

ZnO/离子液体体系催化常压二氧化碳合成 β -羰基氨基甲酸酯徐勇^{†,a,b} 张永兴^{†,a,b} 胡佳^{a,b} 陈宸^a
原晔^{*,a} Francis Verpoort^{*,a,b}^(a) 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)^(b) 武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

摘要 氨基甲酸酯类化合物在医药、农药、树脂改性、织物整理和有机合成等领域有着广阔的应用前景。开发了一种利用 ZnO/离子液体体系催化二氧化碳(CO₂)、仲胺和炔丙醇三组分偶联反应合成各种 β -羰基氨基甲酸酯的方法。ZnO/离子液体催化体系具有良好的循环稳定性和底物普适性,且在常压 CO₂ 环境下也展现出较高的催化活性,这表明其在碳捕集和利用过程中有应用潜力。

关键词 二氧化碳; β -羰基氨基甲酸酯; 离子液体; 氧化锌; 三组分反应

Synthesis of β -Oxopropylcarbamates Catalyzed by ZnO/Ionic Liquids under Atmospheric CO₂Xu, Yong^{†,a,b} Zhang, Yongxing^{†,a,b} Hu, Jia^{a,b} Chen, Cheng^a
Yuan, Ye^{*,a} Verpoort, Francis^{*,a,b}^(a) State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)^(b) School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Carbamate compounds exhibit a broad applicable scope in medicine, pesticide, resin modification, fabric finishing and organic synthesis. A methodology using ZnO/ionic liquids as the catalyst for the three-component coupling reactions of carbon dioxide (CO₂), secondary amines and propargylic alcohols to produce various β -oxopropylcarbamates was developed. This catalytic system exhibited robust recyclability and broad substrate scope. Moreover, it showed considerable catalytic activity under atmospheric CO₂, indicating its potential in carbon capture and utilization processes.

Keywords carbon dioxide; β -oxopropylcarbamate; ionic liquid; zinc oxide; three component reaction

自工业革命后,化石能源的大量燃烧导致大气中的二氧化碳(CO₂)浓度不断升高。近半个多世纪以来,CO₂浓度升高的趋势进一步加快,有数据显示,2021年4月大气中CO₂含量高达419 cm³/m³,已经逼近极限值(450 cm³/m³),因此如何降低大气中CO₂浓度并高效利用和转化CO₂已成为人类亟待解决共同课题^[1-2]。CO₂同时也是一种价格低廉、无毒无害、含量丰富且易得可再生的C1资源,将CO₂转化为高附加值的精细化学产品引

起了人们的广泛关注^[3-6]。

氨基甲酸酯是一类氨基或胺基与甲酸酯的羰基直接相连的具有重要药物活性和生物活性的化合物。氨基甲酸酯一般具有较高的化学稳定性,是许多天然产物、药物及农药的骨架,也是一种重要的化工原料和有机合成中间体^[7-8],在化工产品、医疗卫生和农业生产等领域具有非常高的实用价值和广阔的应用前景^[9-10]。氨基甲酸酯类化合物的合成主要采用光气法、氯甲酸酯法及异

* Corresponding authors. E-mail: fyyuanye@whut.edu.cn; francis.verpoort@ghent.ac.kr

Received January 11, 2022; revised April 2, 2022; published online April 29, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22102127, 21950410754), the Foundation of State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology, Shandong Academy of Sciences (No. GZKF202023) and the Fund of the Key Laboratory of Catalysis and Energy Materials Chemistry of Ministry of Education & Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science (No. CHCL19002).

国家自然科学基金(Nos. 22102127, 21950410754)、齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室开放基金(No. GZKF202023)及催化转化与能源材料化学教育部重点实验室暨催化材料科学湖北省重点实验室开放基金(No. CHCL19002)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

氰酸酯法等传统制备方法,但这些合成方法都会直接或间接使用剧毒的光气,产生毒副产物(HCl等),导致环境污染和安全隐患,因此限制了其在工业中的应用。

近年来,以CO₂替代光气为原料合成氨基甲酸酯的新合成路线相继被开发出来,如CO₂与炔丙醇、炔丙胺、氨基醇、氮杂三元环或卤代烃等发生偶联反应构建相应的氨基甲酸酯^[11-14]。其中炔丙醇、CO₂、仲胺三组分以“一锅法”反应生成β-羰基氨基甲酸酯具有后处理操作简便、原子经济性高及对环境友好等优点,因此受到了广泛关注。目前已经开发出了Ru^[15-16]、Fe^[17-18]、Ag^[19-23]、Cu^[24-25]、有机小分子^[26]等多种单相或多相催化剂^[27-29]。然而,这些催化体系普遍需要高压、高温等苛刻的反应条件以及构成复杂的催化剂。此外,这些催化体系使用的CO₂源通常为高纯CO₂(体积分数为99.999%),而对于目前工业上重要CO₂来源之一的烟道气(CO₂体积分数为15%~25%)的转化仍然是一个挑战^[30-31]。

离子液体(ILs)是指完全由阴阳离子组成、在低温或室温为液态的有机盐,具有高热稳定性、可忽略的蒸汽压和可调节的阴阳离子,通过对其结构的精细调整使其在吸附、活化及转化CO₂方面表现出独特的优越性^[32-34]。我们课题组曾报道了一种基于溴化银(AgBr)和离子液体的用于炔丙醇、仲胺和CO₂三组分偶联反应的绿色可循环催化体系,实现了在常压CO₂下以低催化剂负载量用简单的“一锅法”高效制备一系列氨基甲酸酯^[35]。然而,在研究过程中,我们注意到该银催化体系的催化性能明显受到光照等因素的影响,在很大程度上限制了其实际应用。此外,使用相对昂贵、敏感且具有一定毒性的银盐也会增加产品的生产成本。作为地球上最常见的金属元素之一,锌盐具有稳定、经济及环保的特性,弥补了目前银催化体系所面临的问题^[36-38]。因此,发展经济、无害、符合绿色与可持续发展战略的锌催化体系对于炔丙醇、仲胺和CO₂的三组分偶联反应具有重要意义。

基于此,本工作开发了一种ZnO/1-乙基-3-甲基咪唑啉酸盐离子液体([C₂C₁im][OAc])催化体系,用于催化炔丙醇、仲胺和CO₂三组分偶联反应制备β-羰基氨基甲酸酯。这一催化体系以成分简单、绿色温和的ZnO代替银、铜等重金属盐或配合物作为催化剂,其催化反应可在常压下进行,无需添加易挥发的有机溶剂,也无需额外加入有机强碱或配体。此外,该催化体系可以有效回收利用,并且在克级反应中也表现出良好的催化活性。

1 结果与讨论

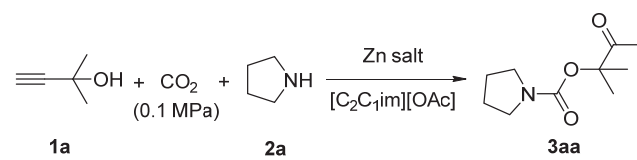
1.1 反应条件优化

首先选取2-甲基-3-丁炔-2-醇(**1a**)与吡咯烷(**2a**)作为模板底物,在95℃、101 kPa CO₂的条件下反应12 h,实

验结果如表1所示。首先,空白对照实验表明,反应体系中不加催化剂时反应无法自发进行,只加入锌组分或者离子液体的情况下也未检测到相应的目标产物(表1, Entries 1~3),锌组分和离子液体同时存在时目标反应才可以顺利进行(表1, Entry 4)。随后以离子液体[C₂C₁im][OAc]为例探究了锌组分种类差异对催化体系活性的影响。从表1可以看到,多种锌组分包括Zn(OAc)₂、Zn(C₃H₅O₃)₂、Zn(ClO₄)₂、ZnI₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnO、ZnWO₄、ZnMoO₄、Zn(OTf)₂与[C₂C₁im][OAc]组合时均能以不同产率(9%~73%)得到目标产物(表1, Entries 4~13),其中ZnO表现出最高的催化活性(表1, Entry 10),其他锌盐则大多以中等的产率得到相应的β-羰基氨基甲酸酯,而难溶的钼酸锌表现出最低的催化活性(表1, Entry 12)。综合考虑催化剂催化活性、经济性、稳定性和可操作性,确定催化体系最优的锌组分为氧化锌。

表1 催化体系中锌组分的筛选^a

Table 1 Screening of Zn salts in catalytic systems



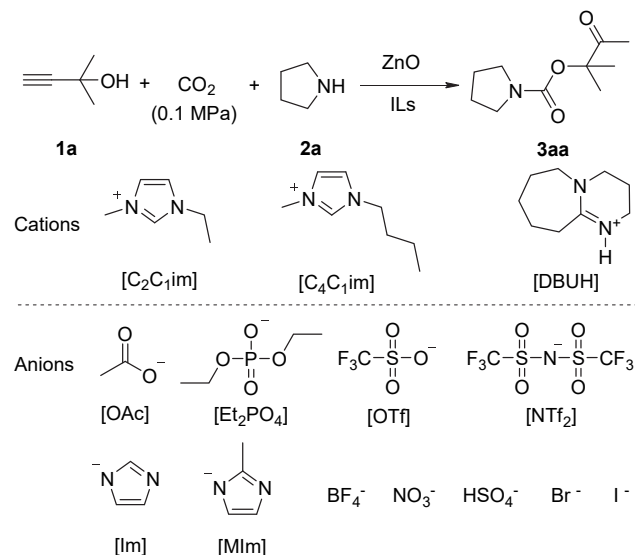
Entry	Zn salt	IL	Yield ^b /%
1	—	—	—
2	Zn(OAc) ₂	—	—
3	—	[C ₂ C ₁ im][OAc]	—
4	Zn(OAc) ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	34
5	Zn(C ₃ H ₅ O ₃) ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	54
6	Zn(ClO ₄) ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	49
7	ZnI ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	56
8	ZnCl ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	49
9	ZnBr ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	38
10	ZnO	[C ₂ C ₁ im][OAc]	73
11	ZnWO ₄	[C ₂ C ₁ im][OAc]	46
12	ZnMoO ₄	[C ₂ C ₁ im][OAc]	9
13	Zn(OTf) ₂	[C ₂ C ₁ im][OAc]	19

^a Reaction condition: [Zn] (0.4 mmol, 20 mol%), **1a** (2.0 mmol), **2a** (2.0 mmol), IL (3.24 mmol), 95℃, CO₂ (0.1 MPa), 12 h; ^b Yields were calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard.

在确定催化体系最优的锌组分为ZnO后,以**1a**与**2a**为模板底物在95℃、101 kPa CO₂、反应18 h的条件下对不同种类的离子液体进行了筛选,探究离子液体种类对催化活性的影响。首先将阳离子固定为[C₂C₁im]时,将阴离子OAc⁻替换为Et₃PO₄⁻、BF₄⁻、NTf₂⁻、I⁻、Br⁻、OTf⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻,结果表明,Et₃PO₄⁻和Br⁻的离子液体在催化体系中表现出中等的催化活性,其余阴离子活性很低或无活性(表2, Entries 2~9)。随后保持离子液体的阴离子OAc⁻不变,将[C₂C₁im]中的乙基代替为丁基,目标产物产率略有下降(表2, Entry 10)。但是

以阳离子[DBUH]取代[C₂C₁im]后, 对目标反应未表现出催化活性或活性很低(表 2, Entries 11~13), 最后确定[C₂C₁im][OAc]离子液体为此催化体系的最优选择。

表 2 催化体系中离子液体的筛选^a
Table 2 Screening of ILs in catalytic systems



Entry	Zn salt	IL	Yield ^b /%
1	ZnO	[C ₂ C ₁ im][OAc]	89
2	ZnO	[C ₂ C ₁ im][Et ₂ PO ₄]	70
3	ZnO	[C ₂ C ₁ im][BF ₄]	—
4	ZnO	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	15
5	ZnO	[C ₂ C ₁ im]I	34
6	ZnO	[C ₂ C ₁ im]Br	75
7	ZnO	[C ₂ C ₁ im][OTf]	—
8	ZnO	[C ₂ C ₁ im][HSO ₄]	—
9	ZnO	[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	22
10	ZnO	[C ₄ C ₁ im][OAc]	60
11	ZnO	[DBUH][MIm]	—
12	ZnO	[DBUH][Im]	—
13	ZnO	[DBUH][OAc]	10

^a Reaction condition: ZnO (0.4 mmol, 20 mol%), 1a (2.0 mmol), 2a (2.0 mmol), IL (3.24 mmol), 95 °C, CO₂ (0.1 MPa), 18 h; ^b Yields were calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard.

考虑到催化剂的用量、温度和反应时间可能会影响反应, 对这些条件进行了优化(表 3)。首先, 当 ZnO 由 15 mol% 提高到 20 mol% 时产率有所提高, 但是当 ZnO 继续提高至 25 mol% 或当离子液体增加至 0.75 mL 时, 催化活性基本没有发生变化。反应温度由 95 °C 降至 85 °C 时产率仅有 67%, 升高温度至 105 °C 时产率也有所下降, 这可能是因为温度过低时催化剂活性降低, 但是过高又会造成底物和产物挥发, 降低 CO₂ 在离子液体中的溶解度, 进而影响反应。此外, 延长反应时间, 产率也随之逐渐升高, 但是延长至 18 h 后产率不再明显升高。综合反应效率和能源消耗因素, 最终将最优条件确

定为 ZnO (20 mol%)、[C₂C₁im][OAc] (0.50 mL)、95 °C、101 kPa CO₂、反应时间 18 h。

表 3 反应条件的优化^a
Table 3 Screening of the optimal reaction conditions

Reaction scheme showing the synthesis of 3aa from 1a and 2a using ZnO and [C₂C₁im][OAc]. The reaction involves 1a (3-methyl-1-butyn-3-ol) and 2a (N-methylpyrrolidine) reacting with CO₂ (0.1 MPa) in the presence of ZnO and [C₂C₁im][OAc] to form 3aa (N-methyl-2-methyl-2-propionylpyrrolidine).

Entry	ZnO/mol%	[C ₂ C ₁ im][OAc]/mL	T/°C	Time/h	Yield ^b /%
1	15	0.50	95	18	76
2	20	0.50	95	18	89
3	25	0.50	95	18	88
4	20	0.25	95	18	78
5	20	0.75	95	18	87
6	20	0.50	85	18	67
7	20	0.50	105	18	71
8	20	0.50	95	12	73
9	20	0.50	95	24	90

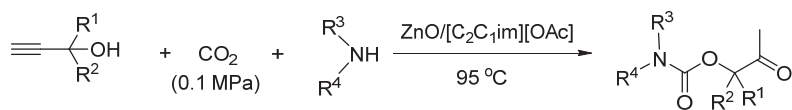
^a Reaction condition: 1a (2.0 mmol), 2a (2.0 mmol), CO₂ (0.1 MPa); ^b Yields were calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard.

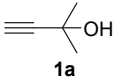
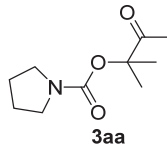
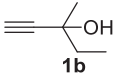
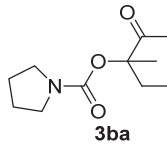
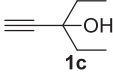
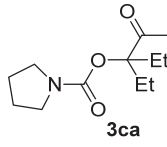
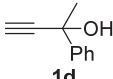
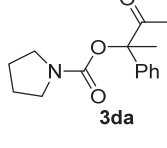
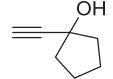
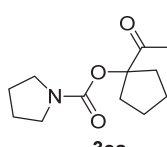
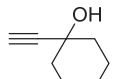
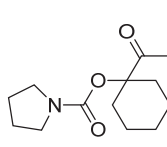
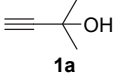
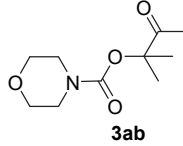
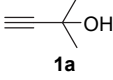
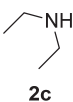
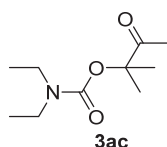
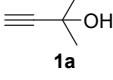
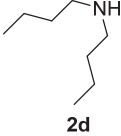
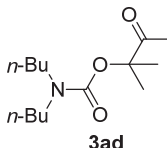
1.2 底物扩展

基于筛选得到最佳催化体系和最优反应条件后, 对炔丙醇及仲胺底物的适用范围进行了探究(表 4)。结果表明, ZnO/[C₂C₁im][OAc]催化体系对于包含多种取代基团的炔丙醇和仲胺均能顺利实现催化转化, 并得到相应的目标产物 β-羰基氨基甲酸酯。其中, 对于取代基空间位阻效应较大(例如苯环等)的炔丙醇, 可以通过延长反应时间得到较高的产率。使用吗啡啉、二乙胺、正丁胺及 N-甲基苄胺等具有代表性的仲胺替代吡咯烷, 也均能以中等产率得到目标产物(表 4, Entries 7~10)。但是, 该催化体系对于非末端炔醇和芳香仲胺没有表现出催化活性(表 4, Entries 12, 13)。最后, 该催化体系还表现出良好的循环利用性能, 可以以较高的产率至少循环利用 3 次(表 4, Entry 11)。为了进一步探究该催化方法的潜在应用价值, 以 1a 与 2a 为模板底物尝试了克级反应, 实验结果表明, 该克级反应能够以 77% 的产率得到目标产物(表 4, Entry 11)。

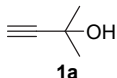
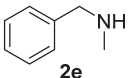
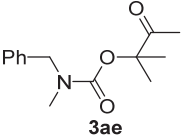
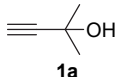
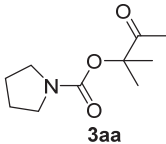
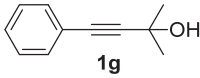
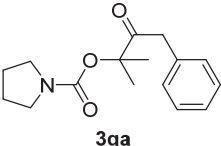
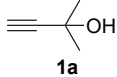
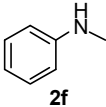
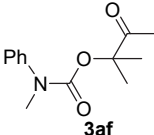
为了进一步探究该催化体系的实用性, 尝试在模拟的烟道气(CO₂/N₂, V:V=2:8)环境下进行此反应(Scheme 1), 在不改变其他反应条件的情况下, 该 ZnO/[C₂C₁im][OAc]体系依然能够保持良好的催化活性。这也是首例在低浓度 CO₂ 环境下实现炔丙醇、仲胺和 CO₂ 三组分反应的报道, 进一步表明了该催化体系在实际工业化应用方面的潜力与价值。

表 4 底物普适性考察^a
Table 4 Screening of the substrates

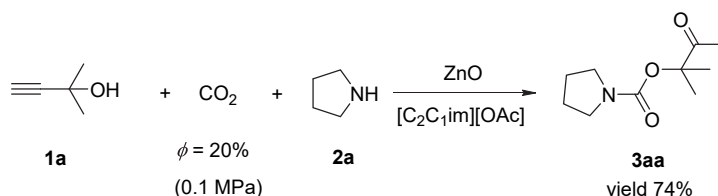


Entry	1	2	3	Time/h	Nuclear magnetic yield ^b /% (isolated yield/%)
1	 1a	 2a	 3aa	18	89 (80)
2	 1b	 2a	 3ba	18	86 (79)
3	 1c	 2a	 3ca	18 24	64 72 (65)
4	 1d	 2a	 3da	18 36	65 80 (75)
5	 1e	 2a	 3ea	18 24	76 85 (75)
6	 1f	 2a	 3fa	18 24	67 75 (68)
7	 1a	 2b	 3ab	18	64 (60)
8	 1a	 2c	 3ac	18	30 (22)
9	 1a	 2d	 3ad	18 24	41 48 (40)

续表

Entry	1	2	3	Time/h	Nuclear magnetic yield ^b /% (isolated yield/%)
10				18 24	47 58 (49)
11				18	71 ^c 77 ^d
12				18	0
13				18	0

^a Reaction condition: ZnO (0.4 mmol, 20 mol%), **1** (2.0 mmol), **2** (2.0 mmol), [C₂C₁im][OAc] (3.24 mmol), 95 °C, CO₂ (0.1 MPa); ^b Yields were calculated by ¹H NMR using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard; ^c Yield after 3 time recycle. ^d Reaction conditions for gram-scale experiment: **1a** (1.260 g, 15 mmol), **2a** (1.065 g, 15 mmol), ZnO (3 mmol, 20 mol%) [C₂C₁im][OAc] (24.3 mmol), 95 °C, CO₂ (0.1 MPa).



图式 1 低浓度二氧化碳下炔丙醇、仲胺和 CO₂ 的三组分反应

Scheme 1 Three-component reaction of propargyl alcohol, secondary amine and CO₂ under low concentration of carbon dioxide

1.3 反应机理

随后, 对催化机理进行了进一步的探讨. 据报道, 炔丙醇、仲胺和 CO₂ 的三组分反应是一个串联反应^[19,23]. CO₂ 与炔丙醇首先发生环化反应生成中间产物 α -亚甲基环碳酸酯, 再与胺反应生成最终产物. 在第一个环化步骤中, 活化炔丙醇的羟基是催化此反应的关键步骤. 通常, 这种活化可以通过 ¹H NMR 中羟基信号的化学位移来监测. 在此基础上, 对 ZnO/[C₂C₁im][OAc]催化过程中的活性物种进行了研究(图 1). 首先, 在炔丙醇 **1a** 中, 羟基氢在 δ 5.29 处出现明显的尖峰, 表示其未活化状态. 随后, 将已知能够活化羟基的 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)与 **1a** 等物质的量混合, 羟基信号峰变宽且化学位移向低场移动, 代表其活化状态. 然后, 将 [C₂C₁im][OAc]和 **2a** 按照最优反应条件中的比例分别加入到 **1a** 中. ¹H NMR 结果表明, [C₂C₁im][OAc]/**1a** 与

2a/1a 体系中的羟基信号峰均出现了类似 DBU/**1a** 体系中的变宽和位移. 由此可知, [C₂C₁im][OAc]和底物仲胺是活化炔丙醇羟基的关键组分.

依据文献报道^[39], 当 CO₂ 通入到 [C₂C₁im][OAc] 离子液体中时, OAc⁻ 与咪唑 C(2)-H 相互作用, 原位生成氮杂环卡宾(NHC). NHC 与离子液体吸收的 CO₂ 反应, 进一步生成 NHC-CO₂ 加合物. 为探索本工作研究的催化过程是否存在 NHC-CO₂ 加合物, 首先使用 ¹³C NMR 谱分析测试纯 [C₂C₁im][OAc] 离子液体与持续通入数小时 CO₂ 的 [C₂C₁im][OAc] 离子液体. 如图 2a, 2b 所示, 与纯的离子液体相比, 通入 CO₂ 的离子液体中咪唑碳原子特征峰附近出现了另外一组类似的特征峰, 且在化学位移 δ 154.38 处出现了一个新的信号峰, 这与文献报道的 NHC-CO₂ 加合物的特征峰相匹配^[40], 表明 NHC-CO₂ 加合物的生成. 随后将 ZnO/[C₂C₁im][OAc] 体系催化 **1a** 和

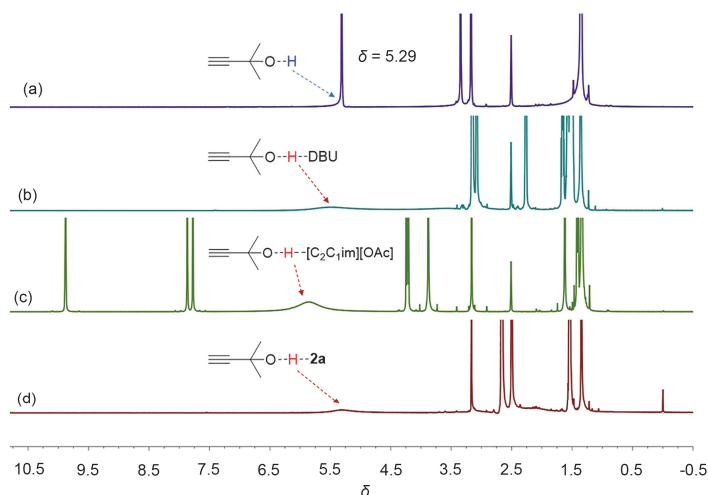


图1 活化炔丙醇羟基活性物种的探索(溶剂: DMSO- d_6)

Figure 1 Exploration of the active species for the hydroxyl groups in propargylic alcohols (solvent: DMSO- d_6)

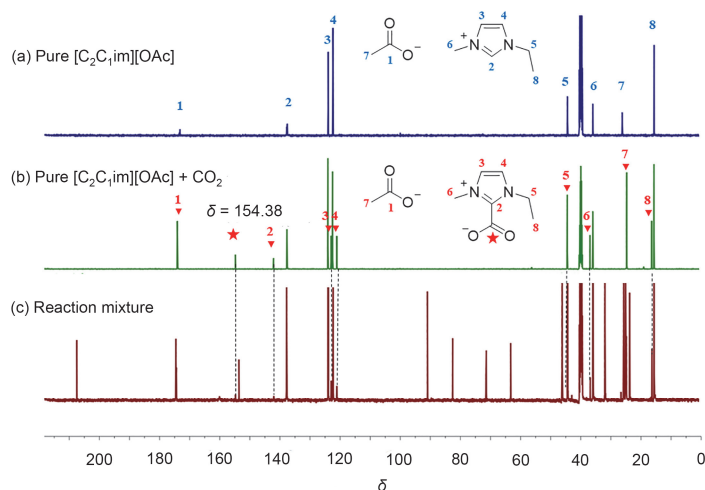


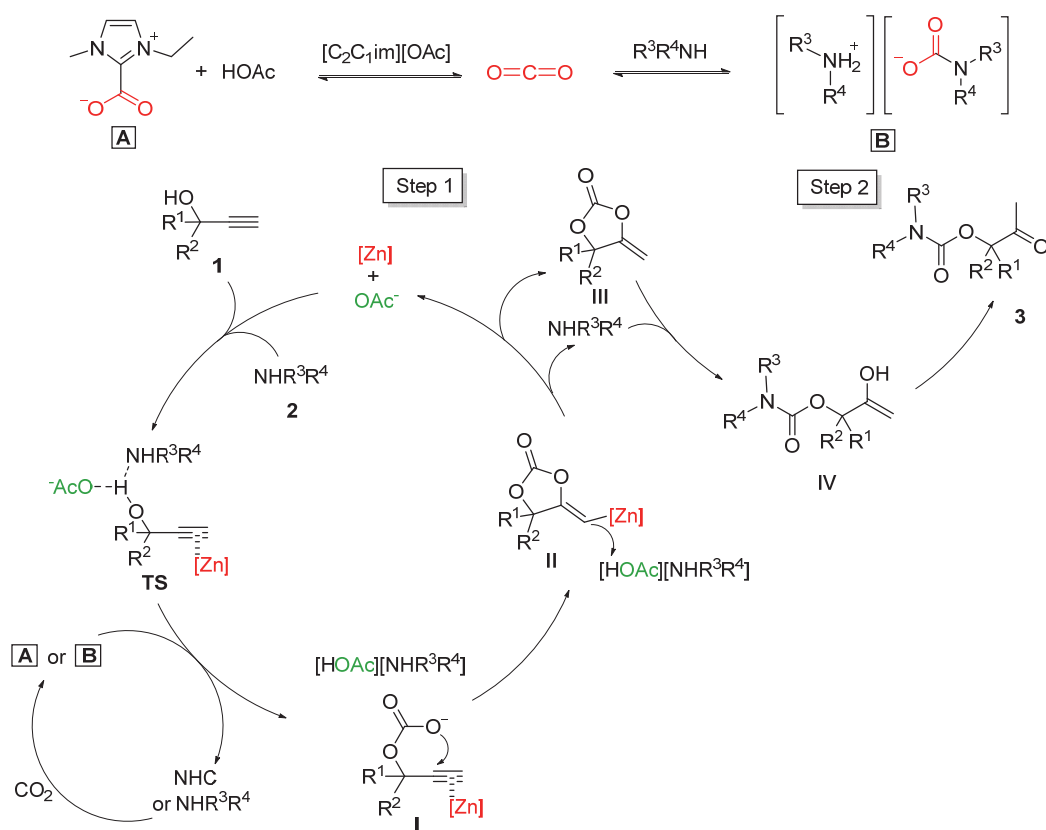
图2 NHC- CO_2 加合物的 ^{13}C NMR 谱(溶剂: DMSO- d_6)

Figure 2 ^{13}C NMR spectra of NHC- CO_2 adducts (solvent: DMSO- d_6)

2a 底物在最优条件下反应 3 h 后的混合物取样进行 ^{13}C NMR 谱表征(图 2c), 可以在化学位移 δ 154 附近观测到 NHC- CO_2 加合物的特征峰和其他信号峰, 说明该反应过程中离子液体可以与 CO_2 生成 NHC- CO_2 加合物. 这些加合物可以起到稳定和吸附 CO_2 到反应体系中的作用, 并通过加合-解离平衡为反应提供 CO_2 , 进而促进反应的进行.

除离子液体可以通过生成 NHC- CO_2 (Scheme 2, A) 稳定和吸附 CO_2 外, 有文献报道仲胺底物也可以与 CO_2 形成铵盐(Scheme 2, B), 进而促进该三组分偶联反应的进行^[41]. 另外, 在有机合成领域, 锌盐也被广泛用作活化碳碳叁键的催化剂^[36,42-43]. 依据这些文献报道及上述实验结果, 推测的可能反应机理见 Scheme 2. 该反应主要分为两步, 在第一步中, $[\text{Zn}]$ 利用其空轨道与叁键中

的 π 电子相互作用, 活化叁键使其更容易被氧负离子进攻, 与此同时, 高浓度的 OAc^- 阴离子与反应底物仲胺首先活化炔丙醇的羟基, 形成过渡态 **TS**, 增强了炔丙醇羟基氧原子对 CO_2 的亲核性; 然后, 羟基氧原子与 **A**、**B** 中的 CO_2 骨架连接得到中间体 **I**, 该中间体末端的氧负离子再进攻被 $[\text{Zn}]$ 活化的碳碳叁键, 使其分子内环合形成五元环中间体 **II**. 此外, 脱除 CO_2 的 NHC 或仲胺可以继续通过加合-解离平衡参与下一轮循环中; 最后, 中间体 **II** 中的 $[\text{Zn}]$ 被质子取代生成关键中间体 **III** (α -亚甲基环碳酸酯). 在第二步中, 仲胺首先亲核进攻中间体 **III** 的羰基, 发生开环反应得到中间体 **IV**; 然后中间体 **IV** 经过烯醇互变异构化为酮式 **3**, 生成相对应的产物 β -氨基甲酸酯.



图式 2 ZnO/[C₂C₁im][OAc]催化体系可能的反应机理
Scheme 2 Proposed catalytic mechanism of the ZnO/[C₂C₁im][OAc] system

2 结论

开发了一种 ZnO/[C₂C₁im][OAc]催化体系, 可以高效催化炔丙醇、仲胺和 CO₂ 的三组分反应. 该催化体系采用了价格低廉的 ZnO 作催化剂, 突破了传统催化体系需要高压及高纯度 CO₂ 的条件限制, 将多种炔丙醇和仲胺转化为目标产物, 并对反应机理进行了探索, 证明 [C₂C₁im][OAc] 离子液体对于炔丙醇具有活化作用, 提出了 ZnO/[C₂C₁im][OAc] 体系催化的可能反应机理. 此“一锅法”反应操作简便, 反应条件温和, 催化体系可重复利用, 对于模拟的烟道气环境也表现出了催化活性, 因此在氨基甲酸酯工业化生产与烟道气捕集与利用领域具有潜在的应用价值.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

如无特殊说明, 本实验所使用反应底物、锌盐、离子液体及溶剂购买于 Aladdin、Sigma-Aldrich、TCI、Macklin 和 Alfa 公司, 并直接使用, 无需进一步纯化和干燥. 用于置换和反应的 CO₂ (99.999%) 与模拟烟气 (N₂/CO₂, V:V=8:2) 由武汉中醇化科技有限公司提供, 柱层析硅胶 (200~300 目) 由烟台江友硅胶开发有限公司提

供. NMR 谱图由 Bruker AVANCE III HD 500 MHz 在室温下测得, ¹H NMR 的化学位移以四甲基甲硅烷 (TMS) 为标准, ¹³C NMR 的化学位移以氘代氯仿 (CDCl₃, δ 77.0)、氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*₆, δ 39.9) 为标准.

3.2 实验方法

以吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-甲基丁-2-醇酯 (3aa) 的合成例, 在带有磁力搅拌子的 15 mL Schlenk 试管中依次加入 ZnO (0.4 mmol, 20 mmol%)、[C₂C₁im][OAc] (3.2 mmol, 1.6 equiv.)、炔丙醇 (1a, 2 mmol) 和吡咯烷 (2a, 2 mmol). 用 99.999% 的高纯 CO₂ 或体积分数为 20% 的低浓度 CO₂ 对体系中的气体置换三次, 混合物置于 95 °C 预热恒温油浴锅中反应 18 h. 反应结束后, 向瓶中的混合液加入无水乙醚 (15 mL×3) 萃取, 合并有机相, 用旋转蒸发仪减压至 10 kPa 浓缩除去溶剂无水乙醚, 得到粗产品, 粗产物经柱层析分离纯化 (洗脱液: 石油醚/乙酸乙酯, V:V=100:1~20:1) 得到目标产物 3aa, 所有反应产物均经核磁共振氢谱、碳谱确认.

ZnO/[C₂C₁im][OAc] 催化体系的循环实验: 将上述使用无水乙醚 (15 mL×3) 萃取后的下层棕色离子液体收集, 在高真空、80 °C 条件下保持 30 min 以除去萃取过程中残留的无水乙醚, 此体系可再次直接用于催化反应.

吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-甲基丁-2-醇酯(**3aa**): 无色油状液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.46~3.32 (m, 4H), 2.16 (s, 3H), 1.94~1.83 (m, 4H), 1.47 (s, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 207.97, 153.87, 82.88, 46.10, 46.05, 25.77, 24.96, 23.85, 23.67. 核磁数据与文献[26]报道一致.

吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-甲基戊-3-醇酯(**3ba**): 浅黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.41~3.37 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 1.93~1.70 (m, 6H), 1.48 (s, 3H), 0.90 (t, $J=7.8$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 208.17, 153.82, 85.49, 46.06, 29.75, 25.78, 24.96, 24.32, 20.15, 7.64. 核磁数据与文献[19]报道一致.

吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-乙基戊-3-醇酯(**3ca**): 浅黄色液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.42~3.38 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 2.04~1.88 (m, 8H), 0.81 (t, $J=7.5$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 208.40, 153.62, 88.54, 46.08, 46.06, 25.79, 25.37, 25.27, 24.97, 7.42. 核磁数据与文献[35]报道一致.

吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-苯基丁-3-醇酯(**3da**): 白色固体. m.p. 122.7~123.2 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[26] 123.9~124.7 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.38~7.36 (m, 2H), 7.28~7.25 (m, 2H), 7.21~7.18 (m, 1H), 3.59~3.49 (m, 2H), 3.35 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 1.89~1.81 (m, 7H), 1.77 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 204.50, 153.30, 139.66, 128.63, 127.86, 124.74, 86.77, 46.28, 46.24, 25.80, 24.91, 23.85, 23.66. 核磁数据与文献[26]报道一致.

吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-环戊基丙-3-醇酯(**3ea**): 浅黄色油状液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.42~3.37 (m, 4H), 2.17~2.13 (m, 5H), 1.94~1.86 (m, 6H), 1.78~1.68 (m, 4H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 206.97, 154.22, 93.29, 46.08, 35.79, 25.78, 24.97, 24.91, 24.66. 核磁数据与文献[35]报道一致.

吡咯烷-1-羧酸 2-羰基-3-环己基丙-3-醇酯(**3fa**): 无色油状液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.48 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J=6.7$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.08~2.05 (m, $J=13.8$ Hz, 2H), 1.95~1.88 (m, 4H), 1.69~1.60 (m, 5H), 1.55~1.51 (m, 2H), 1.28~1.22 (m, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 208.50, 153.61, 84.14, 46.13, 46.05, 31.11, 25.80, 25.22, 24.97, 23.73, 21.48. 核磁数据与文献[35]报道一致.

吗啡啉-1-羧酸 2-羰基-3-甲基丁-2-醇酯(**3ab**): 黄色固体. m.p. 74.6~75.3 $^{\circ}\text{C}$ (lit.^[24] 75~77 $^{\circ}\text{C}$); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.67 (t, $J=5.0$ Hz, 4H), 3.54~3.44 (m, 4H), 2.15 (s, 3H), 1.48 (s, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 207.22, 154.20, 83.52, 66.67, 44.75, 43.82,

23.72, 23.62. 核磁数据与文献[24]报道一致.

N,N-二乙基氨基甲酸 2-羰基-3-甲基丁-3-醇酯(**3ac**): 淡黄色油状液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.34~3.24 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 1.46 (s, 6H), 1.15 (d, $J=22.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 207.71, 154.74, 82.93, 41.87, 41.67, 23.69, 23.41, 14.20, 13.56. 核磁数据与文献[24]报道一致.

N,N-二正丁基氨基甲酸 2-羰基-3-甲基丁-3-醇酯(**3ad**): 黄色油状液体. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.22 (t, $J=7.2$ Hz, 4H), 2.12 (s, 3H), 1.56~1.45 (m, 4H), 1.36 (s, 6H), 1.33~1.27 (m, 4H), 0.97~0.90 (m, 6H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ : 207.73, 155.10, 82.94, 47.09, 46.76, 30.84, 30.22, 23.64, 23.38, 19.93, 19.98, 13.84. 核磁数据与文献[24]报道一致.

N-苄基-*N*-甲基氨基甲酸 2-羰基-3-甲基丁-3-醇酯(**3ae**): 黄色液体. 1 : 1.07 mixture of rotamers. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) Major rotamer: δ : 7.38~7.24 (m, 5H), 4.50 (s, 2H), 2.89 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.50 (s, 6H); Minor rotamer: δ : 7.38~7.24 (m, 5H), 4.46 (s, 2H), 2.88 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 1.46 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) Major rotamer: δ : 207.59, 155.65, 137.34, 128.70, 127.79, 127.51, 127.19, 83.44, 52.70, 34.42, 23.69, 23.58; Minor rotamer: δ : 207.59, 155.19, 137.23, 128.65, 127.79, 127.51, 127.19, 83.40, 52.37, 33.80, 23.69, 23.58. 核磁数据与文献[24]报道一致.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 **3aa**~**3ae** 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43.
- [2] Kumar, A.; Singh, P.; Raizada, P.; Hussain, C. M. *Sci. Total Environ.* **2022**, 806, 150349.
- [3] Kondratenko, E. V.; Mul, G.; Baltrusaitis, J.; Larrazábal, G. O.; Pérez-Ramírez, J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3112.
- [4] Arshadi, S.; Vessally, E.; Hosseini, A.; Soleimani-amiri, S.; Edjlali, L. *J. CO₂ Util.* **2017**, 21, 108.
- [5] Chaturvedi, D.; Chaturvedi, A. K.; Mishra, V. *Curr. Org. Chem.* **2012**, 16, 1609.
- [6] Chen, K.; Li, H.; He, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 2195 (in Chinese). (陈凯宏, 李红茹, 何良年, 有机化学, **2020**, 40, 2195.)
- [7] Chaturvedi, D. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 1593.
- [8] Chuqiang, Q.; Ning, C.; Jiayi, X. *Prog. Chem.* **2018**, 30, 139 (in Chinese). (阙楚强, 陈宁, 许家喜, 化学进展, **2018**, 30, 139.)
- [9] Matosevic, A.; Bosak, A. *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **2020**, 71, 285.
- [10] Loscher, W.; Sills, G. J.; White, H. S. *Epilepsia* **2021**, 62, 596.
- [11] Chaturvedi, D.; Ray, S. *Mon. Chem.* **2006**, 137, 127.
- [12] Schilling, W.; Das, S. *ChemSusChem* **2020**, 13, 6246.
- [13] Niemi, T.; Repo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1180.

- [14] Hosseini, A.; Ahmadi, S.; Mohammadi, R.; Monfared, A.; Rahmani, Z. *J. CO₂ Util.* **2018**, *27*, 381.
- [15] Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2005.
- [16] Sasaki, Y.; Dixneuf, P. H. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4389.
- [17] Kim, T.-J.; Kwon, K.-H.; Kwon, S.-C.; Baeg, J.-O.; Shim, S.-C.; Lee, D.-H. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 205.
- [18] Asadi Zeydabadi, H.; Mehrzad, J.; Motavalizadehkakhky, A.; Zhiyani, R. *Catal. Lett.* **2020**, *151*, 582.
- [19] Song, Q.-W.; Yu, B.; Li, X.-D.; Ma, R.; Diao, Z.-F.; Li, R.-G.; Li, W.; He, L.-N. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1633.
- [20] Song, Q. W.; Chen, W. Q.; Ma, R.; Yu, A.; Li, Q. Y.; Chang, Y.; He, L. N. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 821.
- [21] Wang, Q.; Xiong, W.; Deng, X.; Zhou, X.; Qi, C.; Hu, J. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *8*, 179.
- [22] Zhao, Q.-N.; Song, Q.-W.; Liu, P.; Zhang, K.; Hao, J. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 6897.
- [23] Song, Q.-W.; Liu, P.; Han, L.-H.; Zhang, K.; He, L.-N. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 147.
- [24] Li, X.; Lang, X.; Song, Q.; Guo, Y.; He, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 744 (in Chinese).
(李雪冬, 郎咸东, 宋清文, 郭亚坤, 何良年, 有机化学, **2016**, *36*, 744.)
- [25] Li, D.; Du, M. C.; Bu, C.; Chen, C.; Hu, J.; Zhang, Y. X.; Yuan, Y.; Verpoort, F. *J. Mol. Catal. Chin.* **2019**, *33*, 542 (in Chinese).
(李迪, 杜旻辰, 卜超, 陈成, 胡佳, 张永兴, 原晔, 弗朗西斯, 分子催化, **2019**, *33*, 542.)
- [26] Ca, N. D.; Gabriele, B.; Ruffolo, G.; Veltri, L.; Zanetta, T.; Costa, M. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 133.
- [27] Chang, L.; Zhiani, R.; Sadeghzadeh, S. M. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 16955.
- [28] Fan, L.; Wang, J.; Zhang, X.; Sadeghzadeh, S. M.; Zhiani, R.; Shahroudi, M.; Amarloo, F. *Catal. Lett.* **2019**, *149*, 3465.
- [29] Zhang, X.; Chen, K. H.; Zhou, Z. H.; He, L. N. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4825.
- [30] Shi, G.; Zhai, R.; Li, H.; Wang, C. *Green Chem.* **2021**, *23*, 592.
- [31] Zhou, H.; Chen, W.; Liu, J.-H.; Zhang, W.-Z.; Lu, X.-B. *Green Chem.* **2020**, *22*, 7832.
- [32] Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926.
- [33] Yang, Z.-Z.; Zhao, Y.-N.; He, L.-N. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 545.
- [34] Fan, H.-H.; Wang, A.; Yang, S.-R.; Jiang, H.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, *28*, 768 (in Chinese).
(范晖华, 王阿忠, 杨少容, 江焕峰, 有机化学, **2008**, *28*, 768.)
- [35] Song, D.; Li, D.; Xiao, X.; Cheng, C.; Chaemchuen, S.; Yuan, Y.; Verpoort, F. *J. CO₂ Util.* **2018**, *27*, 217.
- [36] Hu, J.; Ma, J.; Zhu, Q.; Qian, Q.; Han, H.; Mei, Q.; Han, B. *Green Chem.* **2016**, *18*, 382.
- [37] Prasad, D.; Patil, K. N.; Chaudhari, N. K.; Kim, H.; Nagaraja, B. M.; Jadhav, A. H. *Catal. Rev.* **2020**, *22*, 1.
- [38] Liu, P.; Song, Q.-W.; Zhao, Q.-N.; Li, J.-Y.; Zhang, K. *Synthesis* **2018**, *51*, 739.
- [39] Min, Z.; Li, Z.; Wang, H.; Xuan, X.; Zhao, Y.; Wang, J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 853.
- [40] Gurau, G.; Rodriguez, H.; Kelley, S. P.; Janiczek, P.; Kalb, R. S.; Rogers, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12024.
- [41] Song, Q. W.; Zhou, Z. H.; Yin, H.; He, L. N. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3967.
- [42] Cao, C. S.; Xia, S. M.; Song, Z. J.; Xu, H.; Shi, Y.; He, L. N.; Cheng, P.; Zhao, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8586.
- [43] Sugiishi, T.; Nakamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2504.

(Zhao, C.)