



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110615895 B

(45)授权公告日 2020.07.31

(21)申请号 201910859588.9

B01J 31/06(2006.01)

(22)申请日 2019.09.11

审查员 涂赤枫

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110615895 A

(43)申请公布日 2019.12.27

(73)专利权人 山东大学

地址 250061 山东省青岛市即墨区鳌山卫
街道滨海路72号

(72)发明人 邓伟侨 李怡萌

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 王磊

(51)Int.Cl.

C08G 73/06(2006.01)

C07D 317/36(2006.01)

权利要求书7页 说明书15页 附图5页

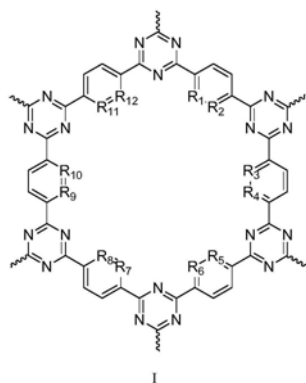
(54)发明名称

一种共价三嗪聚合物及其制备方法和应用

(57)摘要

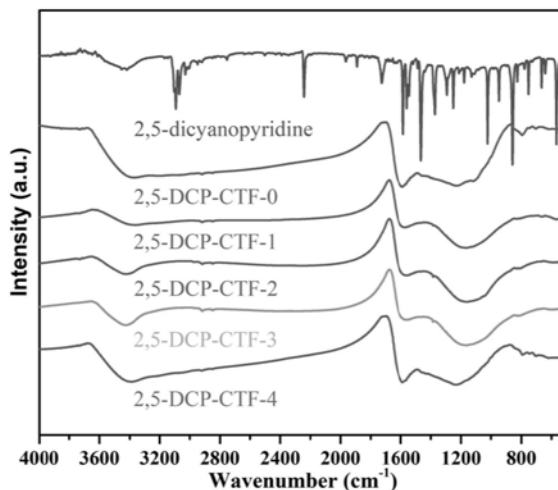
本公开提供了一种共价三嗪聚合物及其制备方法和应用,共价三嗪聚合物具有式I所示的

重复结构单元:

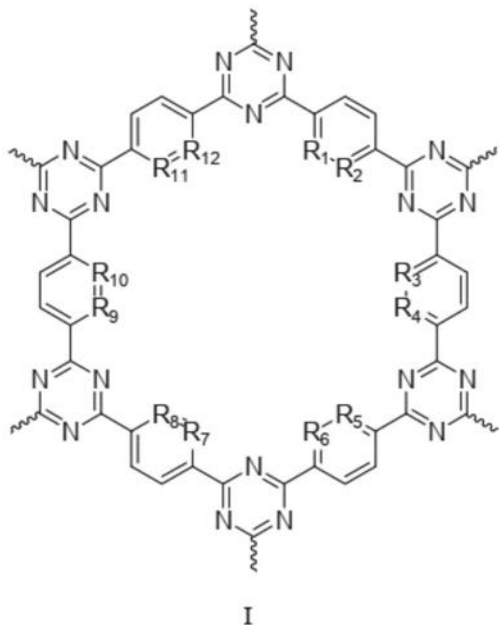


其中,

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂均选自碳、氮,R₁与R₂不同,R₃与R₄不同,R₅与R₆不同,R₈与R₉不同,R₁₁与R₁₂不同。采用本公开提供的共价三嗪聚合物作为二氧化碳的化学转化的催化剂具有催化活性高、易分离、无需金属负载、无需助催化剂等优点。

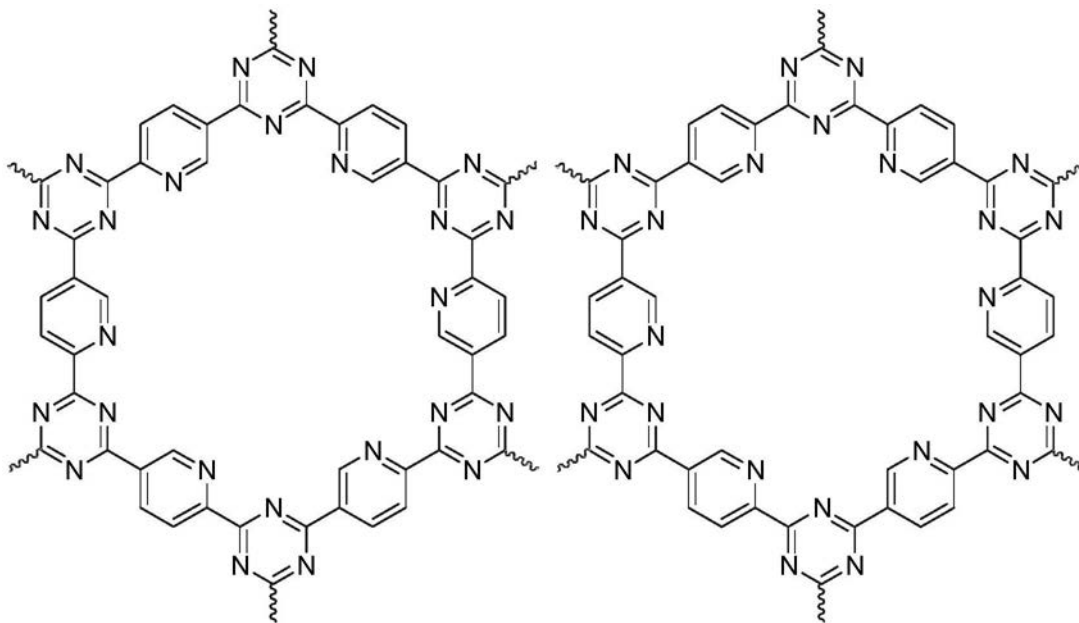


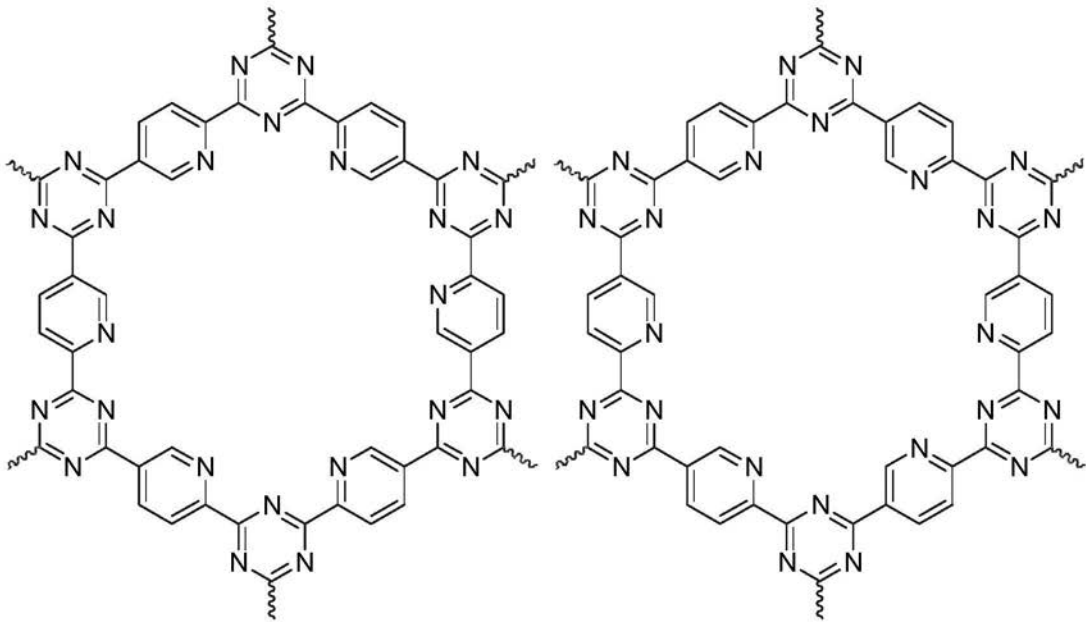
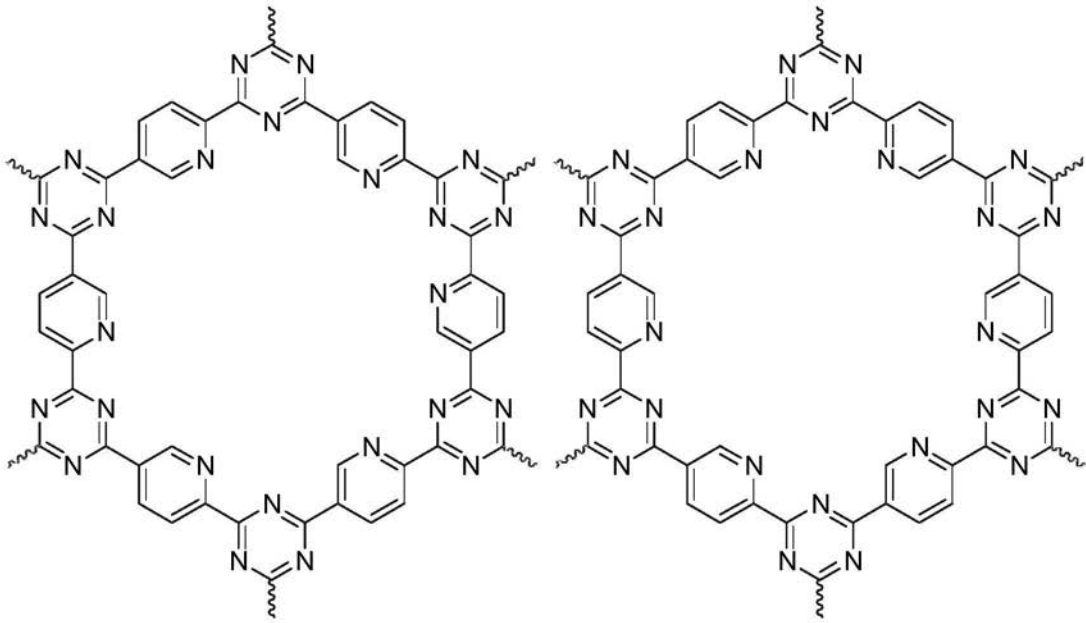
1. 一种共价三嗪聚合物,其特征是,具有式I所示的重复结构单元:

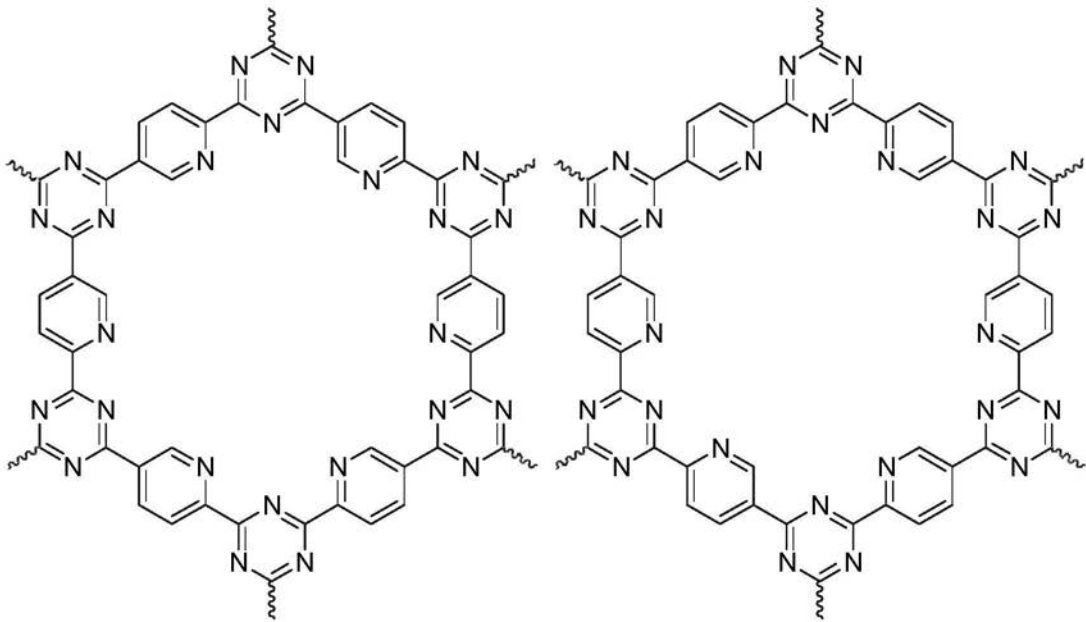
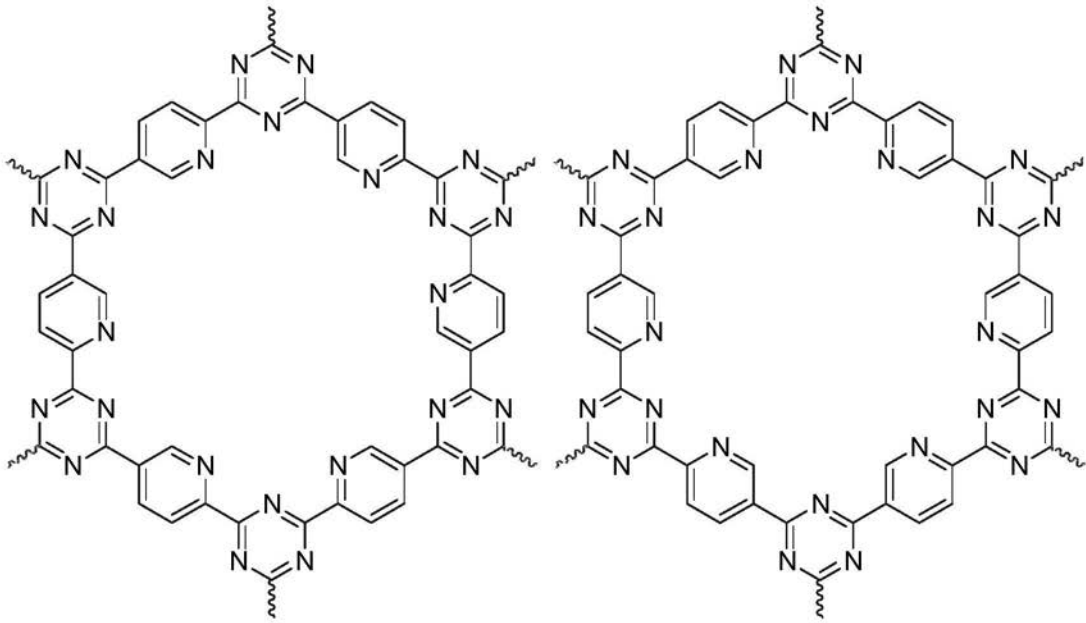


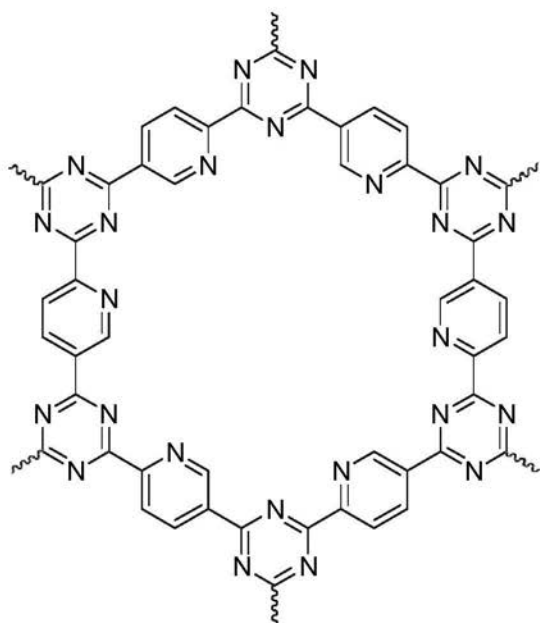
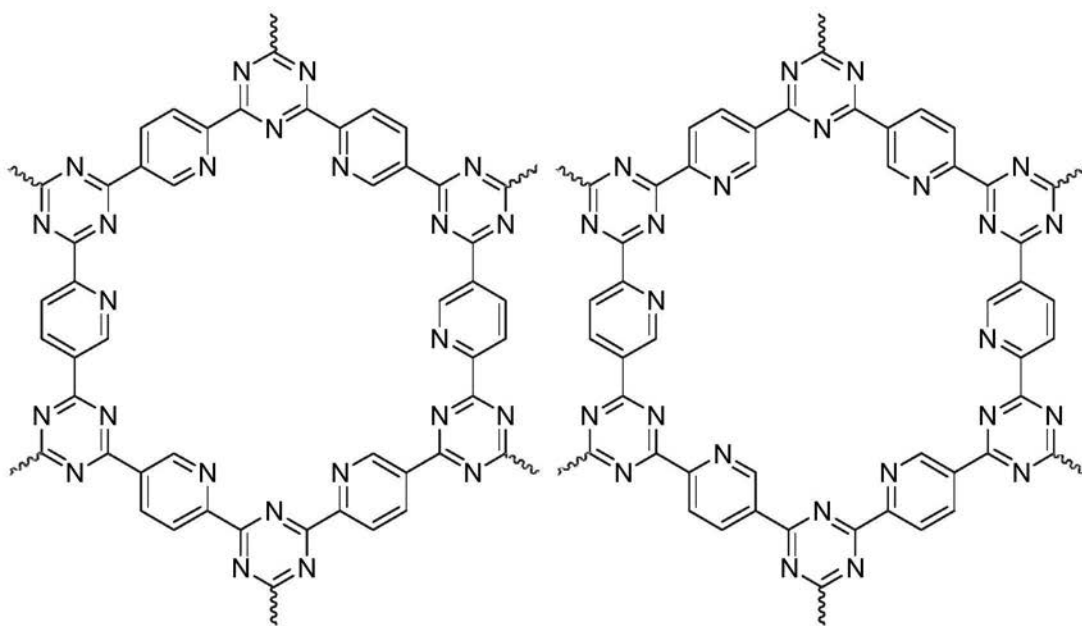
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 均选自碳、氮, R_1 与 R_2 不同, R_3 与 R_4 不同, R_5 与 R_6 不同, R_8 与 R_9 不同, R_{11} 与 R_{12} 不同。

2. 如权利要求1所述的共价三嗪聚合物,其特征是,具有如下一种或多种重复结构单元:



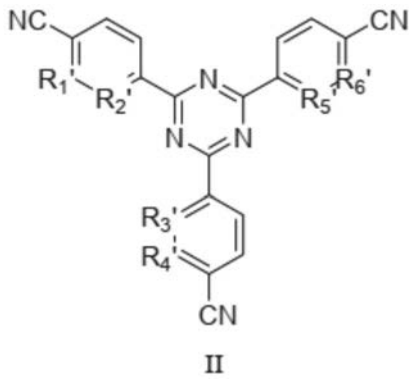




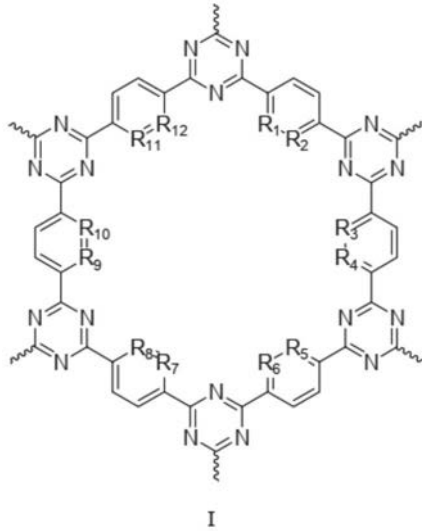


3. 一种共价三嗪聚合物的制备方法,其特征是,以2,5-二氰基吡啶为原料进行氰基环化反应获得三嗪环的三聚体,三嗪环的三聚体继续进行氰基环化反应获得共价三嗪聚合物;

三嗪环的三聚体的化学结构如式II所示:



三嗪聚合物具有式I所示的重复结构单元：



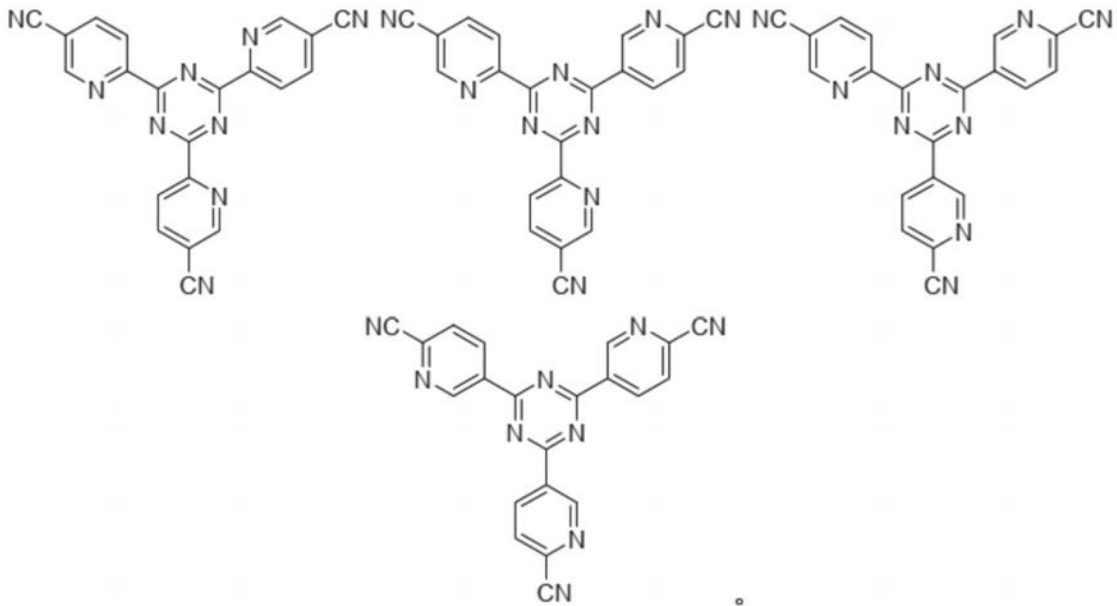
其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 均选自碳、氮， R_1 与 R_2 不同， R_3 与 R_4 不同， R_5 与 R_6 不同， R_8 与 R_9 不同， R_{11} 与 R_{12} 不同， R_1' 与 R_2' 不同， R_3' 与 R_4' 不同， R_5' 与 R_6' 不同；

所述制备方法的步骤为：将2,5-二氰基吡啶与催化剂在真空条件下加热至不低于400℃进行反应；所述反应温度为400℃、450℃、500℃、550℃、600℃；所述反应时间为40~80h；所述催化剂为氯化锌；催化剂与2,5-二氰基吡啶的质量比为5~12:1。

4. 如权利要求3所述的一种共价三嗪聚合物的制备方法，其特征是，将2,5-二氰基吡啶与催化剂在惰性气氛下抽真空。

5. 如权利要求3所述的一种共价三嗪聚合物的制备方法，其特征是，催化剂与2,5-二氰基吡啶的质量比为9.5~10.5:1。

6. 如权利要求3所述的一种共价三嗪聚合物的制备方法，其特征是，所述三嗪环的三聚体的化学结构为一种或多种如下化学结构式：



7. 如权利要求3所述的一种共价三嗪聚合物的制备方法,其特征是,将反应后的物料进行洗涤、干燥。

8. 如权利要求7所述的一种共价三嗪聚合物的制备方法,其特征是,所述洗涤的过程为:先进行水洗,再采用酸溶液洗涤,然后采用水洗,最后采用四氢呋喃洗涤。

9. 一种共价三嗪聚合物的制备方法,其特征是,将2,5-二氰基吡啶与氯化锌在真空条件下加热至不低于400℃进行反应;反应时间为40~80h;氯化锌与2,5-二氰基吡啶的质量比为5~12:1。

10. 如权利要求9所述的一种共价三嗪聚合物的制备方法,其特征是,氯化锌与2,5-二氰基吡啶的质量比为9.5~10.5:1。

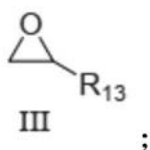
11. 一种共价三嗪聚合物,其特征是,由权利要求9或10所述的制备方法获得,具有直径小于2nm的孔隙。

12. 一种权利要求1或2所述的共价三嗪聚合物、权利要求3-8任一项所述的制备方法获得的共价三嗪聚合物或权利要求11所述的共价三嗪聚合物在催化二氧化碳的化学转化中的应用。

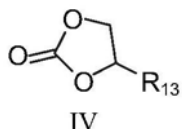
13. 一种催化剂,其特征是,活性成分为权利要求1或2所述的共价三嗪聚合物、权利要求3-8任一项所述的制备方法获得的共价三嗪聚合物或权利要求11所述的共价三嗪聚合物。

14. 一种环状碳酸酯的合成方法,其特征是,环氧烷烃与二氧化碳在权利要求1或2所述的共价三嗪聚合物、权利要求3-8任一项所述的制备方法获得的共价三嗪聚合物或权利要求11所述的共价三嗪聚合物或权利要求13所述的催化剂的催化作用下进行环加成反应获得环状碳酸酯;

所述环氧烷烃的化学结构式如III所示:



所述环状碳酸酯的化学结构式如IV所示：



其中,R₁₃选自氢、卤素、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、苄基、取代苄基。

15. 如权利要求14所述的一种环状碳酸酯的合成方法,其特征是,所述R₁₃选自氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、2-氯乙基、正丁基、苯基、苄基、三氟甲基。

16. 如权利要求14所述的一种环状碳酸酯的合成方法,其特征是,所述环氧烷烃选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、苯基环氧乙烷、环氧丙醇、环氧环己烷、1,2-环氧十二烷、1,2-环氧基-5-己烯、2,3-环氧丙基炔丙基醚、1,2,7,8-二环氧辛烷、1,2-环氧-2-甲基丙烷、反式-2,3-环氧丁烷、反式-1,2-二苯乙烯氧化物、1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷、1,2-环氧-3-苯氧基丙烷、2-氟代环氧乙烷、2,2-二氟代环氧乙烷、1,1,1-三氟-2,3-环氧丙烷。

17. 如权利要求14所述的一种环状碳酸酯的合成方法,其特征是,所述环加成反应的条件为:二氧化碳压力为0.1~1.0MPa,温度在25~130℃。

18. 如权利要求14所述的一种环状碳酸酯的合成方法,其特征是,共价三嗪聚合物与环氧烷烃的质量比为1:10~50。

一种共价三嗪聚合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本公开属于催化剂领域,涉及一种共价三嗪聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 这里的陈述仅提供与本公开有关的背景信息,而不必然构成现有技术。

[0003] 人为排放的二氧化碳是全球变暖的主要原因,这与可持续发展的概念背道而驰。由于CO₂是安全无毒的,可以作为丰富廉价的C1原料,CO₂的处理和利用已经引起了世界各国的广泛关注。目前减少大气中CO₂含量的方法主要有两类:吸附捕获和化学转化。利用合适的催化剂将CO₂转化为更富价值的有机化学品已被认为是减少CO₂排放的一种相当重要的方法。在目前的研究中,利用CO₂与环状烷烃经过环加成反应合成环状碳酸酯是最主要的途径之一。

[0004] 环碳酸酯是一种重要的工业原料用于印染、纺织、电化学、高分子合成、高极性溶剂,甚至在药物或精细化工中间体的合成中也显示出了独特的价值。到目前为止,已经报道了在该领域发展的各种催化剂,包括离子液体、沸石咪唑骨架(ZIFs)、纳米材料、金属有机骨架(MOFs)、多孔有机聚合物(POP)、碳质材料等。然而,本公开发明人研究发现,目前二氧化碳的化学转化的催化剂仍存在均相催化剂具有催化活性低、不易分离、大多数非均相催化剂需要贵金属的配位、需要有毒助催化剂等缺点。

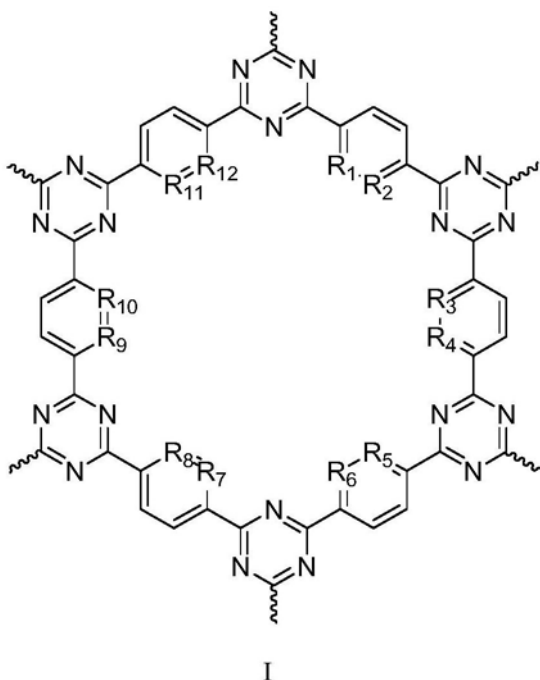
发明内容

[0005] 为了解决现有技术的不足,本公开的目的是提供一种共价三嗪聚合物及其制备方法和应用,采用该共价三嗪聚合物作为二氧化碳的化学转化的催化剂具有催化活性高、易分离、无需金属负载、无需助催化剂等优点。

[0006] 为了实现上述目的,本公开的技术方案为:

[0007] 一方面,本公开提供了一种共价三嗪聚合物,具有式I所示的重复结构单元:

[0008]

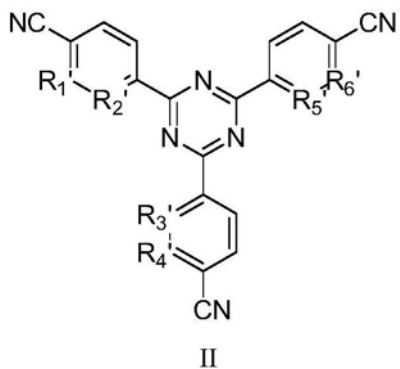


[0009] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 均选自碳、氮, R_1 与 R_2 不同, R_3 与 R_4 不同, R_5 与 R_6 不同, R_8 与 R_9 不同, R_{11} 与 R_{12} 不同。

[0010] 另一方面, 本公开提供了一种共价三嗪聚合物的制备方法, 以2,5-二氰基吡啶为原料进行氰基环化反应获得三嗪环的三聚体, 三嗪环的三聚体继续进行氰基环化反应获得共价三嗪聚合物;

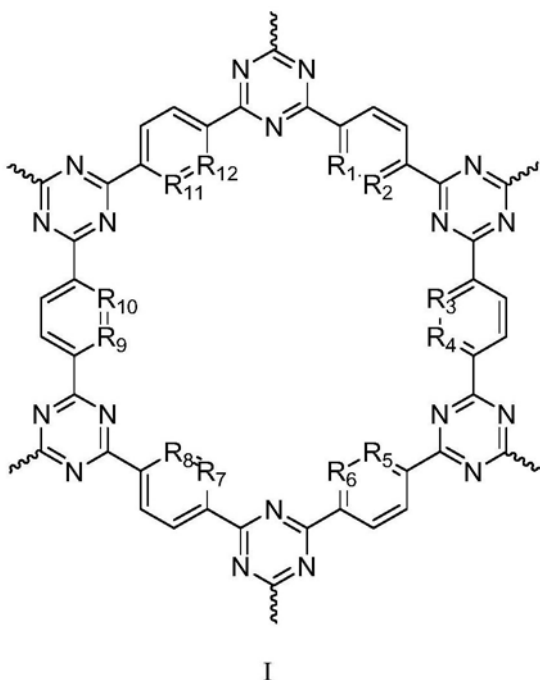
[0011] 三嗪环的三聚体的化学结构如式II所示:

[0012]



[0013] 三嗪聚合物具有式I所示的重复结构单元:

[0014]



[0015] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 均选自碳、氮, R_1 与 R_2 不同, R_3 与 R_4 不同, R_5 与 R_6 不同, R_8 与 R_9 不同, R_{11} 与 R_{12} 不同, R_1' 与 R_2' 不同, R_3' 与 R_4' 不同, R_5' 与 R_6' 不同。

[0016] 第三方面, 本公开提供了一种共价三嗪聚合物的制备方法, 将2,5-二氰基吡啶与氯化锌在真空条件下加热至不低于400℃进行反应。

[0017] 第四方面, 本公开提供了一种共价三嗪聚合物, 由上述制备方法获得, 具有直径小于2nm的孔隙。

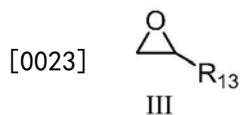
[0018] 第五方面, 本公开提供了一种上述共价三嗪聚合物在催化二氧化碳的化学转化中的应用。

[0019] 本公开首次以共价三嗪聚合物作为二氧化碳的化学转化的催化剂, 发现其具有催化活性高、易分离、无需金属负载、无需助催化剂等优点。

[0020] 第六方面, 本公开提供了一种催化剂, 活性成分为上述共价三嗪聚合物。

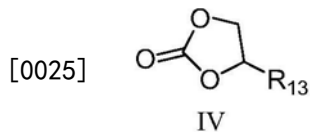
[0021] 第七方面, 本公开提供了一种环状碳酸酯的合成方法, 环氧烷烃与二氧化碳在上述共价三嗪聚合物或催化剂的催化作用下进行环加成反应获得环状碳酸酯;

[0022] 所述环氧烷烃的化学结构式如III所示:



[0023]

[0024] 所述环状碳酸酯的化学结构式如IV所示:



[0025]

[0026] 其中, R_{13} 选自氢、卤素、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、苄基、取代苄基。

[0027] 本公开提供的环状碳酸酯的合成方法无需溶剂, 产物的收率高, 方法简便, 成本较

低。

[0028] 本公开的有益效果为：

[0029] 1. 本公开提供的共价三嗪聚合物作为催化剂可以在无溶剂、无助催化剂、无金属负载的条件下催化二氧化碳与环状烷烃反应生成环状碳酸酯。

[0030] 2. 本公开提供的共价三嗪聚合物的制备方法稳定可靠，步骤较短，有利于节约制备成本。

[0031] 3. 本公开提供的共价三嗪聚合物作为催化剂可以多次重复使用。

附图说明

[0032] 构成本公开的一部分的说明书附图用来提供对本公开的进一步理解，本公开的示意性实施例及其说明用于解释本公开，并不构成对本公开的不当限定。

[0033] 图1为本公开实施例1~5制备的共价三嗪聚合物的红外吸收光谱图；

[0034] 图2为本公开实施例1~5制备的共价三嗪聚合物的XRD图；

[0035] 图3为本公开实施例1制备的共价三嗪聚合物的高分辨率透射电镜图，A为表面，B为截面；

[0036] 图4为本公开实施例1~5制备的共价三嗪聚合物的N₂吸附曲线；

[0037] 图5为本公开实施例1制备的共价三嗪聚合物的孔径分布图；

[0038] 图6为本公开实施例1制备的共价三嗪聚合物的模型图片。

具体实施方式

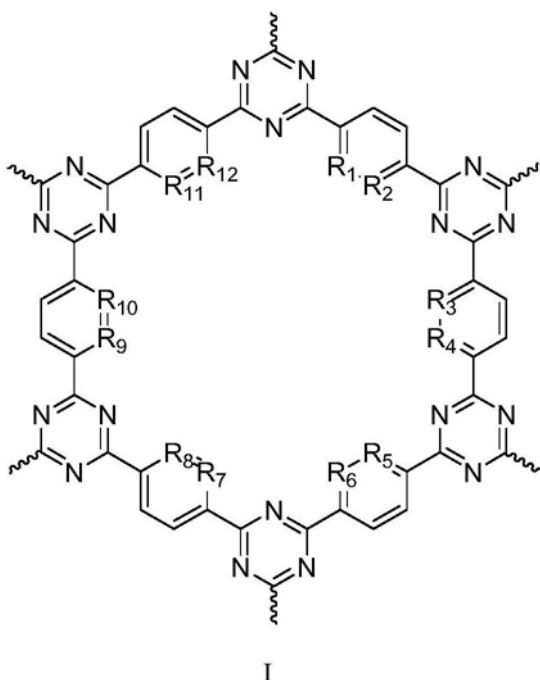
[0039] 应该指出，以下详细说明都是示例性的，旨在对本公开提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0040] 需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本公开的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0041] 鉴于现有二氧化碳的化学转化的催化剂仍存在均相催化剂具有催化活性低、不易分离、大多数非均相催化剂需要贵金属的配位、需要有毒助催化剂等缺点，本公开提出了一种共价三嗪聚合物及其制备方法和应用。

[0042] 本公开的一种典型实施方式，提供了一种共价三嗪聚合物，具有式I所示的重复结构单元：

[0043]

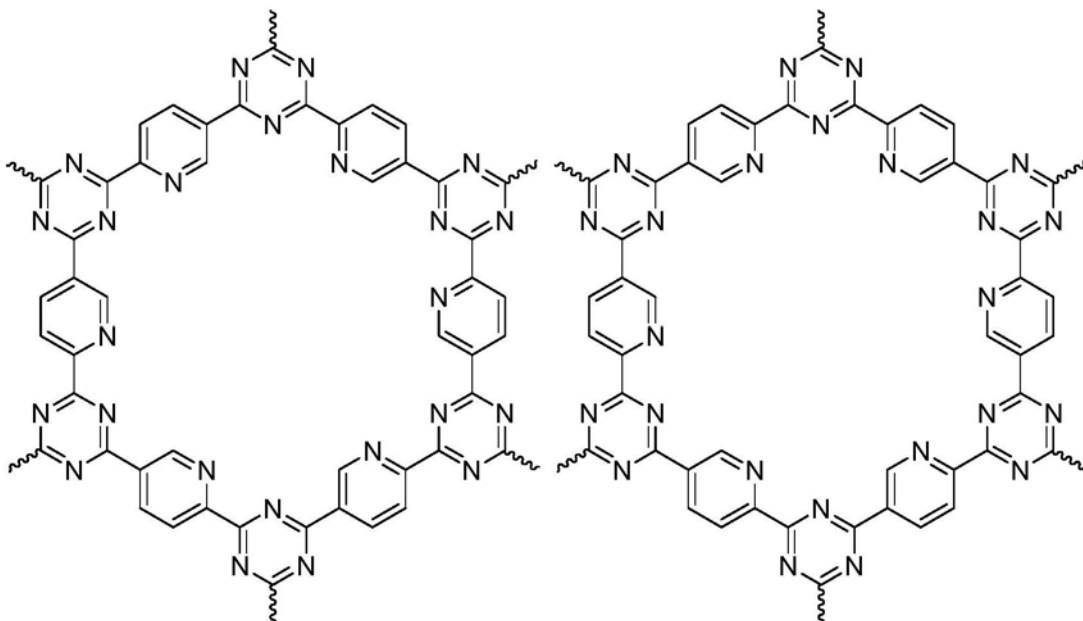


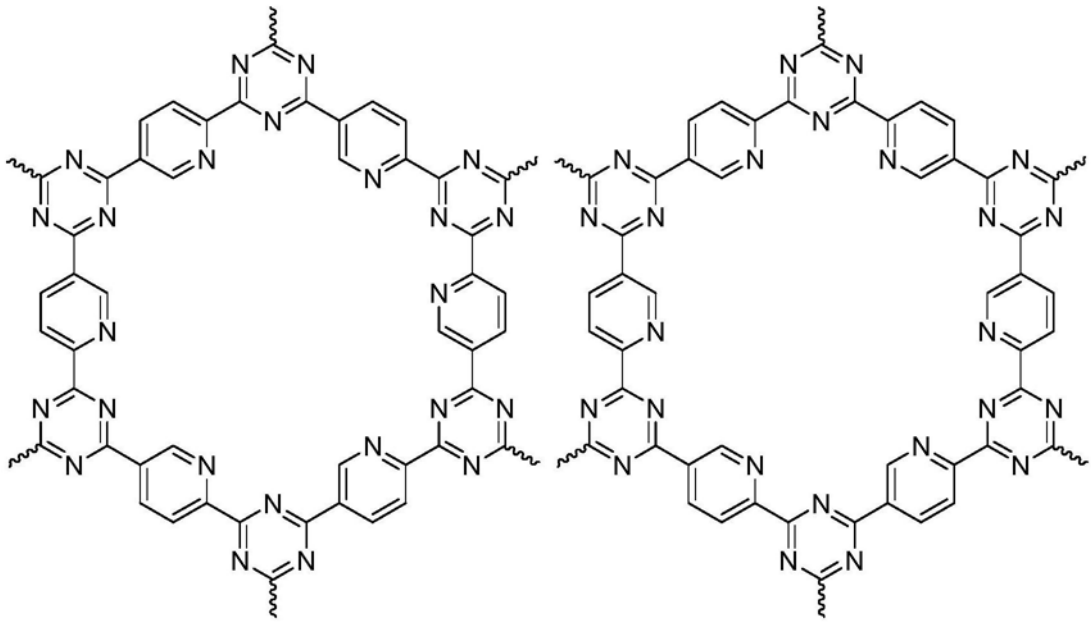
[0044] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 均选自碳、氮, R_1 与 R_2 不同, R_3 与 R_4 不同, R_5 与 R_6 不同, R_8 与 R_9 不同, R_{11} 与 R_{12} 不同。

[0045] \sim 表示重复结构单位的连接位置。

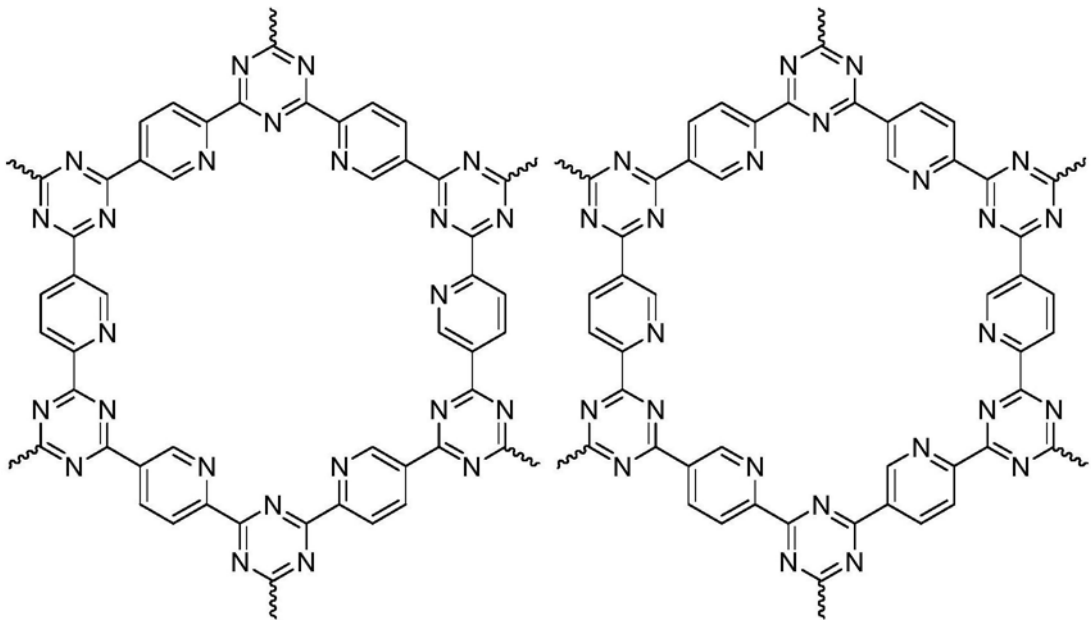
[0046] 该实施方式的一种或多种实施例中, 具有如下一种或多种重复结构单元:

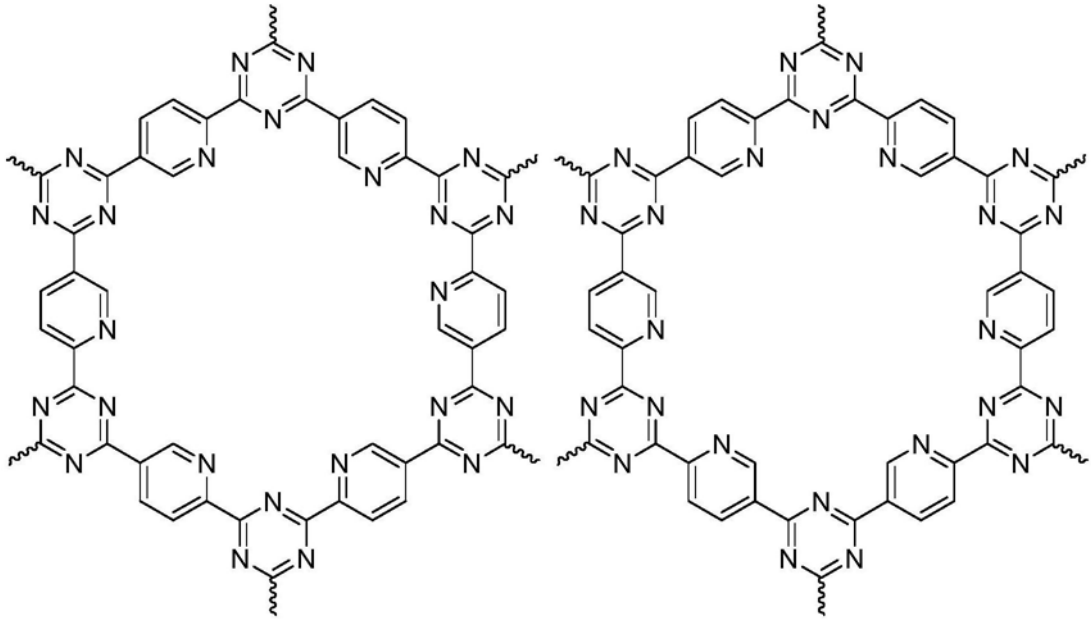
[0047]



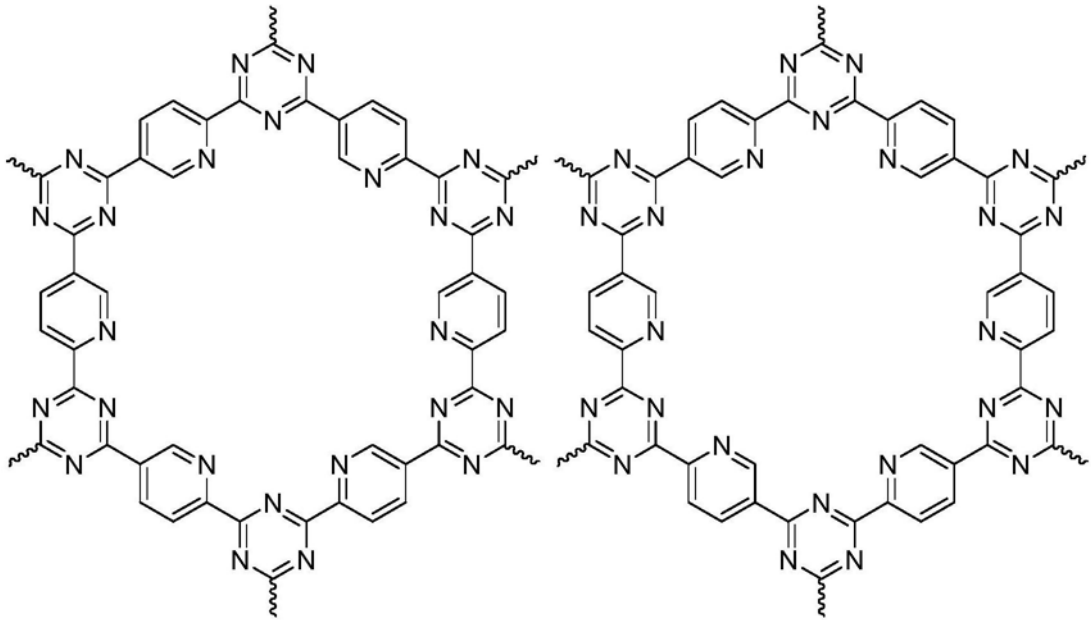


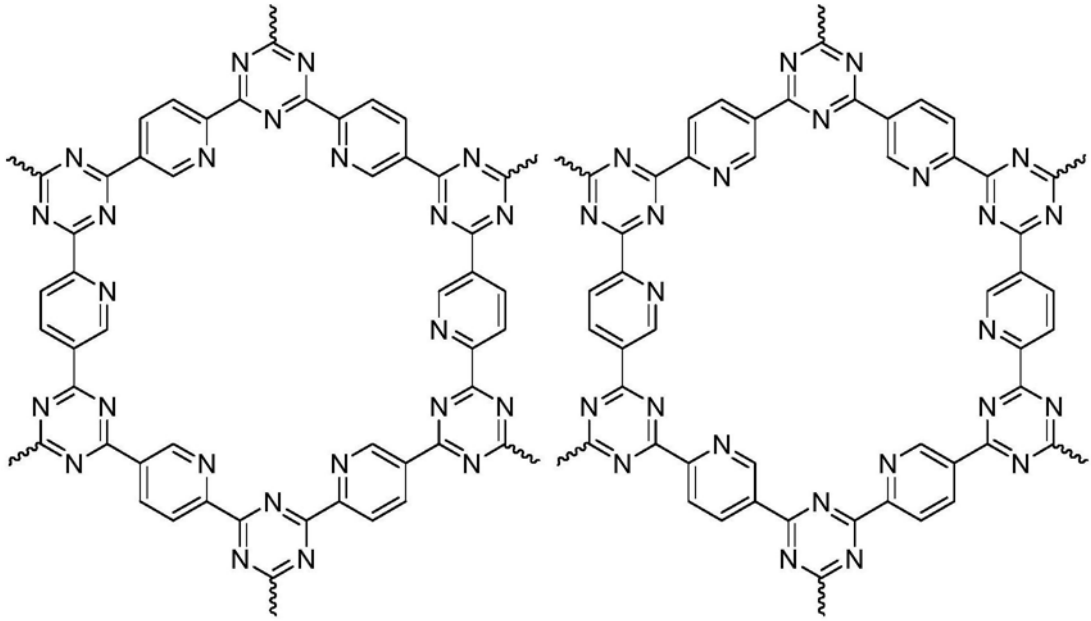
[0048]



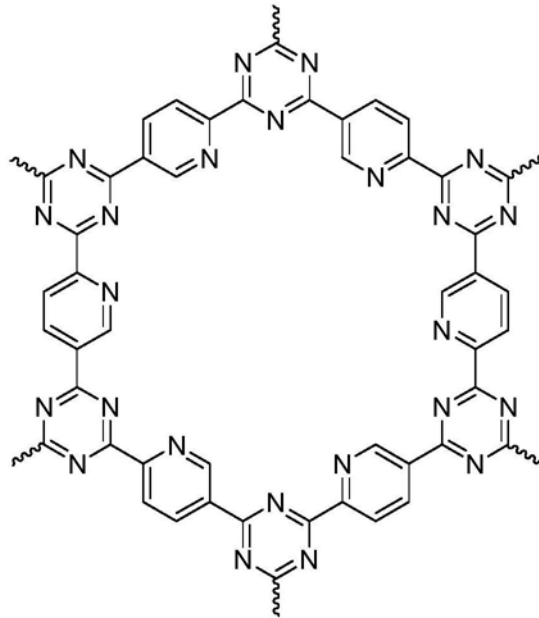


[0049]

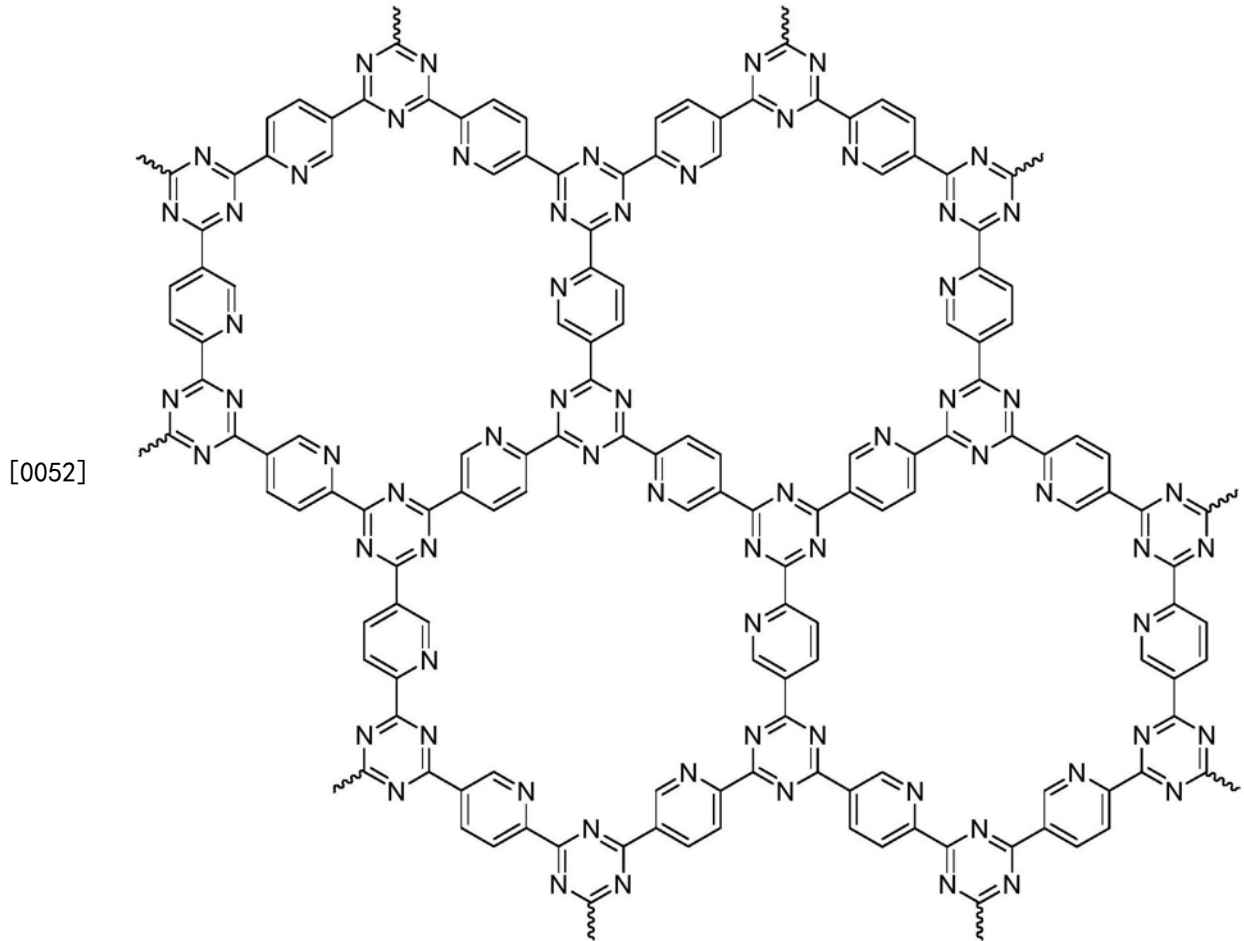




[0050]

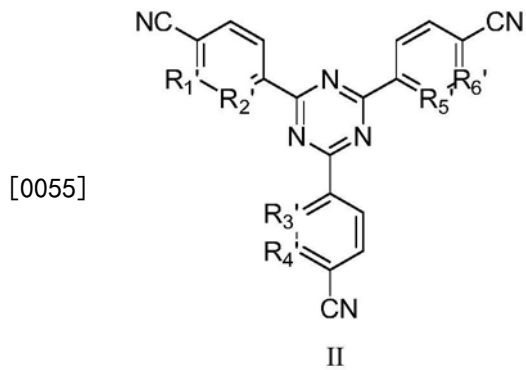


[0051] 其连接方式例如：



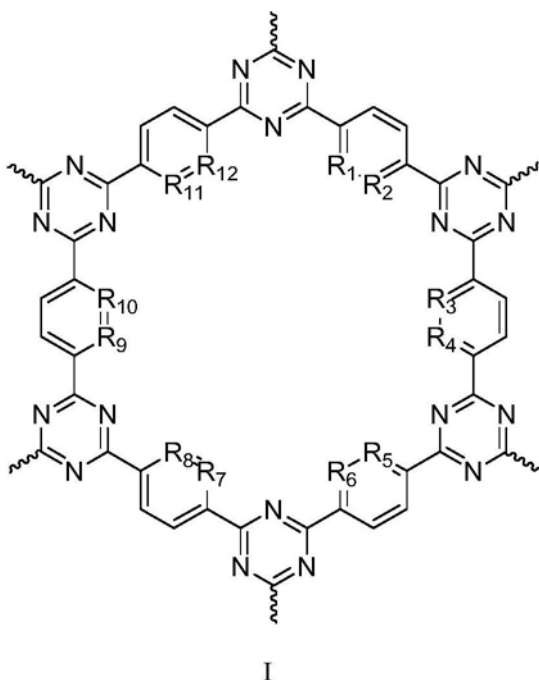
[0053] 本公开的另一种实施方式,提供了一种共价三嗪聚合物的制备方法,以2,5-二氰基吡啶为原料进行氰基环化反应获得三嗪环的三聚体,三嗪环的三聚体继续进行氰基环化反应获得共价三嗪聚合物;

[0054] 三嗪环的三聚体的化学结构如式II所示:



[0056] 三嗪聚合物具有式I所示的重复结构单元:

[0057]



[0058] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_1' 、 R_2' 、 R_3' 、 R_4' 、 R_5' 、 R_6' 均选自碳、氮, R_1 与 R_2 不同, R_3 与 R_4 不同, R_5 与 R_6 不同, R_8 与 R_9 不同, R_{11} 与 R_{12} 不同, R_1' 与 R_2' 不同, R_3' 与 R_4' 不同, R_5' 与 R_6' 不同。

[0059] 2,5-二氰基吡啶的化学结构式为 N#CC1=CC=NC=C1C#N。

[0060] 该实施方式的一种或多种实施例中,步骤为:将2,5-二氰基吡啶与催化剂在真空条件下加热至不低于400℃进行反应。

[0061] 为了保证反应体系中氧气完全去除,该系列实施例中,将2,5-二氰基吡啶与催化剂在惰性气氛下抽真空。

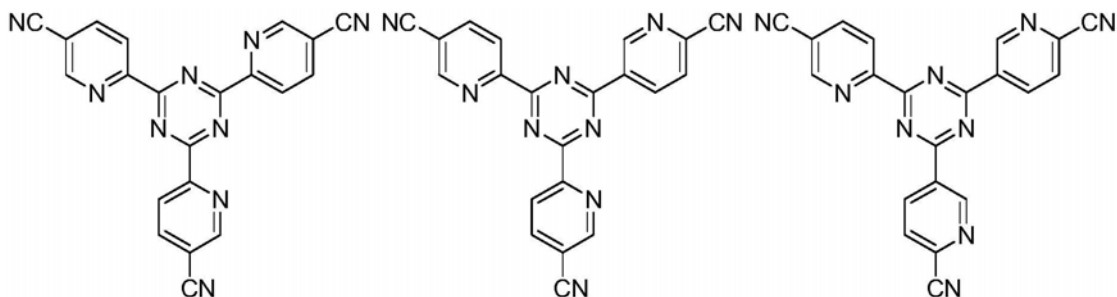
[0062] 该系列实施例中,反应温度为350~650℃。反应过程中可以在特定的温度下进行反应,例如400℃、450℃、500℃、550℃、600℃等;也可以先在特定温度下反应一段时间后,再升温至特定温度下继续反应,例如先在400℃反应一段时间再升温至500℃继续反应,或先在400℃反应一段时间再升温至600℃继续反应,或先在500℃反应一段时间再升温至600℃继续反应等。当反应温度为395~405℃时,能够大大降低腈的裂解和三嗪环的分解,从而避免催化位点的破坏,从而使共价三嗪聚合物具有更高的催化活性。

[0063] 为了保证反应完全,该系列实施例中,反应时间为40~80h。

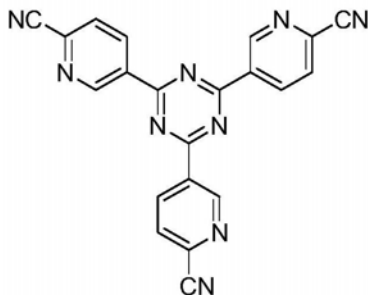
[0064] 该系列实施例中,所述催化剂为氯化锌。

[0065] 该系列实施例中,催化剂与2,5-二氰基吡啶的质量比为5~12:1。当催化剂与2,5-二氰基吡啶的质量比为9.5~10.5:1时,能够进一步避免催化位点的破坏,从而进一步提高共价三嗪聚合物的催化活性。

[0066] 该实施方式的一种或多种实施例中,三嗪环的三聚体的化学结构为一种或多种如下化学结构式:



[0067]



[0068] 为了提高共价三嗪聚合物的纯度,该实施方式的一种或多种实施例中,将反应后的物料进行洗涤、干燥。

[0069] 该系列实施例中,所述洗涤的过程为:先进行水洗,再采用酸溶液洗涤,然后采用水洗,最后采用四氢呋喃洗涤。能够保证杂质去除完全。所述酸溶液为稀酸溶液,例如1.5~2.5mol/L的盐酸。

[0070] 本公开的第三种实施方式,提供了一种共价三嗪聚合物的制备方法,将2,5-二氰基吡啶与氯化锌在真空条件下加热至不低于400℃进行反应。

[0071] 该实施方式的一种或多种实施例中,反应温度为350~650℃。反应过程中可以在特定的温度下进行反应,例如400℃、450℃、500℃、550℃、600℃等;也可以先在特定温度下反应一段时间后,再升温至特定温度下继续反应,例如先在400℃反应一段时间再升温至500℃继续反应,或先在400℃反应一段时间再升温至600℃继续反应,或先在500℃反应一段时间再升温至600℃继续反应等。当反应温度为395~405℃时,能够大大降低脘的裂解和三嗪环的分解,从而避免催化位点的破坏,从而使共价三嗪聚合物具有更高的催化活性。

[0072] 该实施方式的一种或多种实施例中,反应时间为40~80h。

[0073] 该实施方式的一种或多种实施例中,氯化锌与2,5-二氰基吡啶的质量比为5~12:1。当氯化锌与2,5-二氰基吡啶的质量比为9.5~10.5:1时,能够进一步避免催化位点的破坏,从而进一步提高共价三嗪聚合物的催化活性。

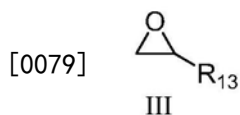
[0074] 本公开的第四种实施方式,提供了一种共价三嗪聚合物,由上述制备方法获得,具有直径小于2nm的孔隙。

[0075] 本公开的第五种实施方式,提供了一种上述共价三嗪聚合物在催化二氧化碳的化学转化中的应用。

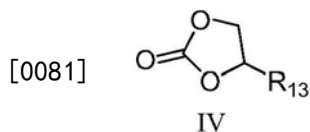
[0076] 本公开的第六种实施方式,提供了一种催化剂,活性成分为上述共价三嗪聚合物。

[0077] 本公开的第七种实施方式,提供了一种环状碳酸酯的合成方法,环氧烷烃与二氧化碳在上述共价三嗪聚合物或催化剂的催化作用下进行环加成反应获得环状碳酸酯;

[0078] 所述环氧烷烃的化学结构式如III所示:



[0080] 所述环状碳酸酯的化学结构式如IV所示:



[0082] 其中, R_{13} 选自氢、卤素、烷基、取代烷基、苯基、取代苯基、苄基、取代苄基。

[0083] 该实施方式的一种或多种实施例中, R_{13} 选自氢、氟、氯、溴、甲基、乙基、2-氯乙基、正丁基、苯基、苄基、三氟甲基。

[0084] 该实施方式的一种或多种实施例中, 所述环氧烷烃选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、苯基环氧乙烷、环氧丙醇、环氧环己烷、1,2-环氧十二烷、1,2-环氧基-5-己烯、2,3-环氧丙基炔丙基醚、1,2,7,8-二环氧辛烷、1,2-环氧-2-甲基丙烷、反式-2,3-环氧丁烷、反式-1,2-二苯乙烯氧化物、1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷、1,2-环氧-3-苯氧基丙烷、2-氟代环氧乙烷、2,2-二氟代环氧乙烷、1,1,1-三氟-2,3-环氧丙烷。

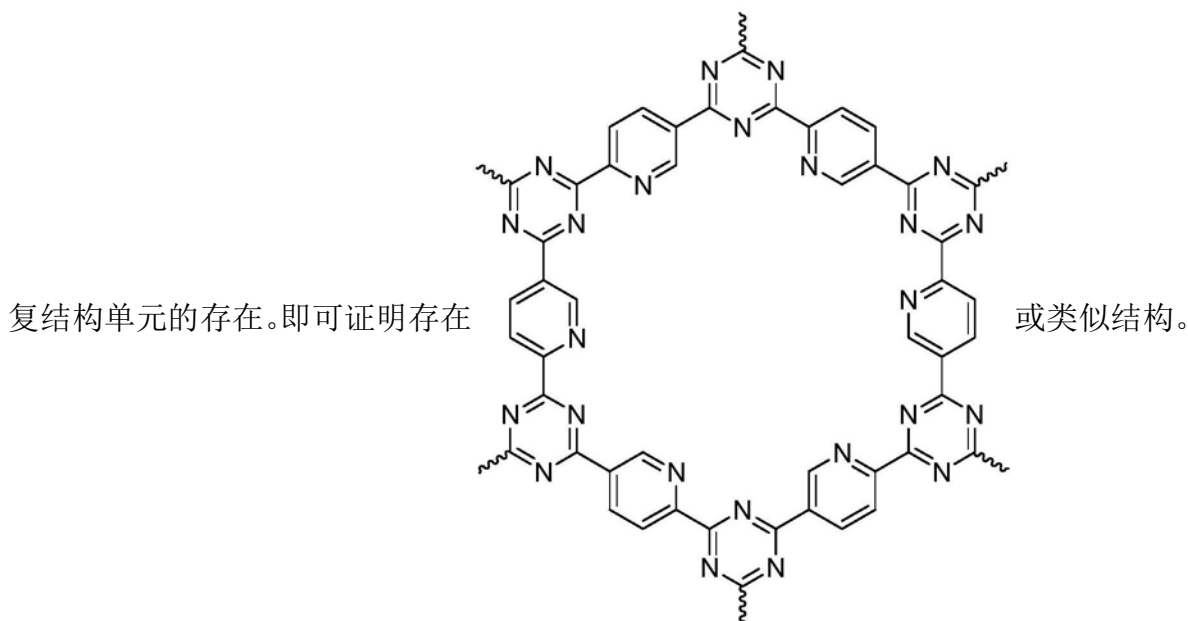
[0085] 该实施方式的一种或多种实施例中, 环加成反应的条件为: 二氧化碳压力为0.1~1.0MPa, 温度在25~130℃。

[0086] 该实施方式的一种或多种实施例中, 共价三嗪聚合物与环氧烷烃的质量比为1:10~50。

[0087] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本公开的技术方案, 以下将结合具体的实施例详细说明本公开的技术方案。

[0088] 实施例1

[0089] 在惰性气氛下将2,5-DCP和 $ZnCl_2$ (2,5-DCP: $ZnCl_2$ =1:10) 分别转移到耐压安瓿(3×15cm)中, 将安瓿瓶抽真空, 火焰密封。放置马弗炉400℃下反应40小时, 然后将安瓿冷却至室温并打开。将粗产物用大量去离子水冲洗12小时, 2mol/L稀HCl洗涤12小时, 去离子水洗涤12小时, 然后用THF洗涤4小时, 在90℃的真空烘箱中干燥12小时, 得到黑色粉末状共价三嗪聚合物, 记为2,5-DCP-CTF-0, 红外吸收光谱如图1所示, 其在 2230cm^{-1} 处的氰基吸收峰明显消失, 且在 1548cm^{-1} 和 1280cm^{-1} 处的吸收峰, 表明三聚化完成, 从而能够证明共价三嗪聚合物的结构, XRD谱图如图2所示。同时, 2,5-DCP-CTF-0的孔径分布图如图5所示, 从孔径分布图可有看出, 2,5-DCP-CTF-0的孔绝大多数小于2nm, 用Materials studio建立2,5-DCP-CTF-0的模型, 如图6所示, 测量孔径为1.4nm(14.013Å), 这与实际测量值相吻合说明重



[0090] 从XRD和HR-TEM可以看出2,5-DCP-CTF-0具有类似石墨烯的层状结构。

[0091] 2,5-DCP-CTF-0的 N_2 吸附曲线如图4所示,比表面积为 $544\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0092] 实施例2

[0093] 在惰性气氛下将2,5-DCP和 $ZnCl_2$ (2,5-DCP: $ZnCl_2=1:10$) 分别转移到耐压安瓿 ($3 \times 15\text{cm}$) 中,将安瓿瓶抽真空,火焰密封。放置马弗炉 600°C 下反应40小时,然后将安瓿冷却至室温并打开。将粗产物用大量去离子水冲洗12小时,2mol/L稀HCl洗涤12小时,去离子水洗涤12小时,然后用THF洗涤4小时,在 90°C 的真空烘箱中干燥12小时,得到黑色粉末状共价三嗪聚合物,记为2,5-DCP-CTF-1,红外吸收光谱如图1所示,XRD谱图如图2所示。

[0094] 2,5-DCP-CTF-1的 N_2 吸附曲线如图4所示,比表面积为 $1332\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0095] 实施例3

[0096] 在惰性气氛下将2,5-DCP和 $ZnCl_2$ (2,5-DCP: $ZnCl_2=1:12$) 分别转移到耐压安瓿 ($3 \times 15\text{cm}$) 中,将安瓿瓶抽真空,火焰密封。放置马弗炉 400°C 下反应20h, 600°C 下反应20h,然后将安瓿冷却至室温并打开。将粗产物用大量去离子水冲洗12小时,2mol/L稀HCl洗涤12小时,去离子水洗涤12小时,然后用THF洗涤4小时,在 90°C 的真空烘箱中干燥12小时,得到黑色粉末状共价三嗪聚合物,记为2,5-DCP-CTF-2,红外吸收光谱如图1所示,XRD谱图如图2所示。

[0097] 2,5-DCP-CTF-2的 N_2 吸附曲线如图4所示,比表面积为 $1768\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0098] 实施例4

[0099] 在惰性气氛下将2,5-DCP和 $ZnCl_2$ (2,5-DCP: $ZnCl_2=1:10$) 分别转移到耐压安瓿 ($3 \times 15\text{cm}$) 中,将安瓿瓶抽真空,火焰密封。放置马弗炉 400°C 下反应20h, 600°C 下反应20h,然后将安瓿冷却至室温并打开。将粗产物用大量去离子水冲洗12小时,2mol/L稀HCl洗涤12小时,去离子水洗涤12小时,然后用THF洗涤4小时,在 90°C 的真空烘箱中干燥12小时,得到黑色粉末状共价三嗪聚合物,记为2,5-DCP-CTF-3,红外吸收光谱如图1所示,XRD谱图如图2所示。

[0100] 2,5-DCP-CTF-3的 N_2 吸附曲线如图4所示,比表面积为 $1707\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

[0101] 实施例5

[0102] 在惰性气氛下将2,5-DCP和ZnCl₂ (2,5-DCP:ZnCl₂=1:10) 分别转移到耐压安瓿(3×15cm)中,将安瓿瓶抽真空,火焰密封。放置马弗炉400℃下反应20h,600℃下反应60h,然后将安瓿冷却至室温并打开。将粗产物用大量去离子水冲洗12小时,2mol/L稀HCl洗涤12小时,去离子水洗涤12小时,然后用THF洗涤4小时,在90℃的真空烘箱中干燥12小时,得到黑色粉末状共价三嗪聚合物,记为2,5-DCP-CTF-4,红外吸收光谱如图1所示,XRD谱图如图2所示。

[0103] 2,5-DCP-CTF-4的N₂吸附曲线如图4所示,比表面积为1447m²·g⁻¹。

[0104] 实施例6

[0105] 100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到氯代碳酸丙烯酯的产率为95%。

[0106] 实施例7

[0107] 100mg 2,5-DCP-CTF-1、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到氯代碳酸丙烯酯的产率为64%。

[0108] 实施例8

[0109] 100mg 2,5-DCP-CTF-2、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到氯代碳酸丙烯酯的产率为63%。

[0110] 实施例9

[0111] 100mg 2,5-DCP-CTF-3、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到氯代碳酸丙烯酯的产率为63%。

[0112] 实施例10

[0113] 100mg 2,5-DCP-CTF-4、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到氯代碳酸丙烯酯的产率为55%。

[0114] 实施例11

[0115] 100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧溴丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到溴代碳酸丙烯酯的产率为83%。

[0116] 实施例12

[0117] 100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为41%。

[0118] 实施例13

[0119] 100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol苯基环氧乙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到苯基环碳酸酯的产率为49%。

[0120] 实施例14

[0121] 采用2,5-DCP-CTF-0催化CO₂与环氧烷烃反应的重复实验,如下:

[0122] 第一次:100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为99.06%;

[0123] 第二次:100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为99.02%;

[0124] 第三次:100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为99%;

[0125] 第四次:100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为98.84%;

[0126] 第五次:100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为98.44%。

[0127] 第六次:100mg 2,5-DCP-CTF-0、18mmol环氧氯丙烷、二氧化碳压力为3.0MPa,在130℃下反应3h,得到碳酸丙烯酯的产率为97.9%。

[0128] 以上所述仅为本公开的优选实施例而已,并不用于限制本公开,对于本领域的技术人员来说,本公开可以有各种更改和变化。凡在本公开的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本公开的保护范围之内。

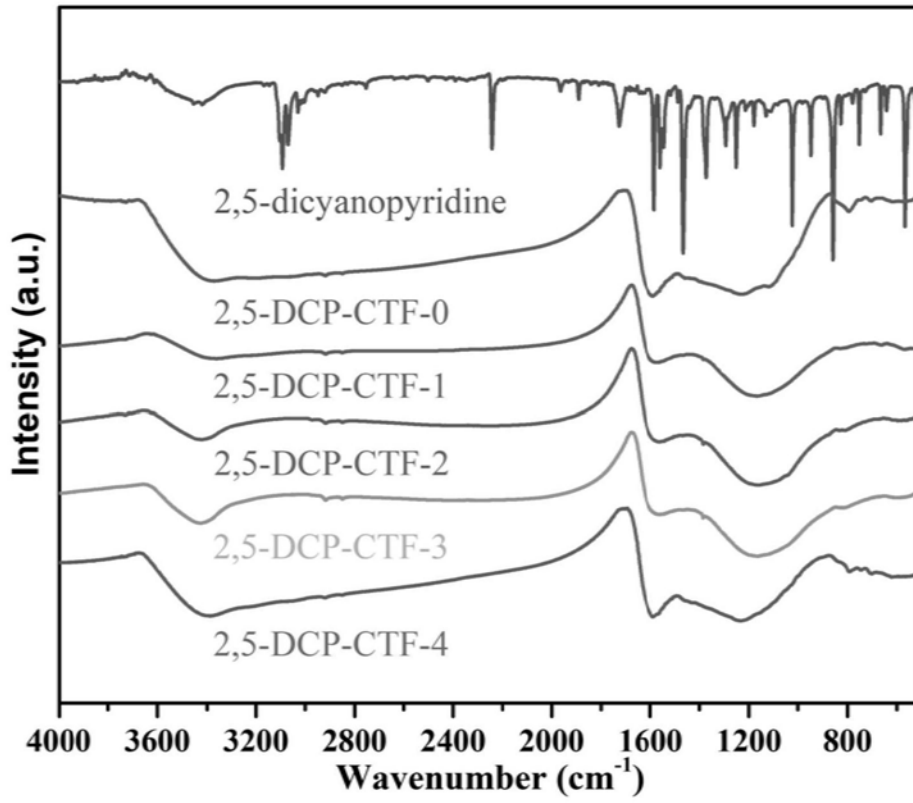


图1

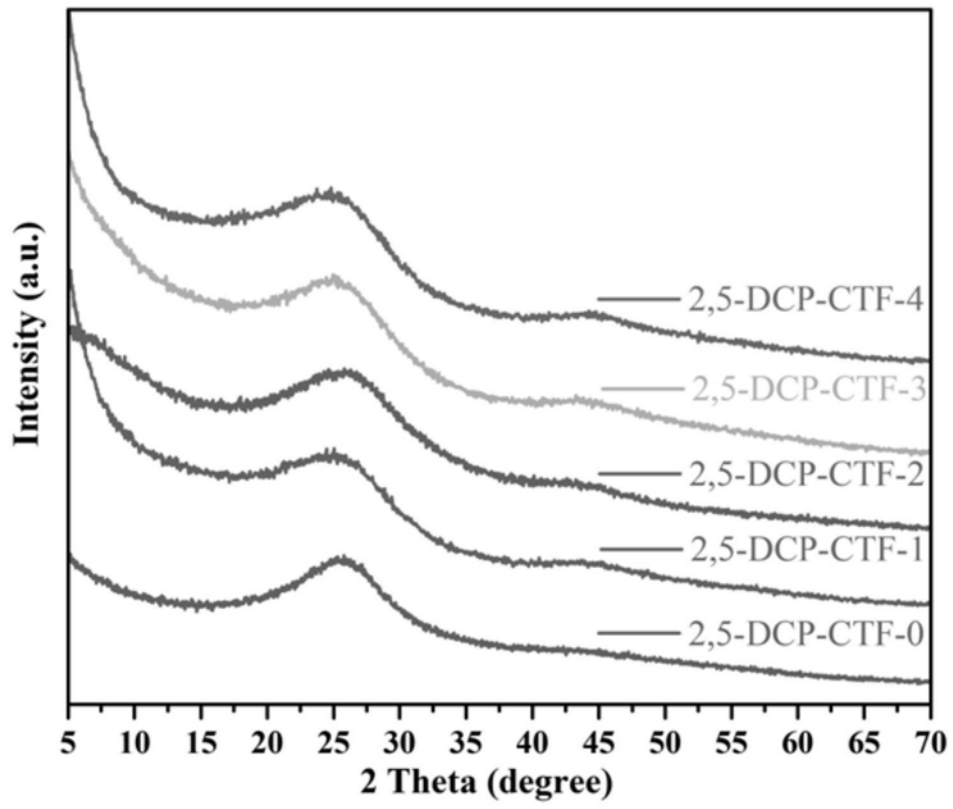


图2

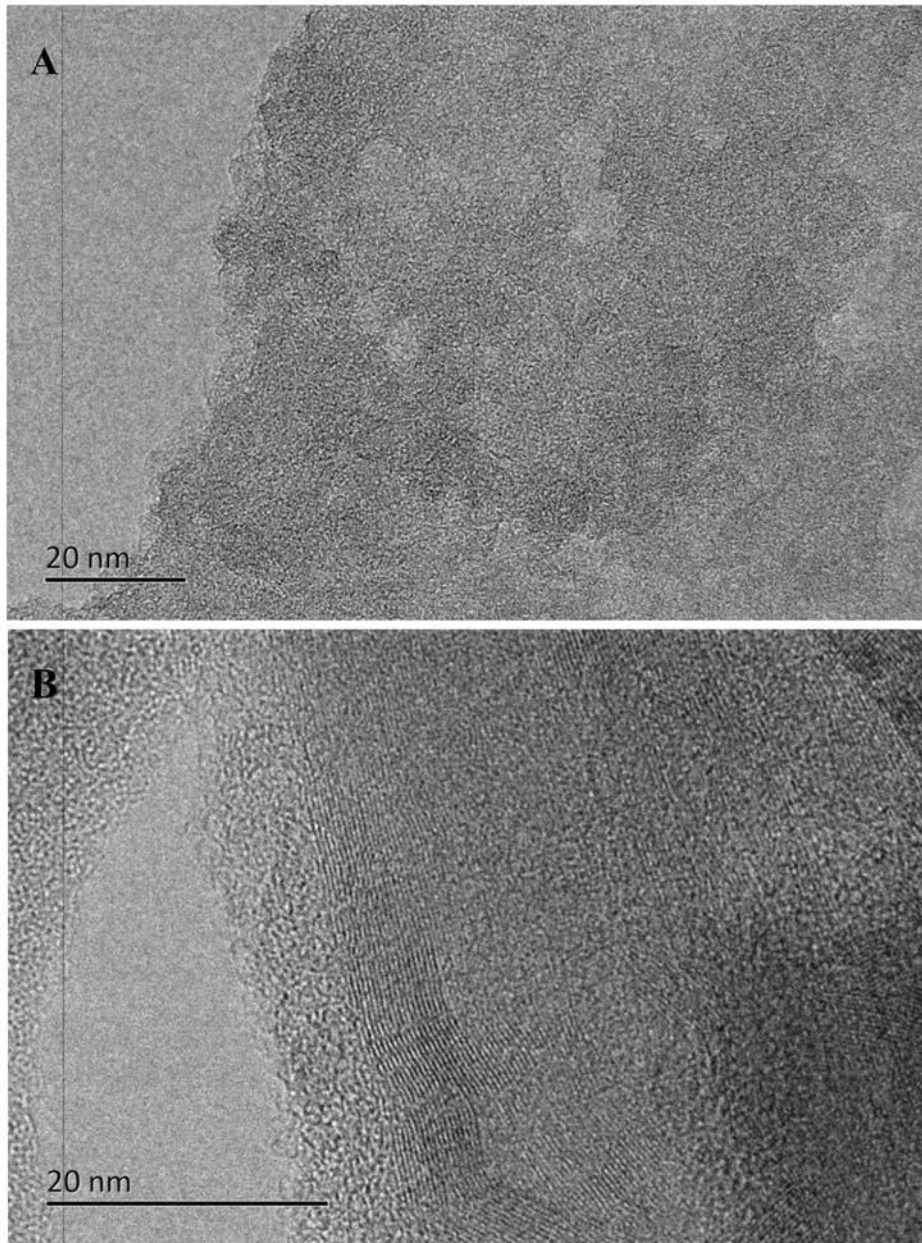


图3

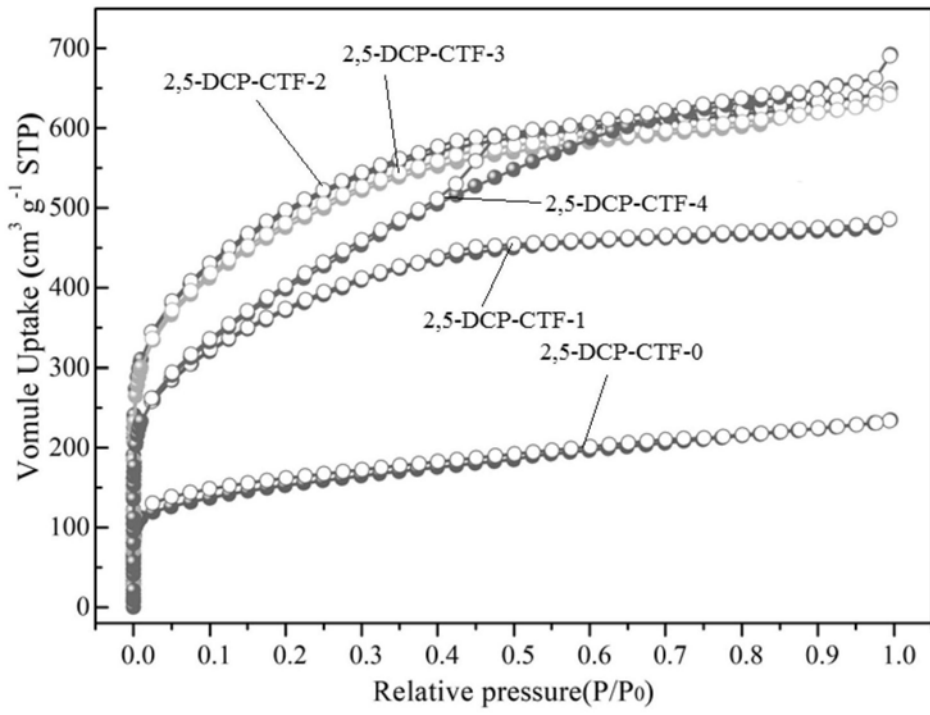


图4

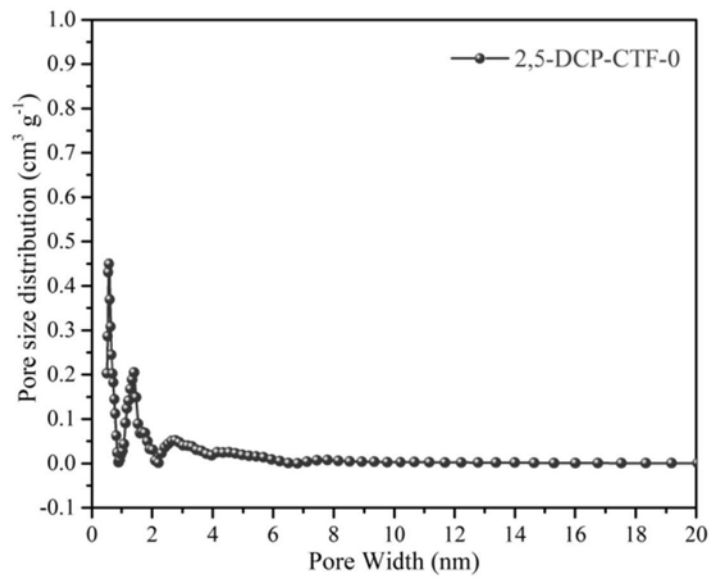


图5

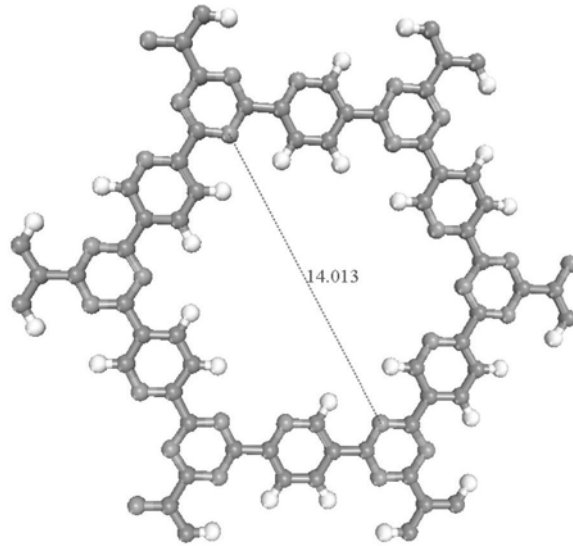


图6