

多基团功能化氧化石墨烯协同催化 CO₂ 环加成反应

兰东辉^{*1,2} 唐婷¹ 代威力² 谭年元¹ 伍水生¹ 区泽堂^{*1} 易兵^{*1}

(¹湖南工程学院化学化工学院,环境催化与废弃物再生化湖南省重点实验室,湘潭 431000)

(²南昌航空大学,江西省持久性污染物控制与资源循环利用重点实验室,南昌 330063)

摘要: 基于氢键给体、阴离子和胺协同催化 CO₂ 环加成反应的设计思想,以廉价、无毒、富含三级胺的六次甲基四胺为前驱体,采用原位固载的方法制得了硅羟基、季铵盐和三级胺功能化的氧化石墨烯(GO)。随后,利用正溴丁烷进一步季铵化合成多阳离子季铵盐功能化的 GO(F-GO)无金属多相催化剂。采用红外光谱、元素分析和光电子能谱分析了催化剂表面的组成和含量,证明多阳离子化的策略有利于提高 GO 表面离子液体的固载量,所制备的 F-GO 表面季铵盐和三级胺负载量分别为 2.23 和 2.49 mmol·g⁻¹。F-GO 在无溶剂和无助剂条件下可高效催化 CO₂ 和环氧丙烷环加成反应,碳酸丙烯酯收率可达 99.2%(100 °C, 2 MPa, 4 h)。此外,F-GO 材料具有较好的耐水性和稳定性,循环 6 次后活性几乎不变。

关键词: 催化; 环加成; 氧化石墨烯; 功能化; 二氧化碳; 协同

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)03-0442-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.060

Synergistic Effects in Multi-group Functionalized Graphene Oxide for CO₂ Cycloaddition Reaction

LAN Dong-Hui^{*1,2} TANG Ting¹ DAI Wei-Li² TAN Nian-Yuan¹

WU Shui-Sheng¹ AU Chak-Tong^{*1} YI Bing^{*1}

(¹Hunan Provincial Key Laboratory of Environmental Catalysis and Waste Regeneration,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan, Hunan 411104, China)

(²Key Laboratory of Jiangxi Province for Persistant Pollutants Control and

Resources Recycle, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Based on the synergistic effects among hydrogen bond donors, halide anions and suitable amines for the CO₂ cycloaddition reaction, the multi-functionalized graphene oxide (containing silanol group, quaternary ammonium salt and tertiary amine) were synthesized by a “in-situ approach”. Hexamethylenetetramine that is non-toxic, cheap and rich in tertiary amine was used as precursor for quaternary ammonium salt. Then, further quaternization was conducted by adding halohydrocarbon for the formation of multi-cationic quaternary ammonium salt functionalized graphene oxide (F-GO) heterogeneous catalysts. As characterized by X-ray photoelectron spectroscopy and elemental analysis, the loading of quaternary ammonium salt and tertiary amine was up to 2.23 and 2.49 mmol·g⁻¹, respectively. The “multi-cationic approach” is proved to be beneficial to improve the amount of ionic liquids and catalytic activity. The F-GO was used as metal-free heterogeneous catalyst for the synthesis of cyclic carbonates through the cycloaddition of CO₂ towards propylene epoxide under mild conditions without solvent and co-catalyst. The yield of propylene carbonate was up to 99.2% (100 °C, 2 MPa, 4 h). The synergistic effects was investigated by comparing the catalytic activity of F-GO functionalized with different groups. A

收稿日期:2018-10-12。收修改稿日期:2018-12-24。

湖南省自然科学基金(No.2018JJ3099)、江西省持久性污染物控制与资源循环利用重点实验室开放基金(No.ES20180047)、国家自然科学基金(No.21772035)和湖南省环境催化与废弃物再生化重点实验室(湖南工程学院)开放基金资助项目。

*通信联系人。E-mail:donghulan@hnu.edu.cn,petau@hkbu.edu.hk,bingyi2004@126.com

plausible mechanism was proposed for the CO₂ cycloaddition reaction over F-GO. In addition, F-GO is a water-tolerant and stable catalyst for the cycloaddition reaction, and there was no significant loss of catalytic activity after six runs.

Keywords: catalysis; cycloaddition; graphene oxide; functional; carbon dioxide; synergistic

0 引言

莫纳罗亚天文台测量结果显示:2017年5月大气中CO₂的平均浓度远高于工业革命之前(0.028% (V/V)),达0.041%(V/V),创历史新高。大气中CO₂浓度逐年增加导致温室效应加剧,这严重威胁到人类的生存和发展。直接以废气中的CO₂为C1资源合成高附加值的化工产品,可避免CO₂捕集与封存过程中的能耗高和潜在风险大等问题,满足绿色发展的要求,有利于改善生态环境,建设美丽中国^[1]。

以CO₂和环氧化物环加成反应合成具有高附加值的环状碳酸酯,不仅符合“绿色化学”的原则,而且满足“可持续性发展”的战略要求,是一种一举两得的技术^[2-3]。新型高效催化剂的研制是CO₂环加成反应合成环状碳酸酯工艺研究的重点^[4-5]。其中离子液体(ILs)由于具有绿色环保、良好的溶解能力、催化活性高、结构和性能易调变等特点,被广泛用于CO₂环加成反应^[6-7]。张锁江和韩布兴院士等从电子、分子、团簇不同尺度出发设计并制备了一系列的功能化ILs,利用密度泛函理论证明羟基和羧基等氢键给体与卤素阴离子协同作用能促进环氧化物开环活化,降低CO₂环加成反应的活化能^[8-9]。但ILs的分离问题限制了其在环加成反应中的应用,将ILs固载是解决其分离问题的有效方法之一。

氧化石墨烯(GO)由于具有比表面积高、稳定性优异以及丰富的表面基团易于被功能化等特点,在无金属多相催化剂领域的应用引起了研究者广泛的关注^[10-11]。最近,Yin课题组^[12]和Li课题组^[13]利用与硅基材料负载ILs类似的方法研制了ILs功能化的GO,发现氢键给体和卤素阴离子协同催化作用有利于环氧化物的开环活化。但上述催化剂固载量不高,导致催化CO₂环加成反应条件较苛刻(温度一般高于120℃),且ILs前驱体价格较贵。为解决ILs负载量受GO表面羟基数目的限制,本文提出多阳离子和多功能化的策略,基于氢键给体、卤素阴离子和胺协同催化CO₂环加成反应的设计思想,以富含氮和三级胺且廉价的六次甲基四胺(Hatm)为前驱

体合成羟基、季铵盐和叔胺功能化的GO,随后利用卤代烃进一步季铵化构建多基团和多阳离子ILs功能化的GO,并将其应用于催化CO₂环加成反应。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

Hatm、NaI、3-氯丙基三甲氧基硅烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、正溴丁烷(*n*-BuBr)、甲苯、三乙胺、三乙烯二胺、四甲基乙二胺、联苯和环氧丙烷均为分析纯,使用前未经过处理。

1.2 催化剂的制备

催化剂的制备过程如下:将2.2 mmol Hatm、2.7 mmol NaI、2.2 mmol 3-氯丙基三甲氧基硅烷和20 mL DMF依次加入到100 mL反应管中,随后密封置于80℃的油浴锅内搅拌反应20 h;上述反应液冷却后,在N₂保护下,加入一定量的正溴丁烷(*n*-BuBr)和10.7 mmol NaI,继续80℃避光搅拌反应20 h;上述反应液冷却后,加入0.2 g GO和20 mL甲苯超声后于80℃搅拌反应20 h;反应结束后依次用乙醇离心洗涤6次,水洗3次,乙醇洗涤1次,60℃下真空干燥20 h。依据加入*n*-BuBr的量(0、2.2、4.4、8.8 mmol),分别将制得的催化剂依次记为GO-H、GO-H-Bu¹、GO-H-Bu²和GO-H-Bu⁴。采用相同的方法,分别以三乙胺、三乙烯二胺和四甲基乙二胺代

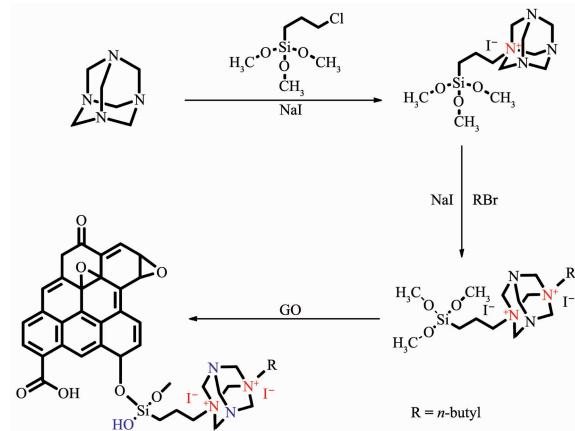


图1 GO-H-Bu⁴的制备过程

Fig.1 Preparation process for GO-H-Bu⁴

替 Hatm 为三级胺前驱体,不加入 *n*-BuBr 制得的催化剂依次记为 GO-TEA、GO-D 和 GO-T。此外,分别以三乙基二胺和四甲基乙二胺为前驱体和 2.2 mmol *n*-BuBr 为季铵化试剂制得的催化剂分别记为 GO-D-B¹ 和 GO-T-B¹。

1.3 催化剂的表征

傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析了 GO、GO-H-Bu¹ 和 GO-H-Bu⁴ 表面的特征基团,利用 KBr 压片法,采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Vector 22 型仪傅里叶红外光谱仪进行表征。在美国热电集团公司 Flash 2000 元素分析仪(EA)上分析材料的组成。采用美国麦克比表面积测试仪(BET)分析了 GO-H-Bu⁴ 的比表面积和孔结构。GO、GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 材料的表面组成使用赛默飞世尔科技公司 K-Alpha 1063 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析,铝 $K\alpha$ 微聚集单色器,电压和电流分别为 12 kV 和 6 mA。热重分析(TG)在德国 NETZSCH-STA-449C 型热重分析仪上进行测试,分析条件如下:氮气气氛,加热范围为室温至 550 °C,升温速率为 5 °C·min⁻¹。

1.4 催化剂活性评价

在 30 mL 间歇反应釜中加入一定量的催化剂和 28.6 mmol 环氧丙烷(PO);随后向釜内充入一定压力的 CO₂;置于所需反应温度下加热反应一定时间。反应完成后,采用冰水混合物将釜冷至 0 °C,放出剩余气体后加入联苯作内标,利用 Agilent Technologies 7820A 气相色谱进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 2 为 GO、GO-H-Bu¹ 和 GO-H-Bu⁴ 的 FT-IR 谱图。与 GO 的红外谱图对比,GO-H-Bu¹ 和 GO-H-Bu⁴

的谱图中出现了季铵 N(1 216 cm⁻¹)、Si-O-C(727 cm⁻¹)、Si-OH(909 和 3 417 cm⁻¹)的振动峰^[12-13]。另外,GO 经过功能化后 C-O-C 和 C-OH 峰减弱,证明 GO 表面含氧官能团减少,Zhang 等^[14]报道 GO 表面的羟基和三甲氧基硅烷反应后,表面的羟基数目明显减少。以上结果说明硅烷偶联试剂成功固载在 GO 表面,且烷基氯与三级胺原位生成了季铵盐。此外,GO-H-Bu⁴ 的季铵 N 处的峰明显高于 GO-H-Bu¹,说明利用正溴丁烷实现了进一步的季铵化。图中 GO-H-Bu¹ 和 GO-H-Bu⁴ 的 Si-OH 特征峰是由于部分硅烷水解产生^[12-13]。2 400~2 300 cm⁻¹ 处特征峰为 CO₂ 不对称伸缩振动,这是由于 GO、GO-H-Bu¹ 和 GO-H-Bu⁴ 吸附空气中 CO₂ 导致,说明 GO 及其功能化材料能较好的吸附 CO₂^[12-13]。

图 3 是 GO 和 GO-H-Bu⁴ 的 XPS 全谱图,其中 C 与 O 的比值(*n/n*)分别为 2.1 和 3.4。说明功能化后 GO 表面的含氧基团明显减少,这是由于利用 GO

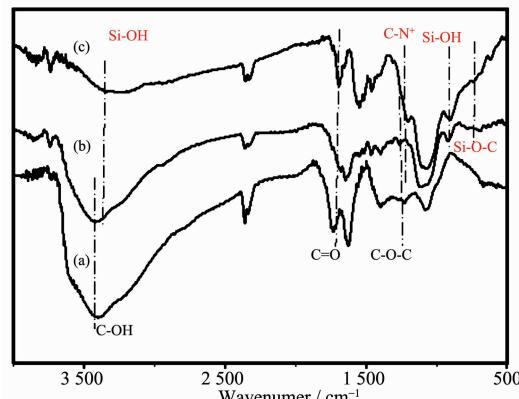


图 2 (a)、(b) 和(c) 分别为 GO、GO-H-Bu¹ 和 GO-H-Bu⁴ 的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of (a) GO, (b) GO-H-Bu¹ and (c) GO-H-Bu⁴

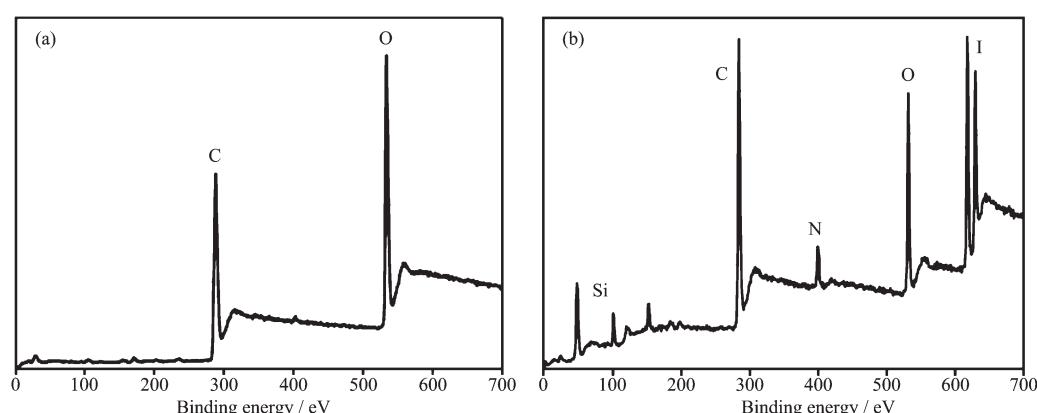


图 3 (a) GO 和(b) GO-H-Bu⁴ 的 XPS 全谱图

Fig.3 XPS survey spectra of (a) GO and (b) GO-H-Bu⁴

表面的羟基引入了硅烷偶联试剂和 Hatm^[12]。GO-H-Bu⁴ 中除了含有 O 和 C 外,还含有 Si、N 和 I,进一步说明成功地将季铵盐嫁接到 GO 表面。

进一步对 GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 的 N1s 谱图进行分峰拟合,探究材料表面的胺物种及其含量(图 4)。N1s 谱图分峰拟合结果显示,材料表面存在 2 类不同的氮物种,其中 399.6 eV 特征峰处归属于三级胺^[12-13];401.1 eV 处特征峰归属于季铵 N,说明烷基氯和 Hatm 中的三级胺反应成功地将季铵盐引入到 GO 表面,GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 中季铵 N 含量分别为 N 物种的 24.8% 和 47.3%。由此计算可知,GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 表面 Hatm 分子中被季铵化的三级胺的平均数目分别为 0.99 和 1.89(表 1)。

表 1 是 GO、GO-H、GO-H-Bu⁴ 的 XPS 和元素分析结果。N 原子在 GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 中(不考虑 H)质量分数约为 7.77% 和 7.19%。由此计算可知,GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 中 Hatm 负载量约为 1.39 和 1.18 mmol·g⁻¹,其季铵盐的负载量等于 Hatm 负载量与 Hatm 分子中被季铵化的三级胺的平均数目的乘积,分别为 1.38 和 2.23 mmol·g⁻¹;其三级胺的负载量等于 4 倍的 Hatm 负载量减去季铵盐的负载量,分别为 4.18 和 2.49 mmol·g⁻¹。该结果表明,利用多

阳离子化的策略使得 GO 表面 ILs 的固载量显著提高,且构建的 F-GO 表面富含季铵盐和三级胺。

采用 BET 法分析了 GO-H-Bu⁴ 的比表面积和孔结构,其结果如图 5 所示。由图可知, p/p_0 在接近 0 时,增加压力,吸附量增加,等温线略微上凸;但 p/p_0 达到 0.1 后,继续增加压力至 p/p_0 为 0.4 时,吸附量变化并不明显,说明较低压力下以单层吸附为主;当相对压力至 0.8 后,继续增加压力,吸附量显著增加,且在相对压力接近 1 时急剧升高,且出现毛细凝聚导致的滞后环,这是典型的Ⅳ型吸附等温线。此外,GO-H-Bu⁴ 比表面积为 16 m²·g⁻¹,其内部微孔面积为 3 m²·g⁻¹,外表面积为 13 m²·g⁻¹。

图 6 为 GO-H-Bu⁴ 的热重曲线。由图可知,GO-H-Bu⁴ 在 182 ℃之前失重约为 5.7%(w/w)。由 FT-IR 谱图可知,2 400~2 300 cm⁻¹ 处出现 CO₂ 不对称伸缩特征峰,3 380 cm⁻¹ 附近出现自由水的特征峰。由此说明,上述失重是由吸附在 GO-H-Bu⁴ 表面上的 CO₂ 和 H₂O 在受热后脱附引起。在 182 ℃之后出现明显的热失重,可能为 GO 表面含氧基团、Hatm 骨架以及硅烷的热分解导致。以上结果说明 GO-H-Bu⁴ 有一定的热稳定性。

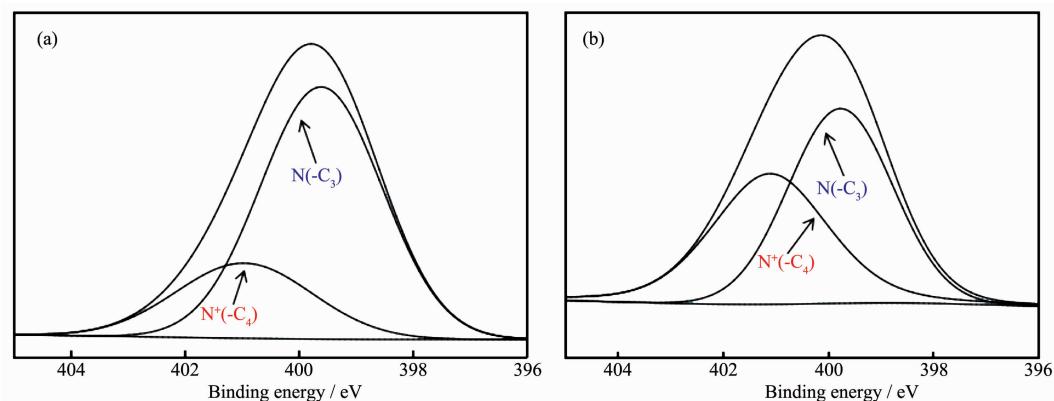


图 4 (a) GO-H 和(b) GO-H-Bu⁴ 的 N1s 分峰拟合后的高分辨图谱

Fig.4 N1s high resolution spectra of (a) GO-H and (b) GO-H-Bu⁴

表 1 GO 和功能化 GO 的 XPS 和元素分析结果

Table 1 XPS and elemental analysis results of GO and functionalized GO

Sample	n_d/n_0	Content of tertiary amine / % (n/n) ^a	Content of quaternary nitrogen / % (n/n) ^a	$n^{[b]}$	Content of N / % (w/w) ^c	Load of tertiary amine / (mmol·g ⁻¹)	Load of quaternary ammonium salt / (mmol·g ⁻¹)
GO	2.1	0	0	0	0	0	0
GO-H	3.3	75.2	24.8	0.99	7.77	4.18	1.38
GO-H-Bu ⁴	3.4	52.7	47.3	1.89	7.19	2.49	2.23

^a Content was calculated according to the relative magnitude of N1s XPS peak area; ^b n represented the amount of quaternization in one Hatm molecule, n =content of quaternary nitrogen×4; ^c Based on the elemental analysis

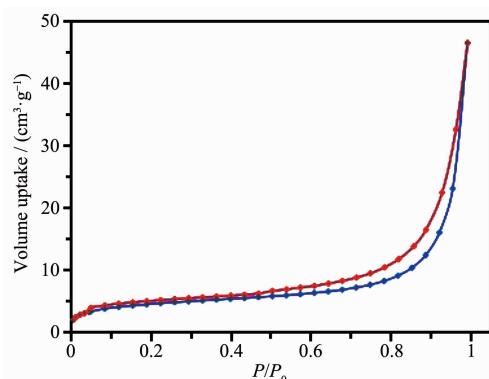


图 5 GO-H-Bu⁴ 的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig.5 N₂ adsorption-desorption isotherm of GO-H-Bu⁴

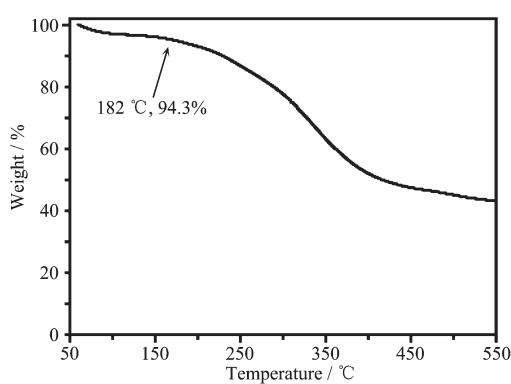


图 6 GO-H-Bu⁴ 的热重曲线
Fig.6 TG curve of GO-H-Bu⁴

2.2 催化剂的活性评价

以 CO₂ 和 PO 环加成反应为模型反应比较多元催化体系的催化性能(表 2)。由表可知,分别以 Hatm 与 GO、GO 与 n-BuBr、Hatm 与 n-BuBr 组成双组份催化剂,反应后得到少量的碳酸丙烯酯(PC);以 GO、Hatm 与 n-BuBr 三组分催化时,活性显著提高,PC 收率增加至 55.0%,这可能是由于 Hatm 与 n-BuBr 原位形成季铵盐,进而与 GO 表面的羟基协同作用促进了环加成反应;随着 n-BuBr 用量的增加,催化活性显著提高,说明卤素阴离子对环加成反应至关

重要。

随后,考察了季铵盐功能化 GO 多相催化剂的催化性能。由表 3 可知,单独的 GO 对环加成反应几乎没有活性,以 Hatm 为前驱体制得的 GO-H 为催化剂时,PC 收率达 82.9%。比较不同三级胺为前驱体制得的功能化 GO 的催化活性,发现催化活性依次为 GO-H>GO-D>GO-T>GO-TEA。以三乙胺为前驱体合成的 GO-TEA 活性较低,可能是因为其表面几乎没有碱性位。Hatm 富含叔胺且具有笼状结构,有利于 CO₂ 的吸附,其被固载后单分子中仍有 3 个叔胺,其三级胺含量高达 4.18 mmol·g⁻¹,故催化活性最高。实验结果说明碱性位的存在有利于环加成反应进行。GO、Hatm 与 n-BuBr 三元催化剂本质是 Hatm 和 n-BuBr 原位生成的季铵盐与 GO 共同催化环加成反应,该催化体系催化活性明显低于 GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 催化剂。这可能是 GO-H 和 GO-H-Bu⁴ 表面引入硅羟基促进了环加成反应。此外,在催化剂洗涤过程中加水洗涤的主要目的是让部分未反应的 Si-OCH₃ 水解,引入了更多的硅羟基,其制得的催化剂催化活性明显高于未加入水洗涤制备的催化剂(表 3,Entry 2 和 3)。由此说明硅羟基对促进 CO₂ 环加成反应也至关重要。

为了证明“多阳离子化”的策略有利于提高 CO₂ 环加成催化剂的催化活性,以 n-BuBr 对功能化的 GO 进一步季铵化,其催化剂催化活性如表 4 所示。由表可知,以四甲基乙二胺、三乙烯二胺和 Hatm 为前驱体,加入正溴丁烷进一步季铵化后,活性均有所增加,说明“多阳离子化的策略”有利于提高 CO₂ 环加成反应催化活性;随着 n-BuBr 加入量的增加,催化剂活性逐渐提高,当 n-BuBr 与三级胺前驱体物质的量比值为 1 时,活性增加不明显;当 n-BuBr 用量增加至三级胺前驱体物质的量的 4 倍时,催化剂催化活性显著增加。元素分析和 XPS 结果显示,

表 2 比较不同催化体系对 CO₂ 环加成反应的影响

Table 2 Catalytic performance of different catalysts for cycloaddition of CO₂ and PO

Entry	w _{GO} / mg	x _{n-BuBr} / %	x _{Hatm} / %	Yield / %	Selectivity / %
1	80	—	1.25	1.7	67.7
2	80	5	—	0.7	99.8
3	—	5	1.25	0.4	99.8
4	80	1.25	1.25	14.5	98.9
5	80	2.5	1.25	36.6	98.9
6	80	5	1.25	55.0	99.1

Reaction conditions: 28.6 mmol PO, 100 °C, 2 MPa, 4 h

n-BuBr加入量为8 mmol时制得的催化剂GO-H-B⁴表面季铵盐固载量达2.23 mmol·g⁻¹,明显高于GO-H(1.38 mmol·g⁻¹)。尽管GO-H表面的三级胺固载量

表3 不同碳材料催化剂催化CO₂和PO反应的催化活性

Table 3 Comparison of different carbon catalysts for cycloaddition of CO₂ to PO

Entry	Catalyst	Yield / %	Selectivity / %
1 ^a	GO	0.3	99.9
2 ^b	GO-H	72.4	99.8
3	GO-H	82.9	99.7
4	GO-TEA	54.7	98.9
5	GO-T	72.4	98.4
6	GO-D	75.0	99.6

Reaction condition: 28.6 mmol PO, 0.2 g catalyst, 100 °C, 2 MPa initial CO₂ pressure, 4 h; ^a 0.12 g GO; ^b Sample was not washed by water

表4 不同功能化GO的催化活性

Table 4 Catalytic performance of functionalized GO

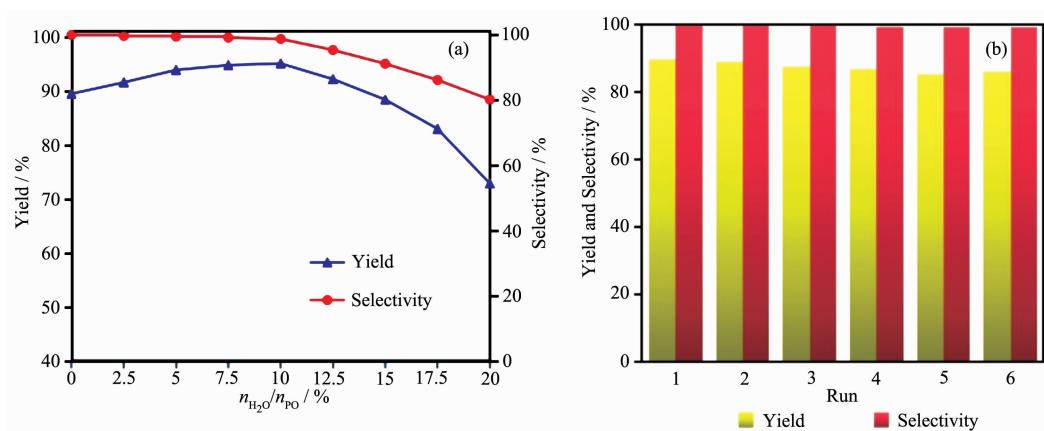
Entry	Catalyst	Yield / %	Selectivity / %
1	GO-T	72.4	98.4
2	GO-T-B ¹	74.5	99.6
3	GO-D	75.0	99.6
4	GO-D-B ¹	80.1	99.6
5	GO-H	82.9	99.7
6	GO-H-B ¹	84.6	99.8
7	GO-H-B ²	88.4	99.8
8	GO-H-B ⁴	99.2	99.8

Reaction condition: 28.6 mmol PO, 0.2 g catalyst, 100 °C, 2 MPa initial CO₂ pressure, 4 h

(4.18 mmol·g⁻¹)明显高于GO-H-B⁴表面的三级胺固载量(2.49 mmol·g⁻¹),但GO-H-B⁴的活性明显高于GO-H。季铵盐在CO₂环加成反应中主要作用为促进环氧化物开环活化,由此说明环氧化物的开环活化为CO₂环加成反应的速率控制步骤^[15-17]。FT-IR、XPS和元素分析结果显示GO-H-B⁴表面富含硅羟基、三级胺和季铵盐。结合文献报道^[15-17]与实验结果说明依据氢键给体、卤素阴离子和胺协同催化CO₂环加成反应的设计思想可设计高效的环加成催化剂。

适量的水对环加成反应有促进作用^[18-20]。为了研究GO-H-B⁴耐水性,考察了水的加入量对环加成反应的影响。图7a表明PC收率先随着H₂O加入量增加而提高,这可能是少量的H₂O有利于GO-H-B⁴表面形成更多的C-OH和Si-OH,而C-OH和Si-OH作为氢键给体可与PO中O形成氢键降低PO开环的活化能,有利于促进CO₂环加成反应;当H₂O添加量达到10%(n/n)后,继续增加至15%(n/n)时,PC收率和选择性略有下降;但H₂O添加量达到15%(n/n)后,继续增加其用量,PC收率和选择性急剧下降,这可能是由于水增加至一定浓度后,PO水解反应加剧。考虑到工业上PO中H₂O含量远小于10%(n/n),所以GO-H-B⁴具有较好的耐水性。

由图7b可知GO-H-B⁴循环使用6次后,活性无明显下降,说明催化剂具有较好的循环使用性能。另外,从TG图可知,GO-H-B⁴在182 °C后才发生热分解,而反应温度远低于182 °C,由此说明该催化剂具有较好的稳定性。



Reaction condition: 28.6 mmol PO, 0.2 g GO-H-B⁴, 100 °C, 2 MPa initial CO₂ pressure, 3 h

图7 (a) 水添加量对环加成反应的影响;(b) GO-H-B⁴的循环使用性能

Fig.7 (a) Effect of H₂O addition on the catalytic performance of GO-H-B⁴; (b) Reusability test of GO-H-B⁴

2.3 可能的反应机理

Yin 等^[1]报道氢键给体与环氧化物中 O 形成氢键降低活化能,进而促进环氧化物在卤素阴离子作用下开环活化。胺可吸附并活化 CO₂,有利于 CO₂ 在环氧化物开环中间体中的插入反应。Wang 等^[2]报道胺不仅可与卤素阴离子协同作用,还能与氢键给体共同促进 CO₂ 环加成反应。由 FT-IR 和 XPS 等表征证明 GO-H 和 GO-H-B⁴ 表面富含硅羟基、季铵盐和三级胺。通过对比实验证明硅羟基、季铵盐和三级胺对 CO₂ 环加成反应都至关重要。Liu 等^[22]证明分子内多氢键协同作用比分子间的氢键协同作用更有利于环加成反应。结合实验和表征结果提出了硅羟基、卤素阴离子和三级胺三者协同的催化机理如图 8 所示。首先 PO 与硅羟基形成氢键从而被活化,同时 CO₂ 被具有笼状结构的六次甲基四胺中的叔胺吸附并活化;随后卤素阴离子亲核进攻 PO 位阻较小的亚甲基碳使 PO 开环形成烷氧基负离子中间体;接着被三级胺吸附活化的 CO₂ 插入到烷氧基负离子中间体形成碳酸鎓盐;最后,碳酸鎓盐分子内环化形成 PC, 催化剂 GO-H-B⁴ 被释放。

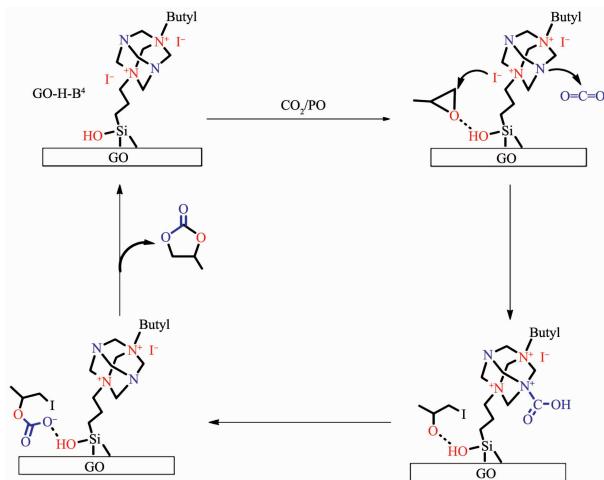


图 8 GO-H-B⁴ 催化 CO₂ 环加成反应可能的催化机理

Fig.8 Possible reaction mechanism for CO₂ cycloaddition over GO-H-B⁴

3 结 论

基于“多阳离子化”的策略,依据氢键给体、卤素阴离子和碱性位点协同催化的设计思想,设计并制备了硅羟基、三级胺和多阳离子季铵盐功能化 GO 多相催化剂,发现其在相对温和条件下可高效催化 CO₂ 和环氧丙烷环加成反应合成碳酸丙烯酯,且该催化剂具有较好的稳定性和耐水性。碱性位和

季铵盐固载量对催化剂活性有较大影响,碱性位和季铵盐固载量越高,催化剂活性越高。“多阳离子化”的策略和“多基团协同作用”的思想可为构建高效的 CO₂ 环加成催化剂提供参考。

参 考 文 献:

- [1] He M Y, Sun H Y, Han B X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*:2-16
- [2] Lan D H, Au C T, Yin S F, et al. *Chinese J. Catal.*, **2016**, *37*(6):826-845
- [3] Dai Z F, Meng X J, Xiao F S, et al. *ChemSusChem*, **2017**, *10*:1186-1192
- [4] Zhou Z, Yang L, Duan C Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*:15066-15069
- [5] Song Q W, Zhou Z H, He L N. *Green Chem.*, **2017**, *19*:3707-3728
- [6] GU Wei(顾巍), YAN Ming(严铭), SHI Wei-Dong(施伟东), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(3):493-500
- [7] Meng X L, Nie Y, Zhang S J, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*(4):3081-3086
- [8] Xu B H, Wang J Q, Zhang S J, et al. *Green Chem.*, **2015**, *17*:108-122
- [9] Xie Y, Zhang Z, Han B X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *119*:7393-7396
- [10] Luo R C, Zhou X T, Ji H B, et al. *Carbon*, **2015**, *82*:1-11
- [11] Lan D H, Au C T, Yin S F, et al. *Carbon*, **2014**, *73*:351-360
- [12] Lan D H, Au C T, Yin S F, et al. *Carbon*, **2015**, *93*:22-31
- [13] Zhang W H, He P P, Li Y X, et al. *Appl. Catal. A*, **2016**, *509*:111-117
- [14] Zhang F, Jiang H Y, Li X Y, et al. *ACS Catal.*, **2014**, *4*:394-401
- [15] Lan D H, Au C T, Yin S F, et al. *Carbon*, **2016**, *100*:81-89
- [16] Zhang N, Yu B, Hu C W, et al. *J. CO₂ Util.*, **2017**, *22*:9-14
- [17] Liu M S, Lan J W, Sun J M, et al. *J. Catal.*, **2017**, *347*:138-147
- [18] Sun J, Cheng W G, Zhang S J, et al. *Catal. Today*, **2009**, *148*:361-367
- [19] Dai W L, Chen L, Yin S F, et al. *Catal. Lett.*, **2010**, *135*:295-304
- [20] Yi Z Q, Au C T, Yin S F, et al. *Sci. China Chem.*, **2017**, *60*(7):990-996
- [21] Wang L, Zhang G Y, Kodama K, et al. *Green Chem.*, **2016**, *18*:1229-1233
- [22] Liu X F, Song Q W, Zhang S, et al. *Catal. Today*, **2016**, *263*:69-74