文章编号: 1001-3555(2023)06-0545-14

# 新型氮杂环卡宾锌配合物催化 CO<sub>2</sub> 和 环氧化物高效合成环状碳酸酯

谢叶叶<sup>1,2</sup>, 兰永成<sup>1,2</sup>, 刘建华<sup>1\*</sup>, 黄志威<sup>1\*</sup>, 夏春谷<sup>1</sup> (1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 合成了一系列新型的诺标记含溴亲核阴离子的氮杂环卡宾前驱体化合物, 与卤化锌配位后获得具有 CO<sub>2</sub> 捕获能力以及路易斯酸碱位点的 NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub>(X=Cl、Br、l) 催化剂, 通过<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、XPS、FT-IR、<sup>13</sup>C CP-MAS NMR 和 ICP-AES 表征技术对该类催化剂结构和化学性质进行了表征. 氮杂卡宾锌配合物被证明是有效的单组分多功能催化剂, 对环氧丙烷和 CO<sub>2</sub> 的环加成反应显示出较高的催化活性和选择性. 最佳活性的 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> 催化剂在 120 ℃、3.0 MPa、2.0 h 等较温和条件下, 取得 98% 以上碳酸丙烯酯收率. 该催化剂还具有优异的底物普适性和循环使用稳定性, 归因于路易斯酸性 Zn<sup>2+</sup>与 NHC-PBDI 主链形成的强共价键. 此外, 结合 FTIR 等表征推测了反应机理, 其中 NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub> 的卡宾位吸附活化 CO<sub>2</sub> 以及路易斯酸碱位点开环的协同效应促进了环加成反应在无溶剂和助催化剂条件下的有效进行.

关键词:二氧化碳固定;环状碳酸酯;氮杂卡宾锌配合物;单组份多功能催化剂
 中图分类号:O64.32
 文献标志码: A
 DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.06.004

二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 是一种主要的温室气体, 同时 也是一种价廉丰富、无毒且可再生的 C1 资源, 将其 固定转化为增值化学品是缓解全球温室效应问题的 一种有效方式<sup>[1-3]</sup>.由于 CO,的热力学稳定性和动 力学惰性<sup>[4]</sup>,因此,需要借助有效的催化剂来降低 CO2 的反应活化能. 迄今为止, 已经开发了多种方法 将 CO,转化为不同的化学品<sup>[2]</sup>.其中, CO, 与环氧化 合物 (PO) 反应合成环状碳酸酯具有 100% 原子经 济性,是 CO,合成高附加值化学品中研究的热点. 环状碳酸酯被广泛应用于极性非质子溶剂、锂离子 电池的电解质、聚合物材料的前体、燃料添加剂和 精细化学品合成的中间体<sup>[5]</sup>. 目前, 用于 CO, 与 PO 反应合成环状碳酸酯的催化剂包括有机催化剂和金 属基催化剂[6-8].这些催化体系需要路易斯酸性/碱 性位点来活化环氧化物/CO<sub>2</sub>,并需要高能亲核试剂 来打开 PO 环. 已经报道了多种均相二元催化体系. 其涉及金属配合物和助催化剂的组合[9-12]. 二元催化剂需要亲核助催化剂,造成额外的浪费和

环境污染,同时,自由接近亲核部分的概率也很低. 为了克服这一缺点,开发了在没有助催化剂和温和 的条件下促进环状碳酸酯形成的单组份双功能金属 催化剂体系.比如通过共价连接到路易酸金属中心 的季铵盐、季膦盐和离子液体盐作为亲核试剂<sup>[13-15]</sup>, 路易斯酸金属中心携带有机碱作为亲核试剂的配 体<sup>[16-17]</sup>,路易斯酸金属中心携带不稳定的轴向卤化 物可逆解离产生亲核的卤化物阴离子<sup>[18]</sup>以及路易 酸金属中心和亲核抗衡离子包含在离子对的同一分 子内等<sup>[19-20]</sup>.这些催化剂表现出比二元催化剂更高 的催化活性,因为路易斯酸金属中心和亲核阴离子 分子内的协同作用增强了催化活性.然而,在催化剂 设计中仍然需要进一步开发具有简单配体骨架的新 型稳定的双功能催化剂.

配体结构和性质对金属配合物具有至关重要的 影响,氮杂卡宾 (NHC) 配体因其独特的物理化学性 质而被广泛研究<sup>[21-22]</sup>.由于 NHC-金属键非常强能 够防止结构分解, N-杂环卡宾及其金属配合物被用

收稿日期: 2023-09-02;修回日期: 2023-09-28.

**基金项目:** 国家自然科学基金 (22272187, 22072166); 中国科学院"西部之光"西部青年学者项目 (National Natural Science Foundation of China, NSFC (22272187, 22072166); CAS "Light of West China" Program).

**作者简介:**谢叶叶 (1996-), 女, 硕士研究生, 主要从事二氧化碳转化的研究, E-mail: 405310043@qq.com(Xie Ye-ye, (1996-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of carbon dioxide conversion, E-mail: 405310043@qq.com).

<sup>\*</sup> 通信联系人, jhliu@licp.cas.cn; zwhuang@licp.cas.cn.

于多种有机转化<sup>[23-25]</sup>. 锌盐是具有强路易斯酸性的 廉价、低毒和稳定的金属盐, 并且锌基配合物已被 证明是用于 CO<sub>2</sub> 与环氧化物偶联的有效催化剂<sup>[26-29]</sup>. 目前, 氮杂卡宾锌络合物作为单组分双功能催化剂 用于 CO<sub>2</sub>转化为环状碳酸酯的研究报道很少. 基于 这些, 我们设计合成了一系列新型芘标记含溴亲核 阴离子的氮杂环卡宾前驱体化合物, 活化成游离态 的氮杂环卡宾与卤化锌配位后, 筛选出优异的氮杂 卡宾锌配合物作为有效的单组份多功能催化剂, 在 无溶剂和助催化剂的条件下对 CO<sub>2</sub> 和 PO 偶联合成 环状碳酸酯显示出较高的催化活性. 系统考察了其 反应参数包括温度、压力、反应时间以及催化剂量 等的影响, 结合 FTIR 表征等, 推测了反应机理.

# 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

除另有说明,所有试剂均为分析级,直接使用. 使用 Bruker AvanceTM III 400 MHz 超导核磁共振 谱仪,将含有 TMS 的 DMSO-D<sub>6</sub> 作为溶剂,获得 <sup>1</sup>H NMR 和<sup>13</sup>C NMR 谱,化学位移为δ,耦合常数 J 的单位是 Hz.使用德国 Bruker 400MHz 超导核磁共 振谱仪获得<sup>13</sup>C CP-MAS NMR 谱.使用 ESCALAB 250Xi(美国)X 射线光电子能谱仪进行表面元素组 成价态分析.使用 Agilent 725-ES 光谱仪进行无机 元素定性和定量分析.使用 VERTEX 70v(德国)采 集 FT-IR 谱图.

#### 1.2 合成芘标记的 NHC 前驱体分子的过程

化合物 1(Comp. 1): 2-(2-溴乙氧基) 芘的制备: 如图 1 所示,在 100 mL 圆底烧瓶中,分别加入 1-羟 基芘 (2.18 g, 10 mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.5 g, 20 mmol)、 1,2-二溴乙烷 (7.48 g, 40 mmol)和乙腈 (35 mL),在 80 ℃ 下搅拌回流 24 h. 冷却后,加水 (50 mL),用二 氯甲烷 (3×30 mL)萃取,萃取液用硫酸镁进行干燥. 最后,通过柱层析 (乙酸乙酯:石油醚=1:4)对所 得产物进行纯化,得到黄色固体 (2.3 g, 70% 收率).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  : 8.44 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.22 (dd, J = 7.6, 4.7 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.03 – 7.98 (m, 1H), 7.79 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.72 (dd, J = 6.1, 4.5 Hz, 2H), 4.04 (dd, J = 6.1, 4.4 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ: 152.34, 131.67, 127.73, 127.00, 126.43, 125.49, 125.42, 125.02, 124.80, 121.29, 120.09, 110.89, 69.33, 32.34.

化合物 2: 1-(2-(芘-2-酰氧基) 乙基)-1h-苯并咪 唑的制备: 将苯并咪唑 (1.18 g, 10 mmol) 和氢氧化



图 1 花修饰的 NHC 前驱体化合物的合成 Fig.1 Synthesis of NHC precursor compounds modified with pyrene

钾 (1.13 g, 12 mmol) 溶于乙腈 (50 mL) 的混合物, 在 80 ℃下先回流 30 min, 再加入化合物 1 (3.26 g, 10 mmol), 继续回流 24 h. 冷却至室温后, 向反应溶 液中加入 20 mL 正己烷后过滤, 所得固体用正己烷 洗涤 3 次, 真空干燥得到淡黄色固体 (2.7 g, 75% 收率).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.52 (s, 1H), 8.23 - 8.17 (m, 4H), 8.04 (dt, J = 17.1, 8.5 Hz, 4H), 7.86 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.33 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.23 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.94 (dd, J = 11.4, 6.4 Hz, 2H), 4.71 (t, J = 5.0 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d6) δ: 152.39, 145.19, 134.50, 131.62, 131.45, 127.78, 127.70, 126.94, 126.87, 126.39, 125.40, 125.38, 125.34, 124.96, 124.75, 122.79, 122.03, 121.18, 119.93, 119.68, 111.16, 110.22, 67.76, 44.38.

化合物 3: 苯并咪唑盐 (3a, 3b) 的合成: 向 20 mL 乙腈中加入化合物 2 (2 mmol, 724 mg) 和 2.2 mmol 卤代烃, 在 80 ℃ 下回流 24 h. 过滤后固体用正己烷 洗涤, 真空干燥后产品为黄色固体物质 (3a: 800 mg, 产率 75%; 3b: 560 mg, 产率 56%).

3a: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.33 (s, 1H), 8.39 – 8.35 (m, 1H), 8.27 – 8.17 (m, 5H), 8.09 – 7.98 (m, 6H), 7.77 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.69 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.53 (dd, J = 6.8, 2.9 Hz, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 3H), 5.85 (s, 2H), 5.26 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 4.88 (t, J = 4.9 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d6) δ: 152.01, 143.61, 134.34, 132.00, 131.61, 131.41, 131.30, 129.40, 129.21, 128.80, 127.68, 127.32, 127.03, 126.98, 126.34, 125.56, 125.11, 124.86, 124.42, 121.12, 114.76, 114.47, 110.32, 66.68, 50.41, 47.22.

3b: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.39 (s, 1H), 8.39 (t, J = 15.2 Hz, 1H), 8.22 (dd, J = 14.5, 8.5 Hz, 4H), 8.14 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.11–7.94 (m, 4H), 7.85–7.68 (m, 3H), 5.28 (d, J = 4.3 Hz, 2H), 5.02–4.77 (m, 2H), 4.58 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.97–1.73 (m, 2H), 1.43–1.10 (m, 2H), 0.78 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

<sup>13</sup>CNMR (101 MHz, DMSO)δ: 151.5, 142.9, 131.2, 131.0, 130.8, 127.1, 126.6, 126.4, 125.8, 124.9, 124.7, 124.5, 124.3, 123.9, 120.6, 119.1, 114.1, 113.8, 109.8, 66.3, 46.55, 30.5, 19.0, 13.3. 化合物 4: 双苯并咪唑单体的合成: 向 30 mL DMSO 中 加 入 BIM(17 mmol, 2 g) 和 KOH(25 mmol, 1.4 g), 先在 80 ℃ 下搅拌 90 min, 冷却至室温 后, 加入卤代烃 8.5 mmol, 搅拌 3 h 后倒入 300 mL 冷的去离子水, 过滤除掉 DMSO, 去离子水洗涤 3 次后, 真空干燥后得白色固体 (3a: 2.23 g, 产率 90%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 8.23 (s, 2H), 7.61 (dd, J = 24.1, 7.8 Hz, 4H), 7.22 (dt, J = 18.8, 7.2 Hz, 4H), 4.28 (d, J = 5.8 Hz, 4H), 1.85 – 1.70 (m, 4H).<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$  144.42, 143.77, 134.18, 122.73, 121.94, 119.87, 110.87, 43.99, 27.22.

化合物 5a: 苯并咪唑盐的合成: 向 20 mL 乙腈 中加入化合物 4(4 mmol, 1.16 g) 和化合物 1(4 mmol, 1.3 g), 在 80 ℃ 下搅拌 30 h 后, 直接旋蒸至饱和溶 液加入正己烷后析出的固体分别用乙腈正己烷洗 涤 2 次后, 真空干燥得淡黄色固体 (1.4 g, 产率 57%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.12 (s, 1H), 8.35 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 4.1 Hz, 5H), 8.06 (ddd, J = 10.5, 8.0, 5.3 Hz, 4H), 7.82 – 7.70 (m, 3H), 7.63 – 7.54 (m, 2H), 7.44 – 7.37 (m, 1H), 7.20 – 7.09 (m, 2H), 5.21 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 4.85 (t, J = 4.8 Hz, 2H), 4.58 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 4.24 – 4.16 (m, 2H), 1.92 – 1.82 (m, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d6) δ: 151.51, 143.93, 143.87, 143.38, 142.88, 131.34, 131.11, 130.98, 127.17, 126.69, 126.65, 126.52, 126.43, 125.84, 125.07, 124.62, 124.35, 122.19, 122.12, 121.39, 114.09, 113.68, 110.17, 109.84, 66.28, 46.57, 43.47, 43.33, 26.72, 26.17.

化合物 5b: 苯并咪唑盐的合成: 向 25 mL 乙腈 中加入化合物 4(4 mmol, 1.16 g) 和化合物 1(8.2 mmol, 2.6 g), 在 80 ℃ 下搅拌 30 h 后, 直接旋蒸至饱和溶 液加入正己烷后析出的固体用二氯甲烷洗涤 3 次 后, 真空干燥得乳白色固体 (2.36 g, 产率 62%).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 10.16 (s, 2H), 8.28 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.20 (s, 1H), 8.18–8.17 (s, 4H), 8.15 (d, J = 2.9 Hz, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.03 (s, 2H), 8.01 (s, 1H), 8.00 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.97 (s, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.88 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.73 – 7.66 (m, 4H), 7.55 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 5.14 (t, J = 4.8 Hz, 4H), 4.78 (t, J = 4.9 Hz, 4H), 4.56 (d, J = 5.8 Hz, 4H), 2.02 (d, J = 5.1 Hz, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ: 151.96, 143.33, 131.80, 131.59, 131.32, 127.00, 126.79, 126.32, 125.52, 125.22, 125.11, 124.76, 124.70, 124.36, 121.14, 119.55, 114.54, 113.99, 110.25, 66.85, 46.98, 46.61, 25.87.

#### 1.3 卤化锌在 NHC 上的固定

在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先引入化合物 3b(0.8 mmol, 400 mg)、叔丁醇钾 (1.2 mmol, 136 mg) 和溴化锌 (0.8 mmol, 180 mg),加入 20 mL 超干的 THF,在 50 ℃下搅拌 24 h后,冷却后加入正己烷 (20 mL),得到白色固体,用正己烷 (3×30 mL)进行 洗涤,后干燥过夜得到化合物 NHC-3b-ZnBr<sub>2</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d6)  $\delta$ : 8.08 – 7.93 (m, 5H), 7.91 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.84 – 7.69 (m, 3H), 7.61 (dd, J = 16.9, 8.3 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.41 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 5.11 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 4.84 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 4.27 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.85 – 1.70 (m, 2H), 1.23 (d, J = 7.8 Hz, 3H), 0.74 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d6) δ: 169.54, 163.87,
153.02, 146.59, 131.67, 131.11, 129.05, 127.77, 126.92,
126.85, 126.49, 126.44, 126.38, 125.42, 125.21, 124.94,
124.70, 124.58, 121.32, 120.19, 119.28, 116.77, 111.86,
111.06, 109.72, 50.30, 25.29, 23.34.

在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先加入化合物 5a(2.6 mmol, 1.6 g)和叔丁醇钾 (5.2 mmol, 582 mg), 加入 50 mL 超干 THF 后,在 40 ℃ 下搅拌 10 h. 冷 却至室温后,加去离子水 (50 mL),用二氯甲烷 (3×30 mL)萃取,用无水碳酸钠干燥后通过真空旋 转蒸发浓缩至饱和溶液,向其中加入正己烷 (30 mL), 得到黄色固体,用正己烷 (3×30 mL)进行洗涤,后干 燥过夜得到游离卡宾化合物 6(NHC-PDBI).由于对 应于咪唑环的酸性 NCHN 信号的消失,通过<sup>1</sup>H NMR 分析清楚地证实了游离卡宾的形成.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d6)  $\delta$ : 8.22 – 8.12 (m, 5H), 8.06 – 7.92 (m, 7H), 7.62 (d, J = 3.3 Hz, 4H), 7.21 (dd, J = 16.8, 7.6 Hz, 5H), 6.63 – 6.50 (m, 1H), 4.45 (dt, J = 16.5, 5.5 Hz, 2H), 4.27 (q, J = 5.8, 5.2 Hz, 2H), 3.93 (dt, J = 11.6, 7.2 Hz, 2H), 1.77 (q, J = 6.4, 4.7 Hz, 2H), 1.30 – 1.22 (m, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d6) δ: 163.46, 144.43, 144.23, 143.81, 134.21, 131.68, 129.90, 127.74, 127.71, 126.88, 126.62, 126.41, 125.22, 124.84, 124.60, 122.71,

122.59, 121.92, 121.83, 121.79, 121.51, 119.93, 116.16, 111.95, 110.83, 110.70, 110.60, 67.77, 43.97, 43.04, 42.46, 27.22, 24.71.

在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先引入化合物 6(0.8 mmol, 500 mg) 和碘化锌 (0.8 mmol, 255 mg), 加入 20 mL 超干的 THF,在 50 ℃ 下搅拌 20 h 后, 冷却后加入正己烷 (20 mL),得到白色固体,用正己 烷 (3×30 mL) 进行洗涤,后干燥过夜得到化合物 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub>(Zn 含量: 7.73%(质量分数)).

在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先引入化合物 6(0.8 mmol, 500 mg) 和溴化锌 (0.8 mmol, 180 mg), 加入 20 mL 超干的 THF,在 50 ℃ 下搅拌 20 h 后, 冷却后加入正己烷 (20 mL),得到灰白色固体,用正 己烷 (3×30 mL)进行洗涤,后干燥过夜得到化合物 NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub>(Zn 含量: 7.81%(质量分数)).

在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先引入化合物 6(0.8 mmol, 500 mg) 和氯化锌 (0.8 mmol, 90 mg), 加入 20 mL 超干的 THF,在 50 ℃ 下搅拌 20 h 后, 冷却后加入正己烷 (20 mL),得到白色固体,用正己 烷 (3×30 mL) 进行洗涤,后干燥过夜得到化合物 NHC-PDBI-ZnCl<sub>2</sub>(Zn 含量: 7.69%(质量分数)).

在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先加入化合物 5b(2.2 mmol, 2 g)和叔丁醇钾 (4.5 mmol, 500 mg), 加入 50 mL 超干 THF 后,在 40 ℃ 下搅拌 10 h. 冷 却至室温后,加去离子水 (50 mL),用二氯甲烷 (3×30 mL)萃取,用无水碳酸钠干燥后通过真空旋 转蒸发浓缩至饱和溶液,向其中加入正己烷 (30 mL), 得到黄色固体,用正己烷 (3×30 mL)进行洗涤,后干 燥过夜得到游离卡宾化合物 7(NHC-5b).由于对应 于咪唑环的酸性 NCHN 信号的消失,通过<sup>1</sup>H NMR 分析清楚地证实了游离卡宾的形成.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 8.40 – 8.27 (m, 4H), 8.22 – 8.10 (m, 10H), 8.01 (q, J = 9.2, 8.8 Hz, 8H), 7.95 (t, J = 3.6 Hz, 2H), 7.76 – 7.64 (m, 4H), 7.42 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 12.5, 7.3 Hz, 2H), 4.41 (dh, J = 19.1, 5.5, 4.9 Hz, 3H), 4.26 (dt, J =20.0, 5.6 Hz, 2H), 4.18 – 4.02 (m, 2H), 1.29 – 1.12 (m, 3H), 0.84 (d, J = 7.0 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d6) δ: 164.04, 153.01, 133.15, 131.68, 131.52, 128.41, 127.81, 127.72, 126.84, 126.57, 126.48, 126.35, 125.66, 125.46, 125.40, 125.21, 124.94, 124.88, 124.80, 124.70, 124.58, 121.50, 121.33, 117.45, 111.04, 68.55, 42.31. 在惰性气氛下,向 Schlenk 管中先引入化合物 7(0.6 mmol, 500 mg) 和溴化锌 (0.6 mmol, 135 mg), 加入 20 mL 超干的 THF,在 50 ℃ 下搅拌 20 h 后, 冷却后加入正己烷 (20 mL),得到白色固体,用正己 烷 (3×30 mL)进行洗涤,后干燥过夜得到化合物

#### 1.4 PO 和 CO2 催化合成环状碳酸酯的反应评价

NHC-5b-ZnBr<sub>2</sub>(Zn 含量: 5.75%(质量分数)).

在典型的运行中, PO 和 CO<sub>2</sub> 的环加成反应在 配备有磁力搅拌棒的 80 mL 高压不锈钢反应器中 进行, 依次加入催化剂 (0.03 mmol, 0.075%(摩尔分 数)) 和 PO(40 mmol), 再充入 0.1 MPa 的 CO<sub>2</sub> 置换 3 次以排尽反应釜中的空气, 后将 CO<sub>2</sub> 引入反应器 中并将压力调节至 3.0 MPa. 将高压釜在设定的温 度下加热到指定的时间段. 反应完成后, 将反应器在 冰水浴中冷却至 0 ℃, 并释放剩余的 CO<sub>2</sub>. 产物用乙 酸乙酯稀释并通过 GC 分析, 催化剂通过在真空下 蒸馏而与产物分离, 直接重复用于下一次运行.

# 2 结果和讨论

## 2.1 催化剂的表征

由于所合成的氮杂卡宾锌配合物催化剂的结构

相似,我们通过 XPS、FT-IR 和<sup>13</sup>C CP-MAS NMR 表征手段对催化剂 PDBI 和 NHC-PDBI-ZnBr, 的结 构进行了分析. 首先, 采用 XPS 研究了 PDBI、NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub>、3b、NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub>、5b 和 NHC-5b-ZnBr, 的电子价态和表面元素组成(图 2、图 3 和图 4). 从图 2(a) 可以看出, PDBI 表面只存在 C、O、N 和 Br 元素, 而在 NHC-PDBI-ZnBr, 上可以额外观察到 Zn元素,与目标合成催化剂的化学成分一致,图 2(b)-(d) 显示了 C 1s、N 1s 和 Br 3d 的高分辨率光 谱. C 1s 光谱 (图 2(b))分别显示 284.8(芳香烃 C=C)、285.8(亚甲基碳-CH2-)、286.3(烷基 C-O)、286.9(咪唑环 C-N)和 289.1 eV(咪唑环 N-C=N)5个峰,将Zn<sup>2+</sup>引入PDBI中之后,在 283.6 eV 处观察到 C 1s 的新结合能峰,表明了形成 了 C—Zn 键<sup>[30]</sup>. N 1s 光谱 (图 2(c))分别对应咪唑环 2种不同环境的氮,其中 PDBI 的 N 1s 结合能为 401.8 和 400.1 eV; NHC-PDBI-ZnBr2 的 N1s 结合能 为 401.7 和 400.0 eV. 在 PDBI 中引入Zn<sup>2+</sup>后, 观察 到其咪唑环中带正电荷的氮 (401.7 eV)的峰显著降 低,说明一些咪唑环与 Zn<sup>2+</sup>转化为氮杂环卡宾配合 物<sup>[30]</sup>. 同时, Br 3d 光谱 (图 2(d)) 分别显示 Br 3d<sub>3/2</sub>



Fig.2 (a) Full spectra, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Br 3d and (e) Zn 2p XPS spectra of PBDI and NHC-PBDI-ZnBr<sub>2</sub>



图 3 3b 和 NHC-3b-ZnBr<sub>2</sub>的 XPS 光谱



Fig.3 (a) Full spectra, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Br 3d and (e) Zn 2p XPS spectra of 3b and NHC-3b-ZnBr<sub>2</sub>



Fig.4 (a) Full spectra, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) Br 3d and (e) Zn 2p XPS spectra of 5b and NHC-5b-ZnBr<sub>2</sub>

和  $3d_{5/2}$ 两个能级,证实了 Br<sup>-</sup>的存在,有利于对 PO 的亲核攻击.对于 PDBI,其 Br  $3d_{3/2}$ 和  $3d_{5/2}$ 能级分 別出现在 68.5 和 67.5 eV 处,而 NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub>, 其 Br  $3d_{3/2}$ 和  $3d_{5/2}$ 能级分别出现在 69.8 和 68.8 eV 处,说明在 PDBI 中引入 Zn<sup>2+</sup>后 Br 元素的结合 能发生了偏移,这可能归因于在 NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub> 中形成 Zn—Br 键<sup>[30]</sup>.最后,NHC-PDBI-Zn<sup>2+</sup>的 Zn 2p 光谱 (图 2(e)),在 1045.3 和 1022.4 eV处分别出 现对应 Zn  $2p_{1/2}$ 和  $2p_{3/2}$ 的结合能,表明锌以+2 价态 存在.以上分析结果表明 PBDI 和 NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub>的成功合成.此外,从 3b、NHC-3b-ZnBr<sub>2</sub>、5b 和 NHC-5b-ZnBr<sub>2</sub>的 XPS 谱图观察到类似的结构 变化,进一步表明了氮杂卡宾锌配合物的成功合成. 图 5(a) 为 PDBI、NHC-PDBI 和 NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub> 的 FT-IR 谱图, 图中出现以下特征 FT-IR 伸 缩峰: (i) 在 1625 和 1358 cm<sup>-1</sup> 处的谱带分别归因 于苯并咪唑环的 C==N 键和 C--N 键的吸收峰; (ii) 在 1596 和 1557 cm<sup>-1</sup> 处的谱带分别归因于苯环和咪 唑环间的共轭振动峰以及苯并咪唑环内的振动峰<sup>[31]</sup>. NHC-PDBI 在 1671 cm<sup>-1</sup> 处出现一个强烈的吸收峰, 可归因为苯并咪唑环 (NCN) 的特征性振动峰. 引 人 Zn<sup>2+</sup>后, 该吸收峰红移了 9 cm<sup>-1</sup>, 说明形成了卡宾 位 C--Zn 共价键<sup>[31]</sup>.

固态<sup>13</sup> C CP-MAS NMR 谱 (图 5(b)) 在  $\delta$  值约 153 和 142 处显示两个共振峰, 对应于 PBDI 苯并 咪唑环上的芳族碳, 在  $\delta$  值约 25、50 和 68 处的脂





族碳峰归因于两苯并咪唑环之间连接的亚甲基碳和 芘与咪唑环之间连接的亚甲基碳<sup>[32]</sup>.对比发现在形 成游离态卡宾化合物后出现特征性苯并咪唑 (NCN) 碳峰  $\delta$  值约在 162 处.引入  $Zn^{2+}$ 后,在  $\delta$  值大约 171 处观察到 NCN 碳的弱峰,表明  $Zn^{2+}$ 接枝在 NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub> 中部分咪唑环的 C2 碳上<sup>[32]</sup>.

## 2.2 催化剂性能评价

通过环氧丙烷 (PO) 和 CO<sub>2</sub> 的环加成反应测试 了 4 种不同类型芘标记的 NHC 前驱体化合物的活 性 (表 1). 在不加催化剂的情况下,反应几乎不发生 (Entry 1). 随着催化剂的加入,开始检测到一定产物, 其中 5a 表现出明显优于其他催化剂的催化性能,可 能归因于两个方面,一方面,该催化剂比 3a 和 3b 有 更多的咪唑环作为活性中心,另一方面,比 5b 有更 小的空间位阻,使 CO<sub>2</sub> 更容易接近活性中心.为此, 我们选用 5a(PDBI) 作为锌基接枝的化合物载体作进一步研究.

然后,考察了卤化锌和 NHC 前驱体化合物组成的二元催化剂体系以及卤化锌接枝的 NHC 化合物一元催化体系对于 PO 和 CO<sub>2</sub> 环加成反应的催化活性的影响 (表 2). 当仅用 ZnI<sub>2</sub>/ZnBr<sub>2</sub> 作为催化剂时,反应几乎不发生 (Entry 1-2),当仅添加化合物 3b/5b 作为催化剂时,反应基本没有活性 (Entry 3-4),添加化合物 5a(PBDI)时得到 2% 的低碳酸丙烯酯收率 (Entry 5). 然而,当 5a/3a/5b 和 ZnX<sub>2</sub> 组成二元催化剂时,PC 收率显著提高 (Entry 6-10),表明二者对反应有协同作用. 卤化锌的亲核性以 I~>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>的顺序显著影响催化活性,这与文献报道一致<sup>[29]</sup>.令人满意的是,一元催化剂体系 NHC-3b-ZnBr<sub>2</sub>、NHC-3b-ZnBr<sub>2</sub>和 NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub> (X=Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、L<sup>-</sup>)表现

#### 表 1 不同 NHC 前驱体化合物对 PO 和 CO<sub>2</sub> 环加成反应的 影响"

 Table 1 Effects of different NHC precursor compounds on PO and CO2 Cycloaddition <sup>a</sup>



a. Reaction conditions: 40 mmol epoxide, 0.1%(Mole fraction) Cat., temperature 120 °C, CO<sub>2</sub> pressure 3 MPa, Time 8 h 出了较相应二元催化剂体系更优异的催化活性 (Entry 6-15),可能归因于咪唑环的氮杂卡宾位能够 吸附活化 CO<sub>2</sub>,加速 PO 和 CO<sub>2</sub>的环加成反应.同 时,观察到催化活性 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> > NHC-PDBI-ZnBr<sub>2</sub> > NHC-PDBI-ZnCl<sub>2</sub>,这与前面提到的阴离子 的亲核顺序相对应.当 NHC-PDBI 和 ZnI<sub>2</sub>、NHC-5b 和 ZnBr<sub>2</sub> 分别物理混合的时,获得 57% 和 88% 的收率 (Entry 16-17),较单组份的 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> 和 NHC-5b-ZnBr<sub>2</sub> 的催化活性差 (Entry 15, 12),推 测可能是由于活性位点之间的相对隔离,自由接近 亲核部分的概率降低,而由路易斯酸性锌位点和亲 核活性位点在同一分子内的催化剂,更容易攻击合 适的位置,提高反应速率.

#### 2.3 反应参数影响

以筛选出的最佳催化活性的单组份 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> 化合物作为 PO 和 CO<sub>2</sub> 环加成反应的催化剂,

	表 2 不同的锌基 NHC 化合物对 PO 和 CO <sub>2</sub> 环加成反应的影响 <sup>*</sup>	
Table 2	Effects of different zinc-based NHC compounds on cycloaddition of PO and CO	$a_2^a$

		Reaction results <sup>b</sup>		
Entry	Catalyst	Yield /%	Selectivity /%	TOF $/h^{-1}$
1	$ZnI_2$	Trace	_	_
2	$ZnBr_2$	Trace	-	-
3	3b	Trace	_	-
4	5b	Trace	_	-
5	PDBI	2	99	14
6 <sup>c</sup>	3b/ZnBr <sub>2</sub>	18	99	122
7 <sup>°</sup>	5b/ZnBr <sub>2</sub>	33	99	224
8 <sup>c</sup>	PDBI/ZnCl <sub>2</sub>	35	99	237
9 <sup>c</sup>	PDBI/ZnBr <sub>2</sub>	60	99	407
$10^{\rm c}$	PDBI/ZnI <sub>2</sub>	71	99	476
11	NHC-3b-ZnBr <sub>2</sub>	42	99	285
12	NHC-5b-ZnBr <sub>2</sub>	74	99	502
13	NHC-PDBI-ZnCl <sub>2</sub>	59	99	400
14	NHC-PDBI-ZnBr <sub>2</sub>	86	99	583
15	NHC-PDBI-ZnI <sub>2</sub>	97	99	657
16 <sup>d</sup>	NHC-PDBI/ZnI <sub>2</sub>	88	99	597
17 <sup>d</sup>	NHC-5b/ZnBr <sub>2</sub>	57	99	386

a. Reaction conditions: 40 mmol epoxide, 0.075% (Mole fraction) Cat., temperature 120 °C, CO<sub>2</sub> pressure 3 MPa, Time 2 h;

b. Reaction results were based on GC;

c. Mechanical mixture of PDBI and  $ZnX_2$  with molar ratio 1 : 1;

d. Mechanical mixture of NHC-PDBI and  $ZnI_2$  with molar ratio 1 : 1

系统考察了反应条件如温度、CO2压力、时间和催 化剂量等对 PC 产率的影响. 图 6(a) 所示,反应温度 对 PC 产率有显著影响. 催化活性随着温度从 80 升 高至 120 ℃几乎线性增加, 这归因于在高温下催化 剂中的活性物种与底物之间更有效地碰撞<sup>[33]</sup>,继续 升高温度到 130 ℃, PC 产率从 97% 缓慢增加到 99%. 因此, 选择 120 ℃ 作为优化温度. 反应压力对 PC 产率也有显著影响 (图 6(b)). 在 0.5~3 MPa 范围 内,随着 CO,压力的增加, PC 产率迅速增加.当 CO, 压力高于 3 MPa 时, PC 产率开始下降, 但 PC 的选择性没有明显变化. 文献中也观察到了压力对 催化活性的类似影响<sup>[34]</sup>. 这可能与催化体系中富 PO 液相和富 CO, 气相的相行为有关, 催化反应主 要发生在分散于液相中催化剂上,初始 CO,压力的 增加有助于增加液相中 CO,的扩散浓度,从而有助 于促进 PO 和 CO<sub>2</sub>环加成反应的进行. 然而, 当 CO, 压力超过 3 MPa 时, 较高的压力使更多的 PO 从液相进入气相,导致催化剂附近的液相 PO 浓度 分布减少,从而减缓了反应的进行<sup>[33-34]</sup>.因此 3 MPa是 PC 合成反应的最佳反应压力条件.图 6(c)为PC产率随着反应时间的变化曲线,随着反 应时间延长, PC产率迅速增加, 2h后可以达到 97%的优异值,继续延长时间至 2.5 h, PC 产率缓慢 增加至 99%. 在反应 1 h 后移除催化剂, 让滤液继续 进行反应,发现1h后PC产率缓慢增加到76%,说 明了催化剂相比于其他均相催化剂,不易溶解于反 应体系中,具有类多相的性质.在图 6(d) 为催化剂 量对 PC 产率的影响, 在催化剂与 PO 百分比在 0.025%~0.12%(Mole fraction)的范围内,随着催化 剂量百分比从 0.02% 增加到 0.075%(Mole fraction), PC 产率快速增加到 97% 左右, 随后随着催化剂量 百分比增加到 0.09% (Mole fraction), PC 产率缓慢 增加到 98%. 催化剂量百分比进一步增加到 0.12%(Mole fraction)引起 PC 产率轻微降低, 推测可



(a) catalyst amount; (b) reaction temperature; (c) CO<sub>2</sub> pressure; (d) reaction time

能是由于传质阻力增大造成<sup>[33]</sup>.因此,选择 0.075% (Mole fraction) 作为最合适的催化剂浓度.最后,以 120°C, 3 MPa, 2 h, 0.075% (Mole fraction) 作为催化 剂环加成反应的最佳条件.

#### 2.4 催化剂的普适性考察

为了考察上述最佳催化剂的普适性, 拓展了其他多种 PO 底物与 CO<sub>2</sub> 环加成反应. 由表 3 可知, 在相对优化条件下, NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> 催化剂能够高效催化多种 PO 与 CO<sub>2</sub> 反应生成相应的环状碳酸酯,可以高选择性和收率转化各种末端 PO. 值得一提的是, 环氧己烷和氧化苯乙烯的反应活性略低(Entry 5 和 Entry 6), 这是由于大的空间位阻阻碍了阴离子对于环氧环的亲核攻击. 由于双环产生的阻碍作用更大, 环氧环己烷相应的环状碳酸酯产率更(Entry 7), 但是, 通过延长反应时间仍然可以获得令人满意的碳酸环己烯酯产率.满意的碳酸环己烯酯产率.

#### 2.5 催化剂的循环使用

选取 NHC-PDBI-ZnI2 在相对优化条件下考察

催化剂的稳定性.在每次循环使用后,通过减压蒸馏 实现了产物和催化剂之间的分离,并且将所获得的 催化剂直接用于下一次重复运行.如图 7(a)所示, 在经过5次循环之后, PC的产率和选择性几乎不 变,表明催化剂具有较优异的稳定性.采用 ICP-AES 和 FT-IR 分别对新鲜和循环后的催化剂进行 了结构分析. ICP-AES结果表明, NHC-PDBI-ZnI, 催化剂中 Zn 的质量分数为 7.73%, 经过 5 次循环之 后, Zn 的质量分数几乎不变 (7.71%), 表明催化剂组 成稳定.此外,由于该催化剂的溶解性不好,具有类 多相催化剂的性质,进一步采用过滤分离的方式,考 察了催化剂的循环使用性. 如图 7(b) 所示, 催化剂 循环使用 3 次后 PC 的收率 97% 降至 20%, 对循环 之后的催化剂进行 ICP-AES 分析发现, Zn 的质量 分数几乎不变 (7.68%), 推测可能是由于催化剂的质 量减少引起 PC 产率降低的. 从 FT-IR 光谱图 (图 7(c)) 发现, 在 1 700~3 700 cm<sup>-1</sup> 之间, 每次通过减压 蒸馏进行循环后的 NHC-PDBI-ZnI2 催化剂相比于 新鲜的 NHC -PDBI-ZnI2 催化剂都出现了两个新的

Enter	Epoxides	Products	Results	
Entry			Yield /%	Selectivity /%
1	0	°, - °, - °, - °, - °, - °, - °, - °, -	97	≥99
2			99 <sup>b</sup>	≥99
3			95	≥99
4			93	≥99
5	°		75	≥99
6			53	≥99
	$\frown$	°	$18^{a}$	≥99
7	•	6-<	82 <sup>°</sup>	≥99

	表 3 $[NHC-PDBI-ZnI_2]$ 催化 CO <sub>2</sub> 与各种环氧化物的环加成反应 <sup>*</sup>	
Table 3	Coupling reaction of CO <sub>2</sub> with various epoxides catalyzed by [ NHC-PDBI-ZnI	2

a. Reaction conditions: 40 mmol epoxide, 0.075% (Mole fraction) Cat., temperature 120 °C, CO<sub>2</sub> pressure 3 MPa, Time 2 h;





Fig.7 (a) Homogeneous cycling test of PO and CO<sub>2</sub> cycloaddition reaction using NHC-PBDI-ZnI<sub>2</sub> (PO 40 mmol, catalyst 0.075%(Mole fraction), CO<sub>2</sub> pressure 3.0 MPa, temperature 120 °C, time 2 h); (b) Heterogeneous cycling test of PO and CO<sub>2</sub> cycloaddition reaction using NHC-PBDI-ZnI<sub>2</sub> (PO 40 mmol, catalyst 0.075%(Mole fraction), CO<sub>2</sub> pressure 3.0 MPa, temperature 120 °C, time 2 h); (c) FT-IR spectra of Fresh NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> and Homogeneous reused NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub>;
(d) FT-IR spectra of Fresh NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> and Heterogeneous reused NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub>

C==O 键的特征峰, 其中在 2 278 cm<sup>-1</sup> 处的峰可能是 CO<sub>2</sub> 物理吸附的 C==O 键的特征峰, 在 1715 cm<sup>-1</sup> 处的峰可能是氮杂卡宾位吸附 CO<sub>2</sub> 的 C==O 键特 征峰<sup>[31]</sup>. 此外, 从 FT-IR 光谱图 (图 7(d)) 发现, 反应 后直接过滤的 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub>/NHC-5b-ZnI<sub>2</sub> 催化 剂相比于新鲜的 NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub>/NHC-5b-ZnI<sub>2</sub> 催 化剂也出现了新的 C==O 键的特征峰, 表明该催化 剂的氮杂卡宾位能够吸附 CO<sub>2</sub>.

#### 2.6 机理推测

从 FT-IR 光谱图可以看出,  $CO_2$  和 PO 与 NHC-PDBI 催化剂反应之后, 在 1715 cm<sup>-1</sup> 处出现新的谱 带, 其对应于苯并咪唑环新的不对称 (C=O) 振动, 推测 CO<sub>2</sub> 被来自 NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub> 的卡宾位吸附活 化. 基于上述结果和先前的文献<sup>[35]</sup>, 我们提出了在 Zn 介导的氮杂卡宾化合物下 CO<sub>2</sub> 与 PO 环加成反 应机理 (图 8). 首先, PO 的 C—O 键被路易斯酸锌 中心活化形成锌-环氧化物加合物, 卤素阴离子作为 路易斯碱亲核攻击环氧化物的空间位阻较小的 β-碳原子, 促进 PO 的开环<sup>[35]</sup>. 两者之间的协同作用稳 定了中间体含氧阴离子插入 CO<sub>2</sub>. 同时, 来自 NHC-PDBI 的游离卡宾位吸附活化 CO<sub>2</sub>, 促使形成碳酸烷 基酯化合物, 最终分子内环闭合得到环状碳酸酯. 在 该催化体系中, NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub> 的氮杂卡宾位和路 易斯酸碱位的协同作用促进了反应的有效进行.



图 8 NHC-PDBI-ZnX2 催化 CO2 和环氧化物环加成反应的 合理机理

Fig.8 Plausible mechanism for the cycloaddition of CO<sub>2</sub> and epoxide catalyzed by NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub>

# 3 结论

合成了一系列新型芘标记的含溴亲核阴离子的 氮杂环卡宾前驱体化合物,引入卤化锌后,筛选出优 异的氮杂卡宾锌配合物作为单组分多功能催化剂, 在无溶剂和助催化剂的条件下显示出较高的 CO2 与 PO 合成环状碳酸酯活性和选择性. 其中 NHC-PDBI-ZnI,对 CO,与 PO 的环加成反应表现出最好 的催化活性,并且在其它 CO, 与 PO 的环加成反应 也表现出了优异的底物适应性. 该催化剂由于形成 NHC-Zn 强共价键而具有良好的稳定性,循环5次 之后催化活性几乎没有损失.同时,基于实验结果和 前人的研究提出了一个可能的反应机理,并推测催 化剂的高催化活性原因:(1)路易斯酸性锌物种的极 化作用与卤化物对 PO 的亲核进攻之间的协同作 用,促进了 PO 的开环; (2) 苯并咪唑的氮杂卡宾位 有效的活化吸附 CO2, 促进其反应成环. NHC-PDBI-ZnX2 优异的催化性能和独特的结构有望成为 CO2 转化多相催化体系的良好候选者.

#### 参考文献:

[1] a. Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs F C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of

carbon dioxide[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **3**(1): 43-81.

b. Liu Zhen(刘 振), Wu Yu-long(吴玉龙), Nie Yingfang(聂迎芳), et al. Advances in the synthesis of CO<sub>2</sub>-Based polycarbonate catalyzed by zinc glutarate(戊二酸 锌体系催化合成二氧化碳基聚碳酸酯研究进展)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2023, **37**(5): 498–511.

c. Ye Zhen(叶 朕), Luo Hao-lin(罗皓霖), Jiang Zhi(江 治), et al. Recent advances of photocatalytic CO<sub>2</sub> overall reduction(光催化还原二氧化碳全反应的研究进 展)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2023, 37(2): 174–186.

d. Tang Wen-bin(唐文彬), Zhang Zhi-xiang(张志翔), Chi Jia-sheng(池家晟), et al. The state of the art review on the photo-thermal reactor of CO<sub>2</sub> reduction(光热催化还原二氧化碳反应器研究进展)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2022, **36**(5): 499–512.

[2] a. Maeda C, Miyazaki Y, Ema T. Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide [J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(6): 1482–1497.

> b. Song Shao-jia(宋少佳), Zhang Xuan(张璇), Chen Yi-shuang(陈怡爽), *et al.* Structural-activity relationship of Indium-based catalysts for CO<sub>2</sub> oxidative propane dehydrogenation (In 基二氧化碳氧化丙烷脱 氢催化剂的研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(4): 338–346.

- [3] Kumaravel V, Bartlett J, Pillai S C. Photoelectrochemical conversion of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) into fuels and value-added products [J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(2): 486–519.
- [4] Nunes A V M, de Sousa A R S, da Ponte M N, et al.
   Phase behaviour study of chalcone in dense CO<sub>2</sub>[J]. J Supercrit Fluids, 2009, 49(1): 9–15.
- [5] Xiong Y, Ye J, Zhao C. Carbon dioxide conversion[J]. ChemNanoMat, 2021, 7(9): 967–968.
- [6] Ge W, Wang X, Zhang L, et al. Fully-occupied Keggin type polyoxometalate as solid base for catalyzing CO<sub>2</sub> cycloaddition and Knoevenagel condensation[J]. *Catal. Sci. Technol*, 2016, 6(2): 460–467.
- [7] Marino T, Ponte F, Mazzone G, *et al.* The ability of a zinc pyrrolidine complex to catalyze the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides: A mechanistic theoretical investigation [J]. *Dalton T*, 2017, 46(28): 9030–9035.
- [8] Ebrahimi A, Rezazadeh M, Khosravi H, *et al.* An aminopyridinium ionic liquid: A simple and effective bifunctional organocatalyst for carbonate synthesis

from carbon dioxide and epoxides[J]. *ChemPlusChem*, 2020, **85**(7): 1587–1595.

- Paddock R L, Nguyen S B T. Chemical CO<sub>2</sub> fixation: Cr (III) salen complexes as highly efficient catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(46): 11498–11499.
- [10] Tenhumberg N, Büttner H, Schäffner B, et al. Cooperative catalyst system for the synthesis of oleochemical cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and renewables[J]. Green Chem, 2016, 18(13): 3775–3788.
- [11] Xue Z, Zhao X, Wang J, et al. Bifunctional boron phosphate as an efficient catalyst for epoxide activation to synthesize cyclic carbonates with CO<sub>2</sub>[J]. Chem-Asian J, 2017, 12(17): 2271–2277.
- [12] Bousquet B, Martinez A, Dufaud V. Zinc-azatrane complexes as efficient catalysts for the conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. *Chem-CatChem*, 2018, **10**(4): 843–848.
- [13] Ema T, Miyazaki Y, Shimonishi J, et al. Bifunctional porphyrin catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>: Structural optimization and mechanistic study [J]. JAm Chem Soc, 2014, 136(43): 15270–15279.
- [14] Maeda C, Shimonishi J, Miyazaki R, et al. Highly active and robust metalloporphyrin catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from a broad range of epoxides and carbon dioxide[J]. Chem-Eur J, 2016, 22(19): 6556–6563.
- [15] Nasirov F, Nasirli E, Ibrahimova M. Cyclic carbonates synthesis by cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> with epoxides in the presence of zinc-containing and ionic liquid catalysts[J]. *J Iran Chem Soc*, 2022, **19**(2): 353–379.
- [16] Zhang X, Jia Y B, Lu X B, et al. Intramolecularly twocentered cooperation catalysis for the synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides[J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, **49**(46): 6589–6592.
- [17] Ren Y, Chen J, Qi C, et al. A new type of Lewis acid-base bifunctional M (salphen)(M= Zn, Cu and Ni) catalysts for CO<sub>2</sub> fixation[J]. ChemCatChem, 2015, 7(10): 1535–1538.
- [18] Escárcega Bobadilla M V, Martinez Belmonte M, Martin E, et al. A recyclable trinuclear Bifunctional catalyst derived from a tetraoxo Bis - Zn (salphen) metalloligand[J]. Chem-Eur J, 2013, 19(8): 2641–2648.
- [19] Seong E Y, Kim J H, Kim N H, et al. Multifunctional and sustainable Fe - iminopyridine complexes for the synthesis of cyclic carbonates [J]. ChemSusChem, 2019,

12(2): 409-415.

- [20] Naveen K, Ji H, Kim T S, *et al.* C<sub>3</sub>-symmetric zinc complexes as sustainable catalysts for transforming carbon dioxide into mono-and multi-cyclic carbonates[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2021, **280**: 119395.
- [21] Herrmann W A. N heterocyclic carbenes: A new concept in organometallic catalysis[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41(8): 1290–1309.
- [ 22 ] Scott N M, Nolan S P. Stabilization of organometallic species achieved by the use of N heterocyclic carbene (NHC) ligands[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2005, 2005(10): 1815–1828.
- [23] Gutiérrez S, Tomás-Gamasa M, Mascareñas J L. Organometallic catalysis in aqueous and biological environments: Harnessing the power of metal carbenes[J]. *Chem Sci*, 2022, **13**(22): 6478–6495.
- [24] Johnson M C, Rogers D, Kaminsky W, et al. CO<sub>2</sub> Hydrogenation catalyzed by a ruthenium protic N-heterocyclic carbene complex [J]. *Inorg Chem*, 2021, 60(8): 5996–6003.
- [25] Wang Wen-long(汪文龙), Lv Hui(吕辉), Zhang Guodong(张国栋), et al. Autocatalytic click chemistry: Synthesis and characterization of a novel hyper branched "click polymer" based on azacarbene copper complex(自催化点击化学:新型基于氮杂卡宾铜配合 物的超分枝"click 聚合物"的合成与表征)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2014, 28(1): 1-6.
- [26] Janeta M, Lis T, Szafert S. Zinc imine polyhedral oligomeric silsesquioxane as a quattro - site catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and low - pressure CO<sub>2</sub>[J]. *Chem-Eur J*, 2020, 26(60): 13686–13697.
- [27] Lin Y F, Huang K W, Ko B T, et al. Bifunctional ZIF-78 heterogeneous catalyst with dual Lewis acidic and basic sites for carbon dioxide fixation via cyclic carbonate synthesis[J]. J CO<sub>2</sub> Util, 2017, 22: 178–183.
- [28] Dagorne S. Recent developments on N-heterocyclic carbene supported zinc complexes: Synthesis and use in catalysis[J]. *Synthesis*, 2018, 50(18): 3662–3670.
- [29] Liu M, Lu X, Shi L, et al. Periodic mesoporous organosilica with a basic urea - derived framework for enhanced carbon dioxide capture and conversion under mild conditions[J]. ChemSusChem, 2017, 10(6): 1110– 1119.
- [30] Puthiaraj P, Ravi S, Yu K, et al. CO<sub>2</sub> adsorption and conversion into cyclic carbonates over a porous ZnBr<sub>2</sub>grafted N-heterocyclic carbene-based aromatic poly-

mer[J]. Appl Catal B-Environ, 2019, 251: 195-205.

- [31] Wang Yan-li (王艳丽), Chen Liu-qing (陈柳青), Liu Xu-guang (刘旭光), et al. Synthesis and spectral properties of 2-(2-Hydroxyphenyl) benzimidazole zinc(2-(2-羟基苯基)苯并咪唑锌的合成及其光谱性能研究)[J]. Funct Mater(功能材料), 2008, **39**(6): 971–974.
- [ 32 ] Roshan K R, Kathalikkattil A C, Tharun J, et al. Amino acid/KI as multi-functional synergistic catalysts for cyclic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> under mild reaction conditions: A DFT corroborated study [J]. Dalton Trans, 2014, 43(5): 2023–2031.
- [33] Mao P, Dai W, Yang W, et al. Polymer nanoparticles

grafted zinc-containing ionic liquids: A highly efficient and recyclable catalyst for cooperative cycloaddition of  $CO_2$  with epoxides[J]. *J CO<sub>2</sub> Util*, 2018, **28**: 96–106.

- Xie Y, Zhang Z, Jiang T, et al. CO<sub>2</sub> cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross linked polymer matrix [J]. Angew Chem Int Ed, 2007, 46(38): 7255–7258.
- [35] Rehman A, Saleem F, Javed F, et al. Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO<sub>2</sub> cycloaddition to epoxides[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(2): 105113.

# Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Epoxides Catalyzed by a Novel Nitrogen Heterocyclic Carbene Zinc Complex

XIE Ye-ye<sup>1,2</sup>, LAN Yong-cheng<sup>1,2</sup>, LIU Jian-hua<sup>1\*</sup>, HUANG Zhi-wei<sup>1\*</sup>, XIA Chun-gu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A series of novel pyrene labeled nitrogen heterocyclic carbene precursor compounds containing bromine nucleophilic anions were synthesized and coordinated with zinc halide to obtain NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub> (X=Cl, Br, I) catalysts with CO<sub>2</sub> capture ability and Lewis acid-base sites. The structure and chemical properties of these catalysts were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, XPS, FT-IR, <sup>13</sup>C CP-MAS NMR, and ICP-AES characterization techniques. The azacarbene zinc complex has been proven to be an effective single component multifunctional catalyst, exhibiting high catalytic activity and selectivity for the cycloaddition reaction of epoxy propane and CO<sub>2</sub>. The NHC-PDBI-ZnI<sub>2</sub> catalyst with the best activity achieved a yield of over 98% of propylene carbonate under mild conditions of 120 °C, 3.0 MPa and 2.0 h. The catalyst also exhibits excellent substrate universality and cyclic stability, attributed to the strong covalent bond formed between Lewis acidic Zn<sup>2+</sup> and NHC-PBDI main chain. In addition, the reaction mechanism was speculated based on FTIR and other characterizations. Among them, the synergistic effect of NHC-PDBI-ZnX<sub>2</sub>'s carbene adsorption activation of CO<sub>2</sub> and Lewis acid-base site ring opening promoted the effective cycloaddition reaction under solvent-free and cocatalyst free conditions.

Key words: carbon dioxide fixation; cyclic carbonate; zinc complex of azacarbene; single component multifunctional catalyst