

DOI:10.11784/tdxbz202312023

羟基功能化有机材料的构筑及其催化性能研究

李 阳^{1,2,3}, 刘政东¹, 庞易英¹, 陈立功^{1,2,3}, 闫喜龙^{1,2,3}, 王博威^{1,2,3}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 天津大学浙江绍兴研究院, 绍兴 312300;

3. 天津市功能精细化学品技术工程中心, 天津 300350)

摘要: 随着温室气体剧增对地球生命系统构成威胁, 对于二氧化碳(CO₂)的减排、替代、捕捉与转化受到各国的重视。目前, CO₂ 作为反应物应用在与环氧化物环加成生成环碳酸酯是 CO₂ 转化领域中最有前景的途径, 生成的环碳酸酯可作为高沸点的极性溶剂、锂电池电解液等投入应用。有机多孔聚合物(POP)具有合成方式多样、高比表面积、低密度、高孔隙率、结构可调等优异性能, 且引入合适的官能团可以更好地提高固定 CO₂ 的能力, 所以将其作为催化 CO₂ 与环氧化物环加成的非均相催化剂有着不错的前景。以 3,3'-二羟基联苯胺(DB)和四(4-甲酰基苯基)乙烯(TPE)为单体通过溶剂热法制备了 DB-TPE-POP, 通过红外光谱、¹³C 固体核磁共振波谱、氮气吸脱附曲线和扫描电子显微镜等表征, 证实了 DB-TPE-POP 的成功制备, 并将其应用在 CO₂ 与 1,2-环氧丁烷的环加成反应, 转化率为 85%, 产物选择性达到 99%。之后进行底物拓展, 发现空间位阻对环加成反应有重要的影响, 空间位阻越大, 反应转化率越低; 以卤素元素作为取代基的底物转化率均达到 86%以上, 说明 DB-TPE-POP 对这类底物催化效果优异。总体上看, 不同的环氧化物均有不错的转化率, 并且产物选择性均在 99%以上, 证实 DB-TPE-POP 对 CO₂ 环加成反应具有优良的普适性。最后探讨其催化机理, 表明羟基是 CO₂ 环加成反应中重要的活性位点。

关键词: 有机多孔聚合物; 二氧化碳; 环加成; 环碳酸酯

中图分类号: TQ317.4

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2024)12-1305-06

Construction and Catalytic Performance of Hydroxyl Functionalized Organic Materials

Li Yang^{1,2,3}, Liu Zhengdong¹, Pang Yiyang¹, Chen Ligong^{1,2,3}, Yan Xilong^{1,2,3}, Wang Bowei^{1,2,3}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Zhejiang Shaoxing Institute of Tianjin University, Shaoxing 312300, China;

3. Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, Tianjin 300350, China)

Abstract: As the amounts of greenhouse gases soar, they pose a threat to earth's living systems. As a result, many countries have emphasized reducing, replacing, capturing, and converting carbon dioxide(CO₂)emissions. Currently, the most promising approach for CO₂ conversion involves the use of CO₂ as a reactant in cycloaddition reactions with epoxides to generate cyclic carbonates. These cyclic carbonates can serve as polar solvents with high boiling points and as lithium battery electrolytes among other applications. Porous organic polymer(POP)exhibits excellent properties, such as diverse synthetic methods, high specific surface area, low density, high porosity, and adjustable structure. By introducing appropriate functional groups into POPs, their ability to capture CO₂ can be significantly enhanced. Consequently, POPs hold great potential as heterogeneous catalysts for cycloaddition reactions between CO₂ and epoxides. Using 3,3'-dihydroxybenzidine(DB)and tetra(4-formylphenyl)ethylene(TPE)as monomers, DB-TPE-POP was prepared via the solvothermal method. The successful preparation of DB-TPE-POP was

收稿日期: 2023-12-18; 修回日期: 2024-01-16.

作者简介: 李 阳 (1968—), 男, 博士, 副教授, liyang777@tju.edu.cn.

通信作者: 王博威, bwwang@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978208); 天津市自然科学基金资助项目(22JCZDJC00300).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21978208), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (No. 22JCZDJC00300).

confirmed by infrared spectroscopy, ^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, nitrogen adsorption-desorption curves, and scanning electron microscopy. DB-TPE-POP was applied in the cycloaddition reaction of CO_2 and 1,2-epoxybutane and was found to exhibit a conversion rate of 85% and product selectivity of 99%. Subsequently, substrate expansion was carried out, and it was determined that steric hindrance has an important impact on the cycloaddition reaction; the larger the steric hindrance, the lower the reaction conversion rate. The conversion rates of substrates with halogen substituents were all above 86%, indicating that DB-TPE-POP has excellent catalytic effects on such substrates. Overall, different epoxides had good conversion rates and product selectivities above 99%, confirming the excellent universality of DB-TPE-POP for CO_2 cycloaddition reactions. Finally, the catalytic mechanism was explored, and the results indicated that hydroxyl groups are important active sites for CO_2 cycloaddition reactions.

Keywords: porous organic polymer; carbon dioxide; cycloaddition; cyclic carbonate

近年来,对于二氧化碳(CO_2)气体的减排、替代、捕获与转化开始被各国科学家所重视. 二氧化碳作为有机合成中无毒无害^[1]的 C1 原料^[2-3],将其与环氧化物进行环加成得到环碳酸酯是目前 CO_2 转化领域中最有前景的途径. 同时,生成的产物环碳酸酯是一种极具价值的高沸点极性溶剂,可用作塑料、锂电池电解液^[4]、燃料添加剂以及合成聚碳酸酯和聚氨酯的中间体^[5]. 然而,由于 CO_2 的化学性质稳定, $\text{C}=\text{O}$ 键很难被活化,因此,在温和条件下高效催化 CO_2 与环氧化物生成环碳酸酯的催化剂成为研究重点^[6-7].

有机多孔聚合物(POP)作为一种通过有机反应产生的共价键相连的有机多孔材料,因其具有合成方式多样、低密度、高比表面积、高孔隙率、结构可调等优点,逐渐受到了研究人员的关注,并在非均相催化、金属离子以及小分子识别和气体的吸附与储存等领域均展现了优异的性能^[8]. 现有研究表明,在 POP 材料中引入适合的官能团可以很好地提高其固定 CO_2 的效果^[9-10]: ①含氢键供体(HBD)的催化剂对激活 CO_2 环加成的第 1 步反应有促进作用; ②羟基与亲核试剂的协同作用可以提高环碳酸酯的生成速率^[11-14].

基于此,将含羟基的单体 3,3'-二羟基联苯胺(DB)与四(4-甲酰基苯基)乙烯(TPE)通过席夫碱反应合成一种共价有机聚合物(DB-TPE-POP),并将其作为非均相催化剂应用于 CO_2 的环加成反应,探究其催化性能,实现功能化 POP 材料在 CO_2 环加成反应中的应用.

1 实验

1.1 实验仪器及溶剂

实验仪器:气相色谱仪器型号为 SP-6801A 型,载气为高纯氮气,色谱柱为 LZ PEG-30. 分析条件:柱前压 0.1 MPa,气化室温度 280 $^\circ\text{C}$,检测室温度

280 $^\circ\text{C}$. 柱色谱程序升温:初始温度 40 $^\circ\text{C}$,保持 2 min,以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 80 $^\circ\text{C}$,第 2 阶段以 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 280 $^\circ\text{C}$,终时温度保持 5 min.

实验试剂:3,3'-二羟基联苯胺(97%)、四丁基溴化铵(98%)、1,2-环氧己烷(97%)、3-苯氧基-1,2-环氧丙烷(99%)、1,2-环氧丁烷(99%)、环氧氯丙烷(97%)、环氧溴丙烷(97%)、环氧苯乙烷(98%)、2-苄基环氧乙烷(95%)、邻二氯苯(98%)、二氯甲烷(99%)、均三甲苯、丙酮、环氧丙烷、正丁醇、N,N-二甲基乙酰胺、1,4-二氧六环均为分析纯. 氮气、 CO_2 ,无特殊说明均未经纯化直接使用. 所用水均为去离子水.

1.2 DB-TPE-POP 的制备

在 10 mL 的 Pyrex 管中加入 21.6 mg (0.10 mmol) DB 和 22.2 mg (0.05 mmol) TPE,再加入 0.6 mL 邻二氯苯、0.6 mL 正丁醇和 0.1 mL 6 mol/L 乙酸水溶液,将 Pyrex 管超声 30 min,使整个体系分布均匀. 结束超声后用液氮将 Pyrex 管冻抽重复 3 次. 后在管中充入氮气,用聚四氟乙烯塞密封 Pyrex 管,放入恒温烘箱,设置温度为 120 $^\circ\text{C}$,反应 72 h. 反应结束后,冷却至室温,将固体产物转移到 10 mL 离心管中,用 5 mL N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)和丙酮分别离心清洗 3 次,将清洗完的固体放入真空干燥箱,设置温度 120 $^\circ\text{C}$,干燥 12 h,得到最终产物为亮黄色固体粉末. DB-TPE-POP 合成示意如图 1 所示.

1.3 DB-TPE-POP 催化性能测试

将 DB-TPE-POP 应用在 CO_2 环加成反应中,如图 2 所示,以 CO_2 与 1,2-环氧丁烷环加成生成环碳酸酯作为模板反应. 向 10 mL 反应管中加入 10 mg 的 DB-TPE-POP、72.10 mg (1.00 mmol) 的 1,2-环氧丁烷、16.12 mg (0.05 mmol) 的四丁基溴化铵(TBAB),密封后用液氮冻抽 3 次除氧. 接入充满 CO_2 的橡胶内胆(约 0.1 MPa),温度为 40 $^\circ\text{C}$,反应

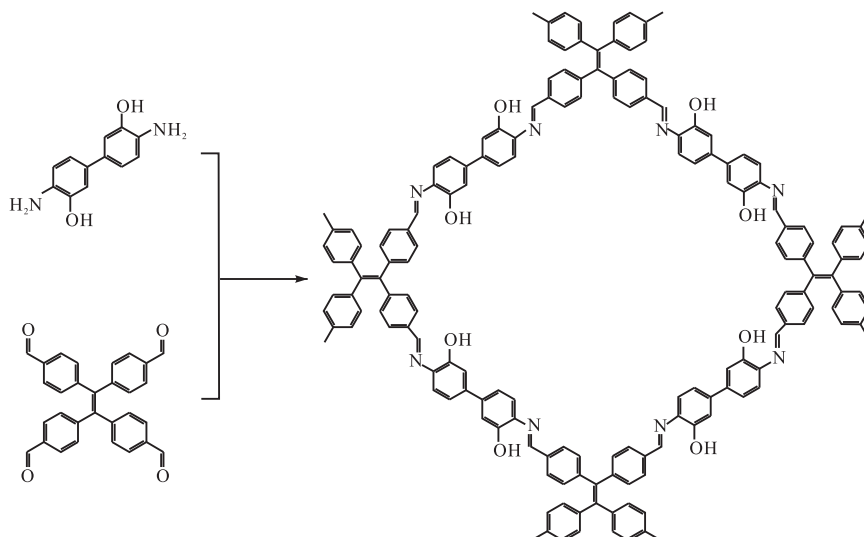
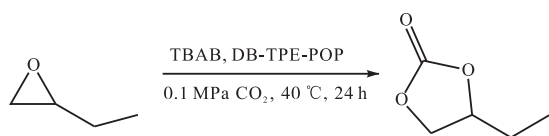


图 1 DB-TPE-POP 合成示意

Fig.1 Schematic diagram of DB-TPE-POP synthesis

24 h. 反应结束后, 冷却至室温, 滴入 1 mL 的二氯甲烷溶解反应产物, 过滤得到澄清反应液, 最后利用气相色谱仪检测产物。

图 2 1,2-环氧丁烷和 CO₂ 的环加成反应Fig.2 Cycloaddition reaction of 1,2-epoxybutane and CO₂

2 结果与讨论

2.1 DB-TPE-POP 的表征

首先对合成的 DB-TPE-POP 进行 X 射线粉末衍射, 如图 3 所示. 分析该聚合物的 PXRD, 其在 19° 左右有一个钝而宽的衍射峰, 应属于苯环类芳香结构的 π - π 堆积峰, 并且在其他位置未发现衍射峰, 说明该聚合物为无定型结构。

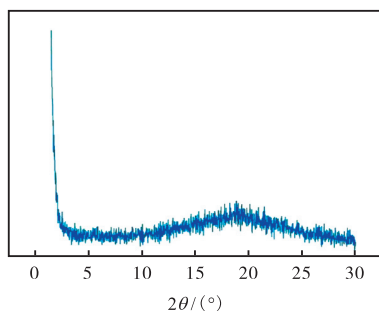


图 3 DB-TPE-POP 的 PXRD 图谱

Fig.3 PXRD spectrum of DB-TPE-POP

接着对单体 DB、TPE 和 DB-TPE-POP 进行了红

外光谱表征, 如图 4 所示. 单体 DB 在 3 276 cm^{-1} 、3 354 cm^{-1} 处有明显的氨基吸收特征峰, 而在聚合物材料的相同位置并未发现这类峰. 同样, 单体 TPE 在 1 703 cm^{-1} 处的醛基吸收特征峰在聚合物中也并未发现, 而是在聚合物的 1 681 cm^{-1} 处出现一个新的特征峰代表 C=N 双键的伸缩振动, 说明氨基与醛基反应生成了亚胺键。

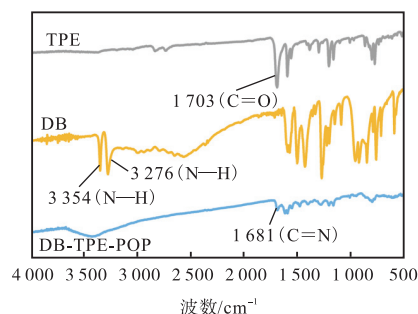


图 4 DB-TPE-POP、DB、TPE 的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of DB-TPE-POP, DB, and TPE

为进一步证实 DB-TPE-POP 中亚胺键的形成, 对其进行了 ¹³C 固体核磁表征, 如图 5 所示. 图中 153.2 $\times 10^{-6}$ 处的峰属于该聚合物亚胺键的碳原子, 证实了亚胺键的形成。

共价有机聚合物的优点是具有疏松多孔的结构, 对合成的 DB-TPE-POP 进行了氮气等温脱附曲线的测试, 如图 6 所示. 在氮气吸脱附曲线图中, 该聚合物在相对压力 $p/p_0 = 0.9 \sim 1.0$ 处有着明显上升趋势, 其吸附曲线表现为典型的 I 型等温线, 表明这种材料具有典型的微孔结构. 通过计算, 得出 DB-TPE-POP 的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积为

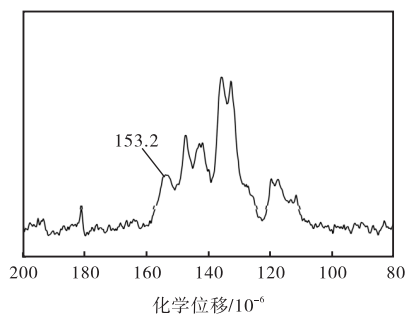
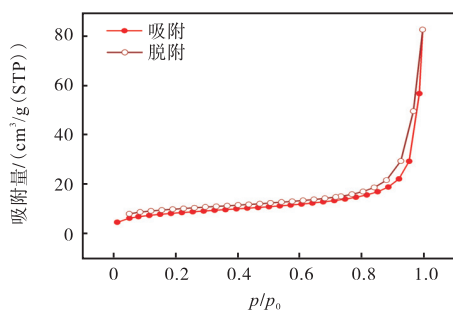


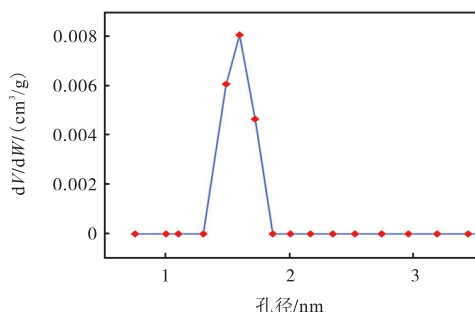
图 5 DB-TPE-POP 的 ¹³C 固体核磁共振波谱

Fig.5 ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance spectrum of DB-TPE-POP

29.58 m²/g. 此外, 还通过非局部密度泛函 (NLDFT) 方法计算 DB-TPE-POP 的孔径分布, 其尺寸为 1.59 nm.



(a) 吸脱附曲线



(b) 孔径分布

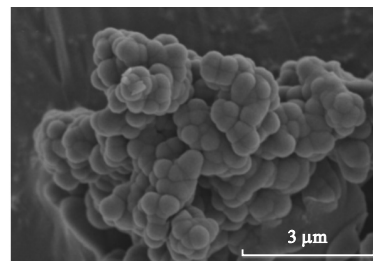
图 6 DB-TPE-POP 在 77 K 的氮气吸脱附曲线及孔径分布

Fig.6 Nitrogen adsorption-desorption curves and pore size distribution of DB-TPE-POP at 77 K

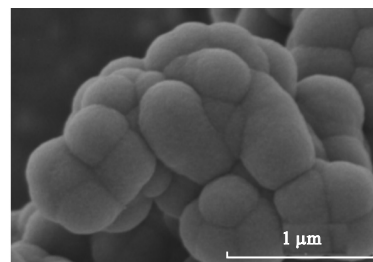
使用扫描电子显微镜对 DB-TPE-POP 的微观形貌进行观察, 从图 7 可以看出该聚合物呈现规则的球状结构并具有丰富的孔道结构.

2.2 DB-TPE-POP 对 CO₂ 环加成反应催化性能探究

POP 上丰富的羟基可以与环氧化物形成氢键促进环氧化物的开环, 此外其与亲核试剂的协同作用可以促进环碳酸酯的生成, 说明 POP 可以作为有机转化 CO₂ 的高效的非均相催化剂. 这里探究 DB-TPE-POP 的用量对 CO₂ 环加成反应的影响, 如表 1



(a) 低倍



(b) 高倍

图 7 DB-TPE-POP 的 SEM 图像

Fig.7 SEM images of DB-TPE-POP

表 1 DB-TPE-POP 的用量对 CO₂ 环加成反应的影响

Tab.1 Effect of DB-TPE-POP dosage on CO₂ cycloaddition reaction

DB-TPE-POP 用量/mg	TBAB 用量/mmol	转化率/%	选择性/%
0	0.05	37	> 99
5	0.05	70	> 99
10	0.05	85	> 99

















注: 反应底物均为 CO₂ (0.1 MPa) 和 1,2-环氧丁烷 (1.00 mmol), 反应时间 24 h, 反应温度 40 °C.

所示.

相对于只加入了 TBAB 的对照组, 当加入 5 mg 的 DB-TPE-POP 时, 1,2-环氧丁烷的转化率有了明显的提升; 当 DB-TPE-POP 的量增加到 10 mg, 1,2-环氧丁烷的转化率达到 85%. 接着探究了 DB-TPE-POP 对 CO₂ 环加成反应的普适性, 选用不同的环氧化合物作为底物, 结果如表 2 所示.

从实验数据可以得出, DB-TPE-POP 对 CO₂ 环加成生成环碳酸酯这一类反应均有着优异的催化效果. 1,2-环氧丙烷转化为碳酸丙烯酯, 转化率为 92%, 但随着烷基取代基碳链的增长, 1,2-环氧丁烷和 1,2-环氧己烷作为底物时, 转化率逐步降低, 原因可能是空间位阻的增大影响反应的进行. 当取代基带有苯环这种大官能团时, 空间位阻是影响其反应进行的主要因素, 位阻越大, 底物的转化率越低. 当卤素元素如氯、溴作为取代基时, 底物的转化率分别为 86% 和 93%, 说明 DB-TPE-POP 对这类底物的催化效果十分出色. 综上所述, DB-TPE-POP 是催化 CO₂ 环加成生成环碳酸酯这类反应的优异的非均相催化剂.

表2 不同环氧化合物与 CO₂在 DB-TPE-POP催化下的环加成反应Tab.2 Results of cycloaddition reaction between different epoxy compounds and CO₂ under DB-TPE-POP catalysis

底物	产物	转化率/%	选择性/%
		92	>99
		85	>99
		67	>99
		21	>99
		43	>99
		53	>99
		86	>99
		93	>99

注: 1.00 mmol 底物, 10 mg DB-TPE-POP, 0.05 mmol TBAB, 0.1 MPa CO₂, 反应温度 40 °C, 反应时间 24 h.

2.3 DB-TPE-POP催化 CO₂环加成反应的机理

结合上述的实验数据和表征结果, 对 DB-TPE-POP 催化 CO₂ 环加成反应的机理进行推断, 如图 8 所示. 首先, DB-TPE-POP 中的羟基与环氧化合物的氧形成氢键, 活化了环氧化合物. 之后催化剂四丁基溴化铵中的溴离子进攻环氧化合物受阻较小的碳原子,

羟基和溴阴离子的协同作用使得环氧化合物开环, 生成了如图 8 所示的氧阴离子中间体. 中间体 II 进一步与 CO₂ 亲核加成生成烷基碳酸酯阴离子中间体 III. 最后, 中间体 III 发生分子内亲核取代, 形成一个环闭合的环碳酸酯和一个继续能推动催化循环的带羟基的活性位点. 根据这一合理的催化机制, 证实 DB-TPE-POP 中的羟基是促进 CO₂ 与环氧化合物发生环加成反应的活性位点.

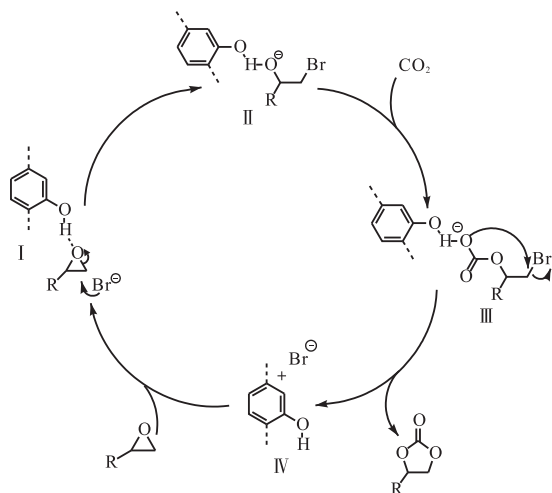


图8 DB-TPE-POP中羟基促进 CO₂环加成反应的机理
Fig.8 Mechanism of hydroxyl groups promoting CO₂ cycloaddition reaction in DB-TPE-POP

3 结 语

使用溶剂热法将 3, 3'-二羟基联苯胺 (DB) 与四 (4-甲酰基苯基) 乙烯 (TPE) 合成一种共价有机多孔聚合物 (DB-TPE-POP), 并将其作为非均相催化剂应用到 CO₂ 与环氧化合物环加成生成环碳酸酯的反应中, 1, 2-环氧丁烷在这一过程中有着 85% 的转化率, 产物的选择性在 99% 以上. 通过底物拓展, 得到了一系列环碳酸酯, 也证实了 POP 对 CO₂ 环加成反应具有普适性. 最后对 DB-TPE-POP 催化 CO₂ 环加成反应的机理进行推断, 发现羟基是极其重要的催化活性位点.

参考文献:

- [1] Mani F, Peruzzini M, Stoppioni P. CO₂ absorption by aqueous NH₃ solutions: Speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a ¹³C NMR study [J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(11): 995-1000.
- [2] Su X L N, Lin W W, Cheng H Y, et al. Metal-free catalytic conversion of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(7): 1775-1781.
- [3] Su Q, Yao X Q, Cheng W, et al. Boron-doped melamine-derived carbon nitrides tailored by ionic liquids for catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(13): 2957-2965.
- [4] Chen Y J, Luo R C, Xu Q H, et al. Charged metalloporphyrin polymers for cooperative synthesis of cyclic carbonates from CO₂ under ambient conditions[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(11): 2534-2541.
- [5] Trickett C A, Helal A, Al-Maythalyon B A, et al. The chemistry of metal-organic frameworks for CO₂ capture, regeneration and conversion[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(8): 1-16.
- [6] Chang T, Li X P, Hao Y J, et al. Pyrene-based ammonium bromides combined with g-C₃N₄ for the synergistically enhanced fixation reaction of CO₂ and epoxides[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(48): 30222-30228.
- [7] Chang H B, Li Q S, Cui X M, et al. Conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates using wool powder-KI as catalyst[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 24: 174-179.
- [8] Peng J, Yang H J, Wang S, et al. Efficient solvent-free fixation of CO₂ catalyzed by new recyclable bifunctional metal complexes[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 24: 1-9.
- [9] 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*, 2017, 378: 32-65.
- [10] Wang W J, Zhou M, Yuan D Q. Carbon dioxide capture in amorphous porous organic polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1334-1347.
- [11] Huang K, Zhang J Y, Liu F J, et al. Synthesis of porous polymeric catalysts for the conversion of carbon dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(10): 9079-9102.
- [12] Zhi Y F, Shao P P, Feng X, et al. Covalent organic frameworks: Efficient, metal-free, heterogeneous organocatalysts for chemical fixation of CO₂ under mild conditions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(2): 374-382.
- [13] Sun J, Wang J Q, Cheng W G, et al. Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO₂[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(3): 654-660.
- [14] Liu M S, Wang X, Jiang Y C, et al. Hydrogen bond activation strategy for cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂: Current state-of-the-art of catalyst development and reaction analysis[J]. *Catalysis Reviews*, 2019, 61(2): 214-269.

(责任编辑: 田 军)