

文章编号: 1001-3555(2019)02-0181-09

介孔聚离子液体的可控合成及在常压 CO₂ 环加成反应中应用

王晓晨¹, 刘安求¹, 董 强¹, 徐泽忠², 吴 云¹, 温雨廷¹, 井梦梦¹

(1. 合肥学院 化学与材料工程系, 安徽 合肥 230601;

2. 合肥学院 分析测试中心, 安徽 合肥 230601)

摘要: 采用刚性的离子液体聚合单体双-(3-乙基-1-咪唑)亚甲基双溴盐 ([C₁DVIM]Br), 以聚乙二醇(PEG)为溶剂, 能够简单快捷制备出高比表面积的介孔聚离子液体. 通过调节 PEG 的分子量大小, 即可有效控制所得聚离子液体的孔结构. 介孔聚离子液体由于具有典型的聚阳离子骨架、较高的比表面积以及丰富的卤素位, 作为非金属多相催化剂在常压下氧化苯乙烯为底物的 CO₂ 环加成反应中表现出优异的催化活性和良好的回收稳定性, 循环使用 5 次后催化性能基本保持不变. 此外, 该催化材料还表现出良好的底物兼容性, 可以有效转化很难反应的脂肪类环氧化合物.

关键词: 聚离子液体; 介孔材料; 多相催化; CO₂ 环加成

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

二氧化碳(CO₂)是一种典型的温室气体, 随着对化石能源的消耗不断增加, CO₂ 排放量也随之越来越大. 另一方面, CO₂ 又是一种安全丰富、廉价、可再生的碳一资源, 可将 CO₂ 作为“潜在的碳资源”加以利用以合成有机化工产品^[1]. 在诸多的 CO₂ 化学转化中, CO₂ 环加成反应是一种具有“原子经济性”的 CO₂ 化学转化, 可合成出具有制药和精细化学品价值的五元环状碳酸酯^[2-3]. 由于 CO₂ 具有热力学稳定性和动力学惰性, CO₂ 环加成反应通常需在高温高压的条件下进行^[4-5]. 探索在常压较低反应温度下实现 CO₂ 高效转化的催化体系, 能够降低反应设备的要求, 减少反应所需能耗, 促进 CO₂ 化学固载绿色工艺的发展. 均相有机催化剂, 能够实现常压常温下 CO₂ 的高效转化^[6], 但是催化剂回收困难, 产物与反应体系难分离. 金属有机骨架(MOFs)^[7] 或者含金属配位的微孔聚合物(CMPs)^[8] 具有优良的 CO₂ 吸附性能, 能够富集反应活性位周围 CO₂, 可作为多相催化剂高效催化常压低温下 CO₂ 环加成反应. 这类催化剂缺少必要的碱活性位, 在体系中需额外加入均相的助催化剂

(如 *n*-Bu₄NBr 等). 换句话说, MOFs 或 CMFs 不能单独作为多相催化剂来完成常压下的 CO₂ 转化, 故不能认定为严格意义上的“多相催化剂”. 含有季磷阳离子骨架的微孔聚合物(PP-Br)能够作为非金属催化剂吸附 CO₂ 同时完成化学转化, 遗憾的是, 催化反应体系需要非常高的反应温度(140 °C), 反应时间也极不理想, 为了提高反应活性, 体系还需加入有机溶剂 DMF^[9]. 众所周知, 金属类催化剂以及有机溶剂的使用会加剧环境污染, 从可持续发展角度来说应尽可能避免使用. 基于此, 在前期的研究中借助离子热合成, 自聚合制备出介孔聚离子液体(MPILs), 其作为多相催化剂首次实现了在无溶剂-无助剂催化体系下的常压 CO₂ 环加成反应转化^[10]. 近年, 针对这一体系的 CO₂ 环加成反应多相催化剂层出不穷, 逐渐成为人们研究的热点^[11-13].

介孔聚离子液体(MPILs)将离子液体的特性与有机多孔聚合物的优势完美的结合, 是离子液体和有机多孔聚合物交叉领域的研究新方向^[14]. MPILs 通过调节孔结构和化学骨架组成, 作为一种新型的离子功能性材料, 在吸附以及多相催化领域

收稿日期: 2019-01-28; **修回日期:** 2019-02-19.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21606066); 安徽省自然科学基金(No. 1708085QB46); 合肥学院人才科研基金项目(16-17RC13) (National Natural Science Foundation of China (No. 21606066); Anhui Provincial Natural Science Foundation(No. 1708085QB46); Talent Research Fund Project of Hefei University (16-17RC13)).

作者简介: 王晓晨(1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 多相催化, wxc@hfu.edu.cn (WANG Xiaochen (1988-), male, doctor, lecturer, research filed: heterogeneous catalysis, wxc@hfu.edu.cn).

* 通讯联系人, Liu An-qiu, liuq@hfu.edu.cn.

的应用有着巨大的潜力^[15]。根据离子中心种类和位置不同, MPILs 分为共聚型^[16], 聚阳离子型^[10], 内盐型^[17]。聚阳离子型 MPILs 一般是由含有乙烯基的离子液体单体通过自由基聚合自聚得到, 具备离子位密度高、比表面积较高、CO₂ 吸附性能优异这一理想特点, 能够作为高效的非金属多相催化剂在常压低温下催化 CO₂ 环加成反应。然而, 该材料制备难度大, 目前报道较少。2012 年和 2015 年, Yuan 等^[18] 和 Gao 等^[19] 分别通过硬模板法和软模板法合成出聚阳离子型 MPILs。Li Jun 等^[20] 在通过超临界 CO₂ 干燥处理, 制备出高比表面积的季胺型 MPILs, 其表现出优异的 CO₂ 吸附和转化性能。在后续的工作中, 他们拓展了这一合成方法, 制备出超高比表面积的超交联阳离子型 MPILs, 实现低温常压 CO₂ 环加成反应体系下 MPILs 催化性能的显著提高^[21]。可以看出, 聚阳离子型 MPILs 的制备极依赖于离子液体聚合单体的刚性程度或者特殊的制备方法, 故成功制备出聚阳离子型 MPILs 报道相对较少。那么, 发展出简单、便捷、绿色且廉价的合成方法以制备聚阳离子型 MPILs 意义很大。

这里, 以廉价的聚乙二醇(PEG)为溶剂, 刚性离子液体[C₁DVIM]Br 为聚合单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 少量水为共溶剂制备出聚阳离子型 MPILs。通过调节 PEG 的分子量, 制备出一系列孔隙结构可调的 MPILs。制备出的 MPILs 具有较大的比表面积(90~168 m²·g⁻¹)以丰富的离子位密度, 作为非金属多相催化剂应用于以氧化苯乙烯为底物的常压 CO₂ 环加成反应, 展现出优异的催化性能以及稳定的回收复用性。此外, 该催化剂表现出良好的底物兼容性, 甚至能够有效催化较难底物的长碳链脂肪类环氧化合物。

1 实验部分

1.1 双核离子液体单体的制备及表征

双核离子液体单体[C₁DVIM]Br 是在聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 通过 N-乙烯基咪唑分别与二溴甲烷制备而得^[10]。具体合成过程如下, 将 N-乙烯基咪唑(5.00 g, 53.2 mmol)和二溴甲烷(4.62 g, 26.6 mmol)溶于 5 mL 四氢呋喃中, 室温搅拌 1 h 后, 放入 100 °C 烘箱溶剂热处理 24 h, 待冷却至室温后, 得到晶体状的黄色粗产品, 乙醚和乙酸乙酯各洗涤 3 次, 抽滤后放入 70 °C 烘箱干燥, 得到黄色固体[C₁DVIM]Br(收率: 81%)。氢核磁谱图数

据: ¹H NMR (300 MHz, DMSO, TMS) δ (ppm) = 10.06 (s, 1H), 8.39 (d, 2H), 7.47 (q, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.08 (q, 1H), 5.51 (q, 1H); 碳核磁谱图数据: ¹³C NMR (75.5 MHz, DMSO) δ (ppm) = 137.1, 128.8, 122.8, 119.5, 110.0, 58.1。

1.2 介孔聚离子液体的制备

以[C₁DVIM]Br 为聚合单体, PEG-200 为溶剂, 制备聚离子液体为例, 具体合成过程如下, 单体[C₁DVIM]Br (0.3 g), PEG-200 (6 g) 以及引发剂 AIBN(0.03 g, [C₁DVIM]Br 质量的 10%) 加入到反应管中, 随后加入 1 mL 去离子水, 室温搅拌 2 h, 原料充分溶解后, 在油浴中 100 °C 静态敞口加热 24 h。固化得到混合物用去离子水洗涤, 80 °C 干燥得到介孔聚离子液体 PDMPBr-2(产率: 94%)。其它的聚离子液体或者介孔聚离子液体由不同的分子量聚乙二醇(PEG-400, PEG-600 和 PEG-800)制备得到, 合成过程与上述类似。

1.3 聚离子液体在 CO₂ 环加成反应的催化性能测试

具体步骤以氧化苯乙烯与 CO₂ 的环加成反应为例: 10 mmol 氧化苯乙烯以及 0.05 g 催化剂加入 25 mL 烧瓶中, 磁力搅拌并用连接 CO₂ 气球的冷凝管进行回流反应, 在特定的温度及时间完成反应后, 冷却至室温, 加入一定量的正十二烷作为内标, 再加入 25 mL 乙酸乙酯保证混合均匀。离心分离, 取上层清液用气相色谱 GC(Agilent 7890B; 色谱柱为 HP-5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 分析氧化苯乙烯的转化率, 色-质联用仪 GC-MS(Bruker Scion 436 GC-MS) 确定得到的环状碳酸酯产物。固体催化剂通过离心后, 将上层反应液倾倒, 热的乙醇溶液抽滤洗涤 3 次, 干燥后加入反应体系, 直接用于下次反应。

1.4 催化剂表征

傅里叶红外光谱分析(FT-IR): Agilent Carry 660 智能型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹; 液体核磁(NMR): Bruker DPX 谱仪; 固体碳核磁: Bruker AVANCE-III 谱仪; 热重分析(TG-DTA): 德国 Netzch 公司 STA409 型综合热分析仪, 空气气氛, 10 °C/min 速率升温; X 射线衍射(XRD): 日本理学 SmartLab X 射线衍射仪, Cu 靶 Kα 线, Ni 滤波片, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围 5°~50°, 步幅 0.05°; C H N 元素分析: Vario EL cube 型元素分析仪; 比表面积测试(BET): BELSORP-MIN 吸附仪, 120 °C 样品

活化3 h; 扫描电镜(SEM): 日立 S-4800 冷场发射电镜.

2 结果与讨论

聚乙二醇 (PEG) 在介孔材料合成中, 具有廉价、易脱除等优势, 目前应用较广泛^[22]. PEG 作为溶剂和少量的水作为共溶剂, 溶解聚合单体和引发剂 AIBN, 在 100 °C 下发生自由基自聚合反应. 升高

温度后, 原先均匀透明的黄色合成液被固化, 得到和反应管形状一致的大块胶. 当将上述的混合物水洗和干燥后, 即制备出毫米或者厘米级的单块型聚离子液体.

通过 N₂ 吸附测试聚离子液体孔隙结构. N₂ 吸附-脱附曲线以及孔径分布如图 1 所示, 相关的孔结构数据列于表 1. 在合成体系中不加入 PEG-200, 仅加入少量共溶剂水时, 所得的聚离子液体 PDMBr-1

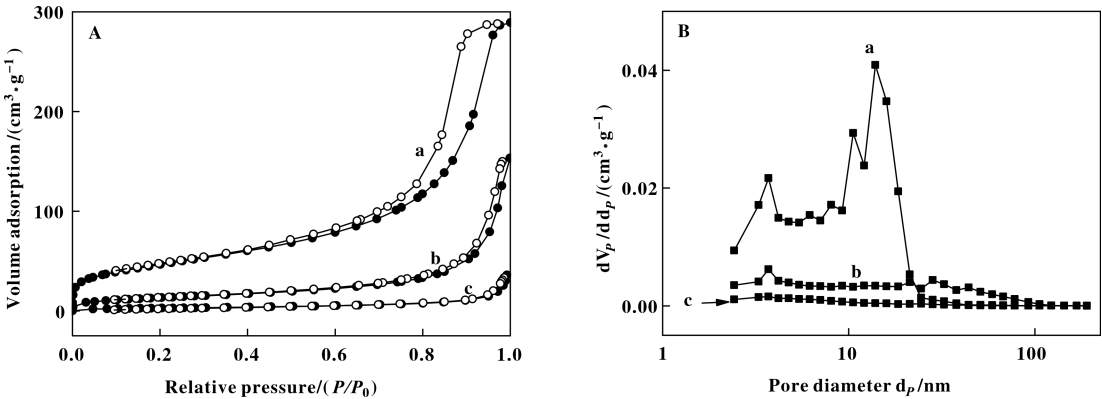


图 1 PEG-200 为溶剂制备的聚离子液体 PDMBr 氮气吸附-脱附曲线以及孔径分布

Fig.1 N₂ sorption isotherms (A) and the corresponding pore size distribution curves (B) of the samples prepared with the initial mass composition of (a) [C₁DVIM]Br 0.3 g, PEG-200 6 g, H₂O 1 mL and AIBN 0.03 g; (b) [C₁DVIM]Br 0.3 g, PEG-200 6 g, AIBN 0.03 g; (c) [C₁DVIM]Br 0.3 g, PEG-200 6 g, EtOH 1 mL, AIBN 0.03 g

表 1 不同类型聚乙二醇制备出聚离子液体的孔结构数据

Table 1 Textural properties of the samples prepared with the initial mass composition of [C₁DVIM]Br 0.3 g, PEG 6 g, H₂O 1 mL and AIBN 0.03 g

Entry	Sample	PEG	Co-solvent	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	V_{p}^{b}	D_{av}^{c}
				$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$/\text{nm}$
1	PDMBr-1	—	H ₂ O	— ^d	— ^d	— ^d
2	PDMBr-2	PEG-200	H ₂ O	168	0.44	10.6
3 ^e	PDMBr-3	PEG-200	—	10	0.05	19.0
4 ^f	PDMBr-4	PEG-200	DMF	48	0.21	17.9
5	PDMBr-5	PEG-400	H ₂ O	154	0.45	11.7
6	PDMBr-6	PEG-600	H ₂ O	117	0.53	18.0
7	PDMBr-7	PEG-800	H ₂ O	90	0.65	29.1

a. BET surface area; b. Total pore volume; c. Average pore diameter; d. Undetectable

的 N₂ 吸附量非常少, 其比表面积几乎为 0. 合成体系中加入 PEG-200 作为溶剂时, 所得聚离子液体 PDMBr-2 具有典型的 IV 型等温线以及 H1 型回滞环, 暗示介孔结构的存在. PDMBr-2 的比表面积和

孔体积分别为 168 m² · g⁻¹ 和 0.44 cm³ · g⁻¹ (例 2), 平均孔径 10.6 nm. 合成体系不加入水, 仅加入溶剂 PEG-200 时, 所得聚离子液体 PDMBr-3 表现出非孔结构, 其比表面积仅为 10 m² · g⁻¹. 这可能是由于

PEG-200 对于聚合单体不是良性溶剂. 以 DMF 为共溶剂时, 所得聚离子液体 PDMBr-4 比表面面积很低, 仅为 $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 以 DMF 取代水作为共溶剂, 和水相同点在于可以促进聚合单体在 PEG-200 中的溶解, 区别在于 DMF 不是质子性溶剂, 不能提供氢键环境. 以上结果说明共溶剂水其具有两个角

色: (1) 有助于离子液体聚合单体在离子液体溶剂中的溶解; (2) 通过氢键作用加强单体与离子液体溶剂之间的作用.

选择不同分子量的 PEG (PEG-400, PEG-600 和 PEG-800) 合成介孔聚离子液体. 图 2 为所得聚离子液体的氮气吸附-脱附等温线以及孔径分布,

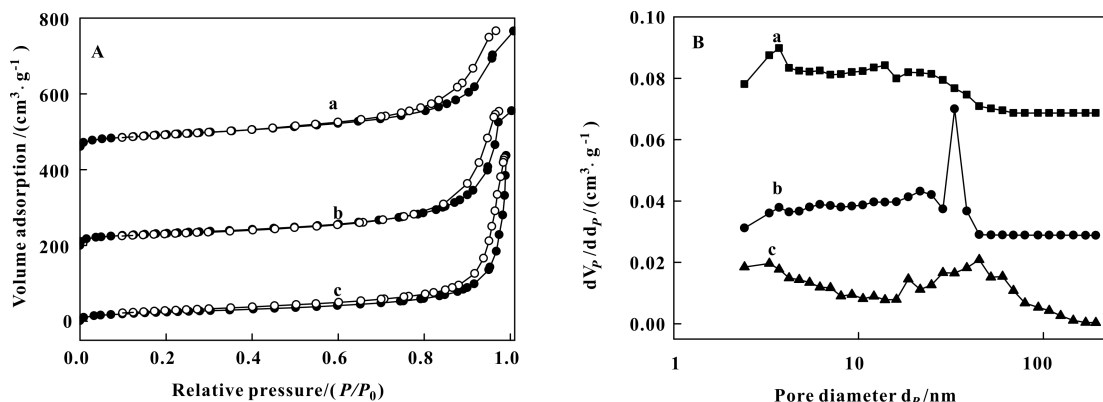


图 2 不同分子量的 PEG 为溶剂制备的聚离子液体 PDMBr 氮气吸附-脱附曲线以及孔径分布
Fig.2 N_2 sorption isotherms (A) and the corresponding pore size distribution curves (B) of the samples prepared with the initial mass composition of $[\text{C}_1\text{DVIM}]\text{Br}$ 0.3 g, PEG 6 g, H_2O 1 mL, AIBN 0.03 g. (a) PEG-400, (b) PEG-600 and (c) PEG-800.

表明它们均具有典型介孔结构. 如表 1 所示, 聚离子液体的平均孔径和孔体积随着 PEG 溶剂分子量的增大而增加, 但是比表面积随之下降. 以上结果说明, PEG 溶剂的分子量与聚离子液体的孔隙结构存在着密切的联系. 合理的解释是, PEG 分子量越

大, 在水相中形成的胶束尺寸越大^[19], 得到的材料的孔径及孔结构就会变大.

使用扫描电镜进一步考察聚合物的形貌和孔结构. 图 3 为聚离子液体 PDMBr-2 的扫描电镜图. 在微米尺度下, 所得材料具有粗糙的表面以及丰富的

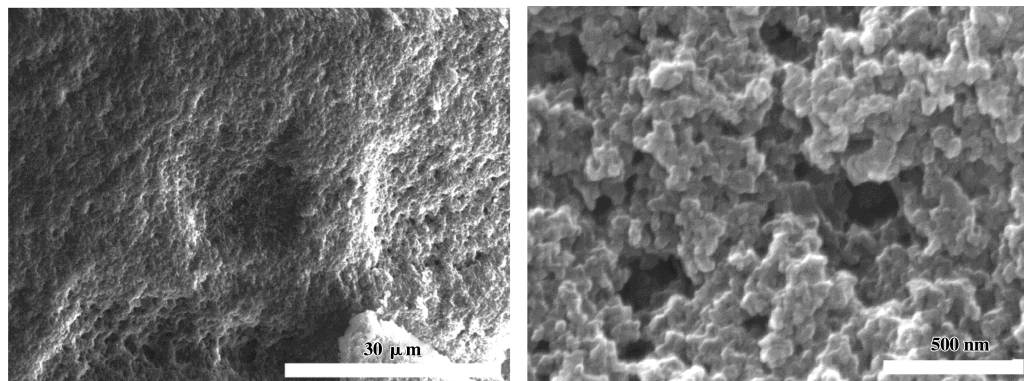


图 3 介孔聚离子液体 PDMBr-2 的扫描电镜图
Fig.3 (A, B) SEM of PDMBr-2

大孔空隙结构. 继续放大倍数发现, 这种材料是由宽长约 20 nm 的初级纳米颗粒堆积而成, 它们互相连接形成蠕虫状多孔次级结构, 从图中能够清晰的发现, 这些孔的尺寸从十到几十纳米不等.

如图 4A 为上述得到的介孔聚离子液体和离子液体单体的红外谱图. PEG-200 体系合成的 PDMBr-2 在 $3000 \sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ 处出现 C—H 键振动峰, 在 1647 和 1568 cm^{-1} 处为咪唑环振动峰, 这表明咪唑环存

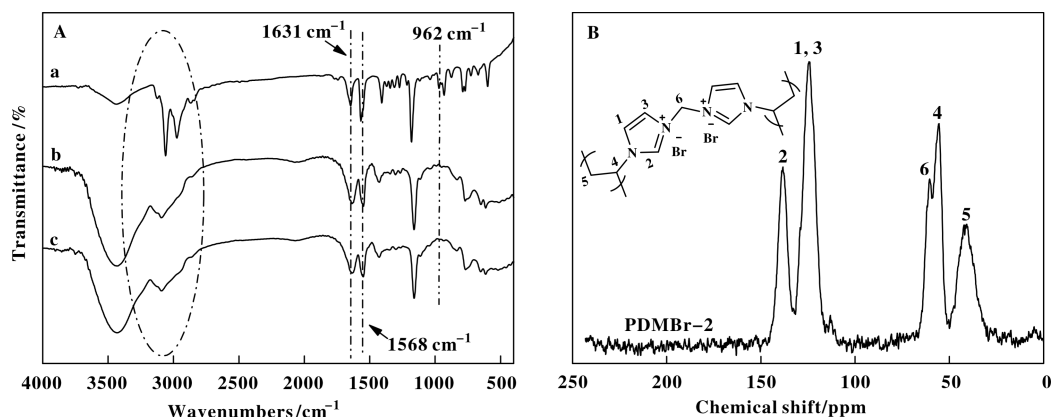


图4 介孔聚离子液体及聚合单体的红外和固体碳核磁共振图

Fig.4 (A) FT-IR spectra of (a) [C₁DVIM]Br, (b) PDMBr-2 (c) PDMBr-1; (B) ¹³C MAS NMR spectrum of PDMBr-2

在与聚阳离子骨架上^[10]. 离子液体单体在 962 cm⁻¹ 处出现归属于烯基上不饱和 C—H 键的振动峰, 所有 PDMBr 的这一振动峰完全消失, 说明离子液体单体自聚合成功, 且聚合度很高^[23]. 不加入 PEG-200 合成的聚离子液体 PDMBr-1 具有相似的红外谱图, 说明它们具有相似的化学骨架结构, 同时也确定 PEG-200 体系合成的聚离子液体没有 PEG-200 的残留. 图 4B 为 PDMBr-2 的固体碳核磁谱图. 可以

看出, 42 ppm 处信号峰归属于末端亚甲基中的碳原子, 55 ppm 处信号峰 CH 中的碳原子, 60 ppm 处信号峰归属于连接两个咪唑环的亚甲基中的碳原子. 125 ppm 处强重叠信号峰归属于咪唑环上的 C4、C5 原子. 咪唑环上 C2 原子信号峰在 138 ppm 处出现.

图 5A 为 PDMBr-2 的 TG 曲线. 结果表明, PD-MBr 具有优良的热稳定性, 起始分解温度为 260 ℃. 图 5B 为离子液体单体 [C₁DVIM]Br 和 PDMBr-2 的

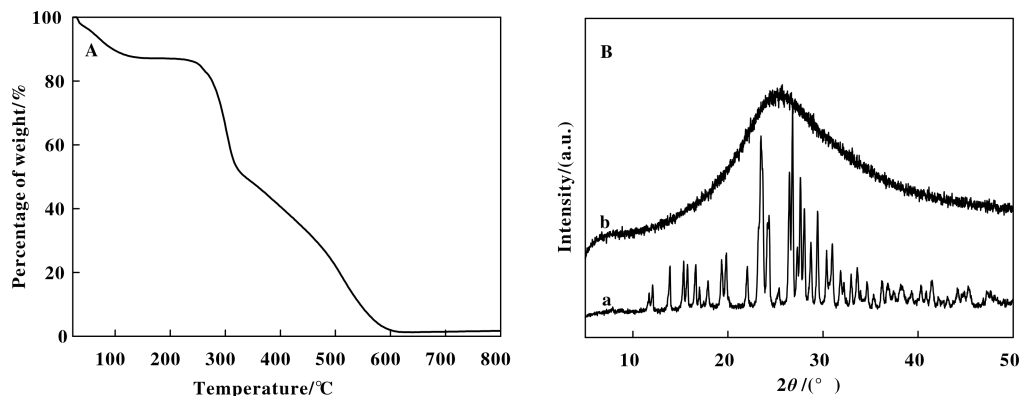


图5 PDMBr-2 的 TG 曲线和 XRD 谱图

Fig.5 (A) TG curves of PDMBr-2; (B) XRD patterns of (a) [C₁DVIM]Br and (b) PDMBr-2

XRD 谱图. [C₁DVIM]Br 出现一系列的特征衍射峰, 表明具有三维的晶体结构. PDMBr-2 仅在 20° 左右出现宽峰, 这表明它们失去离子液体单体原有的长程有序结构, 均具有无定型的结构, 同时再次证明未聚合的单体以及溶剂 PEG-200 没有残留在聚离子液体中.

所合成的聚离子液体不溶于常见的有机溶剂且热稳定性能良好, 那么可以作为理想的多相催化剂. 以无溶剂、无添加剂和共催化剂反应体系下的

常压 CO₂ 环加成反应, 考察聚离子液体的催化性能. 以 CO₂ 与环氧苯乙烷合成苯乙烯环状碳酸酯为模型反应, 相应的反应条件为: 催化剂用量为 0.1 g, 0.1 MPa CO₂, 反应温度为 120 ℃. 图 6A 为离子液体单体和聚离子液体的催化活性随时间关系曲线. 可以看出, 均相的离子液体单体 [C₁DVIM]Br 起始反应时给出较快的转化速率, 反应 8 h 获得近 80% 的收率. 与之相反, 多相的非孔聚离子液体 PDMBr-1 在此反应条件下表现出极低的反应速率以及催化

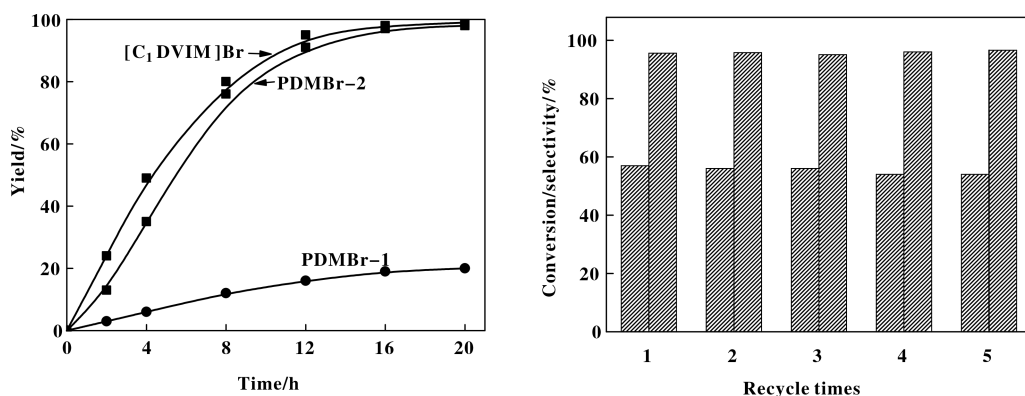


图 6 单体 $[C_1DVIM]Br$, PDMBr-1 和 PDMBr-2 在以氧化苯乙烯为底物 CO_2 环加成反应的催化活性随反应时间变化曲线以及 PDMBr-2 的回收性能考察

Fig.6 (A) Yield as a function of time in the CO_2 cycloaddition reaction of $[C_1DVIM]Br$, PDMBr-1 and PDMBr-2; (B) Catalytic reusability of PDMBr-2

Reaction conditions: SO 10mmol, catalyst 0.1 g (2.6% (Molar percentage)), CO_2 0.1 MPa, $120^\circ C$, 6 h

活性, 反应时间即使延长至 20 h, 也仅给出 20% 的产物收率. 多相催化剂与均相催化剂相比, 具有底物传质受限、活性位暴露较少等缺陷, 这也是聚合后催化剂活性迅速下降的根本原因. 介孔聚离子液体 PDMBr-2 在起始反应时给出的转化速率稍低于单体 $[C_1DVIM]Br$, 然而在反应 8 h 后, 其转化速率已和离子液体单体相近. 而且值得注意的是 $[C_1DVIM]Br$ 因反应过程中呈现均相, 反应结束后催化剂回收分离相对困难, 而 PDMBr-2 通过简单的溶剂洗涤即可回收再次使用. 目前, 不加任何助催化剂的非金属多相催化体系用于常压低温的 CO_2 环加成反应报道相对较少, 通过与前人文献对比发现, PDMBr-2 的催化活性比得上已报道此类催化剂^[10-13, 20-21]. 多相催化剂 PDMBr-1 和 PDMBr-2 具

有相同的化学骨架组成, 那么 PDMBr-2 优异的催化活性归属于它的丰富孔隙结构, 多孔的骨架结构不但可以促进底物和产物传质, 还能够提高活性位的暴露度和可接触性; 另外, 介孔聚离子液体具有较高的 CO_2 吸附能力, 能够富集活性位周围 CO_2 的浓度, 可以进一步提升催化活性^[10].

在反应时间为 6 h, 考察 PDMB-2 的回收复用性. 如图 6B 所示, PDMBr-2 首次使用时, 给出了 57% 的转化率以及 95.6% 的选择性. PDMBr-2 进行 5 次回收循环使用后, 仍能给出 54% 的转化率以及 95.6% 的选择性, 表明 PDMBr-2 具有优异的回收复用性能. 通过红外以及氮气吸附对回收样品 PDMBr-2 的化学结构和孔隙结构以及进行表征 (图 7). 回收的 PDMBr-2 与新鲜催化剂具有相似的红外谱

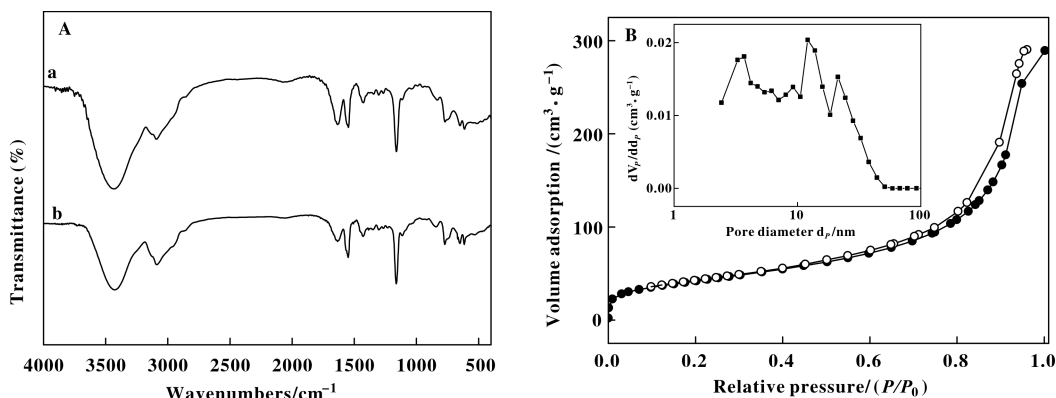


图 7 (A) 回收的 PDMBr-2 的红外谱图; (B) 氮气吸附-脱附曲线以及孔径分布

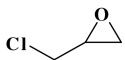
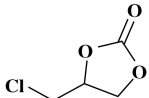
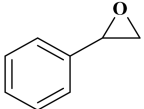
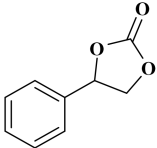
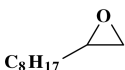
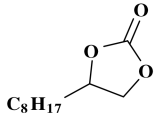
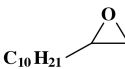
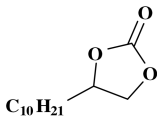
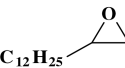
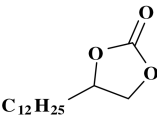
Fig.7 (A) FT-IR spectra of (a) fresh catalyst PDMBr-2, (b) recovered catalyst PDMBr-2; (B) N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of the recovered catalyst PDMBr-2

图,说明回收样品没有明显吸附反应物或者产物,化学结构没有发生改变.回收的 PDMBr-2 比表面积和孔体积分别为 $152\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.43\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,略低于新鲜催化剂 ($168\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.44\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),说明回收催化剂具有和新鲜催化剂相似的孔隙结构,催化剂的介孔结构在反应中没有被破坏.催化

剂活性回收 5 次后活性轻微下降,这可能是催化剂比表面积的轻微下降导致的.

除此之外,PDMBr-2 能够在常压,较温和的反应温度下 ($120\text{ }^\circ\text{C}$) 有效催化不同类型的环氧化合物 (表 2),均获得高的目标产物收率.先前的报道的催化剂很难在常压转化 1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十

表 2 PDMBr-2 在 CO₂ 环加成反应中底物的考察
Table 2 Cycloaddition of CO₂ with various epoxides catalyzed by PDMBr-2^a

Entry	Substrate	Product	Time /h	Con. /%	Sel. /%
1			12	97.3	97.9 ^b
2			12	94.3	95.8 ^c
3			60	87.3	>99.9
4			60	85.6	>99.9
5			60	83.1	>99.9

a. Reaction conditions: epoxides 10 mmol, catalyst 0.1 g, CO₂ 1 atm, 120 °C; b. The only by-product was 3-Chloro-1,2-propanediol was identified as the only by-product; c. The only by-product was phenylacetaldehyde.

二烷以及 1,2-环氧十四烷这些脂肪类长碳链环氧化物^[14,22],PDMBr-2 的良好底物适用性还体现在能够常压下有效催化这类环氧底物.

3 结论

以刚性结构的离子液体[C₁DVIM]Br 作为聚合单体,廉价且绿色的 PEG 作为溶剂,通过自由基自聚合的方法合成出高比表面积的介孔聚阳离子型聚离子液体.在常压条件下 CO₂ 和环氧苯乙烷的环加成反应中,较非孔的聚离子液体,介孔聚离子液体

表现出极快的转化速率并表现出高效的催化性能.不仅如此,该催化剂具有优异的底物适用性,具体体现在能够在常压反应条件下有效转化各类环氧化合物,甚至是脂肪类长碳链环氧化合物.

参考文献:

[1] Arakawa H, Aresta M, Armor J N. *et al.* Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges, and opportunities[J]. *Chem Rev*, 2001, **101** (4): 953–996.
[2] Zhao Bin (赵彬), Chen Dian-jun (陈殿军), Li Yong-

- lu (李永路), *et al.* Synthesis of polyether modified quaternary ammonium ionic liquids and their catalysis on the cycloaddition of CO₂ to epichlorohydrin (聚醚季铵离子液体合成及其催化 CO₂ 与环氧氯加成反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22**(6): 487–490.
- [3] Schöffner B, Schöffner F, Verevkin S P, *et al.* Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis [J]. *Chem Rev*, 2010, **110**(8): 4554–4581.
- [4] D'Elia V, Pelletier J D A, Basset J M. Cycloadditions to epoxides catalyzed by group III–V transition-metal complexes [J]. *Chem Cat Chem*, 2015, **7**(13): 1906–1917.
- [5] Cokoja M, Wilhelm M E, Anthofer M H, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, **8**(15): 2436–2454.
- [6] Zhou H, Wang G X, Zhang W Z, *et al.* CO₂ Adducts of phosphorus ylides: Highly active organocatalysts for carbon dioxide transformation [J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(11): 6773–6779.
- [7] Zhu J, Usov P M, Xu W, *et al.* A new class of metal-cyclam-based zirconium metal-organic frameworks for CO₂ adsorption and chemical fixation [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(3): 993–1003.
- [8] Xie Y, Wang T T, Liu X H, *et al.* Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer [J]. *Nat Commun*, 2013, **4**: 1960.
- [9] Zhang Q, Zhang S, Li S. Novel functional organic network containing quaternaryphosphonium and tertiary phosphorus [J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(7): 2981–2988.
- [10] Wang X, Zhou Y, Guo Z, *et al.* Heterogeneous conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient pressure catalyzed by ionothermal-derived meso-macroporous hierarchical poly(ionic liquid)s [J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(12): 6916–6924.
- [11] Talapaneni S N, Buyukcakir O, Je S H, *et al.* Nanoporous polymers incorporating sterically confined N-Heterocyclic carbenes for simultaneous CO₂ capture and conversion at ambient pressure [J]. *Chem Mater*, 2015, **27**(19): 6818–6826.
- [12] Guo Z, Cai X, Xie J, *et al.* Hydroxyl-exchanged nanoporous ionic copolymer toward low-temperature cycloaddition of atmospheric carbon dioxide into carbonates [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, **8**(20): 12812–12821.
- [13] Subramanian S, Park J, Byun J, *et al.* Highly efficient catalytic cyclic carbonate formation by pyridyl salicylimines [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, **10**(11): 9478–9484.
- [14] a. Xu D, Guo J, Yan F. Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications [J]. *Prog Polym Sci*, 2018, **79**: 121–143.
b. Chen Song-cong (陈松丛), Han Feng (韩峰), Liu Jian-hua (刘建华), *et al.* Progress in catalysis of ionic liquid covalently functionalized graphene oxide supported catalysts (离子液体共价键功能化氧化石墨烯负载催化材料催化反应研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(4): 382–396.
c. Liu Mu-wen (刘慕文), Yang Hua-meng (杨化萌), Zhang Jin-long (张金龙), *et al.* Hydroarylation and hydroalkenylation of vinylarenes by Brønsted acidic ionic liquid (离子液体催化苯乙烯类化合物的氢烯基化和烷基化反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(3): 211–217.
d. Li Rui-yun (李瑞云), Song Da-yong (宋大勇), Song He-yuan (宋河远), *et al.* Brønsted acidic ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the acetalization of aldehyde with alcohol (Brønsted 酸性离子液体在醛醇缩合反应中的应用) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 305–315.
- [15] Qian W, Texter J, Yan F. Frontiers in poly(ionic liquid)s: Syntheses and applications [J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(4): 1124–1159.
- [16] Guo Z, Jiang Q, Shi Y, *et al.* Tethering dual hydroxyls into mesoporous poly(ionic liquid)s for chemical fixation of CO₂ at ambient conditions: A combined [J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(10): 6770–6780.
- [17] Zhao Q, Zhang P, Antonietti M, *et al.* Poly(ionic liquid) complex with spontaneous micro-/mesoporosity: Template-free synthesis and application as catalyst support [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, **134**(29): 11852–11855.
- [18] Wilke A, Yuan J, Antonietti M, *et al.* Enhanced carbon dioxide adsorption by a mesoporous poly(ionic liquid) [J]. *ACS Macro Lett*, 2012, **1**(8): 1028–1031.
- [19] Gao C, Chen G, Wang X, *et al.* A hierarchical meso-macroporous poly(ionic liquid) monolith derived from a single soft template [J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(24): 4969–4972.
- [20] Xie Y, Sun Q, Fu Y, *et al.* Sponge-like quaternary ammonium-based poly(ionic liquid)s: Toward high CO₂ capture and efficient cycloaddition at mild conditions [J]. *J Mater Chem A*, 2017, **5**(48): 25594–25600.
- [21] Xie Y, Liang Jun, Fu Y, *et al.* Hypercrosslinked mesoporous poly(ionic liquid)s with high ionic density for efficient CO₂ capture and conversion into cyclic carbonate

- [J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(15): 6660–6666.
- [22] Guo W, Luo G S, Wang Y J. A new emulsion method to synthesize well-defined mesoporous particles [J]. *J Coll Inter Sci*, 2004, **271**(2): 400–406.
- [23] Peng L, Zhang J, Yang S, *et al.* Porosity control in mesoporous polymers using CO₂-swollen block copolymer micelles as templates and their use as catalyst supports [J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(80): 11957–11960.

Synthesis of Mesoporous Poly(ionic liquid)s Towards Atmospheric Fixation of Carbon Dioxide into Carbonates

WANG Xiao-chen¹, LIU An-qiu¹, DONG Qiang¹, XU Ze-zhong², WU Yun¹,
WEN Yu-ting¹, JING Meng-meng¹

(1. *Department of Chemistry and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China;*
2. *Analysis and testing center, Hefei University, Hefei 230601, China*)

Abstract: Mesoporous poly(ionic liquid)s (MPIIs) with tunable pore structure were synthesized using polyethylene glycol (PEG) as solvent through the free radical self-polymerization of the rigid divinylimidazole IL monomer [C₁DVIM]Br. By varying the type of PEG, the obtained MPIIs presented various pore structures. Owing to the distinctive features of polycations matrix, large surface area, and abundant halogen anion, the obtained nanoporous polymers behaved as efficient metal-free heterogeneous catalyst for solvent-free cycloaddition of CO₂ to styrene oxide under atmospheric pressure, and exhibited no significant loss of activity after recycling for five times. In addition, the catalyst even converted the extremely inert aliphatic long carbon-chain alkyl epoxides in such mild reaction condition.

Key words: poly(ionic liquid)s; mesoporous materials; heterogeneous catalysis; cycloaddition of CO₂