液体^[14-15]与蜜勒胺低聚物相结合, 可有效解决 CO₂ 与环氧化物的高效转化和催化剂快速分离的问题。然而, 如何实现离子液体和蜜勒胺低聚物的有效键合, 提高离子液体的分散性, 是离子液体/蜜勒胺低聚物复合催化剂制备的难点。

基于此, 本文拟以三聚氰胺为前驱体, 通过热聚合法来制备蜜勒胺低聚物。借助 2-溴乙醇将其边缘氨基转化为羟基, 进而通过酸碱中和作用制备溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物催化剂。采用 FTIR、XRD、SEM、TG 和 XPS 对催化剂的结构、形貌和热稳定性等进行表征。考察反应温度、反应时间、CO₂ 压力、催化剂与底物质量比等因素对环氧化物与 CO₂ 环加成催化活性的影响, 提出可能的反应机理。该工作不仅将形成人工固碳的新途径, 而且能够提高 CO₂ 转化的能量利用效率, 将为 CO₂ 的高附加值资源化利用提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素 (AR)、三聚氰胺 (质量分数 ≥ 99%)、2-溴乙醇 (质量分数 ≥ 95%)、*N*-甲基咪唑 (质量分数 ≥ 99%)、环氧氯丙烷 (ECH) (质量分数 ≥ 98%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 溴化氢水溶液 (质量分数为 50%), 西格玛奥德里奇有限公司; 无水乙醇 (质量分数 ≥ 99.7%)、乙酸乙酯 (质量分

≥ 99.5%)、甲苯 (AR)、正丁醇 (AR), 国药集团化学试剂有限公司; CO₂ (体积分数 ≥ 99.99%), 南京上元工业气体厂; 去离子水, 自制。上述试剂未经处理直接使用。

WQF-510A 型傅里叶变换红外光谱仪, 中国背景瑞利分析仪器有限公司; SmartLab TM 型 X 射线衍射仪、PHI-5000 型 X 射线光电子能谱仪, 日本理学株式会社; Hitachi S4800 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; STA 409 PC 型热重分析仪, 德国耐驰公司; Trace 1310 型气相色谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; DZF-6050 型真空干燥箱, 巩义市科瑞仪器有限公司; BELSORP-MAX 型 N₂ 吸附-脱附测试仪, 日本拜尔公司。

1.2 溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物的制备

1.2.1 蜜勒胺低聚物的制备

蜜勒胺低聚物是通过典型的热聚合法制备。参照文献^[16], 称取 15.0 g 三聚氰胺置于陶瓷坩埚中, 用锡箔纸将其包裹好后放入马弗炉中。以 2.5 °C/min 升温速率升至 450 °C 并保温 4 h。反应结束后, 得到的白色固体, 命名为 CN-450, 产率为 12%。

1.2.2 改性蜜勒胺低聚物的制备

改性蜜勒胺低聚物的制备参照文献^[17-18], 并进行了一些修改。将 4.0 g 2-溴乙醇置于盛有 50 mL 甲苯的三口烧瓶中, 加入 4.8 g CN-450, 混合物在 N₂ 氛围下搅拌回流 14 h。待反应结束后, 将所得混合物离心, 固体用无水乙醇和去离子水分别洗涤 3 次后放入 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到的固体命名为 CN-EtOH, 产率为 81%。

1.2.3 溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物的制备

将 2.0 g *N*-甲基咪唑和 2.0 g CN-EtOH 放入盛有 50 mL 甲苯的三口烧瓶中, 混合物置于 110 °C 油浴锅中搅拌回流 24 h。反应结束后, 离心过滤并用无水乙醇洗涤固体 3 次, 之后放入 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到的固体命名为 CN-MIm, 产率为 75%。其完整的制备过程示意图如图 1 所示。

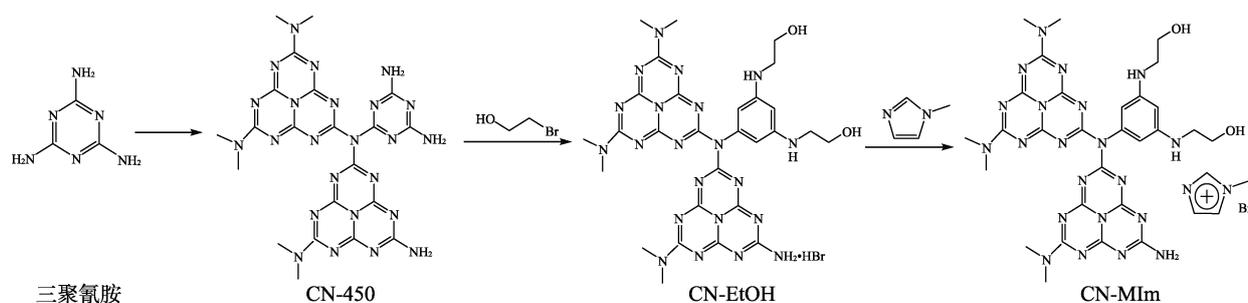


图 1 溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物的制备

Fig. 1 Preparation of bromomethylimidazole modified melem oligomer

1.2.4 溴代甲基咪唑的制备

将 4.4 g 质量分数为 50% 的溴化氢水溶液和 2.0

g *N*-甲基咪唑置于盛有 20 mL 甲苯的三口烧瓶中, 混合物置于 80 °C 油浴锅中搅拌回流 12 h。反应结束

后, 旋蒸除甲苯, 然后将所得物质放入 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 得到的溴代甲基咪唑离子液体, 记为 MImBr。

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 表征方法

通过 FTIR 谱图鉴定材料所含官能团和结构。采用 KBr 压片法进行测试, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 波数范围为 4000~400 cm⁻¹。

通过 XRD 谱图鉴定材料的晶体结构等性质。Cu K_α 辐射 (λ=0.15418 nm), Ni 滤波片。测定速率为 10 (°)/min, 电流为 100 mA, 电压为 40 kV, 扫描范围为 5°~60°。

通过 SEM 表征制备样品的形貌。样品固定于导电胶表面, 喷金镀膜。扫描电流为 10 μA, 扫描电压为 5.0 kV。

TG 用于测试催化剂的热稳定性。测试条件: 升温速率 10 °C/min, 温度区间为 30~800 °C, 气体氛围为氮气。

XPS 用于鉴定元素价态信息。以 Al K_α (hν=1486.6 eV) 单色射线作为辐射源, 加速功率为 15 kW。在测定之前, 样品先在超高真空中进行处理。测试结束后, 以 C 1s 的结合能 (284.8 eV) 来校准不同元素的结合能。

N₂ 吸附-脱附测试可用于固体材料的结构性质分析。比表面积计算方法: Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程, 孔径分布分析方法: Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 测试法。0.1 g 样品在 120 °C 下脱气预处理 6 h, 随后在 77 K 下通过 N₂ 吸附-脱附测定结构参数。

1.3.2 性能测试

1.3.2.1 CO₂ 与 ECH 环加成反应

CO₂ 环加成反应是在含有一个磁子的 100 mL 高压反应釜中进行的。首先, 将 0.1 g 催化剂和 2.7757 g (30 mmol) ECH 放入反应釜中, 将反应釜密封好。接着, 打开进出口阀门向反应器中通入 CO₂ 以去除剩余的空气。之后, 关上排气阀, 将 CO₂ 压力调节至一定值后, 关上进气阀。最后, 设置好反应温度和反应时间, 启动反应。反应结束后, 将反应器置于冰水中, 待其冷却至室温, 打开出气阀, 排除剩余的 CO₂, 向反应釜中加入一定量的内标物联苯和稀释剂乙酸乙酯, 混合搅匀后, 用气相色谱仪对过滤后的滤液进行分析。同时, 回收的催化剂用乙酸乙酯和无水乙醇分别洗涤 3 次后放入 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h, 以备下一次使用。

1.3.2.2 产物定性定量分析

产物定性定量分析是在气相色谱仪上进行的, 检测器为 FID, 载气为 N₂ (体积分数 ≥ 99.99%),

色谱柱为毛细管柱 (60 m×0.25 mm×0.25 μm), 采用自动进样方法, 每次进样量为 1.0 μL, 进样口和检测器温度均为 250 °C。以 CO₂ 和 ECH 环加成生成氯代碳酸丙烯酯 (CPC) 为反应模型, 反应后的混合物用乙酸乙酯稀释, 采用内标法 (内标物为联苯) 计算 ECH 的转化率、CPC 的产率和选择性, 三者之间按式 (1) 进行换算:

$$Y_{\text{CPC}} / \% = x_{\text{ECH}} \times s_{\text{CPC}} \quad (1)$$

式中: Y_{CPC} 为目标产物 CPC 的产率, %; x_{ECH} 为 ECH 的转化率, %; s_{CPC} 为 CPC 的选择性, %。

2 结果与讨论

2.1 溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物表征分析

2.1.1 FTIR 分析

CN-450、CN-EtOH 和 CN-MIm 3 种材料的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可见, 由于蜜勒胺低聚物中三嗪环的伸缩振动, 3 种材料在 800 cm⁻¹ 附近均存在一个尖峰^[19-20]。此外, 在 1200~1650 cm⁻¹ 范围内存在的宽吸收峰与 C—N 杂环化合物的位置相对应^[21], 在 3000~3650 cm⁻¹ 范围内的宽吸收峰是由于未完全缩聚的 N—H 和吸收的水分子中的 O—H 的存在^[22]。CN-450 在 3486 和 3425 cm⁻¹ 处存在两个吸收峰, 这主要归属于氨基的特征峰。用 2-溴乙醇对 CN-450 进行处理后, 3486 和 3425 cm⁻¹ 处的氨基特征峰消失了, 说明氨基在这个过程中发生了反应。CN-MIm 的 FTIR 谱图显示, 在 3486 和 3425 cm⁻¹ 的吸收峰再次出现, 这可能是由于部分氨基和 2-溴乙醇反应, 且反应过程中生成的 HBr 和氨基结合, 生成了氨基氢溴酸盐, 从而使该位置的吸收峰短暂消失, 之后过量 *N*-甲基咪唑的引入促使 HBr 脱落并生成对应离子液体。此外, 由于羟基的伸展振动峰的位置和水分子中羟基对应的红外峰在同一位置, CN-EtOH 的羟基伸展振动吸收峰被覆盖了。

通过气相色谱仪对所合成的产物进行初步地确定与分析, 结果见图 3。由图 3 可知, 在保留时间为 9.892、11.315、16.058、21.455 min 处分别对应于正丁醇、ECH、副产物 3-氯-1,2-丙二醇和 CPC。以氘代二甲基亚砜 (DMSO-*d*₆) 为溶剂, 对 CPC 进行 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 测试, 结果见图 4。

由图 4a 可知, δ 5.12 归属于 CPC 上与 1 号碳相连的氢信号峰, δ 4.59 和 4.27 为 CPC 上的 2 号碳上连接的两个氢信号峰 (2a 和 2b), 而 δ 4.00 和 3.94 为 CPC 上的 4 号碳上连接的两个氢信号峰 (4a 和 4b)。由图 4b 可得, δ 154.96、75.42、67.35 和 45.79 处归属于 CPC 上 3 号、1 号、2 号和 4 号碳。结果表明, CPC 已成功合成。

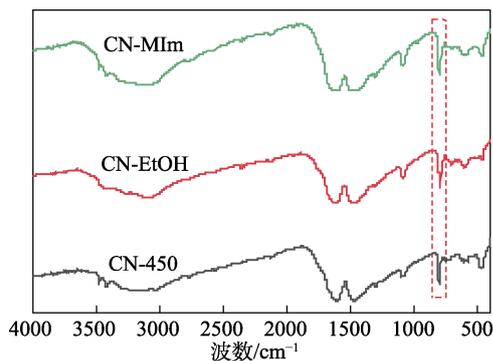


图 2 CN-450、CN-EtOH 和 CN-MIm 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of CN-450, CN-EtOH and CN-MIm

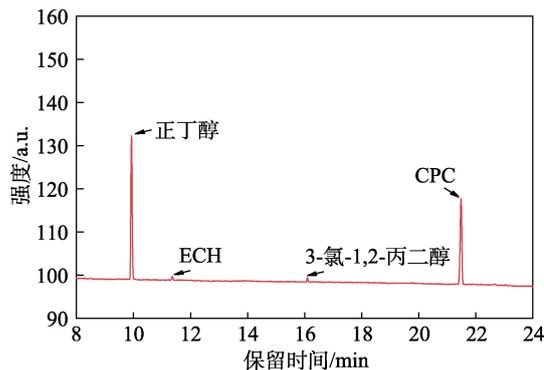


图 3 反应产物的气相色谱图
Fig. 3 Gas chromatogram of reaction products

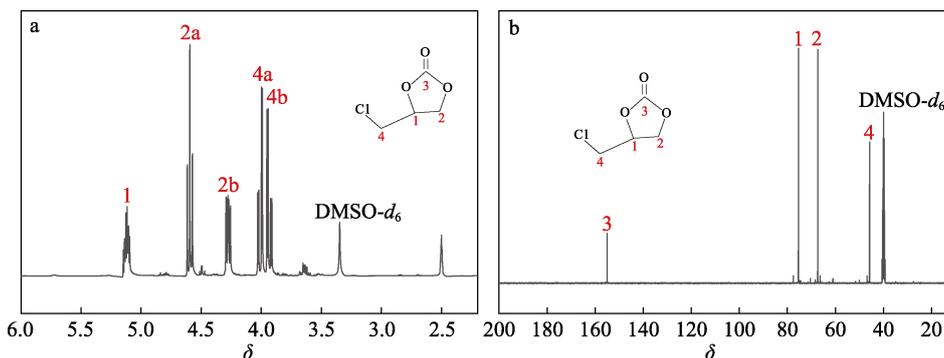


图 4 CPC 的 ¹H NMR (a) 和 ¹³C NMR (b) 谱图
Fig. 4 ¹H NMR (a) and ¹³C NMR (b) spectra of CPC

当然, 这仅仅是对反应得到的 CPC 粗品的分析, 本团队对产物环状碳酸酯的精制工艺的研究正在进行。

2.1.2 XRD 分析

CN-450、CN-EtOH 和 CN-MIm 的 XRD 表征结果如图 5 所示。

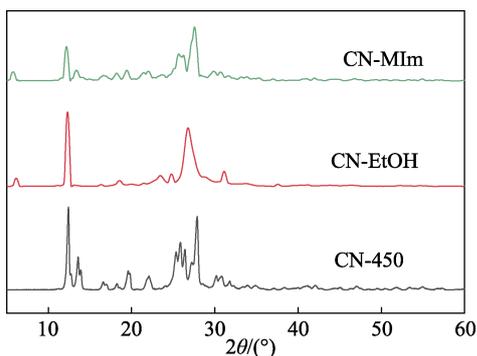


图 5 CN-450、CN-EtOH 和 CN-MIm 的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of CN-450, CN-EtOH and CN-MIm

由图 5 可知, CN-450 表现出很多强度大小不一的衍射峰, 在 $2\theta=12.5^\circ$ 、 22.0° 和 25.9° 附近出现了非常明显的衍射峰, 这 3 个衍射峰的出现可能和较低温度下热聚合形成的蜜勒胺低聚物有关^[16]。用 2-溴乙醇处理后, 上述出现的 3 个衍射峰消失, 与此同时在 $2\theta=6.1^\circ$ 处出现了一个新的衍射峰, 该衍射峰的

出现可能和羟基的引入有关, 这和 SONG 等^[13]的报道一致。对比 CN-450 和 CN-MIm 的 XRD 谱图, 发现二者的衍射峰比较相似。结合 FTIR 谱图可知, CN-450 结构上的氨基在 CN-MIm 获得了再生。因此, CN-MIm 再次出现的衍射峰可能是由于边缘未缩聚氨基的再生。

2.1.3 SEM 分析

CN-450、CN-EtOH 和 CN-MIm 的 SEM 图如图 6 所示。由图 6a 可见, CN-450 形态是薄片状, 片与片之间的堆叠较为松散。由图 6b 可见, CN-EtOH 形貌为长条状, 这可能由于 2-溴乙醇的加入和长时间的机械搅拌使 CN-450 的薄片发生分裂。由图 6c 可见, CN-MIm 的形状类似于海星, 层与层之间堆叠更紧密了, 且材料表面变得更加粗糙, 这可能与离子液体在蜜勒胺低聚物表面附着有关。

2.1.4 氮气吸附-脱附分析

CN-450 和 CN-MIm 的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 7, 其比表面积 (S_{BET})、孔容和平均孔径见表 1。

由图 7 可知, 根据 IUPAC 分类, CN-450 和 CN-MIm 的 N₂ 吸附-脱附等温线为 IV 型, 并伴随着 H3 型滞后环, 表明 CN-450 和 CN-MIm 存在着堆积孔孔道结构。CN-MIm 的比表面积由 CN-450 的 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $32 \text{ m}^2/\text{g}$, 这主要是由于 2-溴乙醇和长时间的机械搅拌协同作用使 CN-450 的薄片分散

更为均匀且粒径变小。由表 1 可以看出，离子液体的引入会导致 CN-450 的孔容和孔径均出现降低，

这主要是由于离子液体负载后会导致部分孔道堵塞，与已有文献报道的现象保持一致^[23-26]。

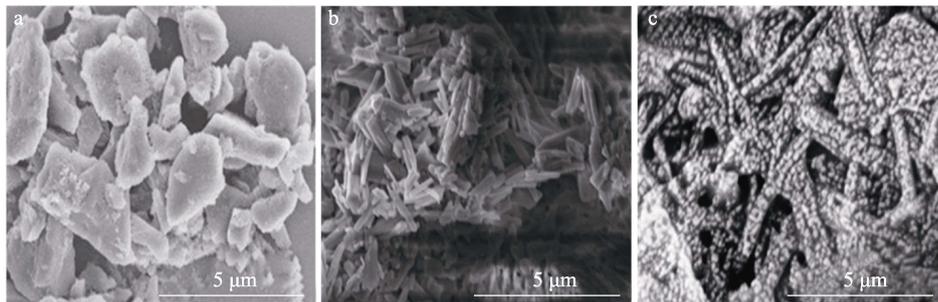


图 6 CN-450 (a)、CN-EtOH (b) 和 CN-MIm (c) 的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of CN-450 (a), CN-EtOH (b) and CN-MIm (c)

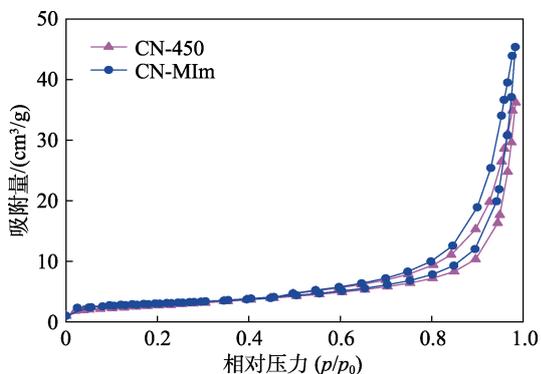


图 7 CN-450 和 CN-MIm 的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 7 N₂ adsorption-desorption curves of CN-450 and CN-MIm

表 1 CN-450 和 CN-MIm 的比表面积、孔容和平均孔径
Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of CN-450 and CN-MIm

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
CN-450	18	0.15	34.12
CN-MIm	32	0.12	28.43

2.1.5 TG 分析

CN-450 和 CN-MIm 的 TG 曲线如图 8 所示。

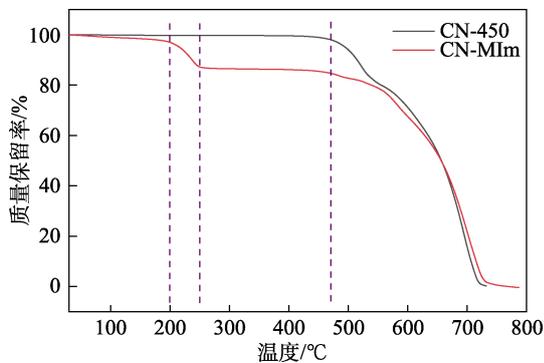


图 8 CN-450 和 CN-MIm 的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of CN-450 and CN-MIm

由图 8 可见，CN-450 在 470 °C 以下质量基本不变，热稳定较好，作为载体是合适的。在 470~570 °C 区间，CN-450 的 TG 曲线发生波动，这

可能是由于未缩聚的氨基发生进一步缩聚。当温度 >570 °C 后，蜜勒胺低聚物主体结构开始分解。CN-MIm 的 TG 曲线可以分为 4 个阶段：首先，在 30~200 °C 区间约有 3.25% 的质量损失，这是由于吸收的水分子和其他含氧官能团的去除。之后，200~250 °C 之间较快的质量损失可能是由于附着离子液体的去除。接下来，250~470 °C 区间的 TG 曲线和 CN-450 是一致的，载体保持相对稳定。最后，由于边缘氨基被消耗，该区间曲线不存在波动，该区间的质量损失是由于主体结构的分解。综上，CN-MIm 具有较好的热稳定性。

2.1.6 XPS 分析

CN-450 和 CN-MIm 的 XPS 谱图如图 9 所示。

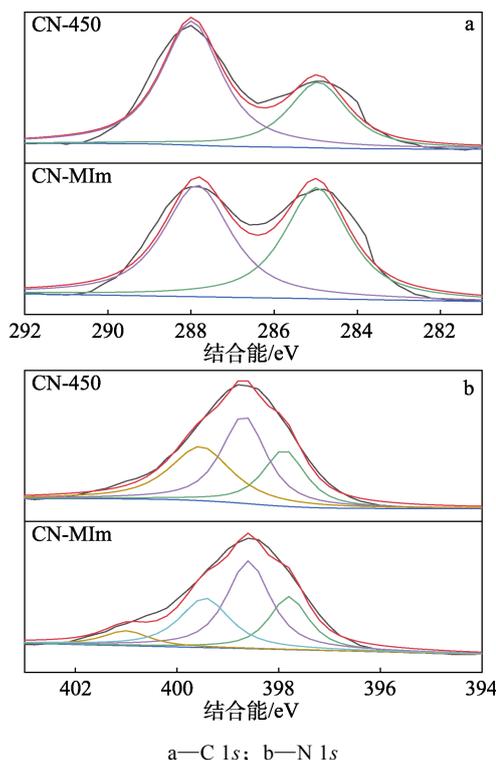


图 9 CN-450 和 CN-MIm 的 XPS 谱图
Fig. 9 XPS spectra of CN-450 and CN-MIm

由图 9a 可知, 二者的 C 1s 谱图几乎相同, 这是因为, 在整个反应过程中 C 元素价态未发生任何改变。CN-450 在 284.94 和 287.99 eV 处的结合能和 CN-MIm 在 284.98 和 287.85 eV 处的结合能是一致的, 分别归属于蜜勒胺低聚物中的 C—C 和 N—C=N 结构^[27-28]。由图 9b 可知, CN-450 的结合能出现在 397.74、398.40 和 399.54 eV。其中, 397.74 eV 处的结合能归属于三嗪环中的芳香氮原子和两个碳原子的结合 (C—N=C), 398.40 eV 处的结合能是由 sp² 杂化 N 原子和 3 个原子的结合 [C—N(—H)—C 或 C—N(—C)—C] 所致^[21,29]。在 399.54 eV 处出现的结合能可能和部分未缩聚的氨基有关^[30-31]。CN-450 中出现的这 3 个结合能在 CN-MIm 中均能找到相对应的结合能, 其形成的原因是一致的。此外, CN-MIm 在 401.00 eV 处出现了一个新的结合能, 此结合能源于季铵盐的形成^[32]。结合上述所有表征, 溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物已成功制备。

2.2 ECH 和 CO₂ 环加成催化反应性能研究

2.2.1 催化剂种类对 ECH 和 CO₂ 环加成催化反应性能的影响

在相同反应条件下, 不同材料催化 ECH 和 CO₂ 环加成所得 CPC 选择性和产率见表 2。

表 2 不同催化剂催化 ECH 和 CO₂ 环加成性能
Table 2 Performance of ECH and CO₂ cycloaddition catalyzed by different catalysts

催化剂	选择性/%	产率/%
—	99	微量
CN-450	97	52
CN-EtOH	99	59
CN-MIm	99	98
MImBr 与 CN-EtOH 物理混合	98	95

注: 反应条件为反应温度 120 °C、反应时间 2 h、CO₂ 压力 2.0 MPa、催化剂 0.1 g、ECH 2.778 g; “—” 代表不加任何催化剂。

由表 2 可知, 在不加任何催化剂条件下, 只有微量 CPC 生成, 说明在不加催化剂条件下, CO₂ 和 ECH 难以发生反应。当以 CN-450 为催化剂时, 催化效果有着明显提升, CPC 的产率达到 52%。这主要是由于蜜勒胺低聚物边缘的大量氨基 (—NH₂ 和 —NH) 对 ECH 和 CO₂ 的耦合作用^[33]。CN-MIm 在催化 ECH 合成 CPC 这一反应中表现出色, 其催化活性比 CN-450 得到进一步提升, CPC 的产率达到了 98%。这主要是由于季铵盐离子液体在 CN-450 表面上的形成, 离子液体中含有的 Br⁻ 促使 ECH 开环, 极大地提升了催化效果。

MImBr 与 CN-EtOH 物理混合的共催化效果与 CN-MIm 催化效果基本保持一致, 说明 CN-EtOH 与 MImBr 之间的协同催化作用有助于实现 ECH 和 CO₂

环加成高效制备 CPC。同时, 相较于 MImBr 与 CN-EtOH 物理混合, CN-MIm 催化效果出现明显提升。

2.2.2 反应温度对 ECH 和 CO₂ 环加成性能的影响

在反应时间为 1.5 h、CO₂ 压力为 2.0 MPa、催化剂 (0.1 g) 和 ECH 质量比为 0.036 : 1 条件下, 考察反应温度对 CPC 选择性和产率的影响, 结果见图 10。

由图 10 可见, 反应温度对 CPC 产率的影响较大, 且随着反应温度的升高, CPC 产率逐渐增大, 并趋于平稳。不同温度下 CPC 选择性变化不大, 维持在 99% 左右。温度对催化活性的影响主要体现在 CPC 产率的变化, 当反应温度为 90 °C 时, CPC 产率为 53%。当反应温度升至 120 °C, CPC 产率达到了 98%, 继续升高温度, CPC 产率基本不变。因此, 120 °C 为最佳反应温度。

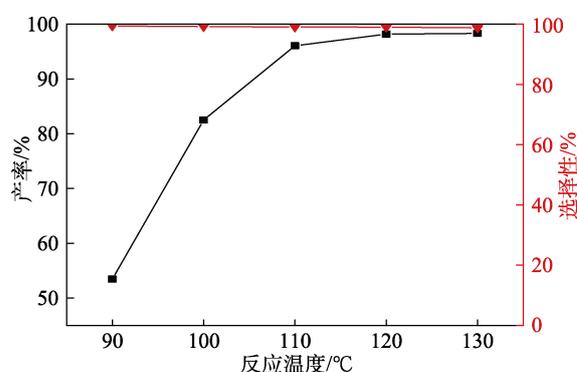


图 10 反应温度对 CPC 选择性和产率的影响
Fig. 10 Effect of reaction temperature on selectivity and yield of CPC

2.2.3 反应时间对 ECH 和 CO₂ 环加成性能的影响

在反应温度为 120 °C、CO₂ 压力为 2.0 MPa、催化剂 (0.1 g) 和 ECH 质量比为 0.036 : 1 条件下, 考察反应时间对 CPC 选择性和产率的影响, 结果见图 11。

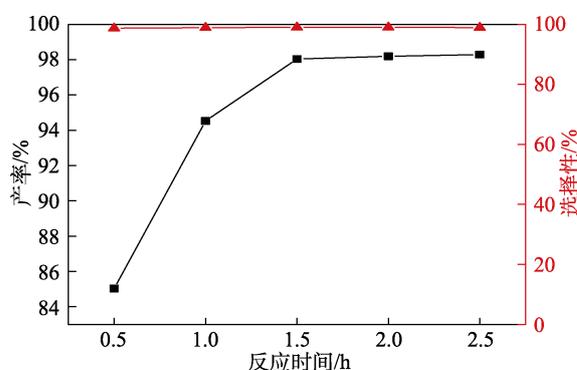


图 11 反应时间对 CPC 选择性和产率的影响
Fig. 11 Effect of reaction time on selectivity and yield of CPC

由图 11 可知, 在 0.5~2.5 h 范围内, 随着反应时间的延长, CPC 产率逐渐增大并趋于稳定, 产率

从 85% 逐渐上升至 98%，选择性维持在 99% 左右，基本不变。当反应时间为 1.5 h，CPC 产率为 98%。因此，选择最优反应时间为 1.5 h。

2.2.4 CO₂ 压力对 ECH 和 CO₂ 环加成性能的影响

在反应温度为 120 °C、反应时间为 1.5 h、催化剂 (0.1 g) 和 ECH 质量比为 0.036 : 1 条件下，考察 CO₂ 压力对 CPC 选择性和产率的影响，结果见图 12。

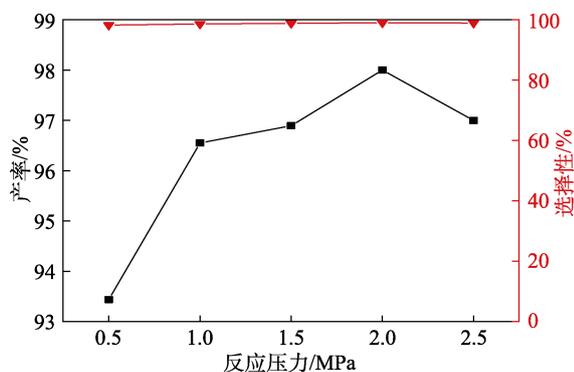


图 12 CO₂ 压力对 CPC 选择性和产率的影响

Fig. 12 Effect of CO₂ pressure on selectivity and yield of CPC

由图 12 可见，当 CO₂ 压力在 0.5~2.5 MPa 范围内变化时，CPC 选择性略微上升，CPC 产率先上升后下降，并在 2.0 MPa 时达到 98%。当 CO₂ 压力为 2.5 MPa 时，CPC 产率下降，这可能是由于过量的 CO₂ 稀释了底物的浓度，不利于反应的进行，这和 YUE 等^[34]报道的结果一致。因此，最优的 CO₂ 压力为 2.0 MPa。

2.2.5 催化剂和 ECH 质量比对 ECH 和 CO₂ 环加成性能的影响

在反应温度为 120 °C、反应时间为 1.5 h、CO₂ 压力为 2.0 MPa、催化剂 0.1 g 条件下，考察催化剂和 ECH 质量比对 CPC 选择性和产率的影响，结果如图 13 所示。

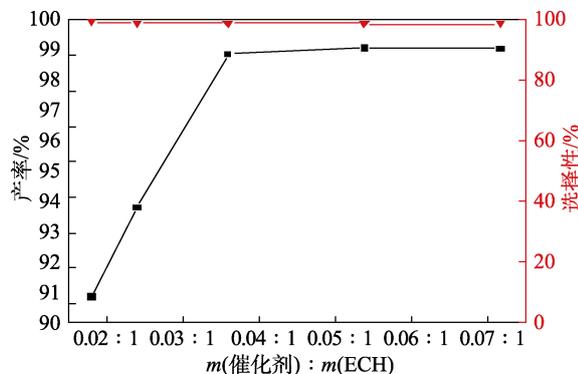


图 13 催化剂和 ECH 质量比对 CPC 的选择性和产率的影响

Fig. 13 Effect of mass ratio of catalyst to ECH on selectivity and yield of CPC

由图 13 可见，随着催化剂和 ECH 质量比的增

加，目标产物的选择性基本不变，产率变化经过一个明显上升过程后保持相对稳定。当催化剂和 ECH 质量比过小时，底物中催化剂用量过低，不能提供足够多的活性位点，影响底物的转化。当催化剂和 ECH 质量比为 0.036 : 1 时，CPC 产率为 98%，继续增大质量比的意义不大。因此，催化剂和 ECH 质量比为 0.036 : 1 为最优条件。

综上，ECH 和 CO₂ 环加成催化反应的最优条件为：反应温度为 120 °C、反应时间为 1.5 h、CO₂ 压力为 2.0 MPa、催化剂 (0.1 g) 和 ECH 质量比为 0.036 : 1 ECH 转化率和氯代碳酸丙烯酯产率分别为 99% 和 98%。

2.3 CN-MIm 催化 ECH 和 CO₂ 环加成反应循环使用性能分析

回收的催化剂用乙酸乙酯和无水乙醇分别洗涤 3 次后放入 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h，用于催化 CO₂ 与 ECH 环加成反应。环加成反应条件：ECH 2.7757 g (30mmol)、反应温度 120 °C、CO₂ 压力 2.0 MPa、催化剂用量 0.1 g、反应时间 1.5 h，结果如图 14 所示。

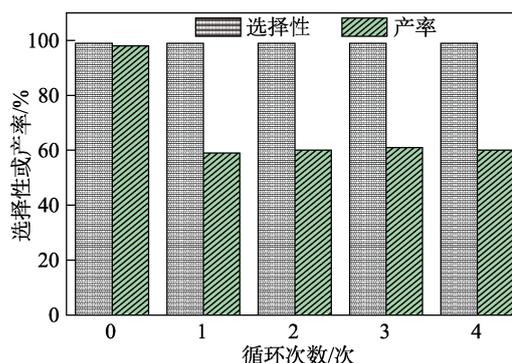


图 14 CN-MIm 催化 ECH 和 CO₂ 环加成循环使用性能
Fig. 14 Recycling performance of ECH and CO₂ cycloaddition catalyzed by CN-MIm

由图 14 可知，CN-MIm 循环使用 1 次后，CPC 产率由 99% 下降到 59%，说明 CN-MIm 催化效率下降明显。原因在于，溴代甲基咪唑离子液体出现溶脱，从而导致催化剂初始稳定性较差^[35-36]。CN-MIm 继续循环使用，ECH 转化率和 CPC 选择性保持相对稳定。

对循环 4 次后 CN-MIm (记为 CN-MIm-Re) 与初始 CN-MIm 进行了 XRD 测试，结果见图 15。由图 15 可知，CN-MIm-Re 的衍射峰与 CN-MIm 的差异较大，与 CN-EtOH 的峰型保持一致，进一步说明，离子液体是附着在蜜勒胺低聚物上两者的相互作用力较弱，活性组分易流失。

同时，进行了 CN-MIm 的热过滤实验，以说明催化剂在反应过程中是否存在溶脱现象，在反应进行 45 min 时，趁热将催化剂从反应体系中分离出来，

结果见图 16。

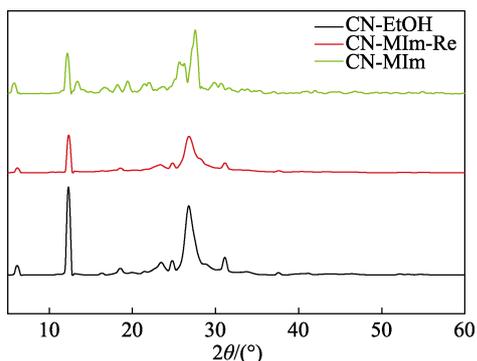


图 15 CN-EtOH、CN-MIm 和 CN-MIm-Re 的 XRD 谱图
Fig. 15 XRD patterns of CN-ETOH, CN-MIm and CN-MIm-Re

由图 16 可知, 去除催化剂后的底物可以继续反应生成 CPC。与 CN-MIm 去除前相比, CPC 产率有较为明显降低。这主要是由于 CN-EtOH 与溴代甲基咪唑之间的协同催化作用有助于实现 ECH 和 CO₂ 环加成高效制备 CPC。

2.4 CN-MIm 催化反应普适性分析

为探究 CN-MIm 对不同环氧化物和 CO₂ 环加成

的催化效果, 更换不同底物后的催化活性如表 3 所示。由表 3 可见, 该催化剂作用下, 环状碳酸酯的产率均 >90%, 说明该催化剂具有较好的普适性。然而, 部分环氧化物取代基的位阻较大 (如苯环, 碳链较长等), 阻碍亲核试剂进攻环氧化物, 从而使开环过程变得更加困难, 进而不利于后续反应的进行^[37]。因此, 实现这类环氧化物的转化需要更长的反应时间。

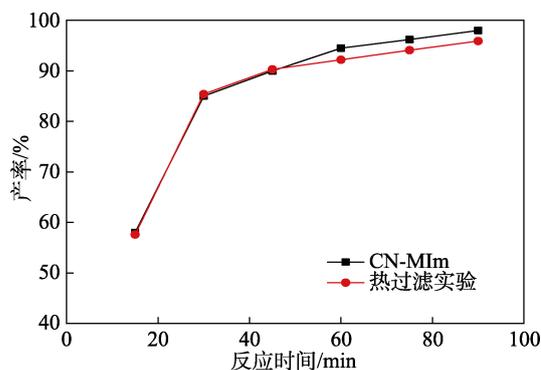
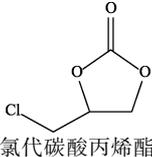
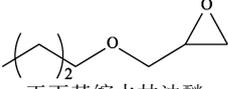
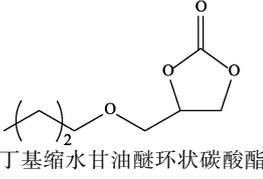
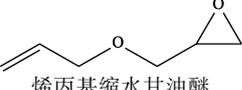
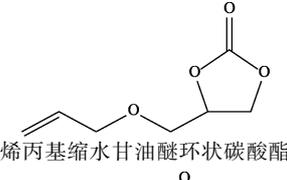
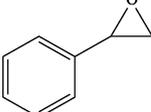
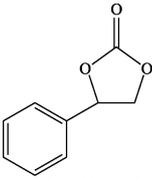


图 16 CN-MIm 的热过滤实验
Fig. 16 Thermal filtration of CN-MIm

表 3 CN-MIm 催化其他环氧化物环加成反应结果
Table 3 Results of cycloaddition of other epoxides catalyzed by CN-MIm

环氧化物	产物	时间/h	选择性/%	产率/%
 环氧氯丙烷	 氯代碳酸丙烯酯	1.5	99	98
 正丁基缩水甘油醚	 正丁基缩水甘油醚环状碳酸酯	6	99	91
 烯丙基缩水甘油醚	 烯丙基缩水甘油醚环状碳酸酯	6	99	99
 氧化苯乙烯	 苯乙烯环状碳酸酯	12	98	97

注: 反应条件为环氧化物 30 mmol、温度 120 °C、CO₂ 压力 2.0 MPa、催化剂 0.1 g。

2.5 CN-MIm 催化反应机理研究

基于实验数据、表征结果和文献^[38-39], 对 CN-MIm 催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应提出一个可能的机理, 如图 17 所示。首先, 蜜勒胺低聚物上未消耗的羟基活化环氧化物的 C—O 键; 同时, 其边缘缺陷活化

CO₂, 二者共同作用下产生中间体 I。第二步, Br⁻ 作为亲核试剂进攻环氧化物, 使其开环生成中间体 II。第三步, 中间体 II 产生的溴烷氧基离子和活化后的 CO₂ 发生反应, 生成中间体 III。最后, 通过分子内闭环, 环状碳酸酯被释放出来, 同时催化剂得到再生。

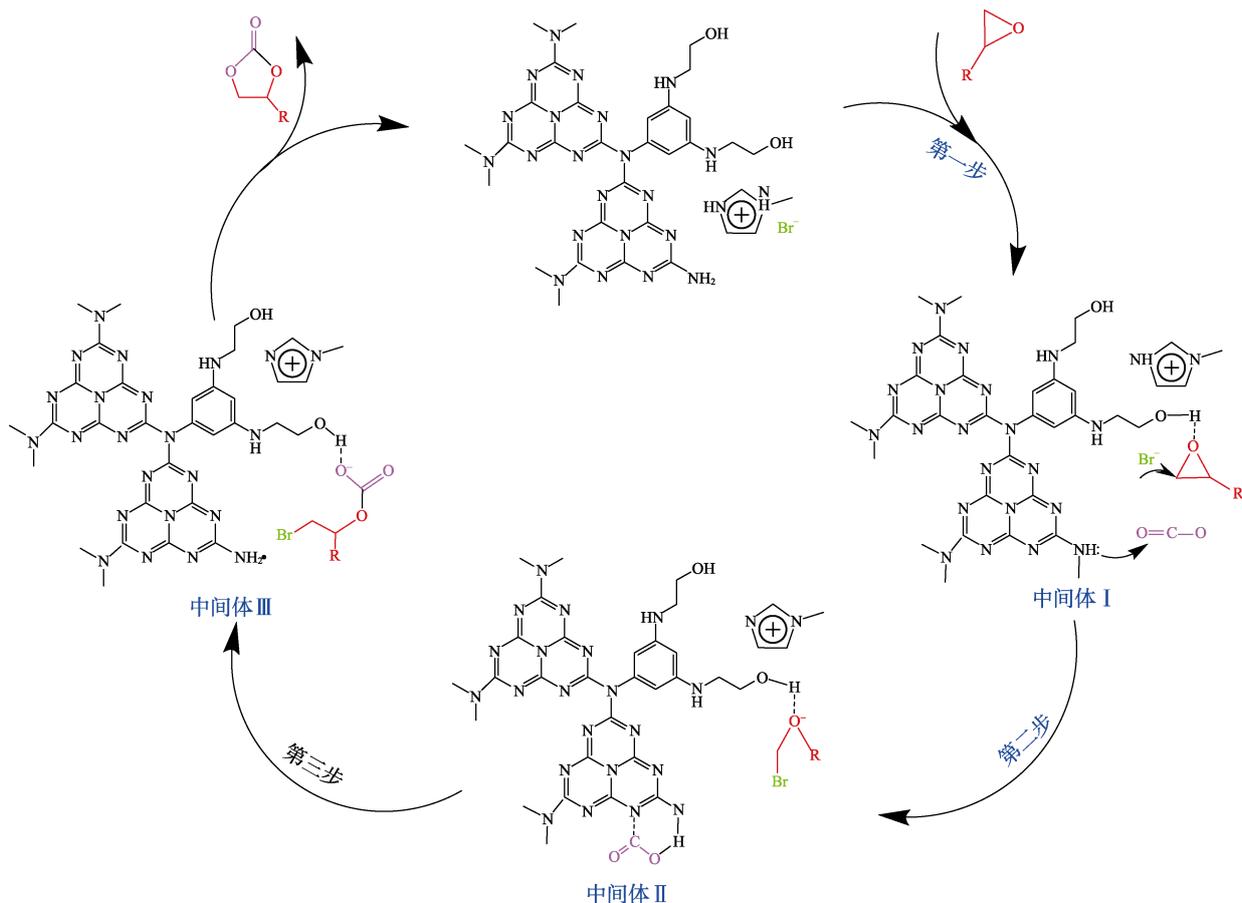


图 17 CN-MIm 催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应可能的机理

Fig. 17 Possible mechanism of CN-MIm catalyzed cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides

3 结论

以三聚氰胺为前驱体通过热聚合法制备了蜜勒胺低聚物，采取浸渍法实现离子液体的负载，成功制备了溴代甲基咪唑修饰的蜜勒胺低聚物（CN-MIm）。在反应温度为 120 °C、反应时间为 1.5 h、CO₂ 压力为 2.0 MPa、催化剂（0.1 g）与 ECH 质量比为 0.036 : 1 的条件下，ECH 转化率和 CPC 产率分别为 99%和 98%。

本文提供了一种简单、绿色、高效的由 CO₂ 与环氧化物制备相应环状碳酸酯的方法，为碳达峰碳中和的双碳目标实现奠定了基础。

参考文献：

[1] GAO Y, ZHAO Y M, LI Y, *et al.* Interfacial chemistry regulation via a skin-grafting strategy enables high-performance lithium-metal batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(43): 15288-15291.

[2] YU W, MAYNARD E, CHIARADIA V, *et al.* Aliphatic polycarbonates from cyclic carbonate monomers and their application as biomaterials[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 10865-10907.

[3] YADAV N, SEIDI F, CRESPIY D, *et al.* Polymers based on cyclic carbonates as *Trait d'Union* between polymer chemistry and sustainable CO₂ utilization[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(4): 724-754.

[4] AOMCHAD V, CRISTOFOL A, DELLA MONICA F, *et al.* Recent

progress in the catalytic transformation of carbon dioxide into biosourced organic carbonates[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(3): 1077-1113.

[5] NOCITO F, DIBENEDETTO A. Atmospheric CO₂ mitigation technologies: Carbon capture utilization and storage (CCUS)[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 21: 34-43.

[6] GONG J L (巩金龙). A brief overview on recent progress on chemical conversion of CO₂[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2017, 68(4): 1282-1285.

[7] KIM D, SUBRAMANIAN S, THIRION D, *et al.* Quaternary ammonium salt grafted nanoporous covalent organic polymer for atmospheric CO₂ fixation and cyclic carbonate formation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 527-534.

[8] JAGTAP S R, BHANUSHALI M J, PANDA A G, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides using alkali metal halide supported liquid phase catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2006, 112 (1/2): 51-55.

[9] KIM S H, AHN D, KANG Y Y, *et al.* Zirconocene complexes as catalysts for the cycloaddition of CO₂ to propylene oxide[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, (30): 5107-5112.

[10] SANG Y F, HUANG J H. Benzimidazole-based hyper-cross-linked poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ capture and conversion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123973.

[11] ALASSMY Y A, PAALMAN P J, PESCARMONA P P. One-pot fixation of CO₂ into glycerol carbonate using ion-exchanged amberlite resin beads as efficient metal-free heterogeneous catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(1): 475-486.

[12] GUO Z J, CAI X C, XIE J Y, *et al.* Hydroxyl-exchanged nanoporous ionic copolymer toward low-temperature cycloaddition of atmospheric carbon dioxide into carbonates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(20): 12812-12821.

- [13] SONG X H, WU Y F, PAN D H, *et al.* Melem based multifunctional catalyst for chemical fixation of carbon dioxide into cyclic carbonate[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 24: 287-297.
- [14] JI L Z, LUO Z J, ZHANG Y Y, *et al.* Imidazolium ionic liquids/organic bases: Efficient intermolecular synergistic catalysts for the cycloaddition of CO₂ and epoxides under atmospheric pressure[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 446: 124-130.
- [15] WANG Y R, GUO L Y, YIN L Z. Progress in the heterogeneous catalytic cyclization of CO₂ with epoxides using immobilized ionic liquids[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(4): 985-997.
- [16] WEN J, LI R Y, LU R, *et al.* Photophysics and photocatalysis of melem: A spectroscopic reinvestigation[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13: 1060-1066.
- [17] ZHAO Y Q, DUAN S F, ZENG X, *et al.* Prodrug strategy for PSMA-targeted delivery of TGX-221 to prostate cancer cells[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2012, 9: 1705-1716.
- [18] PRASAD B A B, GILBERTSON S R. One-pot synthesis of unsymmetrical *N*-heterocyclic carbene ligands from *N*-(2-iodoethyl) arylamine salts[J]. *Organic Letters*, 2009, 16: 3710-3713.
- [19] KHARLAMOV A, BONDARENKO M, KHARLAMOVA G, *et al.* Synthesis of reduced carbon nitride at the reduction by hydroquinone of water-soluble carbon nitride oxide (g-C₃N₄)O[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 241: 115-120.
- [20] LI Y, ZHANG D N, FAN J J, *et al.* Highly crystalline carbon nitride hollow spheres with enhanced photocatalytic performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(4): 627-636.
- [21] LIU S, WANG Z, LU Y X, *et al.* Sunlight-induced uranium extraction with triazine-based carbon nitride as both photocatalyst and adsorbent[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 282: 119523.
- [22] HUANG Y, WANG Y J, BI Y Q, *et al.* Preparation of 2D hydroxyl-rich carbon nitride nanosheets for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(42): 33254-33261.
- [23] CAO D D, LI Z Y, WANG Z Z, *et al.* Highly dispersed ionic liquids in mesoporous molecular sieves enable a record NH₃ absorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(48): 16363-16372.
- [24] DU Y R, XU B H, PAN J S, *et al.* Confinement of Brønsted acidic ionic liquids into covalent organic frameworks as a catalyst for dehydrative formation of isosorbide from sorbitol[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(17): 4792-4799.
- [25] SUN Y X, HUANG H L, VARDHAN H, *et al.* Facile approach to graft ionic liquid into MOF for improving the efficiency of CO₂ chemical fixation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27124-27130.
- [26] YU Z D, HUANG X Y, XUN S H, *et al.* Synthesis of carbon nitride supported amphiphilic phosphotungstic acid based ionic liquid for deep oxidative desulfurization of fuels[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 308: 113059.
- [27] SAMANTA S, SRIVASTAVA R. A novel method to introduce acidic and basic bi-functional sites in graphitic carbon nitride for sustainable catalysis: Cycloaddition, esterification, and transesterification reactions[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(6): 1390-1404.
- [28] HUANG Z J, LI F B, CHEN B F, *et al.* Well-dispersed g-C₃N₄ nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136: 269-277.
- [29] LAN D H, WANG H T, CHEN L, *et al.* Phosphorous-modified bulk graphitic carbon nitride: Facile preparation and application as an acid-base bifunctional and efficient catalyst for CO₂ cycloaddition with epoxides[J]. *Carbon*, 2016, 100: 81-89.
- [30] XUE Z M, LIU F J, JIANG J Y, *et al.* Scalable and super-stable exfoliation of graphitic carbon nitride in biomass-derived γ -valerolactone: Enhanced catalytic activity for the alcoholysis and cycloaddition of epoxides with CO₂[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19: 5041-5045.
- [31] THOMAS A, FISCHER A, GOETTMANN F, *et al.* Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(41): 4893-4908.
- [32] ZHANG Y L, ZHANG Y L, WANG L, *et al.* Coconut shell activated carbon supported quaternary ammonium for continuous cycloaddition of CO₂ and biogas upgrading in a packed bed[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2015, 54(22): 5894-5900.
- [33] SU Q, SUN J, WANG J Q, *et al.* Urea-derived graphitic carbon nitride as an efficient heterogeneous catalyst for CO₂ conversion into cyclic carbonates[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(6): 1556-1562.
- [34] YUE S, WANG P P, HAO X J, *et al.* Dual amino-functionalized ionic liquids as efficient catalysts for carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxide under solvent and cocatalyst-free conditions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 238-246.
- [35] YU B, XIE J N, ZHONG C L, *et al.* Copper(I)@carbon-catalyzed carboxylation of terminal alkynes with CO₂ at atmospheric pressure[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 3940-3944.
- [36] DU Y, CAI F, KONG D L, *et al.* Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7: 518-523.
- [37] GOU H B, MA X F, SU Q, *et al.* Hydrogen bond donor functionalized poly(ionic liquid)s for efficient synergistic conversion of CO₂ to cyclic carbonates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23: 2005-2014.
- [38] YUE C T, SU D, ZHANG X, *et al.* Amino-functional imidazolium ionic liquids for CO₂ activation and conversion to form cyclic carbonate[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(7): 1313-1321.
- [39] PENG J, WANG S, YANG H J, *et al.* Highly efficient fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates with new multi-hydroxyl bis-(quaternary ammonium) ionic liquids as metal-free catalysts under mild conditions[J]. *Fuel*, 2018, 224: 481-488.

(上接第 1375 页)

- [31] AIMAL K, WANG H B, LIU Y, *et al.* Highly efficient α -Mn₂O₃@ α -MnO₂-500 nanocomposite for peroxymonosulfate activation: Comprehensive investigation of manganese oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 6(4): 1590-1600.
- [32] WANG F F, XIAO M L, MA X Y, *et al.* Insights into the transformations of Mn species for peroxymonosulfate activation by tuning the Mn₂O₄ shapes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 404: 127097.
- [33] WANG Y, WANG Y, LIU Y X. Fe²⁺/heat-coactivated PMS oxidation-absorption system for H₂S removal from gas phase[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120458.
- [34] DU W Y, ZHANG Q Z, SHANG Y N, *et al.* Sulfate saturated biosorbent-derived Co-S@NC nanoarchitecture as an efficient catalyst for peroxymonosulfate activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 262: 118302.
- [35] ZHANG L M (张黎明), CHEN J B (陈家斌), FANG C (房聪), *et al.* Effect of chloride ions on degradation of Orange G with peroxymonosulfate activated by carbon nanotubes[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2016, 36(12): 3591-3600.
- [36] ZHANG X, ZHANG J, HUANG X, *et al.* Efficient peroxymonosulfate activation by Zn/Fe metal-organic framework derived ZnO/Fe₃O₄@carbon spheres for the degradation of acid orange 7[J]. *Water Environment Research*, 2019, 91(7): 634-641.