

Co(NO₃)₂•6H₂O/左乙拉西坦催化转化 CO₂

吴丰田, 刘建伟, 冯映涵, 陈璟璇, 曹梦涵, 张云秀

(东华理工大学 功能有机高分子江西省重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要: 环碳酸酯在聚合物及有机合成、锂电池等诸多领域得到了广泛应用, 为更高效、简洁合成环碳酸酯化合物, 亟需开发高性能催化体系。采用 Co(NO₃)₂•6H₂O/左乙拉西坦 (L1) 耦合体系催化环氧化物与 CO₂ 反应, 合成了系列环碳酸酯。以氧化苯乙烯与 CO₂ 反应为模版, 通过单变量法对影响反应的因素进行了优化。基于实验结果及文献, 提出了可能的反应机理。结果表明, 在氧化苯乙烯为 1.0 mmol、CO₂ 为 0.1 MPa、Co(NO₃)₂•6H₂O 为 0.05 mmol、L1 为 0.10 mmol、四丁基溴化铵 (TBAB) 为 0.02 mmol、反应温度 100 °C、反应时间 6 h 的最佳条件下, 碳酸苯乙酯的产率可达 84%。该耦合体系还可用于苯丙炔酸、苯甲酸及 2,4-喹唑啉二酮的合成。L1 可通过氢键及与钴盐配位形成络合物活化环氧化物, 并在 TBAB 作用下生成易转化过渡态, 进而与 CO₂ 反应, 经分子内环化反应得到环碳酸酯。

关键词: 环碳酸酯; 钴; 二氧化碳; 配体; 环氧化物; 精细化工中间体

中图分类号: X701; T0235 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2528-07

Co(NO₃)₂•6H₂O/levetiracetam for catalytic conversion of CO₂

WU Fengtian, LIU Jianwei, FENG Yinghan, CHEN Jingxuan, CAO Menghan, ZHANG Yunxiu

(Jiangxi Province Key Laboratory of Functional Organic Polymers, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: Cyclic carbonates are widely used in numerous fields, such as polymers, organic synthesis, lithium batteries. To achieve more efficient and concise synthesis of cyclic carbonate compounds, it is urgent to develop high-performance catalytic systems. In this research, a series of cyclic carbonates were synthesized from reaction between epoxides and CO₂ catalyzed by combined system of Co(NO₃)₂•6H₂O and levetiracetam (L1), with the influencing factors optimized through a univariate method taking the reaction between styrene oxide and CO₂ as template, and possible reaction mechanism proposed based on the experimental results and literature reference. The results showed that under the optimal conditions of styrene oxide 1.0 mmol, CO₂ 0.1 MPa, Co(NO₃)₂•6H₂O 0.05 mmol, L1 0.10 mmol, tetrabutylammonium bromide (TBAB) 0.02 mmol, reaction temperature 100 °C, and reaction time 6 h, the yield of carbonic acid 1-phenylethylene ester could reach 84%. This coupling system could also be used for the synthesis of phenylpropionic acid, benzoic acid and 2,4-quinazolinone. L1 could form a complex with cobalt salts through hydrogen bonding and coordination to activate epoxides, which could be easily converted to transition state under the action of TBAB, and then react with CO₂, undergoing an intramolecular cyclization reaction to obtain cyclic carbonate.

Key words: cyclic carbonates; cobalt; carbon dioxide; ligands; epoxides; fine chemical intermediates

环碳酸酯是一类重要的化合物, 可用作极性非质子溶剂、锂离子电池电解质、活性聚合物单体及

精细化学品合成中间体^[1-3]。环氧化合物与 CO₂ 之间的环加成反应具有 100% 的原子经济性、无废弃物生

收稿日期: 2025-06-04; 定用日期: 2025-07-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250379

基金项目: 中国石油大学 (北京) 重质油全国重点实验室开放项目 (WX20230159); 江西省自然科学基金项目 (20242BAB20109); 东华理工大学第二十二届大学生科技创新基金暨创新创业训练计划项目 (202511); 2025 年省级、国家级大学生创新创业训练计划项目 (S202510405072)

作者简介: 吴丰田 (1987—), 男, 副教授, E-mail: wufengtian123@126.com。

成, 符合当代绿色可持续发展要求, 已成为合成环状碳酸酯的主要途径^[4-6]。已有多种催化剂用于催化此反应, 例如: 金属-有机框架 (MOFs)^[7]、季铵^[8]或磷盐^[9]离子液体、分子筛^[10]、碱金属盐^[11]、金属卟啉^[12]和氢键供体^[13]等。其中, 氢键供体能活化环氧化合物、促进速控步环氧开环, 因而受到了广泛关注^[14]。

近年来, 氢键催化环氧化合物与 CO_2 合成环状碳酸酯的方法已有报道。例如: 具有季铵中心和氢键供体的双功能相转移催化剂在常压下可促进 CO_2 与环氧化合物之间的偶联反应^[15]。基于 *N*-羟基丁二酰亚胺深共熔溶剂可通过氢键活化环氧化合物的开环, 进而与 CO_2 发生反应^[16]。*N,N*-双水杨酸内酯-1,2-苯二胺可在无金属和卤素的条件下催化环氧化合物与 CO_2 反应合成环状碳酸酯^[17]。铵、咪唑或吡啶功能化的 β -环糊精 (β -CDs) 催化剂在无溶剂和金属条件下可促进 CO_2 和环氧化合物的偶联^[18]。基于吡啶的有机催化剂可于无卤素条件下活化环氧化合物与 CO_2 发生反应^[19]。尽管多种氢键供体可催化 CO_2 与环氧化合物之间的环加成反应, 但开发更高效、环保的环状碳酸酯合成方法依然重要。课题组已有的研究表明, 水杨酰肼衍生物羟基 (OH) 可通过氢键催化环氧化合物与 CO_2 反应, 而且肼基氮及羟基氧原子可与钴形成配合物促进此反应^[20]。由此可推断, 含氨基 (或羟基) 化合物不仅可作为氢键供体, 还可通过氮 (或氧) 原子与金属配位形成络合物催化环氧化合物与 CO_2 反应。廉价抗癫痫药物左乙拉西坦 (L1) 含有氢键供体 (NH_2) 及可与金属配位的 O、N 原子^[21], 使其具有氢键及配位双重功能。因此, L1 不仅可实现环碳酸酯的高效简洁合成, 而且解决了水杨酰肼衍生物需要多步合成及对环境有害问题。

本文拟以一些可活化环氧化合物钴盐, 并与 L1 耦合用于催化环氧化合物与 CO_2 之间的偶联。经筛选, 将获得催化活性最优的钴盐/L1 组合。然后, 对其他因素进行优化, 得到反应合适条件。在此条件下, 进行底物拓展、机理及方法扩展研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化苯乙烯 (I a)、环氧丙烷 (I b)、环氧丁烷 (I c)、环氧戊烷 (I d)、(甲氧基甲基) 环氧乙烷 (I e)、苄基缩水甘油醚 (I f)、碳酸铯、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-7-十一碳烯 (DBU)、四丁基溴化铵 (TBAB)、浓盐酸 (HCl, 质量分数 37%)、 CoSO_4 、苯甲酸 (L3)、苯甲酰胺 (L4)、四丁基氯化铵 (TBAC)、石油醚、乙酸乙酯、四丁基碘化铵 (TBAI)、二甲基亚砜 (DMSO), 北京伊诺凯科技

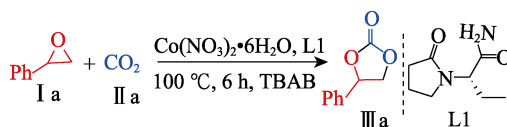
有限公司; 苄基缩水甘油醚 (I g)、烯丙基缩水甘油醚 (I h)、甲基丙烯酸缩水甘油酯 (I i)、环氧氯丙烷 (I j)、氧化环己烯 (I k)、缩水甘油 (I l)、苯乙炔 (I m)、邻氨基苯甲酰胺 (I n)、苯硼酸 (I o)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、KBr、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (L2), 上海泰坦科技股份有限公司; CO_2 , 南昌国源气体有限公司。所用试剂均为分析纯, 直接使用。

AVANCE III 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; Element II 高分辨率电感耦合等离子体质谱仪, 美国 Agilent 公司。

1.2 方法

1.2.1 环碳酸酯的合成

环碳酸酯的合成路线如下所示:



以碳酸苯乙烯酯 (III a) 的合成例。向 15 mL 两口反应管 (一支口连接 CO_2 气球, 即 0.1 MPa) 中依次加入 120 mg (1.0 mmol) I a、14.6 mg (0.05 mmol) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、17 mg (0.10 mmol) L1、6.5 mg (0.02 mmol) TBAB。反应管置换 3 次 CO_2 后, 于 100 °C 下搅拌 6 h。反应完毕, 用 5 mL 乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥 30 min, 浓缩, 经硅胶色谱柱纯化 [V(石油醚): V(乙酸乙酯)=5:1], 得 138.6 mg 白色固体, 即产物 III a。

将原料 I a 替换为 I b~I o, 按照上述步骤制备 III b~III o。

III a^[20]: 产率为 84%。熔点: 56~57 °C。¹H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C), δ : 7.52~7.43 (m, 5H), 5.91~5.85 (m, 1H), 4.93~4.88 (m, 1H), 4.46~4.40 (m, 1H)。HRMS, m/z : [$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3+\text{H}$]⁺理论值 165.0552, 测试值 165.0555。

碳酸丙烯酯^[20] (III b): 无色液体, 73.4 mg, 产率为 72%。¹H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C), δ : 4.94~4.87 (m, 1H), 4.58 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 4.07 (t, $J=6.0$ Hz, 1H), 1.38 (d, $J=6.4$ Hz, 3H)。HRMS, m/z : [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3+\text{H}$]⁺理论值 103.0395, 测试值 103.0392。

碳酸丁烯酯 (III c)^[22]: 无色液体, 77.7 mg, 产率为 67%。¹H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C), δ : 4.78~4.69 (m, 1H), 4.59~4.53 (m, 1H), 4.16~4.11 (m, 1H), 1.76~1.67 (m, 2H), 0.93 (t, $J=10.0$ Hz, 3H)。HRMS, m/z : [$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3+\text{H}$]⁺理论值 117.0552, 测试值 117.0556。

碳酸戊烯酯 (III d)^[23]: 无色液体, 78.0 mg, 产率为 60%。¹H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C), δ : 4.82~4.77 (m, 1H), 4.59~4.56 (m, 1H), 4.14~4.11 (m,

1H), 1.74~1.61 (m, 2H), 1.46~1.28 (m, 2H), 0.92 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H)。HRMS, m/Z : $[C_6H_{10}O_3+H]^+$ 理论值 131.0708, 测试值 131.0705。

4-(甲氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮 (III e)^[22]: 无色液体, 85.8 mg, 产率为 65%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 4.94~4.90 (m, 1H), 4.54~4.51 (m, 1H), 4.28~4.25 (m, 1H), 3.62~3.59 (m, 1H), 3.54~3.51 (m, 1H), 3.33 (s, 3H)。HRMS, m/Z : $[C_5H_8O_4+H]^+$ 理论值 133.0501, 测试值 133.0505。

4-(苯氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮 (III f)^[20]: 无色液体, 153.3 mg, 产率为 78%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 7.38~7.32 (m, 2H), 7.04~6.99 (m, 3H), 5.23~5.16 (m, 1H), 4.70~4.64 (m, 1H), 4.46~4.41 (m, 1H), 4.34~4.21 (m, 2H)。HRMS, m/Z : $[C_{10}H_{10}O_4+H]^+$ 理论值 195.0657, 测试值 195.0652。

4-(苄氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮 (III g)^[20]: 无色液体, 172.6 mg, 产率为 83%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 7.41~7.31 (m, 5H), 5.01~4.94 (m, 1H), 4.61~4.57 (m, 2H), 4.55~4.52 (m, 1H), 4.33~4.29 (m, 1H), 3.75~3.70 (m, 1H), 3.65~3.60 (m, 1H)。HRMS, m/Z : $[C_{11}H_{12}O_4+H]^+$ 理论值 209.0814, 测试值 209.0811。

4-(烯丙氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮 (III h)^[20]: 无色液体, 128.0 mg, 产率为 84%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 5.95~5.82 (m, 1H), 5.30~5.15 (m, 2H), 4.97~4.90 (m, 1H), 4.56~4.50 (m, 1H), 4.32~4.25 (m, 1H), 4.03~4.00 (m, 2H), 3.69~3.53 (m, 2H)。HRMS, m/Z : $[C_7H_{10}O_4+H]^+$ 理论值 159.0657, 测试值 159.0652。

4-(甲基丙烯酸氧基甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮 (III i)^[20]: 无色液体, 150.4 mg, 产率为 80%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 6.05 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 5.12~5.11 (m, 1H), 4.62~4.58 (m, 1H), 4.41~4.30 (m, 3H), 1.89 (s, 3H)。HRMS, m/Z : $[C_8H_{10}O_5+H]^+$ 理论值 187.0606, 测试值 187.0603。

氯甲基二氧杂戊环酮 (III j)^[20]: 无色液体, 106.1 mg, 产率为 78%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 5.15~5.11 (m, 1H), 4.62~4.59 (m, 1H), 4.31~4.28 (m, 1H), 4.03~4.00 (m, 1H), 3.95~3.92 (m, 1H)。HRMS, m/Z : $[C_4H_5ClO_3+H]^+$ 理论值 137.0005, 测试值 137.0002。

六氢苯并[D][1,3]二氧戊环-2-酮 (III k)^[20]: 无色液体, 68.2 mg, 产率为 48%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 7.74~7.66 (m, 1H), 4.25~4.14 (m, 1H), 1.70~1.34 (m, 1H), 1.44~1.04 (m, 4H), 0.94~0.86 (m, 3H)。HRMS, m/Z : $[C_7H_{10}O_3+H]^+$ 理论值 143.0708, 测试值 143.0705。

羟甲基二氧杂戊环酮 (III l)^[20]: 无色液体, 47.2 mg, 产率为 40%。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 ,

25 °C), δ : 5.26~5.24 (m, 1H), 4.79~4.77 (m, 1H), 4.50~4.46 (m, 1H), 4.31~4.28 (m, 1H), 3.73~3.67 (m, 1H), 3.57~3.50 (m, 1H)。HRMS, m/Z : $[C_4H_6O_4+H]^+$ 理论值 119.0344, 测试值 119.0340。

苯丙炔酸 (III m)^[20]: 白色固体, 99.3 mg, 产率为 68%。熔点: 136~137 °C。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 13.85 (s, 1H), 7.64~7.63 (m, 2H), 7.57~7.54 (m, 1H), 7.49~7.46 (m, 2H)。HRMS, m/Z : $[C_9H_6O_2+H]^+$ 理论值 147.0446, 测试值 147.0442。

2,4-喹唑啉二酮 (III n)^[24]: 白色固体, 116.6 mg, 产率为 72%。熔点: 289~300 °C。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 11.30 (s, 1H), 11.16 (s, 1H), 7.90~7.88 (m, 1H), 7.65~7.62 (m, 1H), 7.19~7.16 (m, 2H)。HRMS, m/Z : $[C_8H_6N_2O_2+H]^+$ 理论值 163.0508, 测试值 163.0504。

苯甲酸 (III o)^[24]: 白色固体, 95.2 mg, 产率为 78%。熔点: 121~123 °C。¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C), δ : 12.99 (s, 1H), 7.97~7.95 (m, 2H), 7.63~7.60 (m, 1H), 7.51~7.48 (m, 2H)。HRMS, m/Z : $[C_7H_6O_2+H]^+$ 理论值 123.0446, 测试值 123.0448。

2 结果与讨论

2.1 反应条件优化

2.1.1 钴盐种类对产物 III a 产率的影响

按照 1.2.1 节的反应条件, 考察钴盐类型对产物 III a 产率的影响, 结果见图 1。

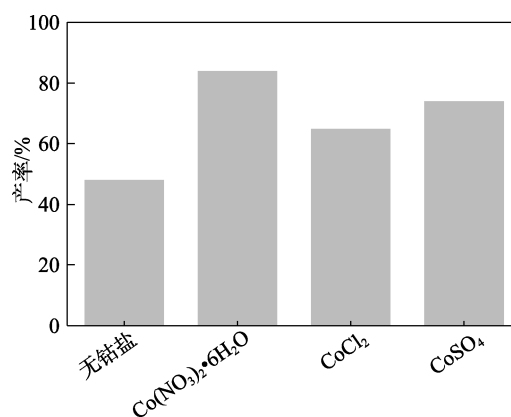


图 1 钴盐种类对 III a 产率的影响

Fig. 1 Effect of cobalt salts on product III a yield

由图 1 可知, 无钴盐时, III a 产率 < 50%; 当加入钴盐时, III a 产率升高, 说明钴盐与配体协同才可高效催化合成 III a。由于 Co(NO₃)₂·6H₂O 可与 L1 形成四齿高活性络合物, 催化活性优于 CoCl₂ 及 CoSO₄。因此, 选择 Co(NO₃)₂·6H₂O 为该反应的钴盐。

2.1.2 配体种类对产物 III a 产率的影响

其他条件同 2.1.1 节, 以 Co(NO₃)₂·6H₂O 为催化剂, 考察不同配体对 III a 产率的影响, 结果见图 2。

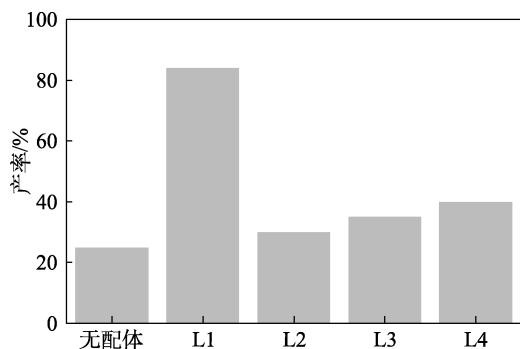


图 2 配体种类对产物 III a 产率的影响

Fig. 2 Effect of ligands on product III a yield

由图 2 可知, 无配体时, III a 产率较低; 当加入配体后, III a 产率提升。L1 与钴盐形成的四配位络合物可很好地活化环氧化物, 催化活性高于 L2、L3 及 L4。因此, 选择 L1 为反应合适配体。

2.1.3 添加物对产物 III a 产率的影响

其他条件同 2.1.2 节, 以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{L1}$ 为催化体系, 考察了添加物 (0.02 mmol) 对 III a 产率的影响, 结果见图 3。

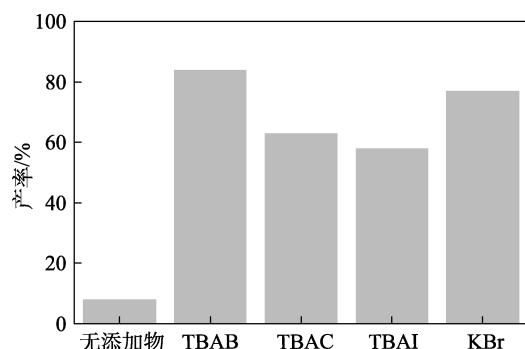


图 3 添加物对 III a 产率的影响

Fig. 3 Effect of additives on product III a yield

由图 3 可知, 无添加物时, III a 产率很低; 加入卤化盐时, III a 产率明显上升, 说明添加物参与了催化循环, 改变了反应过渡态, 促进了反应进行。由于 TBAB 中阳离子对溴离子合适的束缚能力, 使其能够较好地与环氧化物生成中间体, 催化活性高于 TBAC、TBAI 及 KBr。综上所述, 选择 TBAB 为反应合适添加剂。

2.1.4 温度对产物 III a 产率的影响

其他条件同 2.1.3 节, 以 TBAB 为添加剂, 考察了反应温度对 III a 产率的影响, 结果见图 4。

由图 4 可知, III a 产率随着反应温度的升高而提高; 当温度 $>100\text{ }^\circ\text{C}$ 后, III a 产率升高不明显, 处于热力学平衡状态。从节能及安全角度考虑, 选择 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 为合适温度。

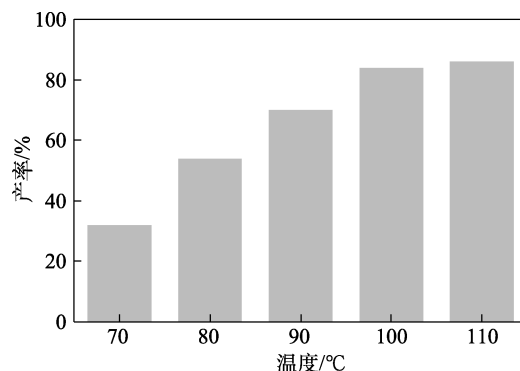


图 4 反应温度对 III a 产率的影响

Fig. 4 Effect of time on product III a yield

2.1.5 反应时间对产物 III a 产率的影响

其他条件同 2.1.4 节, 反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 考察了反应时间对 III a 产率的影响, 结果见图 5。

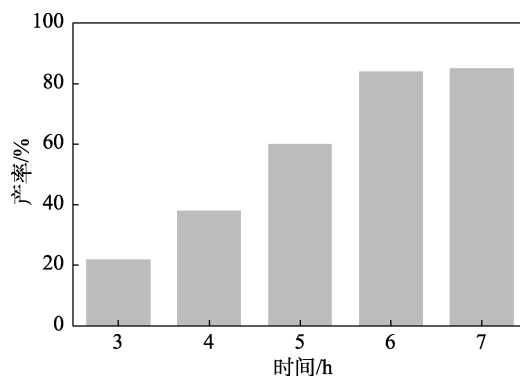


图 5 时间对 III a 产率的影响

Fig. 5 Effect of time on product III a yield

由图 5 可见, III a 产率随着反应时间的延长而增加; 但时间 $>6\text{ h}$ 后, III a 产率变化不明显。为节约生产成本, 所以选择 6 h 为合适时间。

2.1.6 钴盐及配体的量对产物 III a 产率的影响

其他条件同 2.1.5 节, 反应时间为 6 h , 考察了钴盐及配体物质的量比对 III a 产率的影响, 结果见图 6。

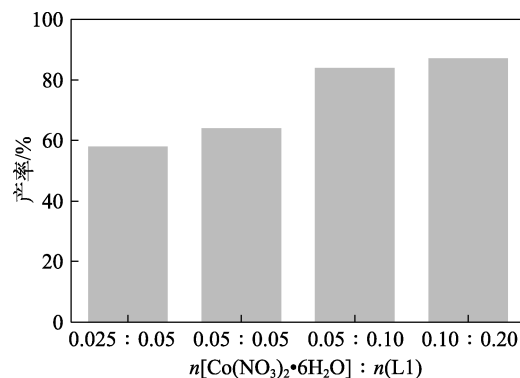


图 6 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 L1 物质的量比对 III a 产率的影响
Fig. 6 Effect of molar ratio of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to L1 on product III a yield

由图 6 可知, III a 产率随着两者物质的量比的增加而升高; 当钴盐及配体的量分别为 0.05 mmol、0.10 mmol 时, III a 产率与两者量分别为 0.10 mmol、0.20 mmol 时相差不大。为节约用量, 减少药品浪费, 选择 0.05 mmol、0.10 mmol 为钴盐及配体量。

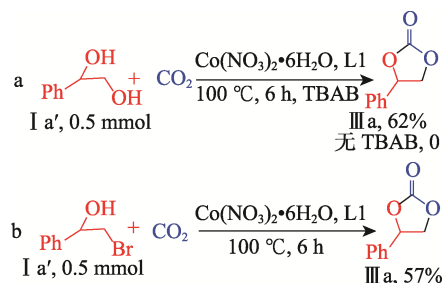
综上所述, 模板反应的合适条件为: 氧化苯乙烯 (1.0 mmol)、CO₂ (0.1 MPa)、L1 (0.10 mmol)、Co(NO₃)₂·6H₂O (0.05 mmol)、TBAB (0.02 mmol)、反应温度 100 °C、反应时间 6 h。

2.2 反应历程推测

为阐明模板反应机理, 进行了控制实验, 结果见图 7。

由图 7 可知, 在合适条件下, 1-苯基-1,2-乙二醇 (I a') 可与 CO₂ 反应生成 III a, 产率为 62%; 无 TBAB 时, 反应不进行 (图 7a), 推测 I a' 不是反应

中间体, TBAB 可促进 I a' 转化为产物; 随后, 用 1-苯基-2-溴代乙醇 (I b') 替代 I a' (图 7b), III a 的产率为 57%。结合文献[20]及此结果, 可推测 I b' 为副产物, 与催化剂可产生反应过渡态, 进而产生产物。



图中百分数为产率, 下同

图 7 控制实验的反应路线示意图

Fig. 7 Schematic diagram of reaction route of control experiment

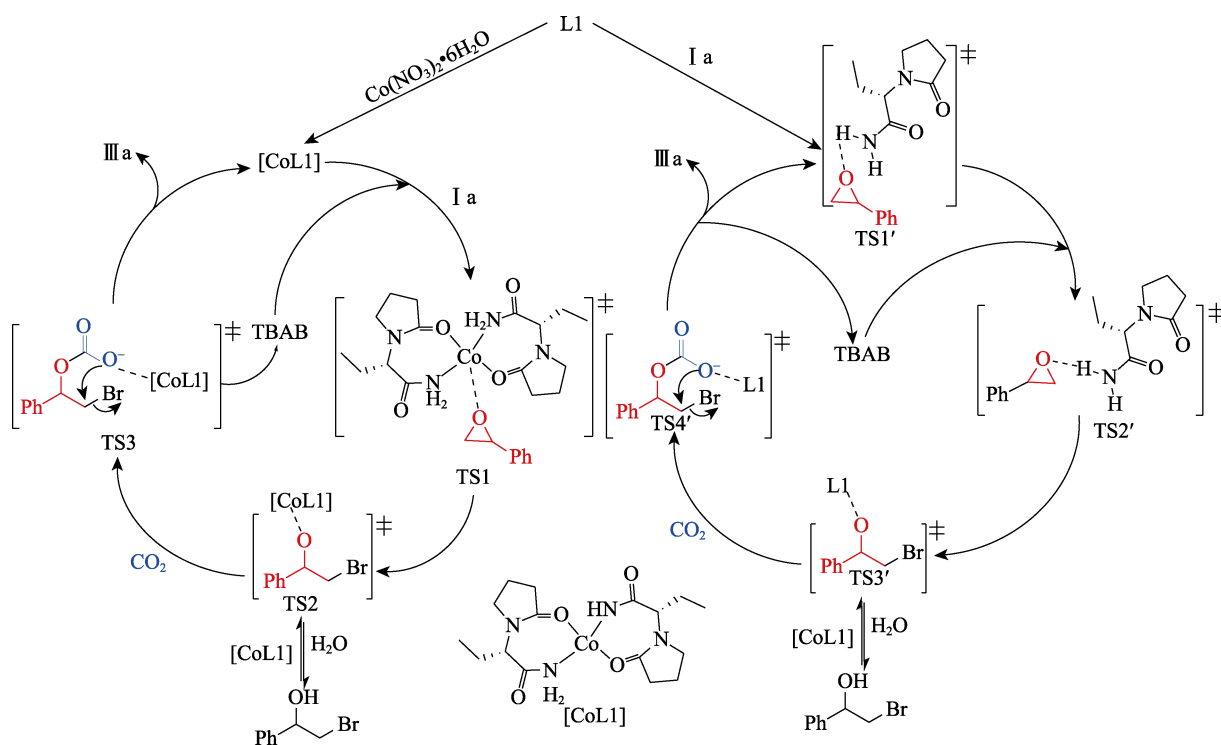


图 8 可能的反应机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of proposed reaction mechanism

基于以上结果, 模板反应的合理机理示意图如图 8 所示。L1 与 Co(NO₃)₂·6H₂O 配位形成 [CoL1]^[25], 在 TBAB 作用下, 其活化 I a 转化为过渡态 TS1。随后, TS1 快速转化为 TS2, 与 CO₂ 反应形成 TS3, 并伴有 1-苯基-2-溴代乙醇生成。TS3 通过分子内亲核反应而生成 III a。同时, L1 通过氢键活化 I a 转化为 TS1', 并在 TBAB 的辅助下形成 TS2'。TS2' 转化为 TS3', 随后, 与 CO₂ 反应转化为 TS4', 并伴有 1-苯基-2-溴代乙醇生成。TS4' 通过分子内亲核反应生成 III a。

2.3 反应底物的普适性

在合适条件下, 对反应底物的普适性进行了探索, 结果如图 9 所示。

由图 9 可知, 脂肪族或芳香族环氧化合物均能与 CO₂ 发生反应, 生成产物 III a~III l。其中, III b~III d 的产率随着碳链的增加而降低; 含有醚键、碳碳双键、酯基以及氯原子等官能团的底物以中等产率生成相应的产物 (III e~III j)。由于位阻影响, 氧化环己烯与 CO₂ 反应仅以 48% 产率得到六氢苯并 [D][1,3] 二氧戊环-2-酮 (III k)。缩水甘油可与 CO₂

发生反应,但由于羟基易与 L1 形成氢键,干扰活化环氧部分,生成羟甲基二氧杂戊环酮 (III l) 的产率仅为 40%。

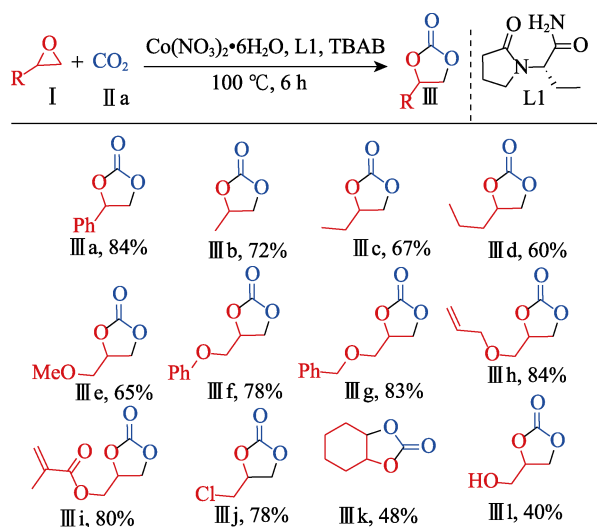


图 9 底物拓展实验结果

Fig. 9 Experiment results of extend substrate scope

2.4 方法拓展应用

为拓宽此方法应用范围,将其应用于其他化合物的合成,结果见图 10。

由图 10 可知,在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 L1 的联合催化作用下, CO_2 与苯乙炔 (I m) 反应生成苯丙炔

酸 (III m) (图 10a)、与邻氨基苯甲酰胺 (I n) 反应生成 2,4-喹唑啉二酮 (III n) (图 10b)、与苯硼酸 (I o) 反应生成苯甲酸 (III o) (图 10c)。

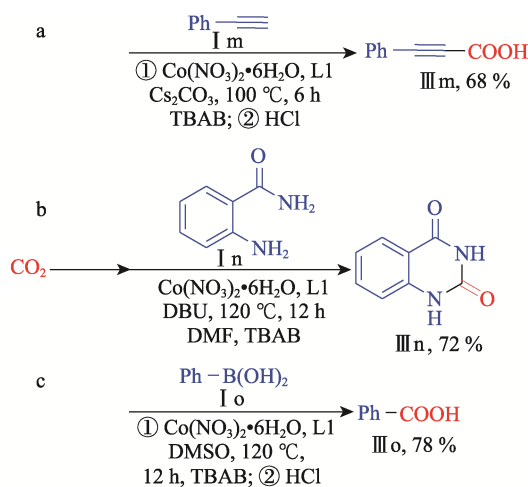


图 10 方法拓展应用

Fig. 10 Extended application of the method

2.5 方法比较

与近几年有关钴配合物 (或钴/配体) 催化环氧化物与 CO_2 反应报道^[20,26-31] (表 1, 序号 1~6) 相比, 本文 (表 1, 序号 7) 方法操作简便、 CO_2 压力较低、底物范围较广、具有一定的优势。

表 1 方法比较

Table 1 Method comparison

序号	配合物及反应条件	产率/%	参考文献
1	联吡啶钴聚合物、48 h、1 MPa、5 个底物	66.7~84.7	[26]
2	钴肟基双络合物盐、100 °C、2 h、1.6 MPa、1 个底物	96.6	[27]
3	钴 MOF 纳米带、80 °C、3 h、1 MPa、3 个底物	85~97	[28]
4	冠醚的钴-Salen 配合物、90 °C、>24 h、0.1 MPa、8 个底物	58~96.5	[29]
5	Pincer 型偶氮芳香钴配合物、90 °C、12 h、0.1 MPa、20 个底物	25~98	[30]
6	氯化钴-Salen 配合物、100 °C、9 h、0.8 MPa、13 个底物	30~99	[31]
7	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /L1、100 °C、6 h、0.1 MPa、12 个底物	40~84	本文

3 结论

(1) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 L1 耦合体系可高效催化环氧化物与 CO_2 发生偶联反应,得到 12 种环碳酸酯类物质。

(2) 通过条件筛选,最优反应条件为: 氧化苯乙烯为 1.0 mmol、 CO_2 为 0.1 MPa、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.05 mmol、L1 (0.10 mmol)、TBAB 为 0.02 mmol、100 °C 下反应 6 h。在此条件下,实现了苯丙炔酸、苯甲酸及 2,4-喹唑啉二酮合成的高效合成。

(3) 机理研究表明, L1 可通过与 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成配合物及氨基氢键作用活化环氧化物,促进与

CO_2 反应。

该法可为环碳酸酯的高效合成提供理论依据及技术支撑。

参考文献:

- [1] ZHU L H, CHENG P Y, XIAO Z Y, *et al.* Incorporation of phenolic skeleton into imidazolium ionic polymers as recyclable catalysts for efficient fixation of CO_2 into cyclic carbonates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148359.
- [2] LUO X F (罗晓菲), ZHI Y F (支云飞), SHAN S Y (陕绍云). Research progress of porous materials in the cycloaddition of CO_2 and epoxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2415-2425.
- [3] BHAT G A, DARENSBOURG D J. Progress in the catalytic reactions of CO_2 and epoxides to selectively provide cyclic or

- polymeric carbonates[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(13): 5007-5034.
- [4] LIU H, CHANG X L, YAN T, *et al.* Research progress in catalytic conversion of CO₂ and epoxides based on ionic liquids to cyclic carbonates[J]. *Nano Energy*, 2025, 135: 110596.
- [5] JAROONWATANA W, GOBBO S D, D'ELIA V, *et al.* Bypassing halide immobilization with cooperative polymers for the cycloaddition of atmospheric CO₂ to epoxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 155635.
- [6] KAEWSAI S, GOBBO S D, D'ELIA V. Synthesis of bifunctional catalysts for the cycloaddition of CO₂ to epoxides through an epoxide-driven strategy[J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(10): e202301713.
- [7] TAPIADOR J, GARCIA-ROJAS E, LEO P, *et al.* Copper MOFs performance in the cycloaddition reaction of CO₂ and epoxides[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2023, 361: 112741.
- [8] LI Z J, SUN J F, XU Q Q, *et al.* Homogeneous and heterogeneous ionic liquid system: Promising "ideal catalysts" for the fixation of CO₂ into cyclic carbonates[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(8): 1848-1866.
- [9] ZHONG S N, TIAN L N, YI L X, *et al.* Phosphine-based ionic liquids for CO₂ chemical fixation: Improving stability and activity by asymmetric flexible steric hindrance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109883.
- [10] QIN P, ZHANG C, GUO Y Y, *et al.* Hydroxyl and amino dual-functionalized core-shell molecular sieves featuring hydrogen bond donor groups for efficient CO₂ cycloaddition[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 656: 68-79.
- [11] TYAGI P, SINGH D, MALIK N, *et al.* Metal catalyst for CO₂ capture and conversion into cyclic carbonate: Progress and challenges[J]. *Materials Today*, 2023, 65: 133-165.
- [12] WANG D, GAO Z Y, DUAN S J, *et al.* A series of bifunctional metalloporphyrins as efficient catalysts for cycloaddition of CO₂ with epoxides[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2023, 37(7): e7121.
- [13] FU M Q, DING W L, ZHAO Q M, *et al.* Dual hydrogen bond donor functionalized hierarchical porous poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ fixation into cyclic carbonates[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344: 127174.
- [14] GUO L P, LAMB K J, NORTH M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(1): 77-118.
- [15] LI Y D, CUI D X, ZHU J C, *et al.* Bifunctional phase-transfer catalysts for fixation of CO₂ with epoxides under ambient pressure[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(19): 5231-5237.
- [16] LIU F S, GU Y Q, ZHAO P H, *et al.* *N*-hydroxysuccinimide based deep eutectic catalysts as a promising platform for conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient temperature[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 419-426.
- [17] WU X, CHEN C T, GUO Z Y, *et al.* Metal- and halide-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 1895-1992.
- [18] WEN Q, YUAN X X, ZHOU Q Q, *et al.* Functionalized β -cyclodextrins catalyzed environment-friendly cycloaddition of carbon dioxide and epoxide[J]. *Materials*, 2023, 16(1): 53.
- [19] YUAN X, LIU Z Q, LI Z J, *et al.* Halide-free pyridinium base binary organocatalyst for the cycloaddition of carbon dioxide to epoxides[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(25): 11435-11446.
- [20] WU F T, LIN Y. Cobalt-based catalytic system for the chemical fixation of CO₂ under solvent-free conditions[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(3): e5427.
- [21] SANCHEZ J D, GOMEZ-ARPINTERO J, GONZALEZ J F, *et al.* Twenty-first century antiepileptic drugs. An overview of their targets and synthetic approaches[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2024, 272: 116476.
- [22] WU F T, WU L, CUI C N. The catalytic system 'Rhodamine B/additive' for the chemical fixation of CO₂[J]. *Tetrahedron*, 2021, 83: 131965.
- [23] JAN R, GHOSH T K, SHAIKH R R, *et al.* Catalytic coupling of CO₂ and epoxides with metal substituted Keggin based hybrid materials [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2024, 1017: 123280.
- [24] WU L, XIA X C, AN W Y, *et al.* C elecoxib catalyzed the coupling reaction of epoxide and CO₂[J]. *Letters in Organic Chemistry*, 2024, 21(7): 611-619.
- [25] JING Y Y, JIANG J, BO Y, *et al.* Activation of dioxygen by cobaloxime and nitric oxide for efficient TEMPO-catalyzed oxidation of alcohols[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(7): 1146-1152.
- [26] ZHANG X F, QIU B, ZOU Y, *et al.* Green synthesized cobalt-bipyridine constructed conjugated microporous polymer: An efficient heterogeneous catalyst for cycloaddition of epoxides *via* CO₂ fixation under ambient conditions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 319: 110758.
- [27] ALHAFEZ A, AYTAR E, KILIC K. Enhancing catalytic strategy for cyclic carbonates synthesized from CO₂ and epoxides by using cobaloxime-based double complex salts as catalysts[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 63: 102129.
- [28] ULLAH N, RAMIERE A, RAZA W, *et al.* Cobalt-based MOF nanoribbons with abundant O/N species for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 623: 752-761.
- [29] LI N N, LIU X B, ZHANG Y H, *et al.* Cobalt-Salen complexes bearing crown ether as metal-templated catalyst for cycloaddition of carbon dioxide and epoxide[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 549: 113479.
- [30] GOSWAMI B, KHATUA M, RANI S, *et al.* Fixation of CO₂ with epoxides catalyzed by Pincer-type azo-aromatic complexes of cobalt as catalysts[J]. *Inorganic Chemistry* 2024, 63(50): 23630-23641.
- [31] FONSECA-LOPEZ D, EZENARRO-SALCEDO D, NACHTIGALL F M, *et al.* Air-stable cobalt(III) and chromium(III) complexes as single-component catalysts for the activation of carbon dioxide and epoxides[J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(20): 9066-9077.

(上接第 2510 页)

- [35] HAN L L, SHI X H, HAN X, *et al.* Preparation and deposition mechanism of pyrolytic carbon by CVI using 3D Ni/Wood-carbon catalyst[J]. *Carbon Letters*, 2022, 32: 143-151.
- [36] GUO J X, WANG L K, JIN Z P, *et al.* Insights into catalyst reconstruction: Towards rational design of advanced CO₂ hydrogenation catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155160.
- [37] YAO N Y, CAO J P, ZHAO X Y, *et al.* Coke formation on different metal-modified (Co, Mo and Zr) ZSM-5 in the catalytic pyrolysis of cellulose to light aromatics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 179: 106516.
- [38] PATEL S, KUNDU S, HALDER P, *et al.* Production of hydrogen by catalytic methane decomposition using biochar and activated char produced from biosolids pyrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 29978-29992.
- [39] MAO Y Z (毛瑀中), ZHA F (查飞), TIAN H F (田海峰), *et al.* Progress in the thermo-catalytic hydrogenation of CO₂ to ethanol[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2023, 51(10): 1514-1528.