CO₂ 与环氧化物偶合反应均相催化体系的研究进展

刘方旺^{1*} 高庆平¹ 张 莉² 步红红¹ 张佳佳¹ 韩 艺¹ 江津河^{3*} (¹潍坊职业学院化学工程学院 环渤海绿色化工应用技术协同创新中心 潍坊 262737; ²潍坊职业学院化学工程学院 潍坊市高盐工业废水资源化重点实验室 潍坊 262737; ³潍坊学院化学化工与环境工程学院 潍坊 261061)

摘 要 二氧化碳(CO₂)是导致全球变暖的直接原因,同时又是汇集廉价、无毒与可再生等性质的 C1 资源。其与环氧化物的偶合反应可展现出高的原子利用率,且产物环状碳酸酯作为一种兼具高极性、低挥发性与良好生物降解性溶剂,可普遍用于萃取剂、医药中间体和聚合物单体的制备与合成等方面。本文首先对 CO₂ 与环氧化物偶合反应机理进行了分析,然后鉴于均相催化体系易制备、高活性等优点,重点从设计思路、 催化参数、催化效率等方面综述了催化该偶合反应的不同均相催化体系。最后,总结了为实现均相催化体系 可长久发展所必须逾越的阻碍和后续研究方向,希望能够为探索新型、高催化性能的催化体系提供参考。

关键词 二氧化碳 均相催化体系 环状碳酸酯 偶合反应

Research Advance in Homogeneous Catalytic System for Coupling Reaction between CO₂ with Epoxides

Liu Fangwang^{1*}, Gao Qingping¹, Zhang Li², Bu Honghong¹, Zhang Jiajia¹, Han Yi¹, Jiang Jinhe^{3*}

(1 College of Chemical Engineering, Huanbohai Green Chemical Application Technology Collaborative

Innovation Center, Weifang Vocational College, Weifang, 262737; ² College of Chemical Engineering,

Weifang Key Laboratory of High-Salinity Industrial Wastewater Resource Utilization, Weifang

Vocational College, Weifang, 262737; ³ College of Chemical Engineering and Environmental

Engineering, Weifang University, Weifang, 261061)

Abstract Carbon dioxide (CO_2) is the immediate factor causing the global warming, and it is also a C1 resource with the feature of low-priced, non-toxic and renewable, etc. Its coupling reaction with epoxides can present high atomic utilization rate, and the product cyclic carbonate as a solvent with high polarity, low volatility and good biodegradability, can be widely used in the preparation and synthesis of extractants, pharmaceutical intermediates and polymer monomers, etc. In this paper, the mechanism of coupling reaction between CO_2 with epoxides is firstly analyzed, and in view of the advantages of homogeneous catalytic system such as easy preparation and high activity, the different homogeneous catalytic systems that catalyze the coupling reaction were reviewed from the aspects of design ideas, catalytic parameters and catalytic efficiency. Finally, the obstacles that must be overcome and follow-up research direction are summarized for the sustainable development of homogeneous catalytic system. It is hoped that this article can provide reference for exploring new catalytic systems with high catalytic performance.

Keywords Carbon dioxide, Homogeneous catalytic system, Cyclic carbonate, Coupling reaction

作为最主要的温室气体,CO₂的排放量逐年 增加,这导致了许多自然灾害,如:冰山消融、土地 干旱、森林火灾、气候反常等^[1,2]。CO₂的过度排 放不仅危害着自然生态平衡,更是严重损害了当前社会的稳定与发展^[3-5]。现阶段,我们在维持 CO₂动态平衡的基础上,既要寻求高性能且绿色

^{*} 联系人, **刘方**旺 E-mail: liufangwang@sdwfvc.edu.cn; **江津河** E-mail: jiangjinhe2020@163.com 国家自然科学基金项目(51541205)和潍坊市科学技术发展计划项目(2021GX016,2022GX020)资助 2023-03-16 收稿,2023-04-30 接受

化的可再生能源以替换传统型非再生能源,又需研究 CO,资源化利用的新策略^[6,7]。

CO₂是一种汇集高储备量、廉价、无毒和可再 生等性质的 C1 资源,实现其高效的转化利用,对 维护自然环境与缓解生态压力等具有重要价 值^[8-10]。其中,实现 CO₂与环氧化物的偶合是高 效转化利用 CO₂ 的有效策略之一^[11-13]。该偶合 过程可展现出高的原子经济性与环境友好性,同 时制备的环状碳酸酯具有高偶极矩、高沸点、高闪 点、低挥发性、低毒性、良好的溶解性与生物降解 性等特点,可被普遍用于润滑剂、萃取剂、医药中 间体及精细有机体的制备与合成等领域^[14-16]。 明确该偶合反应发生的机理既有助于定向设计催 化剂结构,又对提升高附加值化学品的产率具有 促进作用^[17,18]。

1 偶合反应机理

为探究 CO₂ 与环氧化物的偶合反应机理, Jing 等^[19,20]在通过大量实验验证和反应动力学 研究及密度泛函理论(DFT)计算后得出该偶合反 应机理,过程如下:(1)催化体系内活性组分对环 氧化物活化并诱导其开环,生成氧阴离子中间体; (2)此时,被催化体系活化的 CO₂ 分子进行插入 反应,生成不稳定的烷基碳酸酯;(3)烷基碳酸酯 发生分子内闭环以获得相对应的环状碳酸酯。反 应路径如图式1所示。



图式1 CO₂ 与环氧化物的偶合反应机理^[19,20]



具体分析为:(1)当催化体系中含有金属离 子或氢键供体(如:-NH,、-NH、-OH 和-COOH 等)等活性位点时,均可以与反应底物中的氧原 子相互作用,通过产生的金属键或氢键活化环氧 底物。同时,引入的亲核基团 X⁻(以卤素阴离子 为主)在环氧底物的 β-C 位置发生亲核攻击,诱 导其开环^[21],以获得大量具有 β—C—O 键的氧 阴离子中间体,并通过金属键或氢键稳定其结构; (2)与此同时,催化体系中含有的 Lewis 酸/碱活 性位点和极性基团(如:咪唑、亚胺、三嗪核、偶氮 基团等)可通过 Lewis 酸/碱效应与偶极-四极效 应活化 CO,,促使其能够较为容易地与氧阴离子 中间体发生 CO₂ 的插入反应,生成新的过渡型不 稳定产物——烷基碳酸酯^[22~24];(3)最后,烷基 碳酸酯经由自发的分子内闭环反应聚合为目标产 品——环状碳酸酯,并伴随着亲核基团 X⁻的离去 反应,催化体系也恢复重生^[25]。

当催化体系选用不同的亲核基团 X⁻时,对偶 合反应的影响截然不同。这主要是依据亲核基团 X⁻自离能力的强弱是促进闭环反应发生的关键 因素。它们之间的亲核顺序为 F⁻> Cl⁻> Br⁻> I⁻; 而自离能力则相反,为 I⁻> Br⁻> Cl⁻> F⁻。因此, 理想催化体系结构内的亲核基团 X⁻应同时满足 高效的亲核能力与简明的自离能力^[20]。此外,若 催化体系内存在氢键供体基团时,亲核基团 X⁻还 较容易与其形成分子内氢键,这会削弱键合成对 催化活性有促进作用的分子间氢键机率(氢键的 键合强弱顺序为:F⁻> Cl⁻> Br⁻> I⁻)。因此,当催 化体系的结构存在氢键供体时,亲核基团 X⁻所展 现出的亲核效率是其与分子内/间氢键相互竞争 作用后出现的结果^[26]。

2 均相催化对 CO₂/环氧化物偶合 反应的研究

均相催化中催化剂和反应物同处一相。以 CO₂与环氧化物的偶合反应为例,虽然环氧化物 作为反应原料具有高活性、小分子的特点,但该偶 合反应仍需引入合适的催化体系。其中,有机盐/ 金属盐类、离子液体或低共熔溶剂、Salen 配合物 等均相催化体系均可表现出制备过程简单、反应 条件温和、产品选择性与收率高等优点^[27,28]。同 时,不同催化体系对偶合反应的活化与催化机理 也各有不同,但普遍都涵盖 Lewis 酸/碱活性组分 之间的相互协同效应^[29]。基于催化体系的设计 出发,其结构内应具备可有效实现环氧底物开环 的亲核基团,这同时也被广泛视为偶合反应的决 速环节^[30,31]。现阶段,可降低环氧底物开环能垒 且兼具多活性组分和亲核基团的功能型催化体系 不断涌现,其有利于后续 CO₂ 的插入反应,进而 促使偶合反应在温和条件下进行。鉴于催化体系 不同的设计理念与结构,本文着重综述了几类有 代表性的均相催化体系。

2.1 有机盐/金属盐催化体系

季铵盐类卤化物是一种常用的有机盐,同时 也是最早用于催化偶合反应制备环状碳酸酯的活 性催化剂^[32]。以四丁基溴化铵(TBAB)为例,其 可在较苛刻的反应参数(200℃、3.4 MPa 的 CO₂ 压力、0.5 h)下,高效催化 CO₂ 与环氧乙烷偶合制 备碳酸乙烯酯(97%收率)。

在催化偶合反应的金属盐类催化剂中,应用 最广泛的为碱金属盐(或称:碱金属卤化物)。该 材料凭借储量大、价格低、安全无毒等特点,已被 许多学者进行了应用与报道。如,陶氏化学公司 与壳牌集团联合申请将 KI 用作催化偶合反应的 专利^[33]。该专利说明其可在 190℃与 1.3MPa 的 CO₂ 压力下促使 CO₂ 与环氧乙烷偶合制备碳酸 乙烯酯;当选用 KI 催化 CO₂ 与环氧丙烷反应时, 反应条件可明显降低至 120℃,5h,且碳酸丙烯酯 的产率高达 99%。但当催化剂换为 KBr 与 KCl 时,产率却仅为 27%与 3%。同时,考虑到碱金属 盐单独催化的活性略低,因此在催化体系中通常 引入助催化剂,以增强其催化性能。

利用磷叶立德在有机合成时具备的有效亲 核性, Zhou 等^[34]改进并合成了一系列磷叶立德-CO, 加合物(图式 2a)。通过在磷叶立德结构中 引入供电子基团,该合成的磷叶立德-CO,加合 物具有更强的亲核性、热稳定性及活化 CO, 的 能力。基于此,他们首次将该加合物作为有机 盐催化剂用于 CO, 合成环状碳酸酯。催化数据 表明,该磷叶立德-CO,加合物可在常温、常压, 无金属和无卤素条件下高效催化不同环氧底物 制备相应的环状碳酸酯,收率从46%至99%。 同时,利用核磁及原位 FT-IR 等表征方法,他们 还对催化过程进行了监控并提出了可能的反应 动力学及催化机理(图式 2b):首先,该磷叶立 德-CO, 加合物中的羧酸阴离子作为亲核试剂 (Lewis 碱)活化游离的 CO,,形成新的 CO, 配合 物 A。由于空间位阻效应降低,这会促使新的羧 酸阴离子部分比磷叶立德-CO, 更具亲核性。然 后,磷叶立德结构内的中心 P⁺单元与环氧化物 上的氧原子键合,通过配位作用活化环氧化物; 同时,中间产物 A 结构内的羧酸阴离子在取代 基团较少的 β—C 键处亲核攻击活化的环氧化 物,形成中间产物 B。最后,通过分子内闭环生 成所需的环状碳酸酯,并重生了磷叶立德-CO, 催化剂用于下一个催化循环。



图式 2 磷叶立德-CO₂ 加合物的制备及催化 CO₂/环氧化物的偶合机理^[34]

Scheme 2 Preparation of P-Ylide-CO₂ adducts and its coupling mechanism for catalyzing the CO₂ with epoxides^[34]

2.2 氢键受体/供体类催化体系

离子液体(ILs)是用于偶合反应较为常见的

催化体系。通常以其不同的阳离子结构,对其进行归类、划分。该类有机催化体系的结构形式,是

基于其内部阴/阳离子的相互作用而稳定;其催化 形式则主要利用其内部阴离子对环氧底物的亲核 攻击能力^[35]。目前,许多类型的 ILs 已被报道催 化 CO₂ 与环氧化物的偶合,如咪唑类 ILs、嘧啶类 ILs、季铵盐类 ILs、季磷盐类 ILs 与吡啶类 ILs 等。 同时,由于催化剂和反应物同处一相,因此催化剂 的溶解度也具有重要的影响。



图式 3 2-吡啶甲醇/TBAI 催化 CO₂ 与环氧化物的偶合 反应机理^[26]

Scheme 3 Mechanism of coupling between CO₂ with epoxides catalyzed by 2-pyridinemethanol/TBAI^[26]

Wang 等^[26]开发了 2-吡啶甲醇和四丁基碘化 铵(TBAI)相协同的双功能催化剂(图式3),并用 于在温和(25~45 ℃, CO, 0.1MPa)、无溶剂条件 下催化 CO₂/环氧化物。由单因素催化数据可知, 不同亲核基团对产品收率有较大差异:Cl⁻(52%) < Br⁻(67%) < I⁻(92%)。分析其原因为:相较于 Br⁻与I⁻,Cl⁻更易与吡啶醇生成分子内氢键,而弱 化分子间氢键,导致难以降低环氧化物活化能垒。 此外,该最佳催化剂(2-吡啶甲醇/TBAI)可表现 出宽泛的底物普适性及较高的转化率(85%~ 92%);其中,当底物为环氧氯丙烷时,可获得最高 的产品收率,这主要是由于取代基的吸电子效应 可促进催化剂对环氧环中 C 原子的亲核攻击,易 于环氧底物的活化。同时,该双功能催化剂具有 稳定的重复使用性,其可循环催化6次而活性不 发生明显改变。

通过溴化 1-羧甲基-3-甲基咪唑鎓和 1,1,3, 3-四甲基胍发生的中和反应,Hu 等^[36]开发了一 种新型双 ILs 体系[TMGH⁺][⁻O₂MMIm⁺][Br⁻] (图式 4)。该体系中含有功能化的羧酸阴离子、 溴离子和包含 N-H 键的亚胺离子,它们对促进偶 合反应具有良好的协同催化作用。实验数据表 明,该[TMGH⁺][⁻O₂MMIm⁺][Br⁻]体系可在常 压、低反应温度(30~60 ℃)和无溶剂条件下高效 催化 CO₂ 与环氧化物合成环状碳酸酯,且该双 ILs 分离、回收简单,可循环使用 6 次而无明显的 催化活性损失。此外,他们还制备了氯化 1-羧甲 基-3-甲基咪唑鎓[TMGH⁺][⁻O₂MMIm⁺][Cl⁻]。 研究表明,在常温常压条件下,[TMGH⁺] [⁻O₂MMIm⁺][Cl⁻]的催化活性较低,产物收率仅 为 39%,远低于[TMGH⁺][⁻O₂MMIm⁺][Br⁻]催 化体系(89%)。这主要是由于不同卤化物的相 对亲核性和碱性决定了卤阴离子具有不同的催化 活性,其活性顺序依次为 I⁻> Br⁻> Cl⁻。



图式 4 双离子液体[TMGH⁺][⁻O₂MMIm⁺][Br⁻]的制备^[36] Scheme 4 Preparation of the dual-IL system [TMGH⁺][⁻O₂MMIm⁺][Br⁻]^[36]

低共熔溶剂(DESs)与 ILs 类似,也可作为一 类多功能催化剂。其定义为:依据一定比例的氢 键供体(HBD)与氢键受体(HBA)合成的两组分 甚至三组分低共熔混合物。其特点是凝固点远远 低于每个组分纯物质的熔点。由于易合成且成本 低等优点,DESs 已被认为是一种可取代传统 ILs 的新兴催化剂^[37]。

以氯化胆碱(ChCl)为 HBA,以尿素、乙二醇、 丙三醇和苯甲酸等为不同 HBD,Tak 等^[38]制备了 摩尔比为1:2的 DESs 催化体系。催化数据表明, 选用尿素作为 HBD 制备的 DES 对螺环氧羟吲哚 底物具有最好的催化效率。这主要是由于 CO₂ 在 ChCl/尿素的 DES 体系中具有最大的溶解量 (0.301mol CO₂/mol DES)。他们进一步考察了温 度对产品收率的影响,催化数据表明,随着温度从 40℃逐渐升高至 70℃,产率也在 5h 内从 49%激 增至 89%。此外,当选择甲基、烯丙基或甲苄基 替换与氮相连的苄基(Bn)时,产物均可获得非常 高的收率(95%~98%);而相较选择芳香环衍生 底物(R=H、F 或 Cl 等)替换 Bn 时,该催化过程 需额外增加反应时长(6~8 h)才可追至相近的产 率(67%~90%)。鉴于取代基团拥有较大的空间 位阻,出现低催化活性的现象也是在意料之内,故 反应需引入更高的压力与温度才能完成更好的活 化催化。图式 5 为 ChCl/尿素对螺环氧羟吲哚底物的催化反应机理示意图。





利用溴对环氧化物的亲电活化和 DMF 对 CO₂的亲核活化,Kozak等^[39]开创了一种在 DMF 溶剂体系中使用 N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)和过 氧化苯甲酰催化 CO,/环氧化物合成环状碳酸酯 的新方法。受此启发, Ma 等^[40]制备了 N-碘代琥 珀酰亚胺(NIS)与有机碱 DBU(1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯) 相结合的有机催化剂 DBU/NIS(图式 6a)。在该结构中,DBU 作为 NIS 的亲核促进剂,可活化 NIS 为更亲电子的碘,从而 能够进一步活化环氧化物:另一方面,NIS 还提供 了用于环氧化物开环的亲核琥珀酰亚胺阴离子。 研究表明,该 DBU/NIS 催化剂可在温和(T =60℃, CO₂ 0.1MPa)、无溶剂的条件下高效催化 CO, 与不同终端基团环氧化物的偶合反应, 相对 应产物的收率在 71%~99%。最后,基于催化数 据及表征分析,他们提出了 DBU/NIS 催化剂可能 的催化反应机理(图式 6b):首先,DBU 与 NIS 通 过卤素键相互作用形成加合物,生成含有高活性 亲电子碘和亲核琥珀酰亚胺阴离子的离子对中间 体 I。然后,环氧化物和亲电离子对中间体 I 反 应,生成 DBU 稳定的碘离子盐 II。同时,琥珀酰 亚胺阴离子作为亲核试剂对环氧化物的 β-C 位 置发生亲核进攻,促使环氧化物开环生成氧阴离 子中间体 III,后者再进一步与 CO,反应生成烷基 碳酸酯阴离子 IV。最后,通过分子的闭环反应和 离子对中间体I的再生形成环状碳酸酯。

2.3 Salen 配合物类催化体系

醛基-氨基缩合可制备席夫碱,而用两个相同 的醛基与一个二胺分子缩合时,会生成一种新型 螯合席夫碱(Sali-cylaldehy-doethylenediamine),简 称为Salen。该Salen 结构中心位置具有四个可提 供空轨道的[O,N,N,O]原子,凭借可与许多过渡 金属(Al、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr等)相互配 位构建金属Salen 配合物(M-Salen)的优点,该 Salen 催化体系已获得很好的研究进展^[41]。M-Salen 配合物制备流程简单,可通过对映异构体的 结构定向引入金属配位中心;且具有的电子效应 与空间效应,可围绕活性金属配位中心周围产生 不对称化学性质,这可应用至催化领域,以出现更 佳效果^[42]。

2.3.1 单金属 Salen 配合物催化体系

Castro-Osma 等^[41]报道了以双水杨醛邻苯二 胺(Salophen)为配体,以 Cr(III)为金属配位中心 制备的 Cr(III)-Salen 配合物,其可协同助催化剂 (TBAB)催化末端环氧化物与 CO₂ 之间的偶合反 应(图式 7)。此外,当采用单金属 Salen 配合物 (图式 7a;R=叔丁基,X=Cl)时,其也可与 TBAB 相协同,并于常温常压下以更高效(100%)的转 化率及大于 99%的选择性进行 CO₂ 和氧化苯乙 烯的偶合。当将叔丁基进一步取代为甲氧基(图 式 7a;R=甲氧基,X=Br)以改性 Salen 配合物时 (图式 7a;R=叔丁基,X=Cl),可导致其出现更温





图式 6 DBU/NIS 催化体系的合成路线及催化机理^[40]

Scheme 6 Synthesis route and catalytic mechanism of DBU/NIS catalytic system^[40]



图式 7 Salen 基催化剂:(a)均相单金属 Salen 配合物;(b)均相双金属 Salen 配合物;(c)负载多载体的多相双金属 Salen 配合物 Scheme 7 Salen-based catalysts: (a) homogeneous monometallic salen complexes; (b) homogeneous bimetallic salen complex; (c) multiphase bimetallic salen composite loaded with multiple carriers

和的反应参数和更快的催化速率。这说明,当利 用给电子基团(如甲氧基)作为取代基时,其可通 过吸电子效应产生效率更佳的催化体系。

2.3.2 双金属 Salen 配合物催化体系

定向设计并制备的双金属 Salen 配合物是最 早一类可于常温常压条件下协同助催化剂 TBAB 偶合 CO₂ 进入末端环氧底物的催化材料^[43]。以 Wang 等^[23]的研究为参照,基于密度泛函理论 (DFT)计算得出结论,选用 Co 为金属配位中心的 双金属材料(Salen-Co)是最高效的配合物催化 剂,其活化能低至 9.94kcal/mol,可在环境条件下 催化偶合反应。同时对比 Salen-Al 与 Salen-Zn 配 合物(图式 7b)的催化数据可知, Salen-Co 体系可 在 25℃与 0.1MPa 初始 CO₂ 压力的条件下获得 最高 75.8%的产率。

2.3.3 其它配合物类催化体系

(1)金属卟啉基配合物催化体系。卟啉具备 独有的四个吡咯环相互连接的框架结构,当其与 金属中心配位后也可称作金属卟啉。其具有合成 路径多、应用范围广、比表面积大、金属配位中心 的电子性能可设计以及修饰位点多等特点。其为 仅次于 Salen 配合物外被开发最普遍的金属有机 配合物。Maeda 等^[44]开发了功能性的四苯基卟 啉催化体系(Zn(II) TPP),其结构特点是:在与 次甲基相连苯基的邻位、间位或对位上可同时存 在四对溴化季铵盐(图式 8a, R = O(CH,)₆N⁺ Bu₃Br⁻)。对比其邻/间/对位 Zn(II) TPP 体系的 催化活性可知,间位取代的 Zn(II) 配合物具有相 当优秀的催化参数及活性。其在 20℃ 与常压环 境下反应 48h,即可以 82% 的收率合成环状碳酸 酯,并且其 TON 值(单位活性位点上生成目标产物的摩尔数)更是高达 1640。当继续提升反应条件至 120℃、1.7MPa 初始 CO₂ 压力时,其 TON 值高达 24000。



图式 8 (a)金属卟啉基配合物;(b)双核铝蝎型配合物;(c)三核铝蝎型配合物 Scheme 8 (a) Metalloporphyrin-based complex; (b) Binuclear aluminum scorpionate; (c) Trinuclear aluminum scorpionate

为寻求一种新型具有 Lewis 酸/碱组分的双 功能催化剂, Jiang 等^[45]将咪唑基团有选择性地 键合至高度稳定的卟啉框架,设计、合成了一系列 位于卟啉中位苯环不同位置的烷氧基咪唑链改性 的双咪唑功能化卟啉钴(III)配合物(图式9a), 并通过核磁、质谱和元素分析等方法对其结构进 行了表征。其结构中的双咪唑基团作为 Lewis 碱,既可通过形成两性的碱-CO₂配合物离子盐的 方式活化 CO₂,又可作为共催化剂活化环氧化物。 对偶合反应的催化数据表明,[5,15-二(3-((8-咪 唑基辛基)氧基)苯基)卟啉]氯化钴(J-m8)和 [5,15-二(2-((6-咪唑基己基)氧基)苯基)卟啉] 氯化钴(J-o6)催化剂在最佳反应条件下具有最优 异的催化活性,这表明烷氧基链长和咪唑基团与 金属卟啉中心的相对位置对催化剂活性有明显影 响。结合催化剂的结构表征、反应动力学计算及 催化数据分析,他们提出了协同催化机理(图式 9b):首先,催化剂 I 的一个咪唑靠近其金属中 心,释放亲核试剂氯阴离子(Cl⁻);另一咪唑通过 氮的孤对电子攻击 CO₂ 分子的弱亲电碳,捕集并 活化 CO₂,形成两性离子加合物 II 。被催化剂活 化的环氧化物受 Cl⁻的进一步亲核进攻,在位阻 较小的 β-C 处发生开环反应,产生必须的金属醇 盐中间体(III+IV)。随后,中间体 IV 的氧阴离子 取代咪唑基团与相邻的 CO₂ 结合生成新的中间 体 V。最后,中间体 V 的氧阴离子攻击其内部碳 以释放 Cl⁻,产生环状碳酸酯产物并通过中间体 络合物 VI 再生催化剂。



图式 9 双咪唑功能化卟啉钴(III)配合物催化剂的结构及催化机理^[45]

Scheme 9 Structure and catalytic mechanism of bisimidazole-functionalized porphyrin cobalt(III) complexes^[45]

(2)穴状配体衍生物催化体系。以L-脯氨酸 为反应物,De等^[46]设计并制备了不对称性氮-氧 穴状配体衍生物催化体系(图式10)。合成流程: 在硫氰酸钾的水溶液体系,首先通过反应物之间 的羟醛缩合构建了L-脯氨酸穴状配体,再通过对 其后修饰Co(II)高氯酸盐金属配位中心,即可较 为容易地制备三核Co(II)配体衍生物催化体系 {[Co₃(L)₂(NCS)₆]·(15CH₃CN)(5acetone) (6H₂O)}。在协同助催化剂 TBAB 后,其对所有 环氧化物均可满足在常温、常压条件下,以100% 的超高选择性催化为相对应的环状碳酸酯。但对 应的产品收率略低,即使延长反应时间至12~ 24 h时,产率也仅为32%~49%。



图式 10 { [Co₃(L)₂(NCS)₆] · (15CH₃CN) (5acetone) (6H₂O) } 催化体系的结构 Scheme 10 Structure of { [Co₃(L)₂(NCS)₆] · (15CH₃CN) (5acetone) (6H₂O) }

(3)金属铝蝎型配合物催化体系。Castro-Osma 等^[47]同时尝试了将双金属铝蝎型配合物 及配位其它金属中心的配合物用于非 Salen 基 配合物催化体系(图式 8b)。对比单金属中心配 合物而言,双金属铝蝎型配合物催化体系[图式 8b,R=CH(Ph)Me;X=Et]可具有更高的催化活 性。实验表明,当配合物取代基采用简单的芳 基(R=Ph;X=Me)以取代原本大的烷基链(R= CH(Ph)Me;X=Et)时,会使其催化活性明显下 降,并低于单金属配合物。该现象主要归因于 连接烯胺氮原子取代基团具有的特殊性质 决定。

在本实验中, Castro-Osma 等^[47]还选取三烷 基铝作为金属中心配位至蝎型配合物, 制备了三 核铝蝎型配合物(图式 8c)。如表 1 所示, 当反应 在 25℃、1.0MPa及 24h 的条件下,除 R=(S)-CH (Ph)Me; X = Me 配合物可获得略偏低(92%)的 转化率与 90.2%的产品收率外, 其他三核铝蝎型 配合物催化剂均可实现对氧化苯乙烯的完全转 化, 产品收率为 97.3%。同时发现, 当降低 CO₂ 初始压力至常压时, X = Me 取代基材料的催化活 性最好, 产物碳酸苯乙烯酯的收率更是高 达 97.3%。

在同时期,Li 等^[48]还分别合成了以 Ni(II)、 Co(II)和 Zn(II)为金属配位中心的三金属胺-双 (苯并三唑酚盐)竭型配合物催化体系(图式 11)。该具有三镍金属、三钴金属及三锌金属的 配合物催化剂可分别展现出 43%、67%和 91%的 CO₂/环氧环己烷转化率;同时,所有配合物体系 均展现出类似的催化趋势,并且采用 TBAB 作助 催化剂时产品的转化率更是高于 TBAI。对此,Li 等将其分析为溴离子在催化偶合反应中具备更加 均衡的亲核性能与离去性能。



图式 11 三金属醋酸盐配合物的合成路线^[48]

Scheme 11 Synthetic routes of trimetallic acetate complexes^[48]

表 1 不同均相催化体系对 CO₂ 偶合反应条件及产品收率的汇总

ab. 1	Summary of CO.	coupling reaction	conditions and	product vield b	v different	homogeneous	catalytic sy	vstem
	Summary of CO	, coupling reaction	contaitions and	product field b	y uniterent	nomogeneous	cutury the by	scem

Tab. 1 Summary of CO ₂ coupling reaction conditions and product yield by different homogeneous catalytic system											
底物	催化剂名称	助催化剂	反应条件	收率/%	选择性/%	文献					
	Bimetallic Salen-Co			75.8	-	[24]					
PO ^a	Bimetallic Salen-Al	TBAB	25℃;1.0MPa;48h	73.2							
	Bimetallic Salen-Zn			72.1							
ECH ^b		TBACl ^h	25℃;0.1MPa;24h	52	-	[26]					
	2-吡啶甲醇	TBAB	25℃; 0. 1MPa; 24h	67							
		TBAI	25℃; 0. 1MPa; 24h	92							
PO			25℃;0.1MPa;6h	95	99	[34]					
BO°	P-ylide CO ₂ adduct (1e)	-	25℃;0.1MPa;6h	92	99						
ECH			25℃;0.1MPa;6h	90	99						
ECH			30°C;0.1MPa;20h	99	95	[36]					
\mathbf{EBH}^{d}	$[TMGH^+] [O_2 MMIm^+] [Br^-]$	-	30℃; 0. 1MPa; 20h	99	94						
SO ^e			60℃;0.1MPa;30h	99	94						
PO			60℃;0.1MPa;12h	99	_	[40]					
SO	DBU/NIS	-	60℃;0.1MPa;12h	91							
ECH			60℃ :0. 1MPa:12h	93							
			25°C;0.1MPa;3h	37 ⁱ	≥99	[41]					
	Salophen	TBAB	25℃;0.1MPa;6h	60 ⁱ							
SO	(R=叔J基,X=Cl)		25℃; 0. 1MPa; 24h	100 ⁱ							
	Salonhen		25℃;0.1MPa;3h	44 ⁱ							
	(R=甲氧基,X=Br)	TBAB	25℃;0.1MPa;6h	71 ⁱ							
	结构如图式7所示		25℃:0.1MPa:24h	100 ⁱ							
HOf	Zn(II) TPP	-	20℃ :0. 1MPa:43h	82.0	-	[44]					
ECH			120°C;2MPa;6h	97.5;99		[45]					
SO	J-06; J-m8	-	120°C;2MPa;15h	74.6;85.5							
во			120°C;2MPa;6h	67.4;81.3							
PO			0℃;0.1MPa;8h	43.0	-	[46]					
so		TBAB	20℃;0.1MPa;12h	32.0	-						
	Co-cryptand		20℃; 0. 1MPa; 24h	48.0	-						
ECH		-	20℃; 0. 1MPa; 48h	6.0	-						
	_	TBAB	20℃; 0. 1MPa; 48h	11.0	-						
	双核铝蝎型配合物		25℃; 0. 1MPa; 24h	75. 0 ^j	77	[47]					
SO	(R = (S) - CH (PhMe; X = Et))	TBAB	25℃; 1. 0MPa; 24h	97. 3 ^j	100						
	双核铝蝎型配合物(R=Ph;X=Me)		25℃; 1. 0MPa; 24h	58. 6 ^j	60						
		TBAB	25℃; 1. 0MPa; 24h	97. 3 ^j	100						
	三核铝蝎型配合物(R=Bu;X=Et)		25℃; 0. 1MPa; 24h	75. 0 ^j	77						
	三核铝蝎型配合物		25℃; 1. 0MPa; 24h	90. 2 ^j	92						
~ ~	(R = (S) CH(Ph) Me; X = Me)		25℃;0.1MPa;24h	50. 4 ^j	52						
SO	三核铝蝎型配合物		25℃; 1. 0MPa; 24h	97. 3 ^j	100						
	$(\mathbf{R} = (S) - CH(Ph)Me; \mathbf{X} = Et)$		25℃; 0. 1MPa; 24h	75. 0 ^j	77						
			25℃; 1. 0MPa; 24h	97. 3 ^j	100						
	二核铝蝎型配合物(R=Ph;X=Me)		25℃;0.1MPa;24h	97. 3 ^j	100						
CH0 ^g		TBAB	80°C; 2. 0MPa; 24h	66.3	67	[48]					
	Trimetallic-Co	TBAI	80℃; 2. 0MPa; 24h	38.6	39						
		TBAB	80℃; 2. 0MPa; 24h	90.0	91						
	Trimetallic-Zn	TBAI	80℃; 2. 0MPa; 24h	87.1	88						
	Trimetallic-Ni	TBAB	80°C;2.0MPa;24h	42.6	43						

*PO:环氧丙烷、^bECH:环氧氯丙烷、^cBO:环氧丁烷、^dEBH:环氧溴丙烷、^cSO:氧化苯乙烯、^fHO:丁基环氧乙烷、^sCHO:环氧环己 烷、^h TBACl:四丁基氯化铵、ⁱ产率依据转化率计算,选择性大于 99%、^j产率依据 TOF 值计算。

结论与展望 3

现阶段, CO2 与环氧化物的偶合被认为是 CO2资源化利用的有效方式。同时,用于催化该

偶合的各种催化材料也已被广泛报道,如有机催 化材料^[49,50]、金属基催化材料^[51]、ILs聚合物 等[52,53]。其中,均相催化体系凭借制备过程简 单、催化效率高等优点,已引起广泛关注。本综述 选择 CO₂ 与环氧化物的偶合为模板,从偶合发生 的机理出发,详细分析了催化体系产生不同催化 活性的原因;并基于催化体系的活性位点设计、分 子结构特性、催化条件和转化率等方面,综合对比 了不同均相催化体系的优缺点和实用性等。同 时,为促进偶合反应更高效的催化及后续工业化 发展,本综述在此提出几点建议,以期对读者开 发、设计新型高性能催化体系提供参考。

(1)促使环氧底物开环。环氧底物顺利开环 是偶合反应的决速步骤。因此,在设计催化剂时, 需考虑催化剂对环氧底物的活化作用。当催化剂 的结构中引入金属或氢键供体基团时,其能够通 过与环氧底物的氧原子形成金属键或氢键活化环 氧底物,可使环氧底物更易被亲核基团进攻,发生 开环反应^[54]。因此,性能优异的催化材料结构 中,应同时包含对环氧底物活化的基团和亲核的 基团。

(2)充分活化 CO₂。CO₂处于最高氧化态,物 化性质十分稳定。在涉及 CO₂ 的催化转化过程 中,通常需要给予较高的能量才会使得碳氧双键 断裂。这就导致其涉及的反应常以高温、高压条 件为主,不利于可持续、绿色化工业的发展。因 此,将 Lewis 酸/碱活性位点和咪唑、吡啶等高活 化 CO₂ 的极性基团引入催化剂设计,对促进温和 条件下催化偶合反应具有重要意义。

(3)均相催化体系的多相化。虽然均相催化 体系的合成简单、催化性能高,但也存在着活性组 分易流失、与产物分离困难等弊端;而多相催化体 系则具备结构键合稳固、易分离回收与再利用的 优点。因此,当研发催化材料时,可充分考虑将均 相催化体系或活性组分封装至多相化载体中,以 实现"取长补短,强强联合"的目的。

(4) 拓宽均相催化体系的应用范围,增加多 功能性。均相催化体系具有合成简单、使用方便、 反应条件温和、催化效率和选择性高等优点,其不 仅能够用于具体的 CO₂ 与环氧化物的偶合反应, 同时也能够用于电催化、光催化等其他大的研究 领域。如 Song 等^[55,56] 合成的 Pd 催化剂既能用 于催化未活化的芳香 C-H 键与 CO₂ 的内酯反应 生成苯酞类化合物,又能用于催化苯甲酰胺中未 活化的芳香 C-H 键与 CO₂ 的羰基化反应,生成邻 苯二甲酰亚胺。因此,制备能同时满足多种应用 范围的均相催化体系,对当前化工行业及催化剂 行业的发展具有重要的意义。

参考文献

- [1] Yuan X Z, Lee J G, Yun H, et al. Chem. Eng. J., 2020, 397: 125350.
- [2] Fu L P, Ren Z K, Si W Z, et al. J. CO₂ Utilization, 2022, 66: 102260.
- [3] Godin J, Liu W Z, Ren S, et al. J. Environ. Chem. Eng., 2021, 9(4): 105644.
- [4] 肖筱瑜,谷娟平,梁文寿,等.广州化工,2022,50(03): 26~29.
- [5] 赵学阳. 氮掺杂多孔碳基材料电催化还原性能调控及其 污染物转化与 CO₂ 还原研究. 大连理工大学博士学位论 文, 2021.
- [6] Muritala I K, Guban D, Roeb M, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45(49): 26022~26035.
- $\left[\begin{array}{c}7\end{array}\right]$ Alper E, Orhan O Y. Petroleum, 2017, 3(1): 109~126.
- [8] Markushyna Y, Lamagni P, Catalano J, et al. ACS Catal., 2020, 10(13): 7336~7342.
- [9] De S, Dokania A, Ramirez A, et al. ACS Catal., 2020, 10 (23): 14147~14185.
- [10] 赵娟.利用金属氢化物与 CO₂ 制备氢气和低烃燃料的研 究.扬州大学博士学位论文,2021.
- [11] Liu F W, Duan X R, Dai X, et al. Chem. Eng. J., 2022, 45: 136687.
- [12] Liu F S, Gu Y Q, Zhao P H, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(6): 5940~5945.
- [13] Liu M S, Zhao P H, Ping R, et al. Chem. Eng. J., 2020, 399(1): 125682.
- [14] Song Q W, Zhou Z H, He L N. Green Chem., 2017, 19: 3707~3728.
- [15] Kamphuis A J, Picchioni F, Pescarmona P P. Green Chem., 2019, 21: 406~448.
- [16] 朱立华,肖志音,钟伟,等.无机化学学报,2022,38(07):1299~1308.
- [17] Qu Y, Chen Y L, Sun J M. J. CO₂ Utilization, 2022, 56: 101840.
- [18] Claver C, Yeamin M B, Reguero M, et al. Green Chem., 2020, 22: 7665~7706.
- [19] Wang J Y, Liang Y T, Zhou D G, et al. Org. Chem. Front., 2018, 5: 741~748.
- [20] Tundo P, He L N, Lokteva E, et al. Chemistry Beyond Chlorine. Springer, 2016.
- [21] Hu T D, Sun Y W, Ding Y H. J. CO₂ Utilization, 2018, 28: 200~206.
- [22] Gao X X, Liu M S, Lan J W, et al. Crystal Growth Design, 2017, 17(1): 51~57.
- [23] Wang T T, Xie Y, Deng W Q. J. Phys. Chem. A, 2014, 118(39): 9239~9243.
- [24] Song C L, Ling Y J, Jin L T, et al. Dalton Transac., 2016, 45(1): 190~197.
- [25] 刘猛帅. CO₂转化合成环状碳酸酯多功能催化剂的设计 及催化机制. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2017.
- $\left[\mbox{ 26} \right]$ Wang L, Zhang G Y, Kodama K, et al. Green Chem.,

2016, 18(5): 1229~1233.

- [27] Liang Y J, Wei J L, Qiu X, et al. Chem. Rev., 2018, 118 (10): 4912~4945.
- [28] Poovan F, Chandrashekhar V, Natte K, et al. Catal. Sci. Technol., 2022, 12: 6623~6649.
- [29] Liu F W, Du S S, Zhang W W, et al. Chem. Eng. J., 2022, 435: 134921.
- [30] Chen J, Gao H, Ding T, et al. Front. Chem., 2019, 7: 615 ~622.
- [31] Duan C Y, Feng Y, Xie Y M, et al. Micropor. Mesopor. Mater., 2023, 347: 112351.
- [32] Büttner H, Longwitz L, Steinbauer J, et al. Top. Curr. Chem., 2017, 375(3): 50~106.
- [33] Kiatkittipong K, Mohamad Shukri M A A, Kiatkittipong W, et al. Processes, 2020, 8(5): 548~570.
- [34] Zhou H, Wang G X, Zhang W Z, et al. ACS Catal., 2015, 5(11): 6773~6779.
- [35] Alves M, Grignard B, Méreau R, et al. Catal. Sci. Technol., 2017, 7(13): 2651~2684.
- [36] Hu J Y, Ma J, Liu H Z, et al. Green Chem., 2018, 20: 2990~2994.
- [37] 张远.氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中镍硫化物的合成及 其性能研究.昆明理工大学博士学位论文,2022.
- [38] Tak R K, Patel P, Subramanian S, et al. ACS Sustain.
 Chem. Eng., 2018, 6(9): 11200~11205.
- [39] Kozak J A, Wu J, Su X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(49): 18497~18501.
- [40] Ma R, He L N, Liu X F, et al. J. CO₂ Utilization, 2017, 19: 28~32.
- [41] Castro-Osma J A, Lamb K J, North M. ACS Catal., 2016, 6

(8): 5012~5025.

- [42] 张锋. 化学通报, 2017, 80(9): 873~879.
- [43] North M, Quek S C Z, Pridmore N E, et al. ACS Catal., 2015, 5(6): 3398~3402.
- [44] Maeda C, Shimonishi J, Miyazaki R, et al. Chem. Eur. J., 2016, 22(19): 6556~6563.
- [45] Jiang X, Gou F L, Chen F J. Green Chem., 2016, 18: 3567~3576.
- [46] De D, Bhattacharyya A, Bharadwaj P K. Inorg. Chem., 2017, 56(18): 11443~11449.
- [47] Castro-Osma J A, Alonso-Moreno C, Lara-Sánchez A, et al. Catal. Sci. Technol., 2014, 4(6): 1674~1684.
- [48] Li C Y, Su Y C, Lin C H, et al. Dalton Transac. , 2017, 46 (44): 15399~15406.
- [49] Cui C Y, Sa R J, Hong Z X, et al. ChemSusChem, 2020, 13(1): 180~187.
- [50] Zhang Y, Hu H, Ju J, et al. Chin. J. Catal., 2020, 41 (3): 485~493.
- [51] Kurisingal J F, Rachuri Y, Gu Y J, et al. Chem. Eng. J., 2020, 386: 121700.
- [52] 杨云龙.离子液体功能化聚合物材料创制与性质研究. 贵州大学博士学位论文,2021.
- [53] Mao P, Dai W L, Yang W Y, et al. J. CO₂ Utilization, 2018, 28: 96~106.
- $[\,54\,]$ Liu F W, Duan X R, Liu M S, et al. Ind. Eng. Chem. Res. , 2021, $60(\,42\,):\,15027\,{\sim}\,15036.$
- [55] Song L, Zhu L, Zhang Z, et al. Org. Lett., 2018, 20: 3776 ~3779.
- [56] Song L, Cao G M, Zhou W J, et al. Org. Chem. Front., 2018, 5: 2086~2096.

- (上接第1215页)
- [50] Pan D, Schmieder A H, Wickline S A, et al. Tetrahedron, 2011, 67(44): 8431.
- [51] Zhu X H, Du J X, Zhu D, et al. Oxid. Med. Cell. Longev., 2020, 2020: 5721258.
- [52] Jing X M, Yang F M, Shao C C, et al. Mol. Cancer, 2019, 18(1): 157.
- [53] Augustin R C, Delgoffe G M, Najjar Y G. Cancers, 2020, 12(12): 3802.
- [54] Botta M, Carniato F, Esteban-Gomez D, et al. Future Med. Chem., 2019, 11(12): 1461~1483.

- [55] Kolesnikov I, Tolstikova D, Kurochkin A, et al. Mater. Res. Bull., 2015, 70: 799~803.
- [56] Lv Z J, Jin L H, Cao Y, et al. Light Sci. Appl., 2022, 11 (1): 116.
- [57] Chen N, Shao C, Li S, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2015, 457: 27~34.
- [58] Hsu B Y W, Ng M, Tan A, et al. Adv. Healthc., 2016, 5 (6): 721~729.
- [59] Zhong H M, Yu S R, Li B Q, et al. Chem. Commun., 2021, 57(51): 6288~6291.