

精细化工[®]

FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

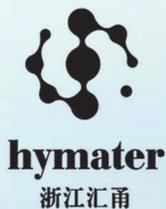
报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



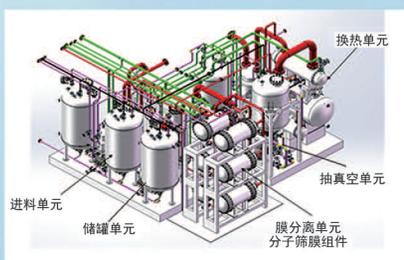
扫描二维码关注我们

《精细化工[®]》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

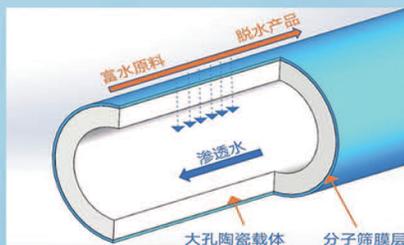


国家自然科学二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：www.hymater.com

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

NHC-Ag 修饰的钐配合物催化 CO₂ 与端炔的羧化反应

李金融, 王文玉, 王晓娟, 由立新*, 熊刚, 孙亚光*

(沈阳化工大学 理学院, 辽宁沈阳 110142)

摘要: 将 1,3-二(4-羧基苯甲基)-苯并咪唑鎓氯化物 (H₂BCBI) 与 Sm(NO₃)₃·6H₂O 在水热条件下进行反应, 得到了二维配位聚合物 [Sm(BCBI)(NO₃)₂·H₂O]_n (Sm-BCBI), 将其与乙酸银 (AgOAc) 作用引入氮杂环卡宾 (NHC)-Ag(I) 催化位点, 制备了氮杂环卡宾-银功能化的钐配合物 [NHC-Ag(I)@Sm-BCBI]。通过单晶 X 射线衍射仪、PXRD、TGA、XPS、电感耦合等离子体发射光谱仪、SEM 和 EDS 对 Sm-BCBI 和 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 进行了表征, 考察了 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化 CO₂ (0.1 MPa) 与苯乙炔 (1.0 mmol) 羧化反应的最佳条件, 考察了底物的拓展性。结果表明, Sm-BCBI 为二维层状结构; NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 具有良好的热稳定性, 且其中的银以 +1 价形式存在。在反应温度为 50 °C、以 Cs₂CO₃ (1.5 mmol) 为碱、*N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂, NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 用量 70 mg、反应时间为 16 h 的最佳条件下, 苯丙炔酸分离产率可达 80%。催化剂易回收, 循环使用 5 次后, 苯丙炔酸分离产率仍能达到 57%。

关键词: 氮杂环卡宾-银; 催化; CO₂; 端炔; 羧化反应

中图分类号: X701; TQ426; O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0865-07

NHC-Ag modified samarium coordination polymer for the catalysis of terminal alkynes carboxylation with CO₂

LI Jinrong, WANG Wenyu, WANG Xiaojuan, YOU Lixin*, XIONG Gang, SUN Yaguang*

(College of Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Two-dimensional coordination polymer [Sm(BCBI)(NO₃)₂·H₂O]_n (Sm-BCBI) was obtained from hydrothermal reaction of 1,3-bis(4-carboxybenzyl)-benzimidazolium chloride (H₂BCBI) and Sm(NO₃)₃·6H₂O. The *N*-heterocyclic carbene (NHC)-silver functionalized samarium coordination polymer [NHC-Ag(I)@Sm-BCBI] was prepared from the interaction of Sm-BCBI and silver acetate (AgOAc), with the NHC-Ag(I) catalytic sites introduced. Sm-BCBI and NHC-Ag(I)@Sm-BCBI were characterized by single crystal X ray diffractometer, PXRD, TGA, XPS, inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), SEM and EDS. The optimum carboxylation conditions of phenylacetylene (1.0 mmol) with CO₂ (0.1 MPa) catalyzed by NHC-Ag(I)@Sm-BCBI were then investigated, and the extendibility of the substrate was further investigated. The results showed that Sm-BCBI displayed a two-dimensional layer structure, while NHC-Ag(I)@Sm-BCBI exhibited good thermal stability with the silver in it existing in the form of +1 valence. Under the optimum reaction conditions of temperature 50 °C, Cs₂CO₃ (1.55 mmol) as base, *N,N*-dimethylformamide as solvent, NHC-Ag(I)@Sm-BCBI dosage 70 mg and reaction time 16 h, the separation yield of phenylpropionic acid could reach 80%. Moreover, NHC-Ag(I)@Sm-BCBI was easy to recover, and the separation yield of phenylpropionic acid could still reach 57% after 5 times of recycling.

Key words: *N*-heterocyclic carbene-Ag; catalysis; CO₂; terminal alkynes; carboxylation reaction

收稿日期: 2023-05-23; 定用日期: 2023-07-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230415

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究经费项目 (LJKZ0432)

作者简介: 李金融 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 2021112@stu.syuct.edu.cn。联系人: 由立新 (1974—), 男, 副教授, E-mail: youlx@syuct.edu.cn; 孙亚光 (1972—), 男, 教授, E-mail: sunyaguang@syuct.edu.cn。

通过化学转化实现 CO₂ 的资源化利用,不仅可以缓解温室效应,还可以获得高附加值化学品^[1-3]。在温和条件下高效转化 CO₂ 已成为最具挑战性的研究热点之一。

丙炔酸类化合物作为重要的有机合成子,可以用来制备天然产物、药物中间体和药物分子。相比于炔丙醇^[4]或炔丙醛^[5]氧化等传统方法,使用过渡金属催化 CO₂ 插入端炔 C_{sp}-H 键,是合成炔酸类化合物最为经济有效的方式,既可避免繁琐、昂贵的预活化步骤,又具有操作简便、条件温和、绿色环保等优点。更重要的是,这一方法利用无毒、存在温室效应的 CO₂ 作为羧化试剂,为 CO₂ 的化学转化提供了有效途径^[6]。

1994 年, FUKUE 等^[7]报道了过渡金属铜 (CuI) / 银 (AgNO₃) 催化 CO₂ 与端炔的羧化反应,铜盐和银盐催化该反应的机理相似,而银盐催化剂更为稳定。另外,由于银独特的 d₁₀ 电子排布方式,更容易与 C≡C 键相互作用形成 Ag-π 配合物,从而活化 C_{sp}-H 键^[8]。相比于银盐-配体催化体系^[9],含银配位聚合物催化活性高且可以重复使用^[10-11]。氮杂环卡宾 (NHC) 具有较强的 σ 供体和较弱的 π 接受特性^[12],将其与金属结合生成的氮杂环卡宾-金属 (NHC-M),进一步增强了化合物的结构稳定性、催化活性及选择性^[13-14]。HONG 等^[15]研究发现, NHC-Ag 化合物能够有效地催化 CO₂ 与端炔的羧基化反应。但将 NHC-Ag 活性位点锚定在配位聚合物,并用于端炔的羧基化反应还鲜见报道。

基于以上原因,本文拟以一种氮杂环卡宾前驱体 1,3-二(4-羧基苯甲基)-苯并咪唑镧氯化物 (H₂BCBI) 为有机配体,在水热条件下与六水合硝酸钐 [Sm(NO₃)₃·6H₂O] 进行反应来制备结构稳定的二维配位聚合物 [Sm(BCBI)(NO₃)₂·H₂O]_n (Sm-BCBI)。再将 Sm-BCBI 与乙酸银 (AgOAc) 作用,引入 NHC-Ag 催化位点,得到氮杂环卡宾-银功能化的催化剂 [NHC-Ag(I)]@Sm-BCBI。将其用于催化 CO₂ 与端炔的羧化反应。该催化剂的制备与应用不仅为丙炔酸类化合物的合成提供有效途径,也将丰富 NHC-M 在非均相催化领域的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对氯苯乙炔、苯乙炔、4-乙炔基苯甲醚、4-甲基苯乙炔、对氟苯乙炔、乙酸银、Sm(NO₃)₃·6H₂O、无水硫酸钠、NaCl、NaOH、叔丁醇钾 (*t*-C₄H₉OK),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;乙腈 (CH₃CN)、二甲基亚砜 (DMSO)、*N,N*-二甲基

甲酰胺 (DMF)、二氯甲烷 (CH₂Cl₂)、乙醚 (Et₂O)、盐酸 (质量分数为 36%~38%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甲苯 (Toluene)、四氢呋喃 (THF)、1,4-二氧六环 (Dioxane)、无水甲醇 (MeOH)、乙酸乙酯,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;Na₂CO₃、K₂CO₃、Cs₂CO₃,分析纯,北京百灵威科技有限公司。

SHB-II 循环水式真空泵,上海比郎仪器有限公司;DGG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;AVANCE III 500 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;Quanta FEG 450 型扫描电子显微镜,美国 FEI 公司;DZF-6050 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES),安捷伦科技(中国)有限公司;XtaLABmini 台式小分子单晶 X 射线分析仪、SmartLab 9 kW 粉末 X 射线衍射仪 (PXRD),日本理学公司;SCW X-4A 显微熔点仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;SAT 449F5 同步热分析仪 (TGA),德国 Netzsch 公司;Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;SU 8100 型 X 射线能谱仪 (EDS),日本株式会社日立制作所。

1.2 制备方法

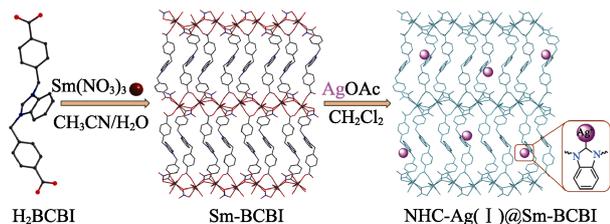
1.2.1 Sm-BCBI 的制备

1,3-二(4-羧基苯甲基)-苯并咪唑镧氯化物 (H₂BCBI) 制备过程参照文献^[16]方法。将 0.0123 g (0.03 mmol) H₂BCBI 和 0.0667 g (0.15 mmol) Sm(NO₃)₃·6H₂O 加入 23 mL 聚四氟乙烯反应釜中,向其加入 2 mL 蒸馏水和 5 mL CH₃CN,超声使其分散均匀。将反应釜放入 140 °C 电热恒温鼓风干燥箱中反应 72 h 后,在 24 h 内将温度降到室温。反应混合物使用溶剂 [V(蒸馏水):V(CH₃CN)=2:5] 进行反复清洗、收集,自然晾干。得到淡黄色长条状晶体 (Sm-BCBI),产率 84%。

1.2.2 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂的制备

首先,将 Sm-BCBI 浸泡在甲醇中活化 48 h,减压除去溶剂,然后在 50 °C 下真空干燥 12 h。取 0.0660 g (0.10 mmol) Sm-BCBI、0.0125 g (0.075 mmol) AgOAc 和 60 mL CH₂Cl₂ 加入到 100 mL 两口反应瓶中。室温下,将装置进行避光和氩气保护处理,搅拌 12 h 后加热至 39 °C,继续搅拌 24 h。反应结束后进行减压抽滤,依次用 CH₂Cl₂ (5 mL)、MeOH (5 mL)、Et₂O (5 mL) 洗涤固体 3 次,在 40 °C 下进行真空干燥 12 h,得到浅棕色固体 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI,合成路线如图 1 所示。

通过 ICP-OES 分析显示:催化剂 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 中银的质量分数为 0.50%。



注: 黑色为 C、红色为 O、蓝色为 N、棕色为 Sm

图 1 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的合成路线示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis route of NHC-Ag(I)@Sm-BCBI

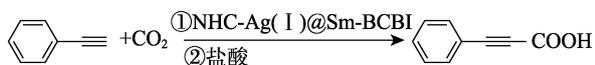
1.3 表征和性能测试

晶体结构测定: 在 293 K 下采用台式小分子单晶 X 射线分析仪进行, 石墨单色器单色化 Cu-K_α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm) 作为入射光线, 以 ω -2 θ 扫描方式收集衍射点。晶体结构使用 SHELXS-97 程序由直接法解出^[17]。PXRD 测试: 在扫描角度为 3°~55°, 步长为 0.02°, 速率 0.1 (°)/s 的测试条件下进行。TGA 测试: 采用 TGA 在 N₂ 氛围下, 以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C 对催化剂进行测试。XPS 测试: X 射线激发源为 Al K_α, $h\nu = 1486.6$ eV (其中, h 为普朗克常量, 6.6×10^{-34} J·s; ν 为光的频率, Hz), 以 C 1s 的结合能 (284.80 eV) 为能量标准进行荷电校正。SEM 测试: 扫描电压 20 kV。

1.4 催化性能测试

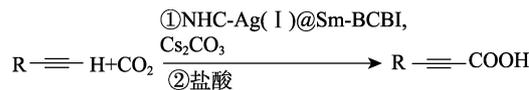
1.4.1 催化剂活性测试

将 1.0 mmol 苯乙炔、1.5 mmol 碱 (Cs₂CO₃、*t*-C₄H₉OK、NaOH、K₂CO₃、Na₂CO₃) 和一定量 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 放入 25 mL 反应管中, 加入 5 mL 溶剂, 在 50 °C 下搅拌 16 h, 然后引入一个 CO₂ 球袋, 开始反应, 保持 CO₂ 为 0.1 MPa。反应结束后, 用 15 mL 蒸馏水稀释反应混合物, 离心分离固体残留物。在分液漏斗中用 10 mL CH₂Cl₂ 洗涤液体混合物 3 次, 将水层用 1 mol/L 的盐酸酸化至 pH = 1, 再在分液漏斗中用 10 mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 萃取液用饱和 NaCl 溶液洗涤, 分离提取上层液; 无水硫酸钠干燥后旋转蒸发除去溶剂, 得到 0.1173 g 苯丙炔酸, 分离产率 (简称产率) 为 80%, 熔点为 133~135 °C。¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ : 13.74 (s, 1H), 7.63~7.58 (m, 2H), 7.53 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.52 (s, 1H)。反应过程如下所示:



1.4.2 底物拓展实验

在最优反应条件下 (CO₂ 为 0.1 MPa、反应温度为 50 °C、以 Cs₂CO₃ 为碱、DMF 为溶剂、催化剂 70 mg、反应时间 16 h), 以不同取代苯乙炔为底物进行反应, 计算分离产率。反应过程如下所示:



1.4.3 循环性能测试

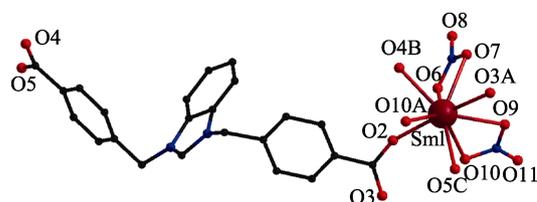
在 CO₂ 与苯乙炔的最优条件下 (CO₂ 为 0.1 MPa、反应温度为 50 °C、以 Cs₂CO₃ 为碱、DMF 为溶剂、NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 70 mg、反应时间 16 h), 反应结束后, 将催化剂通过离心的方法分离出来, 依次用 20 mL 蒸馏水、20 mL 甲醇与 20 mL 丙酮洗涤。并将其置于 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h 回收, 继续用于下一次催化实验。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 Sm-BCBI 晶体结构

图 2 为 Sm-BCBI 中 Sm³⁺ 的配位环境图。



对称码: A=1.5-x, 0.5+y, 0.5-z; B=1-x, 2-y, 1-z; C=0.5+x, 1.5-y, -0.5+z; Sm1 代表在这个结构单元中编号为 1 的 Sm 原子

图 2 Sm-BCBI 中 Sm³⁺ 的配位环境图

Fig. 2 Coordination environment of Sm³⁺ in Sm-BCBI

由图 2 可知, Sm-BCBI 为单斜晶系, 结晶在 C2/c 空间群。配合物的不对称结构单元包含 1 个 Sm³⁺, 1 个 L 配体和 2 个 NO₃。每个 Sm³⁺ 与来自 4 个不同的 L 配体的 4 个 O 原子和 3 个 NO₃ 的 5 个 O 原子进行配位。L-配体采用 (κ_1 - κ_1 - μ_2)-(κ_1 - κ_1 - μ_2)- μ_4 配位模式与 4 个 Sm³⁺ 相连。相邻的 Sm³⁺ 通过来自 L-配体的羧基沿 *c* 轴形成一维链, 1D 链进一步通过 L-配体连接延伸成 2D 层状结构。

2.1.2 PXRD 分析

对 Sm-BCBI、使用前后的 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 进行了 PXRD 测试, 结果如图 3 所示。

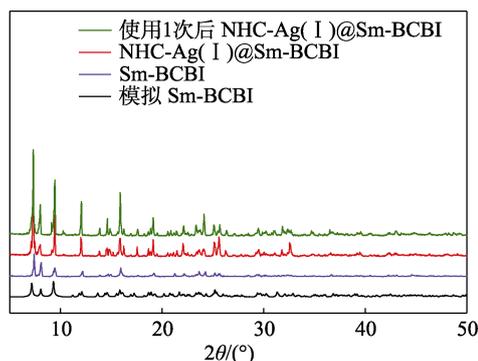


图 3 样品的 PXRD 谱图

Fig. 3 PXRD patterns of samples

由图 3 可知, Sm-BCBI 与模拟 Sm-BCBI 峰型相一致, 表明所制备的 Sm-BCBI 具有良好的结晶度; Sm-BCBI 通过与 AgOAc 进行合成并修饰后, 得到的 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂 PXRD 峰型基本保持一致, 表明 Sm-BCBI 修饰后仍保持其结构的稳定性及完整性, 进一步表明催化剂框架结构的完整性。

2.1.3 TGA 分析

采用 TGA 对 Sm-BCBI 和 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 进行 TGA 测试, 结果如图 4 所示。

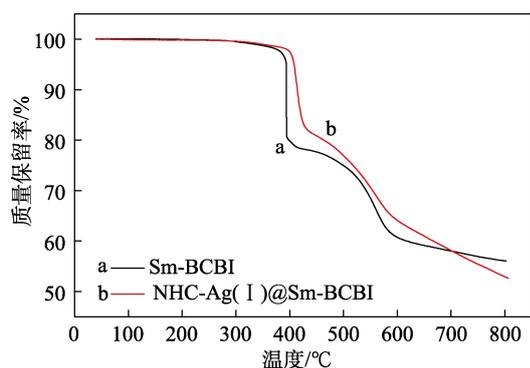


图 4 Sm-BCBI、NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of Sm-BCBI and NHC-Ag(I)@Sm-BCBI

由图 4 可见, Sm-BCBI 和 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 TGA 曲线基本一致, 在 400 °C 之前没有明显失重, 表明该催化剂具有良好的热稳定性。

2.1.4 XPS 分析

为了研究化合物中元素的化学状态, 特别是银的结合能变化情况, 对 Sm-BCBI 及 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化苯乙炔与 CO₂ 的羧化反应前及使用 1 次后分别进行 XPS 测试, 结果如图 5 所示。

由图 5a 可知, 在制备的催化剂中检测到 C、N、O、Sm 和 Ag 元素, 这与 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂的元素组成相一致。

由于 C—Ag 键的形成会引起咪唑环中 N 原子的电子云密度变化。如图 5b 所示, 与 Sm-BCBI 中 N 元素结合能 (401.6 和 407.2 eV) 相比, NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 中结合能 (401.2 和 406.7 eV) 变小。

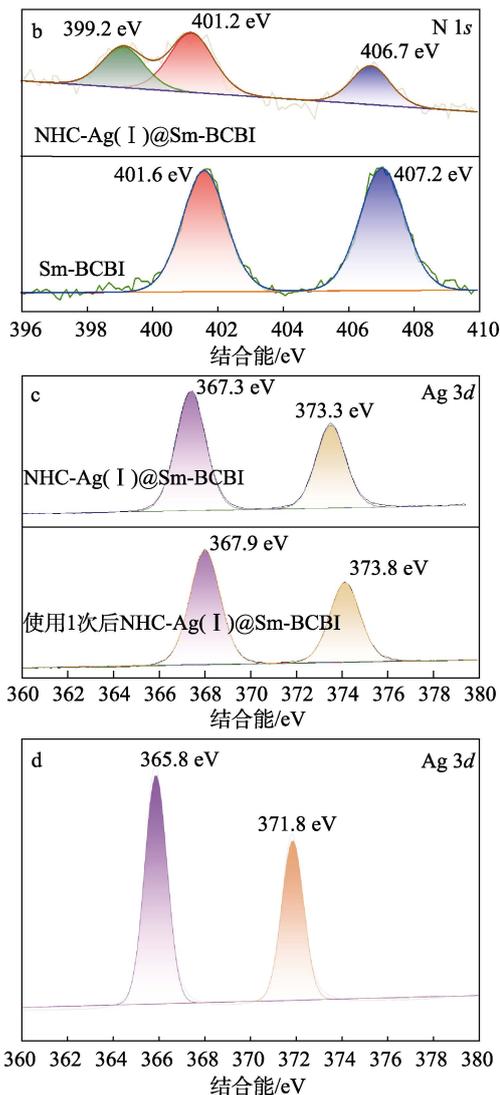
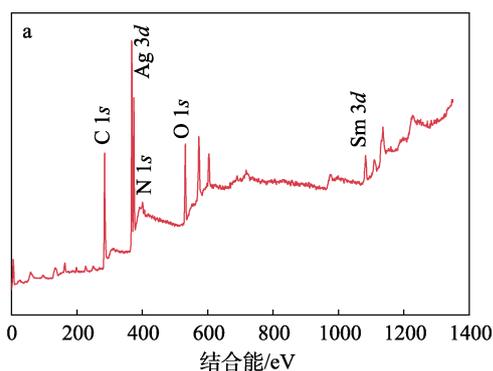


图 5 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 XPS 全谱(a); NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 和 Sm-BCBI 中 N 1s 的 XPS 谱图 (b); 使用前和使用 1 次后 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 中 Ag 3d 的 XPS 谱图 (c); AgOAc 中 Ag 3d 的 XPS 谱图 (d)

Fig. 5 Full XPS spectrum of NHC-Ag(I)@Sm-BCBI (a); N 1s XPS spectra in NHC-Ag(I)@Sm-BCBI and Sm-BCBI (b); Ag 3d XPS spectra of NHC-Ag(I)@Sm-BCBI before and after use (c); Ag 3d XPS spectrum of AgOAc (d)

其中, 在 399.2 eV 附近形成的新峰表明, Sm-BCBI 中部分 C2 原子与 Ag 生成 C—Ag 键, 这与文献[18]报道一致。由图 5c 和 d 可知, Ag 3d 区域的高分辨率光谱中 Ag 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 结合能分别在 367.3 与 373.3 eV 处, 对应的是 Ag⁺ 的特征结合能^[18-19], 表明 Ag 在 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂使用前均以后均以 Ag⁺ 形式存在。没有检测到 Ag⁰ (368.4、374.4 eV)^[20] 以及 AgOAc (365.8、371.8 eV) 的特征结合能, 证实了 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂中没有银纳米粒子和 AgOAc 的存在。

2.1.5 SEM 分析

图 6 为 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 SEM 图及元素映射图。

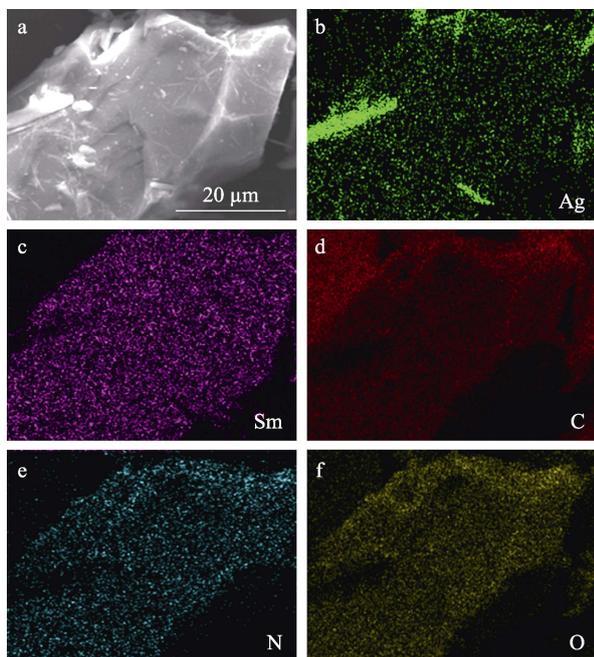


图 6 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 SEM 图 (a) 及元素映射图 (b~f)

Fig. 6 SEM image of NHC-Ag(I)@Sm-BCBI (a) and elemental mapping images (b~f)

由图 6 可以发现, NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 中存在 C、N、O、Ag、Sm 5 种元素, 且这些元素均匀地分布在催化剂中。

图 7 为 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 EDS 谱图。

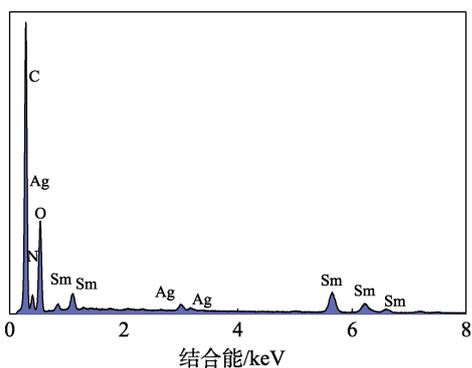


图 7 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的 EDS 谱图

Fig. 7 EDS spectrum of NHC-Ag(I)@Sm-BCBI

由图 7 可知, NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 中含有 C、N、O、Sm 及 Ag, 这与 XPS 和元素映射结果一致。

2.2 催化性能分析

按照 1.4.1 节实验方法, 固定其他条件, 分别考察了反应溶剂、碱类型、反应时间、反应温度及催化剂用量对苯丙炔酸产率的影响, 结果见表 1。

表 1 CO₂ 与端炔 (苯乙炔) 的羧化反应条件的优化
Table 1 Optimization of conditions for carboxylation of CO₂ and terminal alkyne (phenylacetylene)

序号	溶剂	碱	时间/h	催化剂/mg	温度/°C	产率/%
1	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	70	50	80
2	DMSO	Cs ₂ CO ₃	16	70	50	70
3	CH ₃ CN	Cs ₂ CO ₃	16	70	50	65
4	THF	Cs ₂ CO ₃	16	70	50	30
5	Dioxane	Cs ₂ CO ₃	16	70	50	25
6	Toluene	Cs ₂ CO ₃	16	70	50	<5
7	DMF	<i>t</i> -C ₄ H ₉ OK	16	70	50	72
8	DMF	NaOH	16	70	50	56
9	DMF	K ₂ CO ₃	16	70	50	30
10	DMF	Na ₂ CO ₃	16	70	50	23
11	DMF	Cs ₂ CO ₃	14	70	50	68
12	DMF	Cs ₂ CO ₃	12	70	50	55
13	DMF	Cs ₂ CO ₃	10	70	50	16
14	DMF	Cs ₂ CO ₃	8	70	50	10
15	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	70	80	60
16	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	70	70	68
17	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	70	60	75
18	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	70	40	25
19	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	60	50	75
20	DMF	Cs ₂ CO ₃	16	50	50	65

注: 反应条件为 CO₂ (0.1 MPa)、苯乙炔 (1.0 mmol)、碱 (1.5 mmol)、溶剂 (5 mL)。

由表 1 中的序号 1~6 可知, DMF 为溶剂时, 苯丙炔酸产率最高, 为 80%, 所以后续实验选取 DMF 为溶剂; 由序号 1、7~10 发现, 当使用 Cs₂CO₃ 为碱时, 苯丙炔酸产率最高, 其余产率均较低, 所以, 后续实验选择 Cs₂CO₃ 为碱; 由序号 1、11~14 可见, 随着反应时间的延长, 苯丙炔酸产率逐渐增大, 当反应时间为 16 h 时, 苯丙炔酸产率最高, 达到了 80%。所以, 最佳反应时间为 16 h; 由序号 1、15~18 可知, 随着反应温度的升高, 苯丙炔酸产率呈先增大后下降的趋势, 当反应温度为 50 °C, 苯丙炔酸产率最大, 所以选取 50 °C 为最佳反应温度; 由序号 1、19~20 可知, 催化剂的最佳用量为 70 mg。

综上所述, 苯乙炔与 CO₂ 羧化反应的最佳条件: CO₂ (0.1 MPa)、Cs₂CO₃ (1.5 mmol) 为碱、DMF (5 mL) 为溶剂、NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 用量为 70 mg、反应温度为 50 °C、反应时间为 16 h。在此条件下, 苯丙炔酸产率可达到 80%。催化剂的转化数 (TON) 为 309。与已有研究^[7,21]相比, 催化剂用量较低, 反应条件也更为温和。另外, 在最佳反应条件下, 使用相同 Ag 含量的 AgOAc 为催化剂, 苯丙炔酸产率 <5%, 进一步表明, 氮杂环卡宾可以有效地活化 Ag。

2.3 底物拓展分析

在上述最佳条件, 考察了 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化不同取代基苯乙炔与 CO₂ 羧化反应的影响, 结果见表 2。

表 2 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化 CO₂ 与不同端炔的羧化反应Table 2 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI catalyzed carboxylation of CO₂ with different terminal alkynes

序号	底物	产物	产率/%
1			80
2			79
3			75
4			76
5			77

注：反应条件为 CO₂ (0.1 MPa)、反应温度 50 °C、炔烃 (1.0 mmol)、Cs₂CO₃ (1.5 mmol)、DMF (5 mL)、NHC-Ag(I)@Sm-BCBI (70 mg)、反应时间 16 h。

由表 2 可以发现，无论是吸电子基（—F、—Cl）还是供电子基（H₃CO—、CH₃—）对催化剂的活性都有一定的影响，但产率仍可 ≥ 75%，说明该催化剂具有良好的催化活性和官能团普适性。

2.4 循环性能分析

在最佳反应条件〔苯乙炔 (1.0 mmol)、CO₂ (0.1 MPa)、Cs₂CO₃ (1.5 mmol) 为碱、DMF 为溶剂、NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 用量为 70 mg、反应温度为 50 °C、反应时间为 16 h〕下，对 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的循环性能进行了评价，结果见图 8。

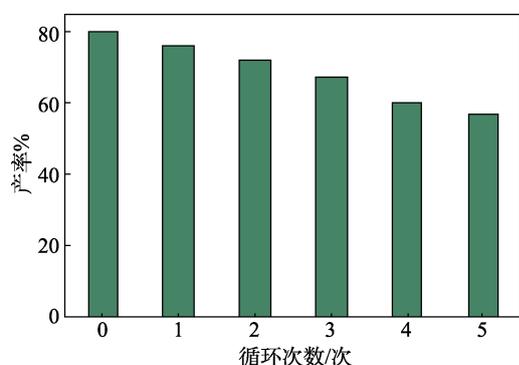


图 8 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 的循环性能

Fig. 8 Cyclic performance of NHC-Ag(I)@Sm-BCBI

由图 8 可知，NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 循环使用 5 次后，苯丙炔酸产率由原来的 80% 降到 57%。通过称量发现，活性下降是因为催化剂循环使用后多次洗涤、分离造成损失引起的（每次循环实际使用催化剂质量分别为 66、60、53、49 和 45 mg）。由图 3 可知，使用后的 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂的 XPS 峰型未发生较大变化，与新制的催化剂基本保持一致；而从图 5c 也可以看出，使用 1 次后的催化剂中 Ag 仍以 +1 价存在。这表明将 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂应用于 CO₂ 与苯乙炔的羧化反应中

具有良好的稳定性以及可重复使用性。

3 结论

以氮杂环卡宾前驱体咪唑鎓盐为有机配体，制备了一种结构稳定的二维层状结构配位聚合物。通过合成后修饰的方法引入 NHC-Ag(I) 催化位点，得到氮杂环卡宾银功能化的 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 催化剂。此催化剂具有良好的稳定性，且催化剂中的银以 +1 价存在。

将催化剂应用于 CO₂ (0.1 MPa) 与苯乙炔的羧化反应中，其最佳反应条件为苯乙炔 1.0 mmol、反应温度 50 °C、1.5 mmol Cs₂CO₃、5 mL DMF、NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 用量 70 mg、反应时间 16 h，在此条件下，苯丙炔酸产率可达 80%。催化剂 NHC-Ag(I)@Sm-BCBI 在循环使用后结构基本没有发生变化。同时，在最佳反应条件下，探究了不同端炔与 CO₂ 的羧化反应，结果表明，具有供电子和吸电子基团的端炔对 CO₂ 的反应都具有较高活性，产物产率均 ≥ 75%。

参考文献：

- MIR S H, YADAV V K, SINGH J K. Efficient CO₂ capture and activation on novel two-dimensional transition metal borides[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(26): 29703-29710.
- OUYANG H, SONG K P, DU J, *et al.* Creating chemisorption sites for enhanced CO₂ chemical conversion activity through amine modification of metalloporphyrin-based hypercrosslinked polymers [J]. Chem Eng J, 2022, 431: 134326.
- ARNDT M, RISTO E, KRAUSE T, *et al.* C—H carboxylation of terminal alkynes catalyzed by low loadings of silver(I)/DMSO at ambient CO₂ pressure[J]. ChemCatChem, 2012, 4(4): 484-487.
- MANNAM S, SEKAR G. CuCl catalyzed selective oxidation of primary alcohols to carboxylic acids with *tert*-butyl hydroperoxide at room temperature[J]. Tetrahedron Lett, 2008, 49(15): 2457-2460.
- CURTIN D Y, FLYNN E W, NYSTROM R F. Reaction of stereoisomeric C¹⁴-labeled 1-bromo-2,2-diarylethylenes and β -bromostyrenes with butyllithium[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(17): 4599-4601.
- KITAMURA T. Transition-metal-catalyzed hydroarylation reactions of alkynes through direct functionalization of C—H bonds: A convenient tool for organic synthesis[J]. Eur J Org Chem, 2009, 2009(8): 1111-1125.
- FUKUE Y, OI S, INOUE Y. Direct synthesis of alkyl 2-alkynoates from alk-1-yne, CO₂, and bromoalkanes catalyzed by copper(I) or silver(I) salt[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116(18): 2091.
- FANG G C, BI X F. Silver-catalyzed reactions of alkynes: Recent advances[J]. Chem Soc Rev, 2015, 44(22): 8124-8173.
- YU D Y, ZHANG Y G. Copper- and copper-*N*-heterocyclic carbene-catalyzed C—H activating carboxylation of terminal alkynes with CO₂ at ambient conditions[J]. Proc Natl Acad Sci, 2010, 107(47): 20184-20189.
- LIU X H, MA J G, NIU Z, *et al.* An efficient nanoscale heterogeneous catalyst for the capture and conversion of carbon dioxide at ambient pressure[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2015, 54(3): 988-991.
- XIONG G, YU B, DONG J, *et al.* Cluster-based MOFs with accelerated chemical conversion of CO₂ through C—C bond formation[J]. Chem Commun, 2017, 53(44): 6013-6016.
- MA M T, LU J M. Dinuclear Pd(II)-NHC complex derived from proline and its application toward Mizoroki-Heck reaction performed in water[J]. Appl Organomet Chem, 2012, 26(4): 175-179.

- [13] GOYAL V, SARKI N, NARANI A, *et al.* NHC-catalyzed CO₂ fixations in organic synthesis[M]. Berlin: Ernst & Sohn, 2020: 367-396.
- [14] GUO J (郭杰), ZHANG F (张帆), XIE S Y (谢世玉), *et al.* NHC-Pd functionalized coordination polymer (NHC-Pd@Zn-L): Synthesis, characterization and catalytic performance in Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2022, 73(8): 3608-3614.
- [15] HONG J, LI M, ZHANG J N, *et al.* C—H bond carboxylation with carbon dioxide[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1): 6-39.
- [16] YANG P, XIONG G, HE Y K, *et al.* Novel Zn and Cd coordination polymers assembled from imidazole-based zwitterionic ligands: Synthesis, crystal structures, and luminescence properties[J]. *Russ J Coord Chem*, 2019, 45(10): 741-747.
- [17] SHELDRICK G M. SHELXS-97, program for the solution of crystal structures[M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
- [18] FERRARIA A M, CARAPETO A P, DO REGO A M B. X ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited[J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 1988-1991.
- [19] HOFLUND G B, WEAVER J F, EPLING W S. Ag foil by XPS[J]. *Surface Science Spectra*, 1994, 3(2): 151-156.
- [20] CHEN Y N, LENG L. Silver nanoparticles doped TiO₂ catalyzed Suzuki-coupling of bromoaryl with phenylboronic acid under visible light[J]. *J Photochem Photobiol B*, 2020, 205: 111807.
- [21] YU D Y, ZHANG Y G. The direct carboxylation of terminal alkynes with carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(5): 1275-1279.

(上接第 777 页)

- [7] DECKER C, BIRY S, ZAHOUILY K. Photostabilisation of organic coatings[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1914, 49(1): 111-119.
- [8] GIJSMAN P. A review on the mechanism of action and applicability of hindered amine stabilizers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 145: 2-10.
- [9] GUGUMUS F. Photooxidation of polymers and its inhibition[J]. *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, 1990, 2: 29-162.
- [10] HANS Z. *Plastics additives handbook*[M]. 6th ed. Munich: Hanser Gardner, 2009: 42-46.
- [11] HODGSON J L, COOTE M L. Clarifying the mechanism of the denison cycle: How do hindered amine light stabilizers protect polymer coatings from photo-oxidative degradation?[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(10): 4573-4583.
- [12] BOLSMAN T A B M, BLOK A P, FRIJNS J H G. Mechanism of the catalytic inhibition of hydrocarbon autoxidation by secondary amines and nitroxides[J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1978, 97(12): 313-319.
- [13] GIJSMAN P, HENNEKENS J, TUMMERS D. The mechanism of action of hindered amine light stabilizers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1993, 39(2): 225-233.
- [14] GIJSMAN P, DOZEMAN A. Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 53(1): 45-50.
- [15] GUGUMUS F. Findings pertaining to polyethylene photooxidation[J]. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 1989, 25(1): 1-22.
- [16] HOVESTADT W, MEIER-WESTHUES U, PETZOLDT J, *et al.* Varnishing technology. Scratch resistant and shiny. Polyurethane in primary automobile varnishing[J]. *Mo Metalloberfläche Beschichten Von Metall Und Kunststoff*, 2000, 54: 60-62, 64.
- [17] NICHOLS M E, KABERLINE S L. Migration of hindered amine light stabilizers in automotive clearcoats[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2013, 10(3): 427-432.
- [18] GERLOCK J L, KUCHEROV A V, SMITH C A. Determination of active HALS in automotive paint systems II: HALS distribution in weathered clearcoat/basecoat paint systems[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73(2): 201-210.
- [19] AFONSO C A M, LOURENCO N M T, ROSATELLA A D A. Synthesis of 2,4,6-tri-substituted-1,3,5-triazines[J]. *Molecules, Molecular Diversity Preservation International*, 2006, 11(1): 81-102.
- [20] CUI Z H, XIA G, CHEN W G, *et al.* Synthesis of novel multifunctional photostabilizers containing UVA and HALS moieties and their effects on polymers and dyes[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2020, 26(3): 259-267.
- [21] MATUANA L M, JIN S, STARK N M. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(1): 97-106.
- [22] ZHANG W, LIU D, HUA C W, *et al.* Synthesis and properties of multifunctional nitroxyl radical hindered-amine light stabilizers[J]. *Heterocyclic Communications*, 2015, 21(2): 77-81.
- [23] LI Y C, XUE B Q, QI P, *et al.* The synergistic effect between bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate and polysiloxane on the photo-aging resistance and flame retardancy of polypropylene[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 234: 109666.
- [24] LIU N, PAN J Q, LAU W W Y. Preparations and properties of new monomeric light stabilizers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63(1): 71-77.

(上接第 864 页)

- [16] DING W, WANG X J, YANG C, *et al.* Interfacial photo-reduction of graphene oxide on defective WO_{3-x} for multifunctional applications in sensor, catalyst and supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154877.
- [17] ZOU Z S, ZHO Z H, ZHANG Z Q, *et al.* Room-temperature optoelectronic gas sensor based on core-shell g-C₃N₄@WO₃ heterocomposites for efficient ammonia detection[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(3): 2110-2118.
- [18] GU D (顾登), MING T (明涛), ZHANG H Y (张含烟), *et al.* Construction of 2D/2D WO₃/Ag:ZnIn₂S₄ Z-scheme heterojunction composites for visible light catalysis[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1-16.
- [19] PARK J, LIU H, PIAO G X, *et al.* Synergistic conversion of CO₂ into C1 and C2 gases using hybrid In-doped TiO₂ and g-C₃N₄ photocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437(2): 135388.
- [20] TANG M L, AO Y H, WANG P F, *et al.* All-solid-state Z-scheme WO₃ nanorod/ZnIn₂S₄ composite photocatalysts for the effective degradation of nitenpyram under visible light irradiation[J]. *J Hazardous Materials*, 2020, 387: 121713.
- [21] GE W, LIU K, DENG S K, *et al.* Z-scheme g-C₃N₄/ZnO heterojunction decorated by Au nanoparticles for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 607: 155036.
- [22] KE J, ZHOU H R, LIU J, *et al.* Crystal transformation of 2D tungstic acid H₂WO₄ to WO₃ for enhanced photocatalytic water oxidation[J]. *J Colloid and Interface Science*, 2018, 514: 576-583.
- [23] YUAN L, QI M Y, TANG Z R, *et al.* Coupling strategy for CO₂ valorization integrated with organic synthesis by heterogeneous photocatalysis[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(39): 21150-21172.
- [24] MATERIALI D S, BICOCCA U M. H₂O adsorption on WO₃ and WO_{3-x} (001) surfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 23212-23221.