

含咔唑结构的小分子及聚合物催化二氧化碳转化研究进展

姜晓琳^{*,a} 王超洋^c 武利园^c 李跃辉^{*,b}^(a) 苏州大学附属儿童医院药剂科 江苏苏州 215000)^(b) 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 兰州 730000)^(c) 北京建筑大学环境与能源工程学院 北京 100044)

摘要 咔唑具有刚性平面结构和共轭 π 电子特征,表现出优异的电子传输性质。咔唑的 N 原子和芳环上容易进行化学修饰,以咔唑作为骨架或连接单元,人们方便地开发出结构多样的咔唑基配体和聚合物,并在催化和功能材料等研究领域得到了广泛的应用。二氧化碳催化转化制备燃料和化学品,可以为实现双碳目标提供重要的技术支撑。综述了近年来咔唑基配体、咔唑基金属配合物及含咔唑结构的多相材料在催化 CO₂ 相关反应方面的研究进展。通过介绍催化剂制备方法,归纳总结均相催化以及多相催化反应等内容,将为深入理解咔唑单元在催化中的重要作用,提升咔唑基材料的催化效率提供重要的参考信息。

关键词 咔唑结构; 二氧化碳; 均相催化; 多相催化; 电子传递

Advances in Catalytic Conversion of CO₂ with Carbazole-Based Molecules and PolymersJiang, Xiaolin^{*,a} Wang, Chaoyang^c Wu, Liyuan^c Li, Yuehui^{*,b}^(a) Department of Pharmacy, Children's Hospital of Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215000)^(b) State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)^(c) School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract Carbazole moiety exhibits excellent electron transfer ability due to its rigid planar structure and large conjugate system. The N atom and aromatic ring of carbazole can be easily modified, and carbazole-based ligands and polymers have attracted significant amounts of interests in the fields of catalysis and material sciences. Important progress has been achieved in both homogeneous and heterogeneous catalysis promoted by catalysts containing carbazole as the backbone or linker. The catalytic conversion of carbon dioxide can provide an important technology support for realization of carbon neutrality goals. In this paper, the recent progresses on the use of carbazole-based ligands, carbazole-based complexes or carbazole-based heterogeneous materials in catalytic transformation of CO₂ are reviewed, including the methods of catalyst preparation, the different types of reactions in homogeneous and heterogeneous catalysis. This review will provide systematic information for further understanding the important role of carbazole units in catalysis and designing more efficient carbazole-based materials.

Keywords carbazole structure; carbon dioxide; homogeneous catalysis; heterogeneous catalysis; electron transfer

伴随着大规模使用化石燃料,地球大气中 CO₂ 浓度持续升高,引发了一系列环境变化,如全球变暖、海平面上升和极端天气等,如何实现 CO₂ 的减排已经成为一个重要的全球性问题。以可再生能源的使用为基础,对 CO₂ 开展捕获和利用是一种极具潜力的主动固碳降碳技术。其中,使用化学方法将捕集的 CO₂ 转化为燃料或有

价值的化学品,不仅有助于解决环境问题,亦可以为缓解能源危机和提供结构多样的有用化学品提供新的途径。在这方面,探求高效利用 CO₂ 转化的新方法和新催化剂是重要任务^[1-4]。

将 CO₂ 转化为化学燃料和其他有用分子的方法有多种,人们围绕高效、经济、耐用的催化剂设计与开发

* Corresponding authors. E-mail: spujxl@163.com; yhli@licp.cas.cn

Received November 19, 2023; revised December 21, 2023; published online January 11, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22072167, 22001257), the Youth Research Funding of Children's Hospital of Soochow University (No. 2021QN05) and the Kejiaowenwei Youth Science and Technology Program of Suzhou City (No. KJXW2022021).

国家自然科学基金(Nos. 22072167, 22001257)、苏州大学附属儿童医院青年研究基金(No. 2021QN05)及苏州市“科教兴卫”青年科技(No. KJXW2022021)资助项目。

进行了系统的研究. 咪唑是一种氮杂并环类化合物, 来源广泛、具有较好的易修饰性. 通过将咪唑基团引入至配体分子中, 合成咪唑基金属配合物或利用咪唑基材料在均相、多相 CO_2 催化转化领域已经得到了广泛的关注. 本文将对近年来咪唑基钳形(pincer)配体、咪唑基氮、磷配体以及咪唑基聚合材料在 CO_2 的催化反应中的研究进展及催化剂的合成方法进行归纳和讨论.

1 含咪唑结构的配体在均相催化中的应用

咪唑基团可以作为骨架制备 pincer 型配体和磷配体, 在均相催化 CO_2 转化中得到了应用, 包括环氧化、加氢等反应.

1.1 咪唑 pincer 型三齿配体

在过去的几十年里, 人们设计、合成了类型多样的

钳形配体, 按照与金属配位的原子不同, 钳形配体可分为 PNP, PCP, POP, OCO, SCS, CNC 或 CCC 等类型^[5-6]. 配位时, 中心金属被三齿钳形配体包围, 相比单齿、双齿配体, 其金属配合物稳定性更强, 同时三齿钳形配体具有更多的可调变位点以及丰富的配位构型, 使三齿配体在催化过程中表现出更高的条件耐受性和更好的可调变性, 在多种催化反应中表现出了独特的优势.

咪唑 pincer 配体是以咪唑作为结构母核主体, 在两侧芳环上引入功能性基团形成的钳形配体^[7-31]. 目前, 咪唑 pincer 配体主要分为三类, NNN 型咪唑 pincer、CNC 型咪唑 pincer 以及 PNP 型咪唑 pincer. 当供体手臂由卡宾类结构组成时, 为 CNC 型咪唑 pincer(图 1). 研究发现, CNC 型咪唑 pincer 配体因为两侧卡宾分子结构的引入以及配位后形成的平面大 π 共轭的电子结构, 使得配合物具有良好的催化活性^[7-18].

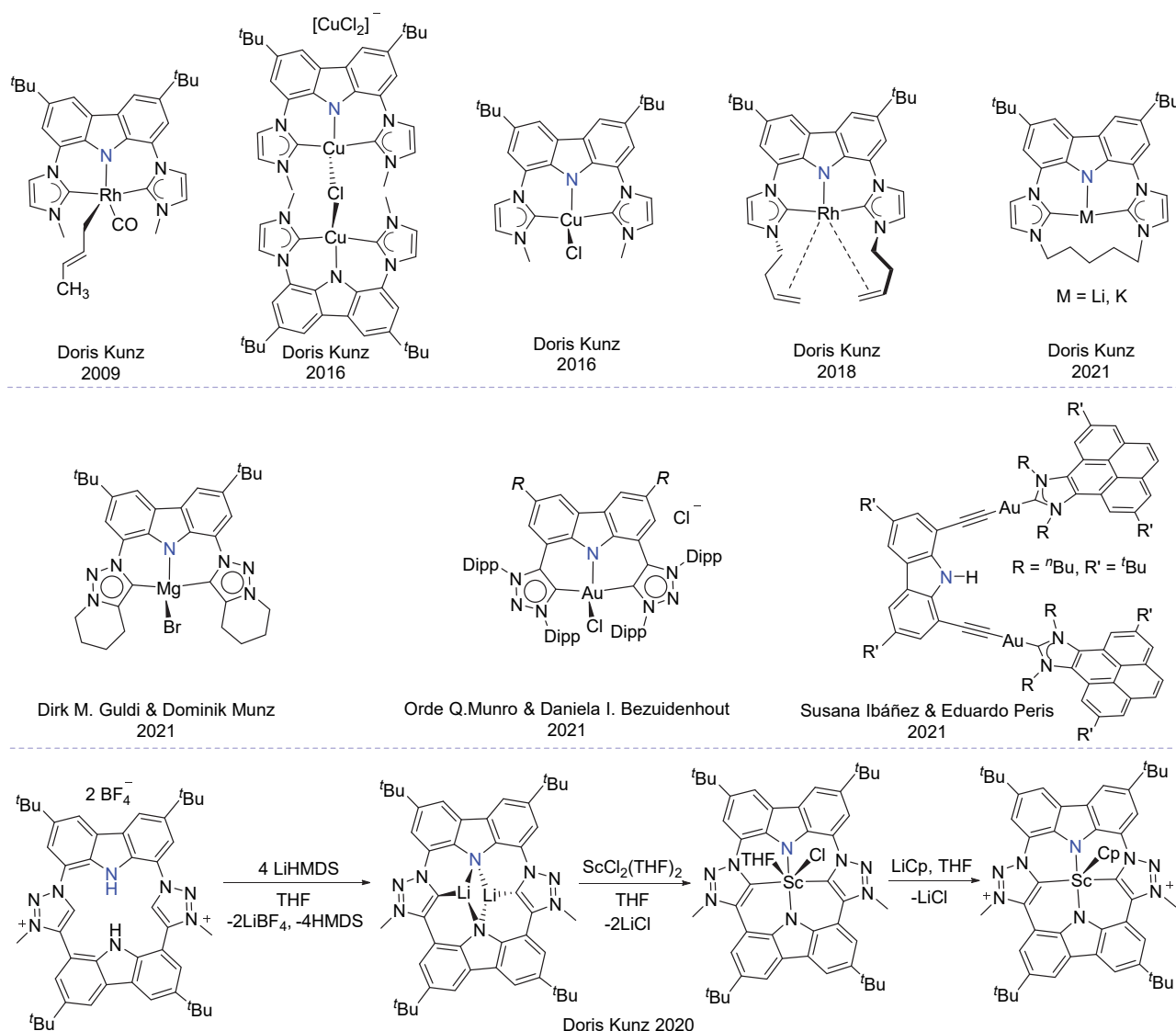


图 1 部分 CNC 型咪唑 pincer 配体及配合物

Figure 1 Some CNC carbazole pincer ligands and metal complexes

CO₂与环氧化合物的反应可以生成环碳酸酯或聚碳酸酯,是一类重要的、具有工业化应用价值的转化,这一反应过程往往可以通过催化剂进行调控. 2017年, Lee等^[7]以双卡宾-咪唑盐为前体,经三乙胺去质子化,与四水乙酸镍配位得到 CNC 型咪唑基 pincer 镍配合物. CO₂与环氧化合物的共聚反应涉及配位插入过程,对这一步骤的调控直接影响反应的效率和产物分子量分布,该过程催化剂的性能调控主要依赖于配体的电子性质和空间特征. 平面型咪唑基作为母核的 pincer 型配体与金属配位后,所形成的的平面上下两个方向均可以接受底物的配位,有利于底物活化. 同时,可以通过改变咪唑母核和卡宾结构上不同电子性质的取代基来调控配位点的电子性质和空间特征. 研究发现,在催化 CO₂与环氧化合物的共聚过程中,通过改变卡宾部分的取代基为苄基、正丁基或甲基等不同取代基,具有强供电性的双-卡宾阴离子型 CNC 配体具有较强的催化作用,这得益于辅助配体和卡宾部分提供的电子性质和空间特征的多样性.

具体地,当以 CO₂和环氧环己烷为反应底物时,配合物 **5** 在高温、低剂量下(0.1 mol% 催化剂, 170 °C)可以 >99% 的选择性,高效地实现环氧化合物和 CO₂ 环加成反应,生成顺式环碳酸酯(CHC),转化数(TON)为 990,转化频率(TOF)达 41 h⁻¹. 这可能归功于配体中取代基 *n*-Bu 的供电能力赋予了配合物 **5** 较好的开环亲核能力,从而提高了 CO₂与环氧化合物环加成的反应效率(图 2). 而配合物 **4** 则在高催化剂使用量、低温时(0.25 mol% 催化剂, 110 °C)催化反应得聚环己烷碳酸酯(PCHC)为主产物,聚合物产物分子量较高(*M_n* > 6000 g/mol),分散性好(PDI < 1.30). 该体系的优势是,采用空气中稳定的

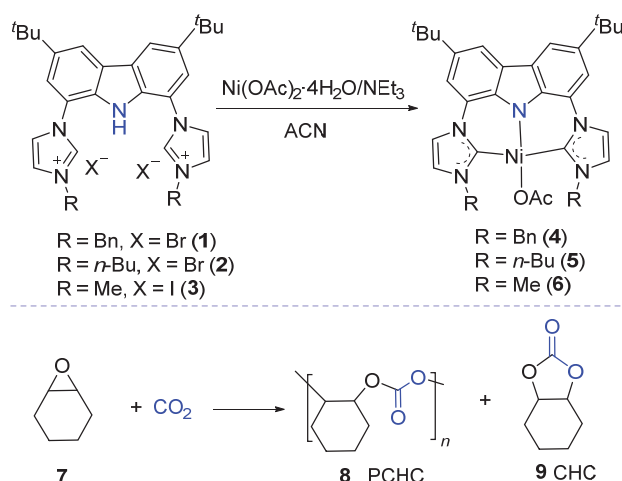


图2 CNC型咪唑 pincer 配体在聚合和环加成反应中的应用
Figure 2 Application of CNC carbazole pincer ligands in polymerization and cycloaddition reactions

卡宾-咪唑镍配合物为催化剂,实现了配体调变的环加成或聚合反应.

Hohloch 等^[11]通过分子内的 Finkelstein 环化反应,合成了两个具有咪唑骨架的刚性离子型卡宾配体 **12a** 和 **12b**,加入过量的三乙胺与四水合醋酸镍络合生成离子型 CNC 咪唑 pincer 镍配合物 **13a** 和 **13b** 产物(图 3). 研究发现,虽然镍配合物 **13a** 和 **13b** 在化学结构上只有哌啶环到四氢吡咯环这一微小差异,但在化学和物理性质方面显示出很大的不同. 如 **13b** 在大多数溶剂中都具有较好的溶解度,而 **13a** 只在少数溶剂中部分溶解; **13a** 咪唑上的 NH 与一个碘离子具有氢键相互作用,而对于 **13b** 则没有这种相互作用. 以 **13a** 或 **13b** 作为催化剂,可以实现催化 CO₂ 和环氧化合物反应生成环碳酸酯,而在没有催化剂使用时,主要生成聚醚副产物. 研究表明,该离子型卡宾-咪唑配合物与经典的 NHC 卡宾-咪唑配合物相比,更倾向于促进环加成反应生成环碳酸酯,而不是聚碳酸酯.

与 CO₂ 参与的环加成反应不同,环氧化合物与 CO 可以发生脱氧反应,生成烯烃和一分子 CO₂. 2020 年, Kunz 课题组^[12]合成了钳形羰基铱配合物 **14**,该配合物在以 CO 为还原剂、以锂盐路易斯酸为助催化剂的条件下,催化脂肪族末端环氧化物生成烯烃并释放 CO₂,且生成的烯烃没有明显的异构化发生. 该反应在没有催化剂或未添加助催化剂时,没有目标产物生成;在添加酸性助催化剂时,观察到路易斯酸 LiNTf₂ 与中间体 **15** 反应生成中间体 **16**,并由此释放产物烯烃和 CO₂(图 4). 因此,路易斯酸的作用不仅是预活化环氧化合物,而且诱导 CO₂ 的消除生成目标产物烯烃. 然而内环氧化合物由于可能通过 C—O 键的氧化加成使得构型保留,或经 S_N2 途径实现构型反转,因此内环氧化合物会根据官能团的不同存在构型保留或反转两种情况.

当咪唑基钳形配体的两个供体手臂是含磷的片段时,则配体为 PNP 型. 2009 年, Hayes 等^[19]报道了一例 PNP 型的咪唑骨架三齿钳形配体. 其中含磷片段可以为普通的烷基、芳基磷或手性的含磷结构;与之配位的金属范围亦很广泛,可以是在催化反应中常见的 Ni、Au 或者 Zr 等,或是应用相对较少的金属 Lu. 部分 PNP 型的咪唑 pincer 配体或配合物具体结构如图 5^[20-24].

咪唑基 PNP 钳形配体所形成的 T 型金属配合物被很多化学工作者关注. 2021 年, Gade 等^[24]合成了以咪唑基 PNP 钳形配体为骨架的 T 型铁配合物,并研究了其还原性、结合小分子的能力以及该过程中发生的电荷转移等性质. 在该团队之前的研究中就观察到,当 T 型铁配合物 **17** 与环氧化合物反应时,能够作为有效的氧原子攫取剂产生相应的烯烃和氧桥二亚铁配合物^[22].

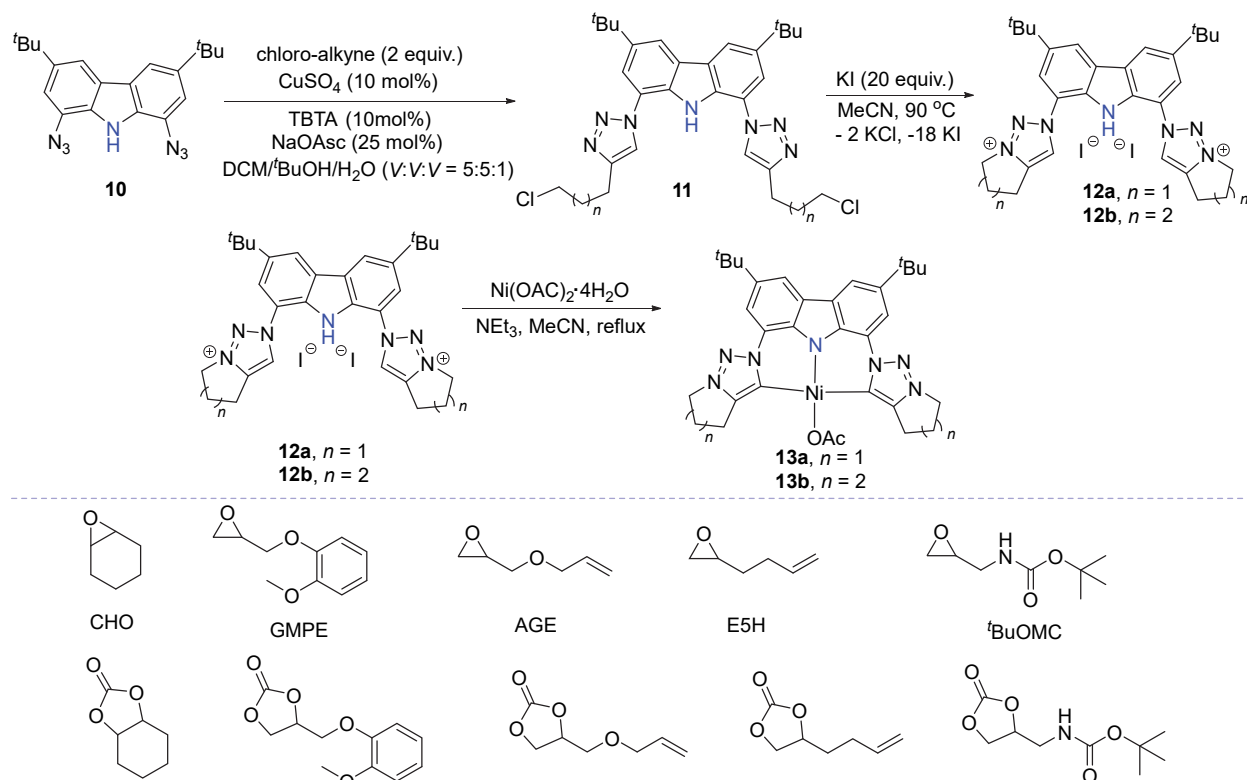


图3 CNC型咪唑 pincer 配体在环加成反应中的应用

Figure 3 Application of CNC carbazole pincer ligands in cycloaddition reactions

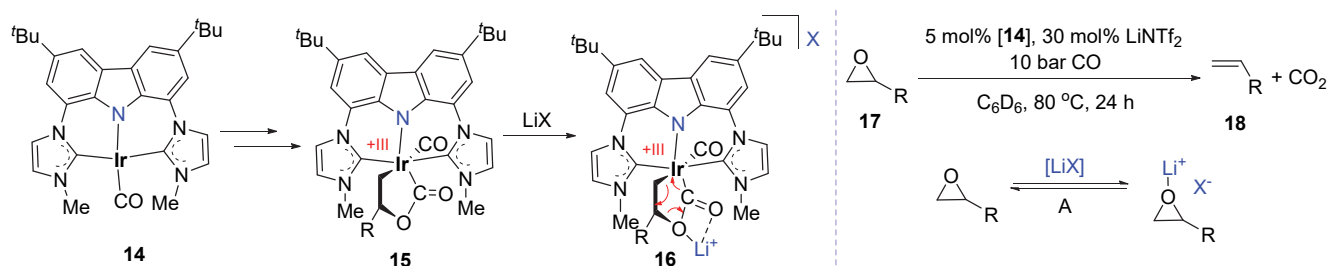


图4 CNC型咪唑 pincer 配体在催化环氧化物脱氧反应中的应用

Figure 4 Application of CNC carbazole pincer ligands in catalytic deoxygenation of epoxides

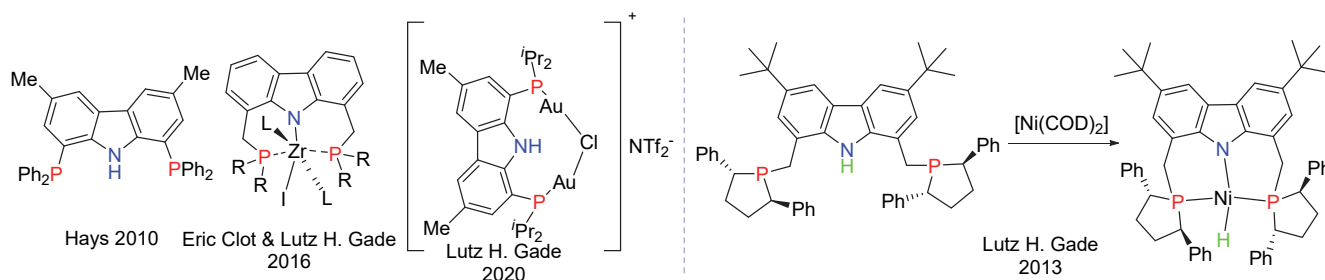


图5 部分 PNP 型咪唑 pincer 配体及金属配合物

Figure 5 Some PNP carbazole pincer ligands and metal complexes

该工作进一步研究了配合物结合氧的能力和底物适用范围. 其中, 针对 T 型铁配合物 **17** 对 CO₂ 的脱氧还原裂解进行探索发现, 具有强结合氧能力的 T 型铁配合物可以与 CO₂ 反应生成单羰基铁配合物 **18** 和双核羧化

亚铁配合物 **19**(图 6). 红外分析和单晶衍射实验表明, 配合物 **18** 只络合一个 CO 分子, 其低氧化态和钳形配体中连接原子不具有 π 电子接收特性, 增强了电子向具有电子受体位点的传递.

部分常见的 NNN 型咪唑 pincer 配体和配合物结构如图 7 所示^[25-31]. NNN 型咪唑 pincer 配体的侧链可以由吡唑、吡啶、噻唑、噁唑啉酮、亚胺、亚胺磷以及酰胺等片段组成, 形成了丰富的 NNN 型咪唑 pincer 配体结构, 可以与不同金属配位形成多种作用模式.

Cr(II)介导的 C—C 键形成反应由于其潜在的用途而得到了广泛地研究, 由于这些反应具有较高的化学选择性和官能团兼容性, 已广泛应用于许多复杂天然产物的全合成. 2003 年, Nakada 等^[25]开发了一种咪唑骨架的手性 NNN 三齿配体, 配体与 CrCl₂ 形成手性 Cr-NNN 咪唑配合物, 可用于催化不对称的 Nozaki-Hiyama 烯丙基化和甲基化反应. 这类配体也能结合其他金属离子, 因

此有望利用该类配体实现新催化剂的设计和制备, 并应用于催化 CO₂ 的 C—C 成键类转化研究中.

1.2 含咪唑结构的氮、磷配体

咪唑分子以其平面和刚性相结合的特点, 以及其广泛的可修饰性, 使得以咪唑片段作为骨架的配体设计越来越受到关注, 尤其是应用在催化小分子活化这一领域中. 以咪唑作为骨架, 在其中一个芳环和咪唑氮上分别引入可配位的含磷官能团和含氮结构片段, 可以制备得到对称或非对称的咪唑基氮、磷配体, 在不同的金属盐存在时, 实现对 CO₂ 或 CO 的催化转化反应.

在利用咪唑氮、磷配体实现对 CO₂ 的催化转化研究

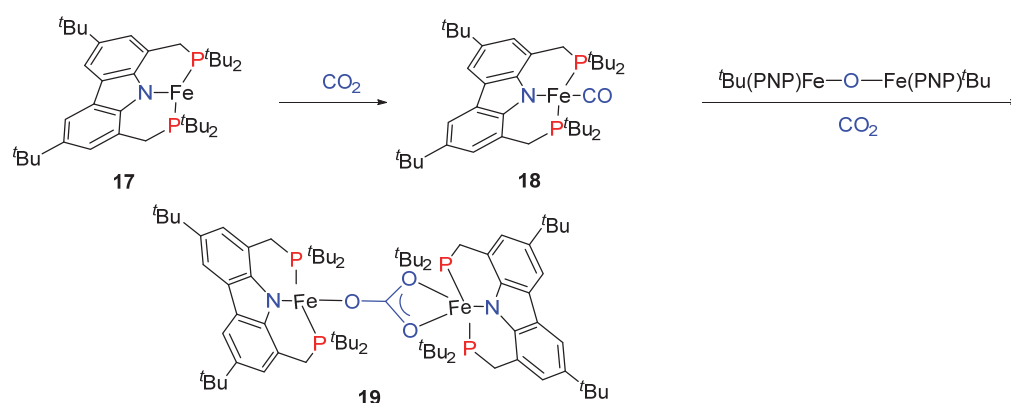


图 6 PNP 咪唑-T 型铁配合物与 CO₂ 的反应活性

Figure 6 Reactivity of PNP carbazole pincer T-typed Iron(I) complexes with CO₂

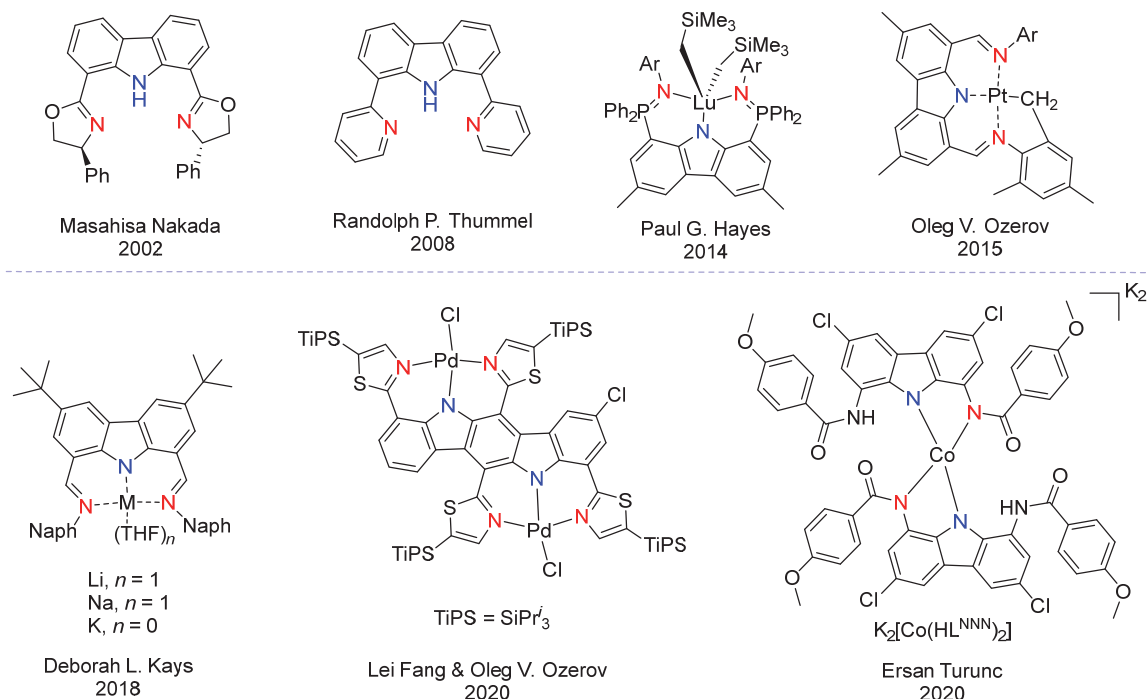


图 7 部分 NNN 型咪唑 pincer 配体及金属配合物

Figure 7 Some NNN carbazole pincer ligands and metal complexes

方面,李跃辉等^[32-33]开展了系列工作.2019年,利用以咔唑为母核的双功能 N、P 配体 **20** 实现了对 CO₂ 和胺类化合物的还原酰胺化反应和甲基化反应(图 8)^[32].配体 **20** 和 Mn₂(CO)₁₀ 在乙腈溶剂中原位络合制备得到双核金属配合物 Mn₂(CO)₈(L20)₂,并得到晶体结构. Mn₂(CO)₈-(L20)₂ 是一个对称单元,由两个 Mn 中心和两个配体分子组成.

研究发现,金属锰的咔唑膦配合物能以较高的产率实现对胺类化合物和 CO₂ 的催化转化.以硅氢烷为还原剂,该体系对富电子基和吸电子基的胺类底物均适用.将双核 Mn₂(CO)₈(L20)₂ 作为催化剂时,甲酰化反应的产物以 *N*-单甲酰胺化为主,因此推测双核 Mn 物种可能是单 *N*-甲酰化反应的活性物种.该体系可以实现甲基化产物、单甲酰胺化产物和双甲酰胺化产物的可控转化.

芳基碘和硫醇在以 CO₂ 作为羰源时,在适当还原剂存在的条件下,可以发生还原羰化硫酯化反应,生成硫酯类产物.李跃辉等^[33]利用氮-膦基配体 **27** 与 Pd(II)-盐原位形成催化剂,以 CO₂ 作为羰源,在硫醇(芳香或脂肪基)存在的条件下,可以将芳基碘类化合物转化为不同的硫酯产物(图 9).利用该方法,可以实现对雌激素硫酯化功能的结构修饰.

Soule 等^[34]以二烷基膦为配位导向基团,实现了 Rh

催化的咔唑 C1 位点的选择性 C—H 官能化反应,制备得到了 C1 位官能团化的膦基咔唑衍生物.以所得产物为新型配体时,在金属钯存在的条件下,实现了炔烃、芳基碘化合物和 CO₂ 三组分的环化反应,并制备得到了噁唑烷酮类产物(图 10).通过筛选发现,官能团化后的咔唑膦配体相较于未修饰的膦配体,催化活性得到提高,该研究丰富了含膦咔唑配体后修饰的合成方法,并利用其实现了噁唑烷酮类产物的制备.

以一氧化碳为原料,过渡金属配合物为催化剂,烯/炔烃可以与醇/胺发生氢酯(胺)化反应制备高值酯类化合物^[35].这是一种原子经济性好、原料大宗易得的有机反应,并且反应机制较为清晰.值得一提的是,咔唑衍生的膦配体也可以用于羰基化反应,最近在这方面有一些报道对咔唑基配体的配位特性和功能化进行了研究,因此在本文中对相关工作进行简要介绍.

Pd-催化的丙炔羰化酯化反应的一个重要挑战是如何克服原料中少量的丙二烯杂质导致的催化剂中毒和效率降低的问题.2018年,李跃辉等^[36]合成了一种以咔唑为骨架的双功能 N、P 配体 **L32**,与氯化钯反应制备得到配合物 Pd(L32)Cl₂(图 11).该配合物在温和条件下即可催化末端炔烃(包括脂肪、芳香、环状、二炔等)与 CO 反应选择性生成支链不饱和酯.以环己基丙炔为底

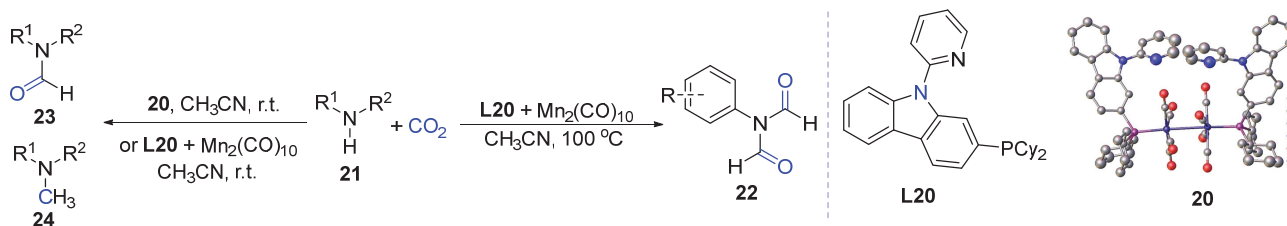


图 8 咔唑膦配体在 CO₂ 还原酰胺化、甲基化反应中的应用

Figure 8 Application of carbazole-phosphine ligands in CO₂ reduction formylation and methylation reactions

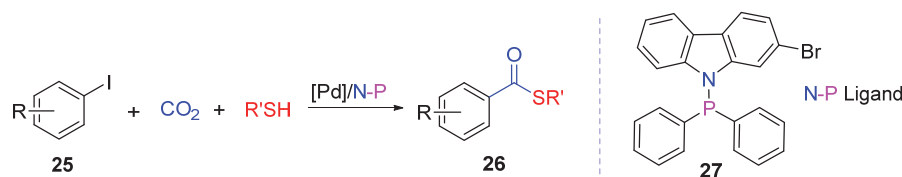


图 9 咔唑氮-膦基配体在 CO₂ 和芳基碘硫酯化反应中的应用

Figure 9 Application of N-P carbazole ligands in the thiocarbonylation of aryl iodides with CO₂

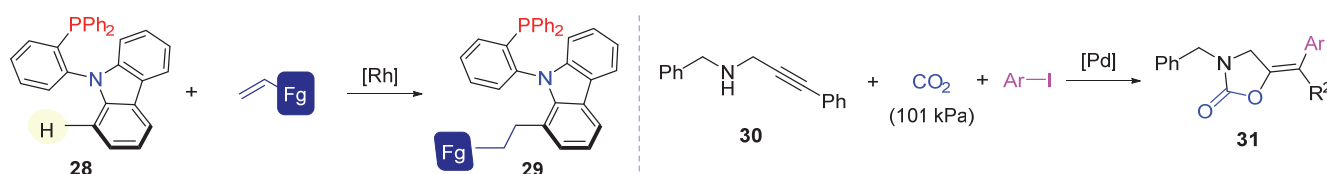


图 10 咔唑膦配体的官能团化修饰及在 CO₂ 参与反应中的应用

Figure 10 Functionalized carbazole-phosphine ligands and applications in CO₂ involved reactions

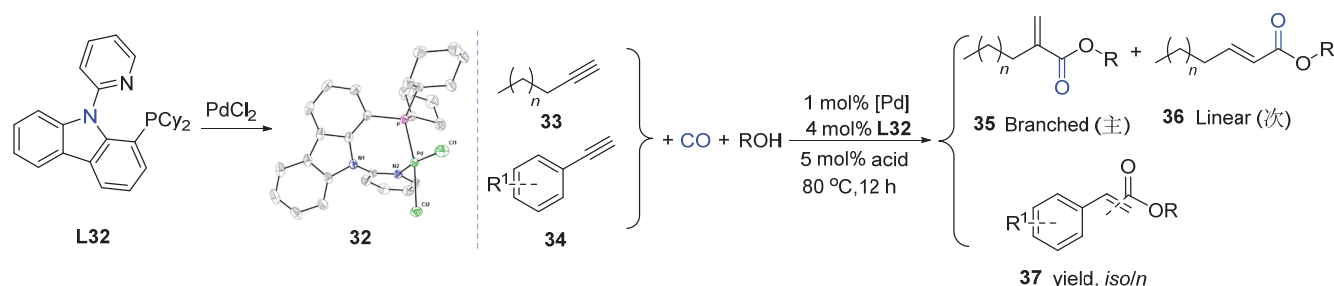


图 11 咔唑膦配体在端炔羰基化反应中的应用

Figure 11 Application of carbazole-phosphine ligands in the carbonylation of terminal alkyne

物时,添加环己基丙二烯进行抗毒化实验,发现使用该类催化剂时虽然产率有所降低,但仍表现出中等的活性和单一的支链选择性。

在简单脂肪烯烃的羰基酯化方面,目前人们已经可以实现较高的直链选择性,而支链选择性氢酯化反应仍然难以实现高的选择性^[37]。双金属配合物可以利用两种不同金属的特性,有可能在调控区域选择性方面表现出更高的效率。2022年,李跃辉等^[38]设计合成了含有螯合能力的联吡啶片段的咔唑基膦配体,在钯、锰双金属的存在下,可以实现催化简单烯烃和 CO 反应生成支链的烷氧羰基化产物(图 12)。Mn₂(L40)₂(CO)₆ 的晶体结构解析表明,金属锰中心可以与联吡啶片段的 N 和 C 原子进行配位成键。基于此,作者推测联吡啶配位的 Mn 与 P 配位的 Pd 离子之间可能存在 Br 桥配体,从而影响了 Pd 中心的电子性质,使其可以控制并实现高的支链选择性。

1.3 含咔唑结构的催化剂或光敏剂在 CO₂ 光催化中的应用

光驱动 CO₂ 的转化制备燃料,是一种理想的、可持续的减排技术,对实现碳循环经济具有重要意义^[39]。催

化剂和光敏剂对于高效的光化学反应是必不可少的,本文将讨论含咔唑配体的设计及其在光催化剂中的应用,同时考虑到咔唑基光敏剂在光催化中的广泛应用,本文也将其在 CO₂ 光催化中的一些代表性应用案例进行介绍^[40-43]。

研究者们通过设计含咔唑基团的配体,对其在光催化反应中的优势进行了系统的研究,获得了催化剂创新设计的新思路 and 反应效率的提升。2022年,Polo 等^[44]将菲啉配体 4、7 位的 H 分别取代为吡咯、吲哚和咔唑基团,进一步合成了三种 *fac*-[Re(NN)(CO)₃Cl] 配体(其中 NN 分别是 4、7 位的 *N*-杂环取代基吡咯、吲哚、咔唑配体)。研究发现,在 CO₂ 光还原性能中,该类配合物在可见光照射下,相较于 4、7 位没有取代的配体 41, *N*-杂环取代基修饰的 42~44 都可有效地将 CO₂ 转化为 CO, TON_{CO} 的催化性能提高了近 10 倍(图 13)。4、7 位取代的 *N*-杂环增加了配合物对可见光的吸收性质,增加最低能量吸收带的摩尔消光系数,扩展了光吸收范围,有利于提高能量利用效率和反应速率。

其中活性提高最多的 42 在以三乙醇胺作为牺牲电子供体的条件下,促进了 CO₂ 的光还原反应,24 h 的

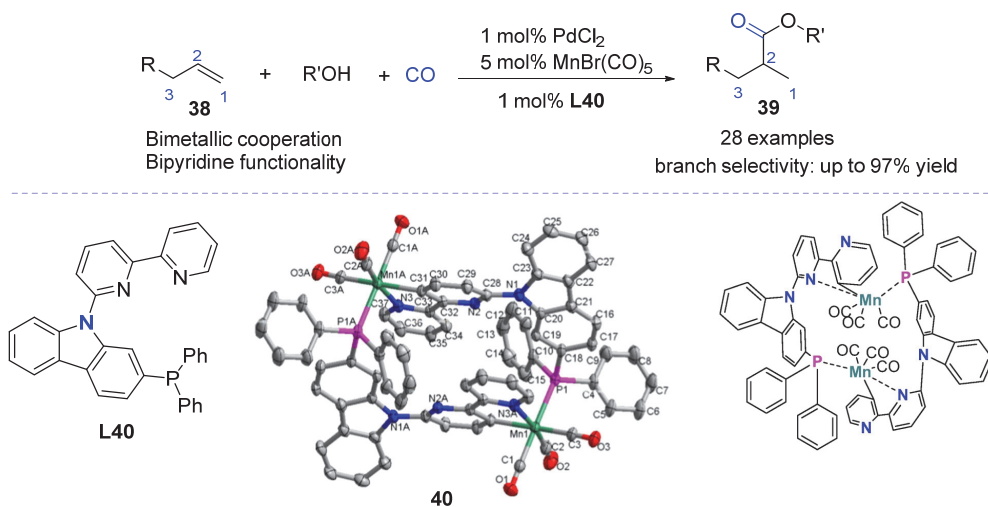


图 12 咔唑膦配体在端烯羰基化反应中的应用

Figure 12 Application of carbazole-phosphine ligands in the carbonylation of alkene

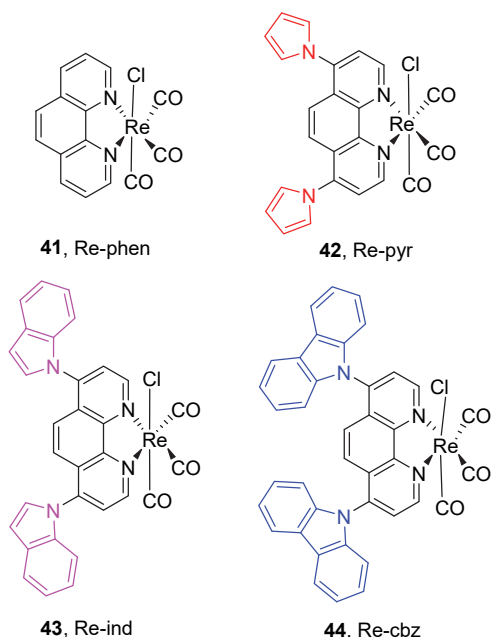


图 13 *N*-杂环取代修饰的 1,10-邻菲罗啉配体-Re 金属配合物
Figure 13 Rhenium complexes with 1,10-phenanthroline ligand bearing *N*-heterocyclic substituents

TON 达到 125, 量子产率 $\Phi(\text{CO})=0.22$. 该类 *N*-杂环取代基的引入, 稳定了反应中间体, 有效缓解了二聚作用导致的催化剂失活, 为提高光催化剂的稳定性和效率提供了一种新策略.

柯卓锋等^[18]通过引入具有扩展的 π 共轭结构和强给电子能力的新型钳形双 NHC 咪唑配体, 应用于 CO_2 的光还原. 采用廉价的镍基催化剂 **47** 代替重金属 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 并且与传统催化剂 **46** 相比, 在光催化条件下, 催化剂 **47** 将 CO_2 还原为 CO 的选择性为百分之百, TON 和 1 h 的 TOF 提高了近 1 个数量级(图 14). 通过实验方法和理论计算对催化机制进行研究, 阐明了咪唑片段的扩展共轭和电子供体特性的重要作用.

在咪唑基光敏剂方面, 2,4,5,6-四(9-咪唑基)间苯二腈(4CzIPN)是较为常用的有机光敏剂, 最早是 2012 年 Adachi 等^[45]根据芳香烃类的二氰基苯衍生而来, 这些化合物在光照射下能产生不同颜色的荧光, 将该材料掺杂到有机发光器件中, 大大提高其荧光效率和发光效率(图 15). 4CzIPN 中的咪唑基团为电子供体, 二氰基苯骨架为电子受体, 是典型的供体-受体(D-A)结构(图 15). 分子中咪唑与苯环处于非平面结构, 导致整个分子结构非共轭性, 致使其 HOMO 与 LUMO 分立于供体与受体单元, 咪唑基可以通过改变与氰基的位置、数量和修饰取代基来调控其分子轨道、外围的电子能力, 进而调节其氧化还原电势, 从而表现出较好的光氧化还原性能和发射波长^[46-47]. Burkhard König、余达刚、席婵娟、晁多

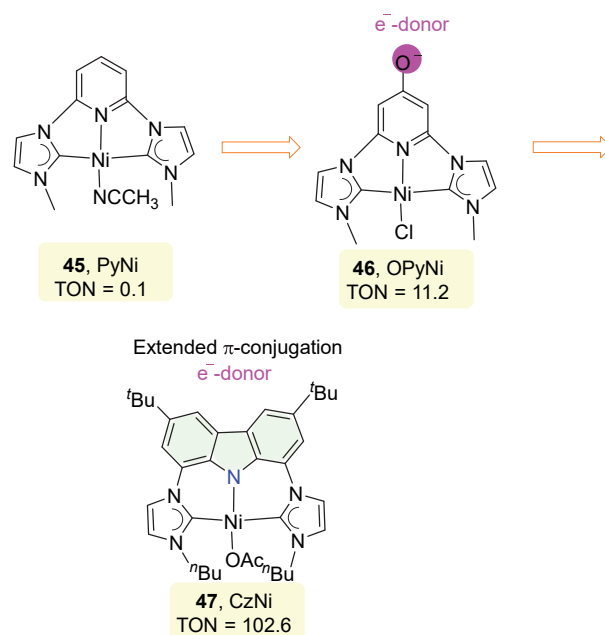


图 14 新型钳形双 NHC 咪唑镍配合物催化 CO_2 还原
Figure 14 Application of novel double NHC carbazole nickel complex in CO_2 reduction

斌等^[48-63]在 4CzIPN 作光敏剂参与的 CO_2 均相光催化反应中做出了系列研究工作.

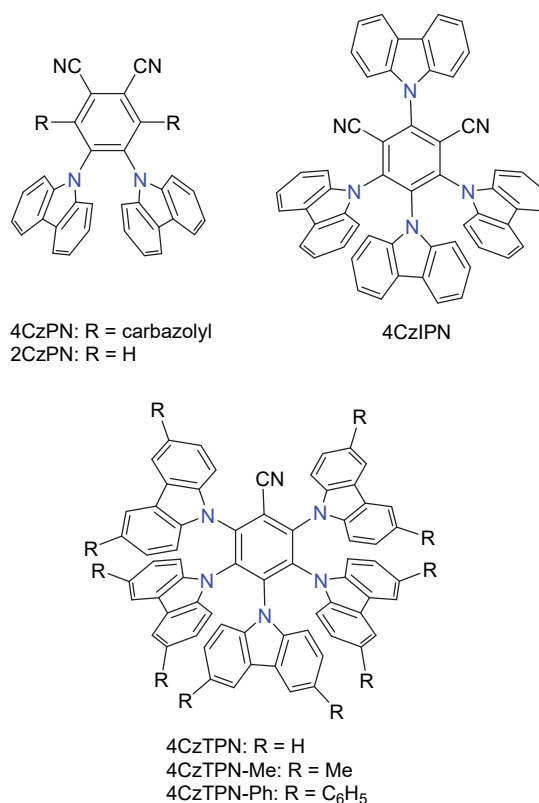


图 15 部分二氰基苯骨架光敏剂的结构
Figure 15 Some structure of photosensitizer with dicyanobenzene backbone

2019年, König等^[48]以4CzIPN作光敏剂前体, CO₂作为羧基来源, 在0℃条件下实现了乙苯及其衍生物苄位C—H键的羧基化反应. 反应中, 光敏剂4CzIPN中的一个CN会被反应物活泼位置取代, 生成催化活性物种4CzPEBN, 氢原子转移(HAT)试剂硅烷在激发态4CzPEBN*的作用下发生单电子转移(SET)并去质子化, 得到含硫自由基. 该物种攫取乙苯苄位的H形成苄基自由基、释放[†]Pr₃SiSH, 完成催化循环. 苄基自由基则进一步在还原态4CzPEBN⁻的作用下转化为苄基负离子, 被CO₂捕获再参与后续的羧基化反应(图16).

余达刚等^[49]利用4CzIPN作光敏剂, 在可见光条件下, 实现了CO₂、烯烃和含磷化合物发生的磷化羧基化反应, 为制备β-磷酸基羧酸化合物提供了一种简便的方法(图17a). 反应条件温和, 底物适用范围广, 对不同类型的烯烃, 包括烯酰胺、苯乙烯、烯醇硅烷和丙烯酸酯等, 反应都能顺利进行. 此外, 该反应不需要金属催化剂, 且光敏剂的用量较低, 产物的区域选择性和化学选择性高, 官能团耐受性好, 具有较好的普适性. 紧接着, 该课题组又利用4CzIPN作光敏剂, 实现了可见光驱动的光催化吡啶与CO₂发生去芳构化芳基羧基化反应^[51]. 这一体系使用4CzIPN作光敏剂、在室温和101 kPa CO₂的条件下得到吡啶-3-羧酸类产物, 为去芳构化的双官能团化反应研究开辟了新途径(图17b). 后来, 该课题组又利用4CzIPN作光敏剂, 实现了多种不同底物和CO₂的反应^[53-56].

郭栋和朱旭等^[57]以4CzIPN作光敏剂, 同时利用CO₂和甲酸盐作为羧基来源, 实现了烯烃的区域选择性异源双羧基化反应, 通过选择性同位素标记单或双羧基来源, 合成了单、双同位素标记的琥珀酸衍生物(图17c),

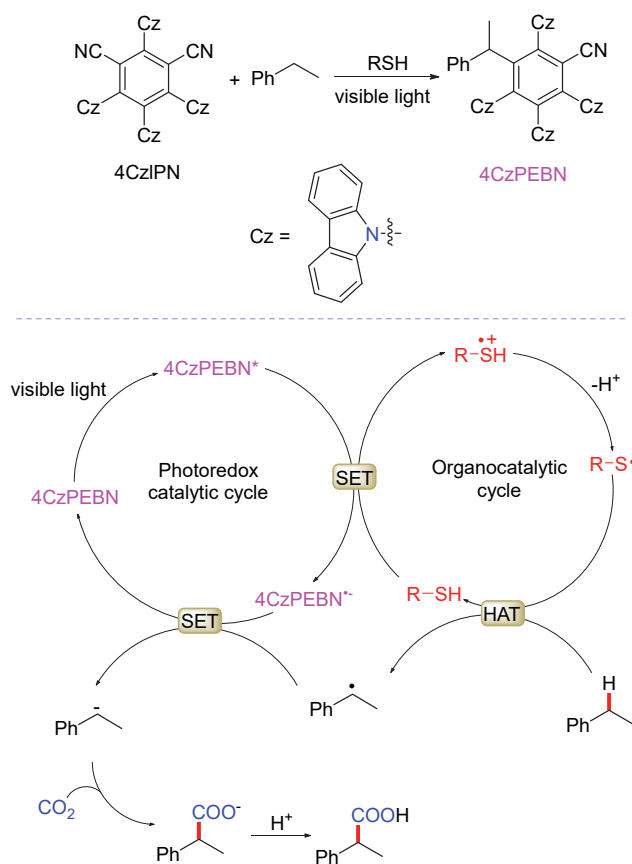


图16 4CzIPN催化苄位C—H键羧基化的反应机理
Figure 16 Mechanism of the carboxylation of C—H bond at the benzyl position catalyzed by 4CzIPN

对研究具有类似结构的药物分子在体内的代谢与同位素追踪提供了可靠手段.

以4CzIPN作光敏剂还能实现CO₂的光还原反应(CO₂RR), 昆多斌及其合作者在这方面做出了系列工作.

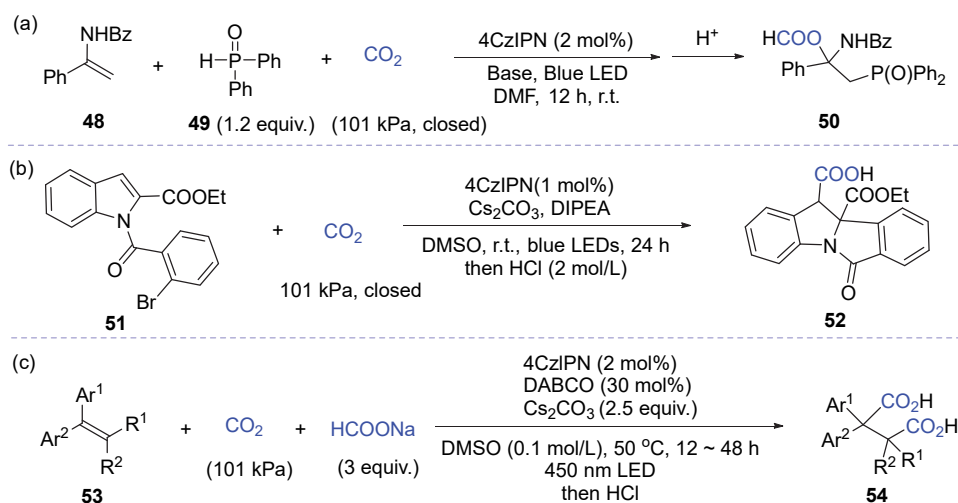


图17 4CzIPN作光敏剂实现CO₂参与的光催化反应
Figure 17 Photocatalytic reaction involving CO₂ using 4CzIPN as a photosensitizer

2020 年, 晁多斌等^[58-61]以 4CzIPN 作光敏剂和不同结构的三吡啶-金属配合物 **55**~**62** 组成光催化系统, 在水存在的条件下, 实现了 CO_2 催化还原生成 CO(图 18、19). 以三吡啶-铁(III)配合物 **55** 作催化剂^[58], 以 99.3% 的选择性得到了还原产物 CO, 其 TON_{CO} 为 2250, TOF 为 60 min^{-1} (图 18). 研究发现, 该体系在有水存在的条件下,

有机光敏剂 4CzIPN 比 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{TON}_{\text{CO}}=20$) 表现出更高的催化活性, 且水对提高该还原反应的效率至关重要.

其他以 4CzIPN 作光敏剂, 在对三联吡啶配体的修饰和改造并实现催化 CO_2 光还原反应的系列工作, 以及催化 CO_2 还原活性的具体数据如图 19 所示^[59-61].

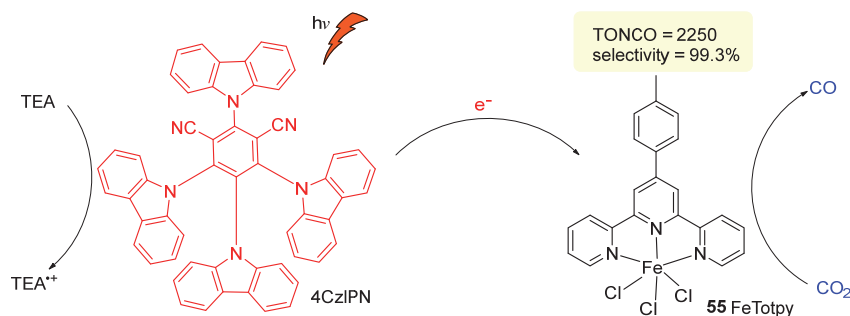


图 18 4CzIPN-三联吡啶-Fe 体系在 CO_2 光还原中的应用

Figure 18 Application of 4CzIPN-terpyridine-Fe system in CO_2 photoreduction

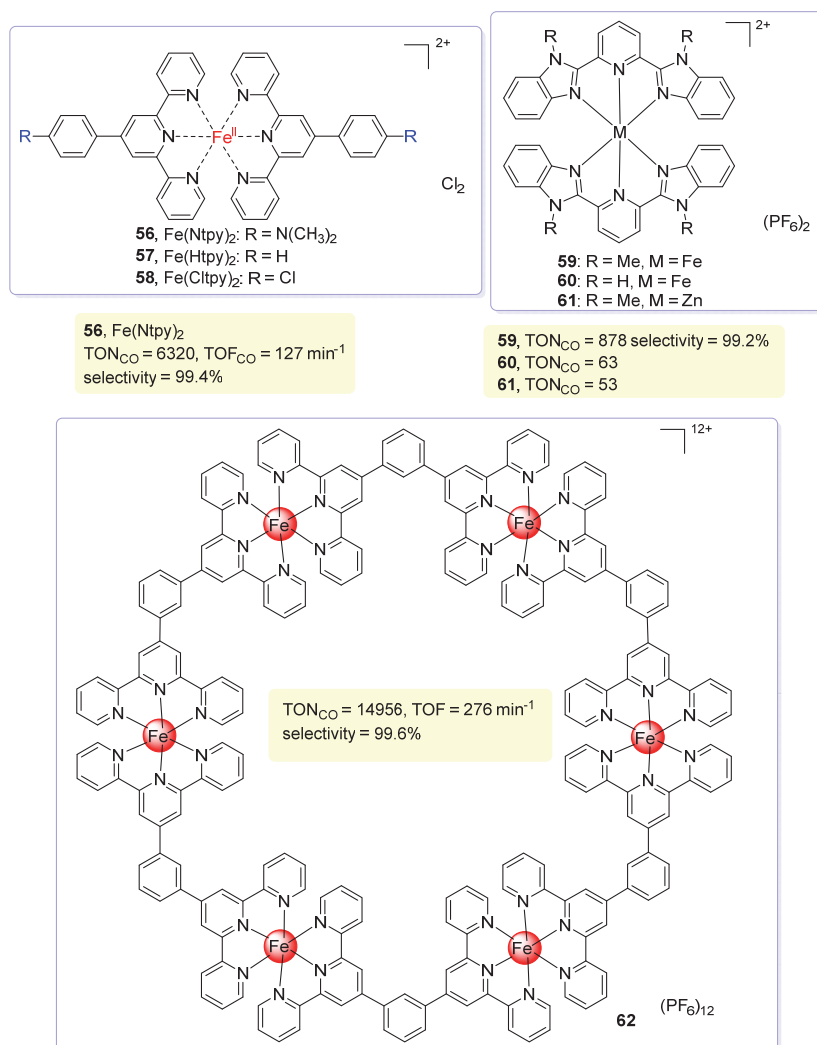


图 19 4CzIPN-三联吡啶-金属体系在 CO_2 的光还原中的应用

Figure 19 Application of 4CzIPN-terpyridine-metal system in CO_2 photoreduction

目前,多数光催化 CO_2RR 体系使用的是基于含金属体系,与过渡金属配合物催化 CO_2RR 相比,不含金属的有机小分子不能通过金属- CO_2 相互作用调节反应进程,因此,经历多电子 CO_2RR 的有机分子催化剂的研究进展较为有限. 2022 年,晁多斌等^[62]以三联吡啶的吡啶衍生物作催化剂,以 4CzIPN 作光敏剂,将 CO_2 还原为 CO 的 TON 约为 400,选择性接近 100%(图 20a),该工作完全由非金属催化体系实现了双电子的光催化 CO_2RR .

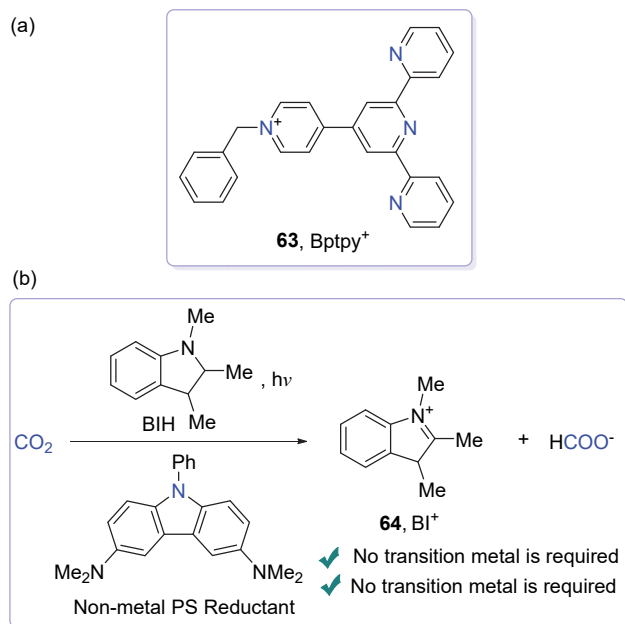


图 20 不含金属的 CO_2 光还原体系

Figure 20 CO_2 photoreduction system without metal catalysts

2023 年, Matsubara 及其合作者^[63]以一种不含过渡金属的苯并咪唑啉有机氢化物作为催化剂,以 3,6-双(二甲基氨基)咪唑作为光敏剂,在可见光、0.1 MPa CO_2 和室温条件下,将 CO_2 还原为甲酸盐. CO_2 还原为甲酸盐的 TON 高达 8820,量子产率达 6.5%,并且产物的选择性较高,几乎没有 CO 和 H_2 副产物生成(图 20b).

2 咪唑基材料在非均相催化 CO_2 反应中的应用

本文讨论的咪唑基材料是指含有多个咪唑结构单元或者以咪唑单元为骨架的聚合物材料. 由于咪唑的良好吸光性和电子传导能力,其在光、电催化中具有广泛的应用^[64-74]. 在 CO_2 利用方面,本部分主要讨论涉及电子转移的还原反应用于制备含能分子,如 CO、甲醇等. 这类反应的研究,对于未来利用 CO_2 作为碳源制备零碳燃料具有重要的意义.

2.1 在光催化还原 CO_2 中的应用

光催化还原 CO_2 制备含能化学品,代表一种将太阳

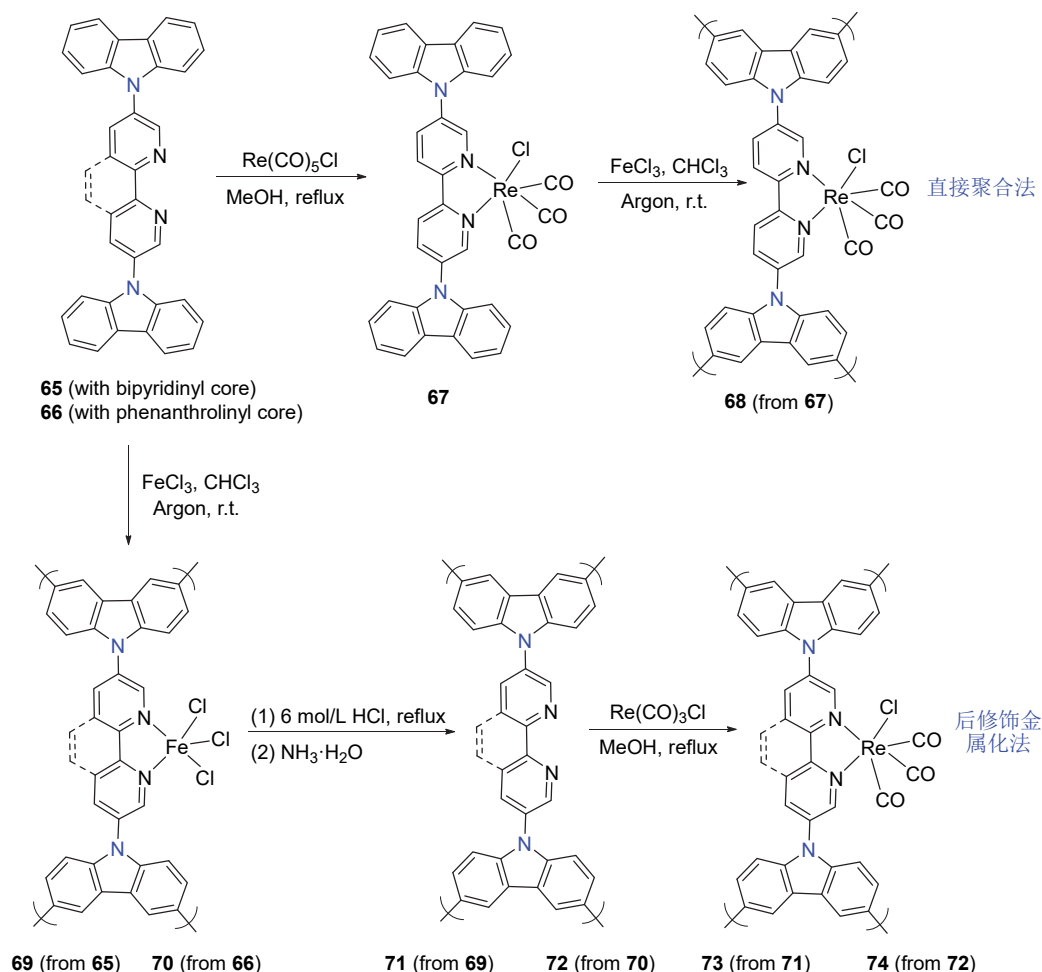
能转变为化学能的储能过程,被认为是一种有潜力的 CO_2 固定、制备零碳燃料的途径,对双碳目标的实现具有重要的支撑作用.

为了实现高的 CO_2 转化率和选择性,人们需要对光催化剂进行合理的设计^[64-70]. 通常,惰性 CO_2 分子吸附在光催化剂的活性位点上,经过质子辅助的多电子转移过程,生成目标产物. 虽然质子参与可以降低 CO_2 活化能,但往往会带来竞争性的质子还原析氢反应. 如何采用廉价、稳定的催化剂实现高选择性的 CO_2 还原反应和低的质子还原选择性极具挑战. 共轭聚合物凭借其结构的可设计性,在非均相光催化方面展现出巨大的应用潜力. 同时,咪唑的富电子特征使其可以经由氧化偶联聚合,方便地制备得到共轭聚合物,该方法具有条件温和、产率高和便捷经济等优点,为实现大规模制备提供了前提.

韩宝航等^[64]报道了一类吡啶基多孔聚咪唑材料,这些聚合物材料具有较好的可见光吸收能力、物理化学稳定性和 CO_2 吸附能力(质量分数为 12.0%~12.2%, 273 K, 100 kPa)(图 21). 其中,聚合物中多吡啶结构骨架使该材料可以进一步与金属离子络合,发生配位金属化. 联吡啶基和邻菲罗啉基的聚咪唑聚合物(71 和 72)通过后修饰金属化获得相应的含金属聚合物(73 和 74),联吡啶基金属配合物 67 也可以通过直接配位聚合得到含金属聚合物 68. 在使用可见光、室温以及常压条件下,后修饰金属化合物 73 表现出最佳的光催化 CO_2 性能,CO 生成速率达到 $623 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,选择性达 97.8%,远高于邻菲罗啉基后修饰金属化聚咪唑金属配合物 74 和由聚合 Re(I)配合物 67 得到的 68. 研究发现催化剂 73 具有高的比表面积、优异的可见光吸收能力和光生电荷分离能力. 同时,聚合物中的刚性咪唑骨架可以发挥隔离催化活性中心的作用,表现出较好的光稳定性. 在循环实验中,观察到了部分失活现象,循环四次后的活性比最初活性降低了 17%.

王心晨等^[65]以三氯化铁作为促进剂和氧化剂,在室温条件下通过氧化聚合的方法制备得到多孔聚咪唑(CPOP)s,具有较高的比表面积和含氮量,便于对 CO_2 的吸附(图 22). 此外,CPOP 的微孔隙率和富氮结构适合在多孔网络中容纳金属离子,从而构建 CO_2 光催化还原的活性中心. 作者在 CPOP 上负载过渡金属,制备得到了 CPOP-M (M=Fe、Ni、Co).

通过采用多种手段对催化剂的微观结构进行了表征,探究了不同情况条件下对 CO_2 还原性能的影响. 研究发现,在可见光下以 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 作为光敏剂,TEOA 作为牺牲剂,在 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeCN}$ 混合溶剂中可以将 CO_2 还原为 CO,其中 CPOP-Fe 催化剂的性能和选择性都没展现

图 21 吡啶基多孔聚咔唑金属铼材料在 CO₂ 光还原中的应用Figure 21 Application of Re-metalated polypyridine-based porous polycarbazoles in CO₂ photoreduction

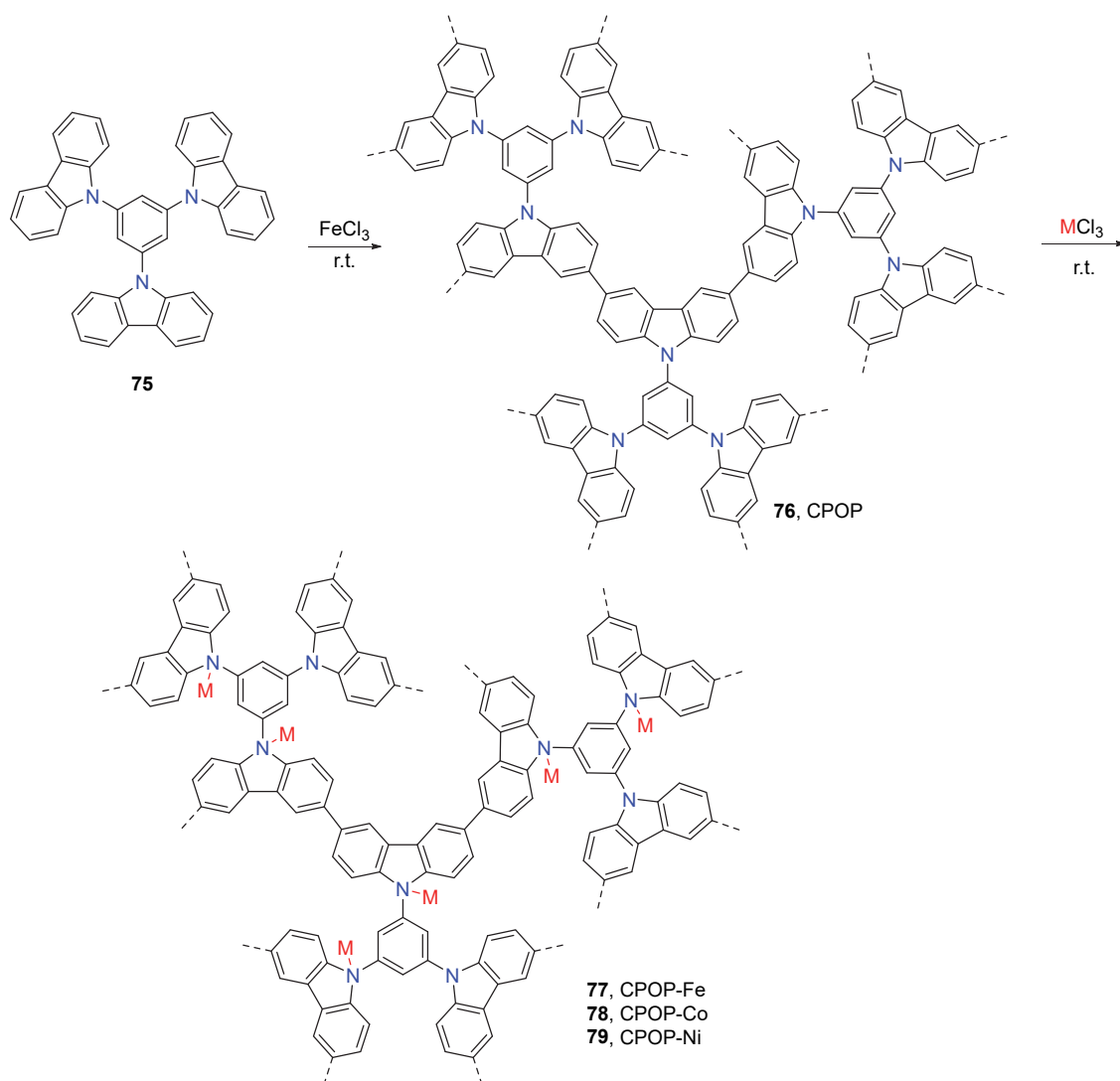
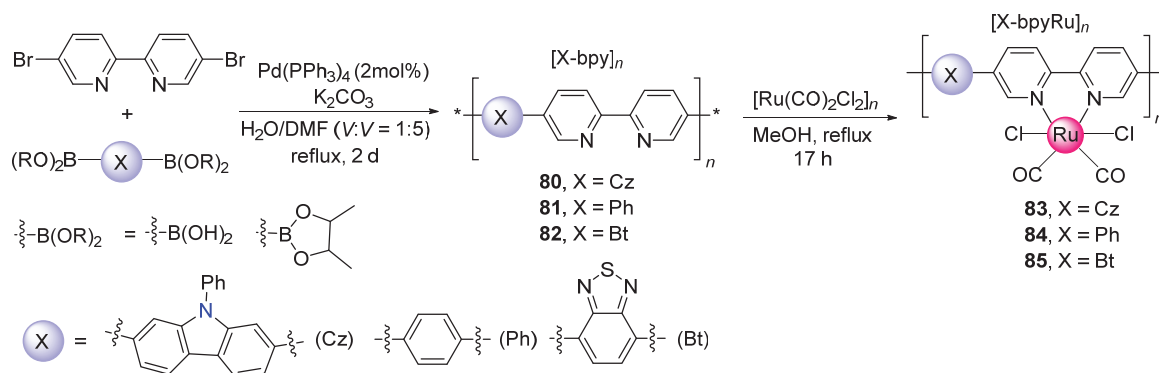
出优势; CPOP-Co 催化性能较好, CO 的产生效率为 $31 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 但选择性较低(55%); 而 CPOP-Ni 催化性能虽然中等(CO 效率为 $28 \text{ g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 但选择性可高达 89%.

共轭聚合物在微观上可以认为具有与分子催化剂相同的活性位点和活性微环境, 同时由于其连接单体单元的结构可调, 可以使共轭骨架参与反应过程的调控, 从而与催化位点协同发挥作用, 提升光催化活性和反应的选择性. 2022 年, Chang 等^[66]利用 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化 5,5'-二溴-2,2'-联吡啶(Br_2bpy)和二硼酸(酯)的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应, 合成了基于咔唑共轭单元的聚合物 **80**~**82** [Cz-bpy]_n, 该聚合物与金属钌前体在甲醇溶液回流配位制备, 得到了 Ru(II)-咔唑-联吡啶式的聚合物 **83**~**85** [Cz-bpyRu]_n(图 23). 研究发现, 聚合物中咔唑共轭骨架的引入, 大幅度提升了 Ru(II)络合物对光激发电子的捕获能力, 在 CO₂ 还原反应中表现出比苯基或苯并噻二唑骨架基聚合物高 7~15 倍的活性. 在可见光($\lambda > 500 \text{ nm}$)条件下, MeCN-TEOA (2 mL, $V:V=4:1$) 溶液中测试其光催化 CO₂ 活性, 发现 2 mg 催化剂在 12

h 主要产物是甲酸盐, 产量是 $24.7 \mu\text{mol}$, 同时生成了 $7.8 \mu\text{mol}$ H₂ 和少量 CO.

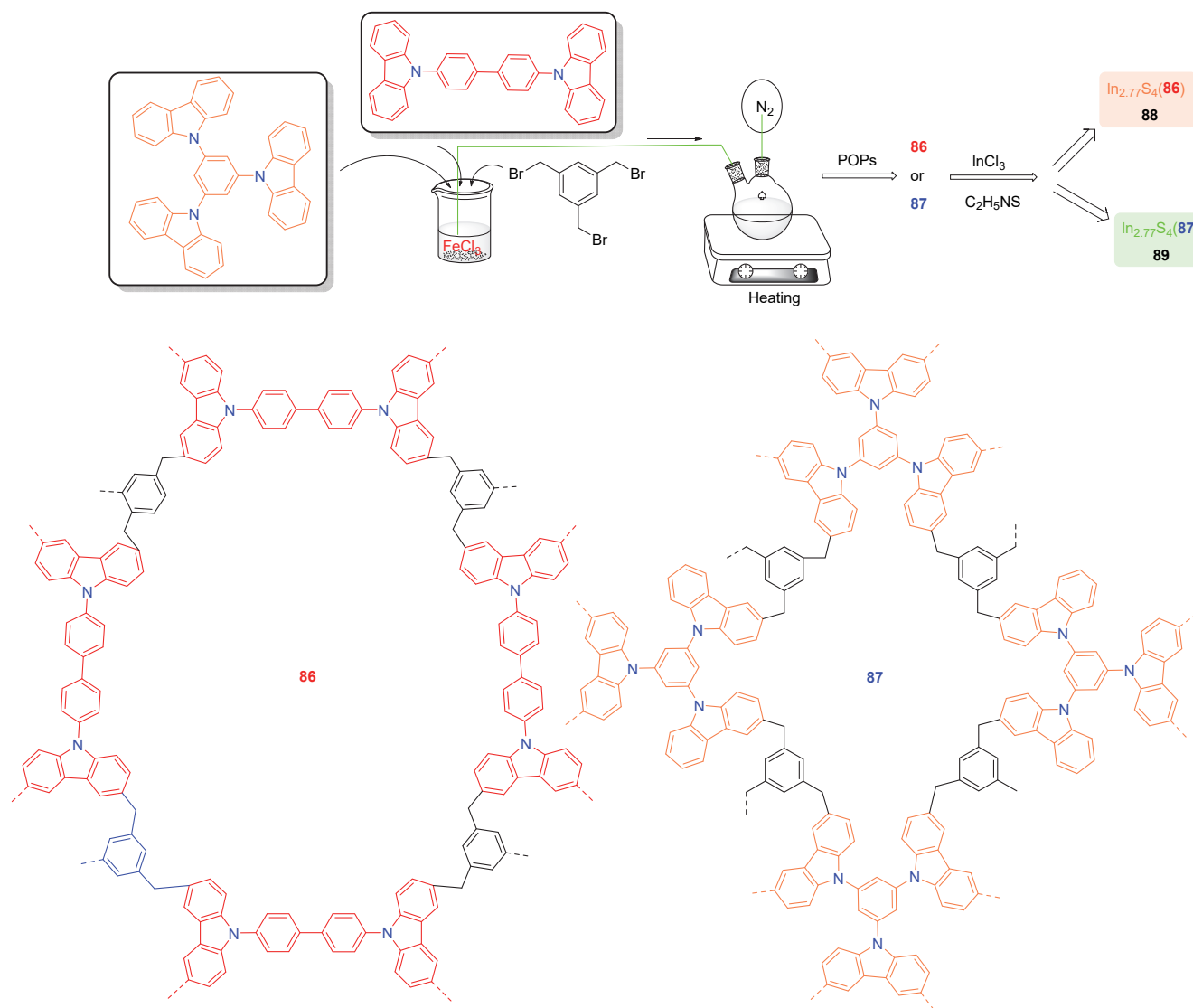
由于形成了扩展的大共轭体系, 使所获得的聚合物发生红移, 吸收光谱的范围较宽, 包含了部分红外吸收和可见光区域. 富电子的咔唑骨架的引入不仅影响了材料的 LUMO, 改变了聚合物材料的还原电位, 同时可以使 Ru(II)位点对光激发电子的捕获能力得到提升, 这为构建高效光催化材料提供了一种好的思路. 通过引入不同的共轭单元调节光激发态载流子, 可以与已知的优秀的分子催化剂进行组合, 有望大大提升高效光催化剂的研发效率.

CO₂ 还原制备乙烯等多碳(C₂+)产物需要多电子转移和 C—C 成键等多个步骤, 开发此类光催化剂可以实现太阳能到高值燃料的转化. 2023 年, Peter 等^[67]以 FeCl_3 为促进剂, 通过傅克烷基化反应制备了两种咔唑基多孔有机聚合物(**86** 和 **87**), 并利用诱导极性驱动的静电作用, 将无机 $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ 纳米花材料与多孔有机聚合物结合, 生成了咔唑衍生的多孔有机聚合物基复合金属纳米催

图 22 多孔聚咔唑-金属复合物在 CO₂ 光还原中的应用Figure 22 Application of metalated porous polycarbazole complexes in CO₂ photoreduction图 23 咔唑聚合物-金属配合物在 CO₂ 光还原中的应用Figure 23 Application of carbazole-based polymer metal complexes in CO₂ photoreduction

化剂 **88** 和 **89**(图 24). 在催化活性中心 In 和光吸收中心 POPs 的二者协同作用下, CO₂ 还原为 C₂H₄ 的选择性高

达 98.9%, 反应速率为 67.65 μmol·g⁻¹·h⁻¹. 此外, 作者推测反应过程中在催化位点上生成的 C1 中间体是引起

图 24 咪唑基复合金属材料在 CO_2 光还原中的应用Figure 24 Application of carbazole-based composite metal materials in CO_2 photoreduction

C_2 +产物选择性差的主要原因. 针对此问题, 可以通过调节催化剂表面性质和 C_1 中间体与活性位点之间的结合能来解决.

同时, 该研究考察了 $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ 的两种氧化状态对于 $\text{C}-\text{C}$ 形成的影响. $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ 在反应过程中, 具有高的光激发电子还原电势, 从而影响电子从催化剂到 C_1 中间体的转移过程, 促进更需要电子的 $\text{C}-\text{C}$ 偶联过程的发生得到更多的 C_2 +产物. POPs 的空穴在异质结中较为稳定, 降低了光生载流子和空穴复合的倾向, 相较于单纯的 $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$, **88** 和 **89** 可以更好地将电子传递给 $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$. 研究中通过几种相关的方法绘制了电子转移图, 发现有别于传统的 Type II 型的光催化机制, 该过程是通过 Z-scheme 机制完成的.

在没有牺牲剂和助催化剂的情况下, 如何提高可见光驱动的 CO_2 还原反应效率仍然具有挑战性, 尤其是对

于无金属的光催化系统. 2020 年, 孔岩和叶立群等^[68]利用 9-乙基-咪唑-2,7-二甲醛(**90**, 供体)和三-(4-氨基苯基)三嗪(**91**, 受体)通过席夫碱缩合反应生成新型供体-受体型(D-A)共价有机骨架(CT-COF)材料(图 25). CT-COF 在可见光照射下, 在无助催化剂的情况下, 可以将 CO_2 和气态 H_2O 转化生成以 CO 为主的含碳产物, 并产生相同物质的量的 O_2 .

CT-COF 作为不含金属的供体-受体型有机框架光催化剂具有一定的优势, 其中咪唑片段具有富电子性和优异的空穴传输能力, 三嗪骨架具有强的电子亲和力. 研究发现, 该 CT-COF 框架 **92** 具有合适的能带结构、较强的可见光捕获能力、丰富的氮位点以及大的孔隙率. 还原 CO_2 产生 CO 的速率为 $102.7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 选择性大于 98%, 是相同条件下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化活性的 68.5 倍. 原位傅里叶变换红外光谱分析表明, CT-COF 可以吸附并

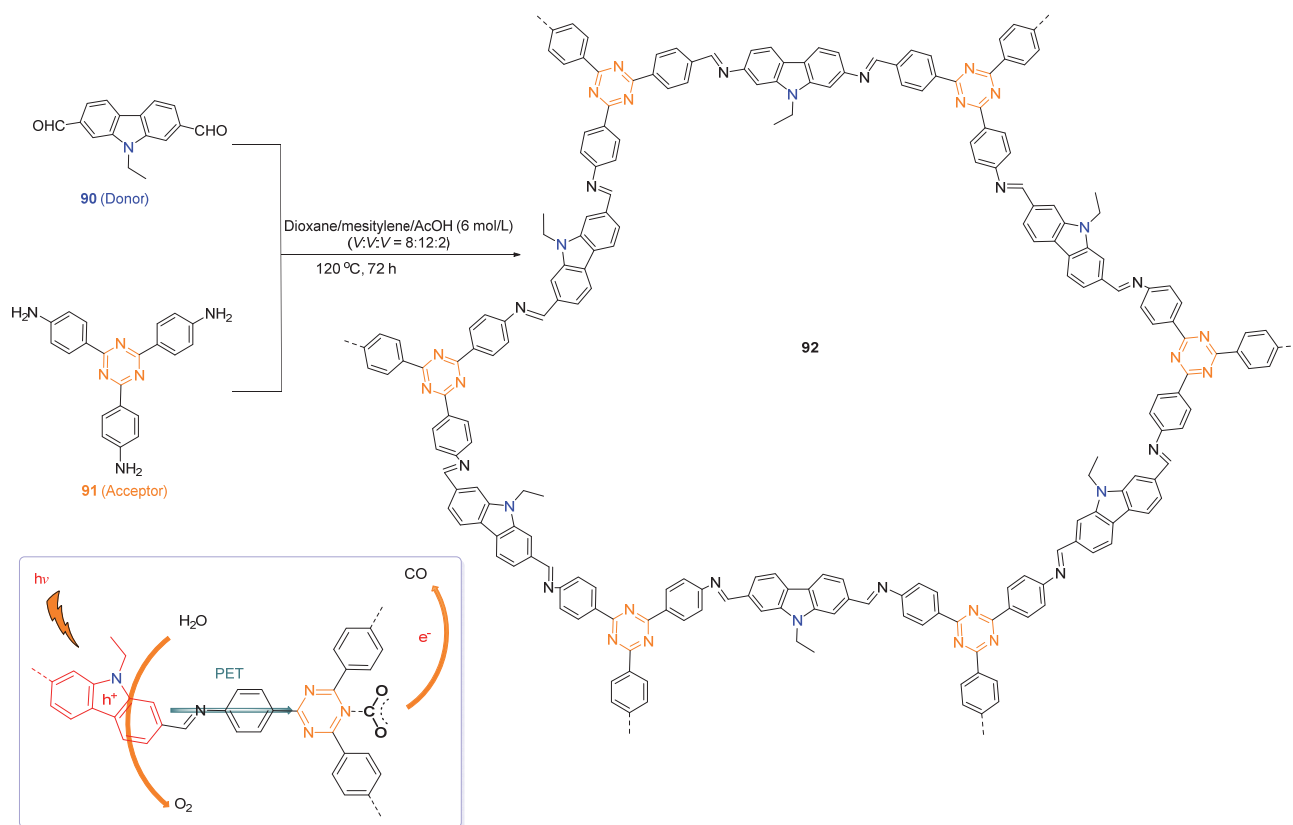


图 25 咪唑-三嗪共价有机框架材料在 CO_2 光还原中的应用
Figure 25 Application of carbazole-triazine covalent organic framework in CO_2 photoreduction

激活 CO_2 和 H_2O 分子生成关键中间体 COOH^* 物种. 密度泛函理论(DFT)计算表明, 三嗪环中的氮原子可能是光催化活性位点. 这项工作提供了一种通过整合供体-受体有机框架构建高效光催化剂的有效方法.

刘志敏等^[69]以 FeCl_3 作为促进剂, 将咪唑基吡啶或者吡嗪等单体通过一锅聚合反应合成了具有供体-受体结构的咪唑共轭有机聚合物(96~98, CB-COPs), 在固-气反应模式下, 该体系显示出优异的光催化性能(图 26). 其中以 3,5-二(咪唑-9-基)吡啶衍生聚合物 96 的性能最优, 在波长 $>420\text{ nm}$ 的可见光照射下, CO_2 还原产生 CO 的速率高达 $191.46\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 选择性达 100%.

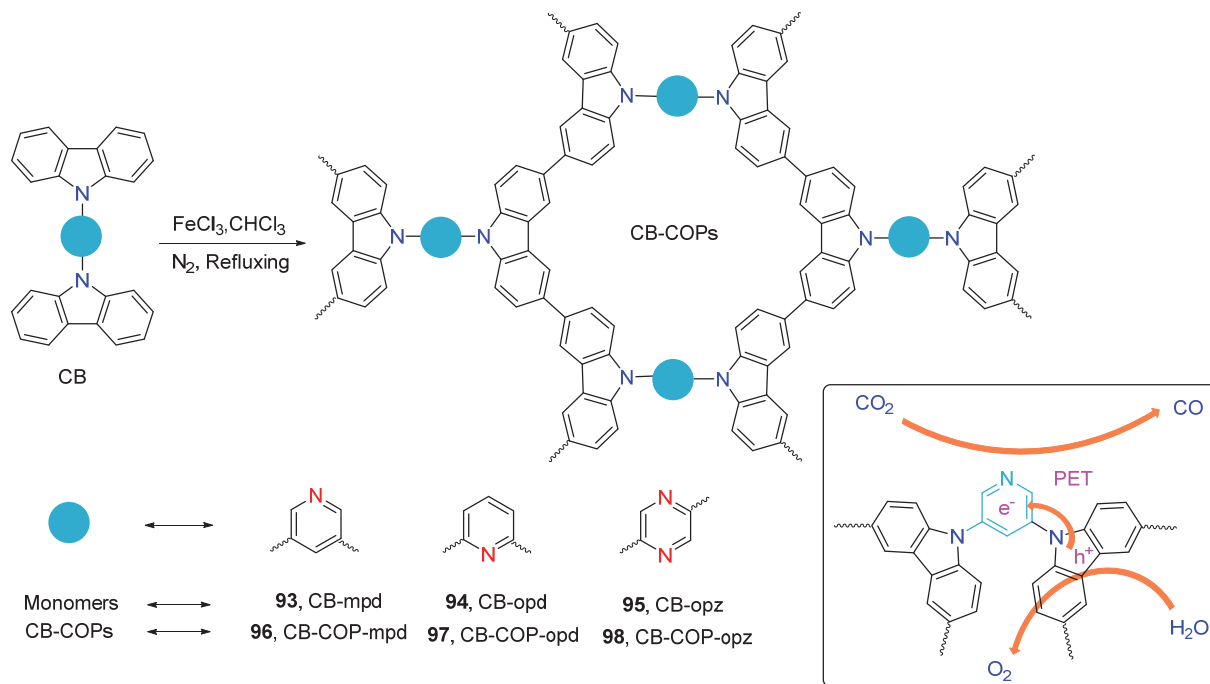
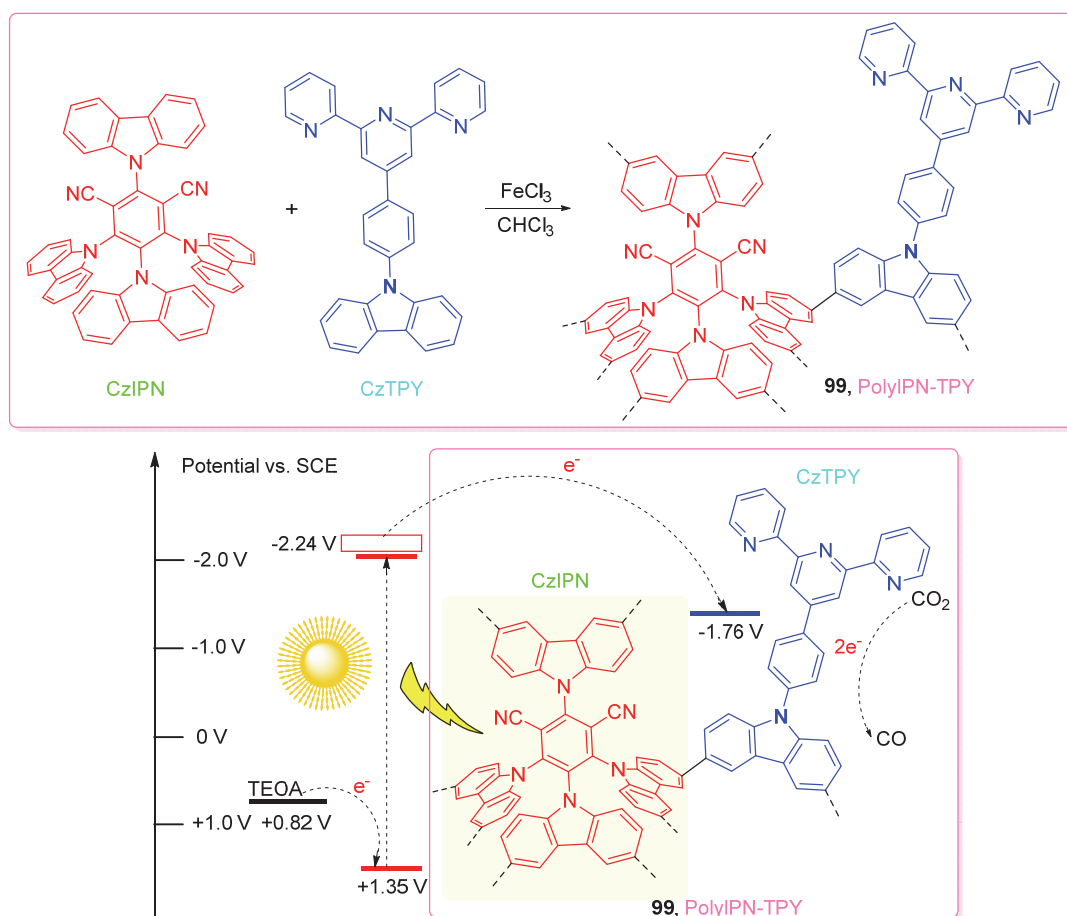
机理研究表明, 咪唑基是具有 D-A 结构的 CB-COPs 中潜在的电子供体, 不仅可以提高催化效率而且可以抑制 H_2 的产生; 具有吸电子能力的受体结构单元有利于 H_2O 的吸附, 这一过程被推测与 H_2 的生成有关. 此外, 块状的有机聚合物二维薄片增强了载流子的传输和光催化活性, 催化材料的高表面积和对 CO_2 良好的吸附能力, 结合其本身的疏水性, 有利于在固-气模式下的光催化反应.

开发同时具有高 CO_2 吸附能力和强 CO_2 化学固定性能的光催化剂, 是碳捕获与利用的一个新的研究方向. 2023 年, 晁多斌等^[70]制备了一种基于分子单体 1,2,

3,5-四氮基(咪唑-9-基)-4,6-二氰苯(4CzIPN)和 9-(4-([2,2':6',2'-三联吡啶]-4'-基)苯基)-9H-咪唑(CzTPY)的多孔有机聚合物 99(图 27). 聚合物通过以两种单体分子(4CzIPN、CzTPY)为反应底物, 在 FeCl_3 的促进下完成两个分子片段的偶联和聚合反应. 在纯水介质中以 94.7% 的选择性实现了无金属的光催化还原 CO_2 为 CO, 产率高达 $265.7\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 相较于没有引入咪唑三吡啶片段的聚合材料, 生成 CO 的效率提高了 212 倍. 同时, 该聚合物在 273 K 和 101 kPa 时, 也表现出高 CO_2 吸收量 [$109.1\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 质量分数为 21.4%]. 机制研究表明, CzTPY 的引入改善了催化体系的电子转移和电荷分离过程, 因此基于合理调控分子单体构建多孔有机聚合物不仅可以有效捕获 CO_2 , 而且可以实现高效的 CO_2 还原.

2.2 在电催化还原 CO_2 中的应用

利用电催化还原 CO_2 分子生产燃料或者其他有机化学品, 在 CO_2 减排、清洁能源存储和发展低碳循环经济方面具有一定的应用潜力. CO_2 分子是碳原子与氧原子以 sp 杂化成键, 分子成线性对称结构, 键长短、键能高, 化学性质相对稳定, 因此要实现高效、选择性电催化 CO_2 转化, 开发高效的电催化材料是关键^[71-77]. 鉴于咪唑分子的富电性以及大的共轭体系结构特征, 所以开发含有咪唑结构的电催化材料吸引了众多研究者的关

图 26 吡啶连接的咔唑基有机聚合材料在 CO₂ 光还原中的应用Figure 26 Application of carbazoyl-based pyridine conjugated organic polymers in CO₂ photoreduction图 27 光敏剂和咔唑共聚的多孔有机聚合物实现 CO₂ 光还原Figure 27 Photoreduction of CO₂ with porous organic polymer achieved by copolymerization of photosensitizer and carbazole

注.

通常情况下, 铁卟啉络合物在均相条件下即能够选择性地 CO_2 还原为 CO , 并且表现出较高的法拉第效率和TOF值(高达 41000 s^{-1}). 若进一步将其进行化学修饰, 在保持催化活性不变的情况下实现催化剂在电极上的固定, 有望大大减少催化剂用量并提升其稳定性. 2016年, Daasbjerg等^[71]采用电聚合一步法合成了含铁卟啉的微孔卟啉官能团化膜材料 **101**, 该类材料的膜厚度以及表面覆盖率可以通过伏安循环次数精确调控(图28). 该方法弥补了固定化法所导致的薄膜表面覆盖率较低以及非共价沉积方法导致的电化学传质不利等缺陷.

其中, 多孔膜结构为电荷传输以及溶剂和电解质的扩散提供了通道, 位于聚合膜上的铁卟啉是 CO_2 催化反应活性位点, 聚合物良好的导电性亦可能助力电子由活性位到 CO_2 分子的转移过程, 提升活性位对 CO_2 的还原能力. 作者发现使用聚合物催化剂时, 反应化学选择性与使用铁卟啉单体时类似, 产物均为 CO . 同时, 针对卟

啉配体可能会发生羧基化副反应降低催化剂的化学稳定性的问题, 该课题组尝试在活性位周围引入大体积的基团来解决. 该工作表明采用电聚合得到的高表面密度聚合物膜可以作为活性铁卟啉络合物的载体, 用于实现高效的电催化还原反应.

为了解决浸渍法所得催化剂存在金属活性位溶出损失的问题, Wadayama等^[74]发展了一种滴注-干燥的电极修饰方法, 用于 CO_2 的电还原反应. 将四种卟啉树枝状大分子(**102**~**105**)的甲苯溶液滴注在 Au 电极上, 在空气中干燥即可实现对 Au 电极的表面改性. 在H型电化学池中, 以 0.1 mol/L KHCO_3 作为电解液, 对所得电极进行了考察(图29), 发现还原性能取决于卟啉树枝状大分子的骨架大小和官能团结构, 其中9-苯基卟啉**102**修饰后催化 CO_2 转化为 CO 的性能最好. 测试电压为 0.4 V 时的 CO 法拉第效率比使用未修饰电极提升了10%.

X射线光电子能谱(XPS)、 Pb 欠电位沉积(Pb-UPD)和电化学析氢反应(HER)实验的结果表明, **102**修饰的 Au 的电化学 CO_2 还原活性得到增强, 原因可能在于具

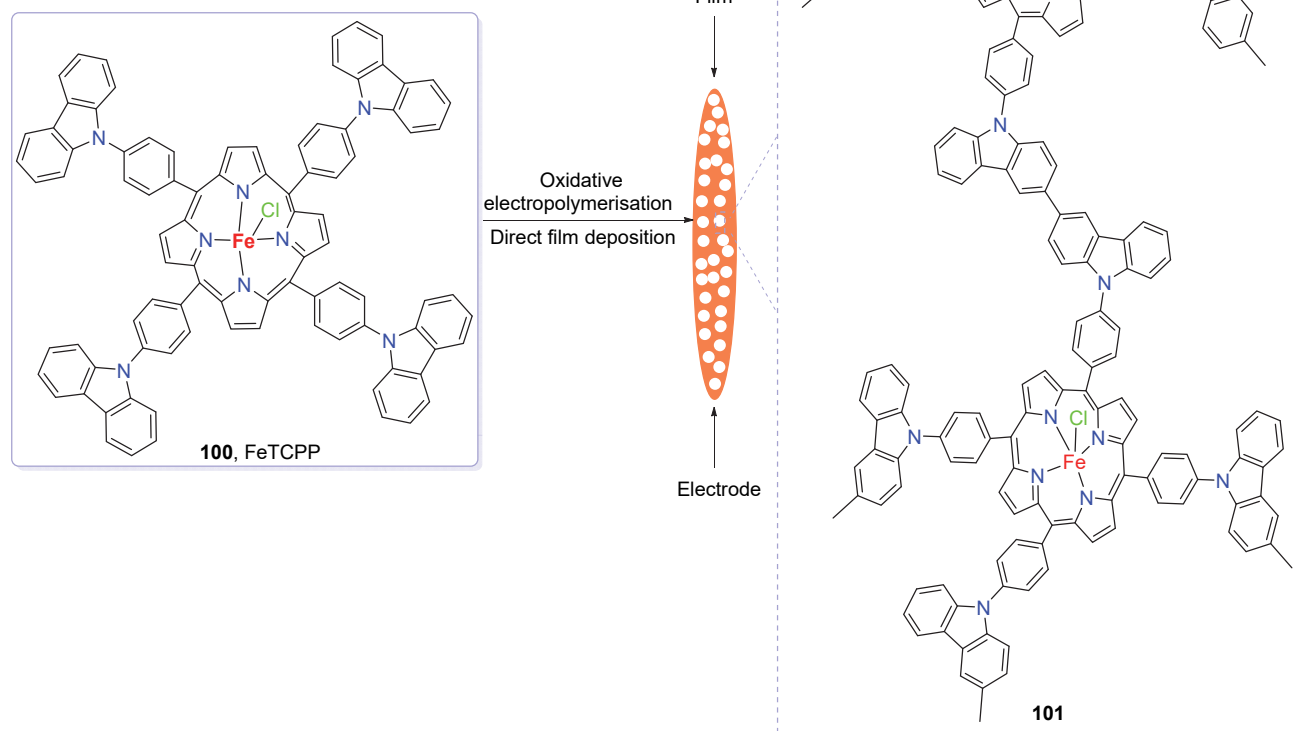
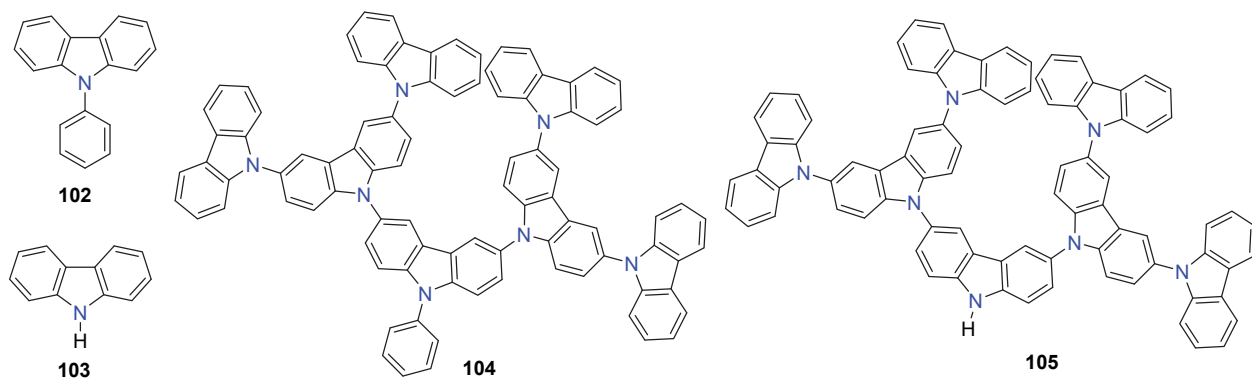


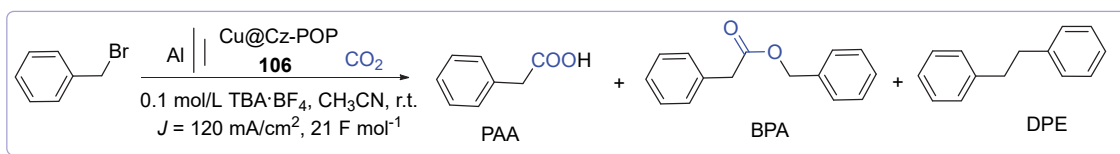
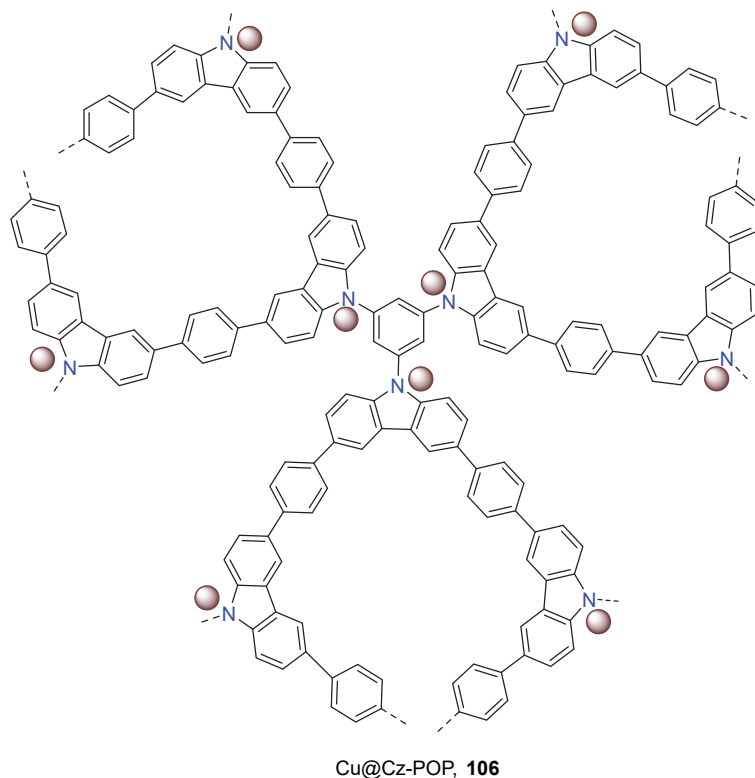
图28 卟啉树枝状大分子修饰 Au 电极实现 CO_2 电还原

Figure 28 Carbazole dendrimer modified Au electrodes for CO_2 electroreduction

图 29 咔唑树枝状大分子修饰 Au 电极实现 CO₂ 电还原Figure 29 Carbazole dendrimer modified Au electrodes for CO₂ electroreduction

有给电子性质的咔唑树枝状大分子可以更好地向 Au 电极表面提供电子, 即将电荷从 **102** 转移到 Au 表面, 使电极表面局部电子富集, 降低 CO₂ 还原第一步反应的活化能, 进而促进 CO₂ 还原为 CO. 同时, **102** 修饰也有利于在气体扩散电极(GDE)电化学装置中的大电流密度下的电还原过程(100 mA·cm⁻²).

有机卤化物与 CO₂ 可以发生羧基化反应制备高价值的有机羧酸类化合物, 利用电催化的手段实现这一过程存在一定的挑战性, 理性设计催化材料是关键. 2023 年, Mondal 等^[76]以 1,4-二甲氧基苯为交联剂, 通过傅克烷基化反应、浸渍等手段, 合成了含有咔唑结构单元的铜基多孔有机聚合物(Cu@Cz-POP, **106**)(图 30). XPS 研

图 30 金属铜氧化物嵌入咔唑聚合物实现 CO₂ 电羧基化反应Figure 30 Electrocarboxylation reaction of CO₂ achieved Cu-embedded carbazole-derived porous organic polymer nanohybrid

究表明,在聚合物框架中形成了 CuO 纳米粒子;密度泛函理论计算表明,CuO 在 Cz-POP 的 N1 原子上更容易吸附;通过 α 轨道的重叠实验观察到电子从 N1 原子和 Cz-POP 的芳香环转移到 CuO 金属原子上,良好的电子迁移能力保障了 CO₂ 与苄基溴的电羧基化反应。

在电流密度为 120 mA·cm⁻², 0.1 mol/L TBA·BF₄/CH₃CN 介质以及饱和的 CO₂ 条件下,反应主要生成目标产物苯乙酸(PAA, 收率 65%, TOF=8.556×10⁻⁷ s⁻¹)以及痕量的 2-苄基乙酸苄酯(BPA)和 1,2-二苄基乙烷(DPE)。该研究表明金属氧化物嵌入的有机聚合物适用于电催化羧化反应。

2.3 在热催化还原 CO₂ 中的应用

咪唑分子聚合后的多孔聚咪唑用于催化反应时,其孔道结构、吸附能力和催化活性之间协同发挥作用,不仅提高了对底物 CO₂ 的富集作用,而且固定在聚咪唑框架上的高分散催化位点增加了与底物的接触,大大提高催化效率。大多数多孔聚咪唑溶解度低、化学稳定性高,在非相催化体系中可以很容易实现催化剂的循环利用。

含有配位点的多孔有机聚合物可以稳定一定尺寸的纳米粒子,通过有机聚合物和纳米材料的协同作用,可以在热催化反应中表现出较好的活性和稳定性。2017 年,Islam 及其合作者^[78]将 α,α' -二溴对二甲苯和咪唑混合,在 FeCl₃ 作用下通过傅克烷基化反应,合成了超交联复合物 **107**,高的比表面积和富氮多孔表面使聚合物成为钯纳米粒子的合适载体(图 31)。通过水热还原 Pd 盐,一步获得了纳米钯稳定在聚合物表面的 Pd@-HMP

(**108**)。

含金属钯的咪唑交联聚合物 **108** 在温和的反应条件下对胺和 CO₂ 的酰胺化反应显示出较好的催化活性(产率 79%~97%)。该反应以硅烷作为还原剂,经历甲酸硅酯中间体,通过改变还原剂、温度、溶剂、CO₂ 压力等参数来调控催化活性。该体系对芳胺、吗啉、哌啶等反应底物均适用,反应结束后只需通过简单的分离并经丙酮洗涤,即可进行下一次循环使用,通常可循环使用五次。

类似地,Islam 及其合作者^[79]以 4,4'-二(溴甲基)-1,1'-联苯与咪唑在 FeCl₃ 催化的条件下发生傅克烷基化反应,得到具有孔隙可调、结构可设计以及有序性的超交联微孔聚合物,并负载银纳米粒子得到 **112**(图 32)。含金属银的咪唑交联聚合物 **112** 具有微孔聚合物的含氮位点,以及与表面的 AgNPs 紧密结合的优点,在 60 °C、0.1 MPa 的 CO₂ 条件下高效催化各种炔丙基胺类化合物,制备得到吡咯烷-2,4-二酮 **110** 和炔丙酸 **114** 类产物,该催化剂也展示出了良好的可循环性(图 32)。

喻桂朋等^[80]以咪唑基骨架的脒类化合物为前体,在 400 °C 的条件下添加 ZnCl₂, 简便高效地合成了含咪唑共价三嗪框架类微孔材料(CTF-CSUs),并考察了在环氧化物与 CO₂ 的环加成反应中的应用情况(图 33)。相比于咪唑 N 上没有取代基的 **119**, N-甲基化的 **120** 表现出更好的催化活性。**120** 在温和的条件下(0.1 MPa, 25 °C)利用四丁基溴化铵(TBAB)与催化剂的协同作用,对环氧化物底物进行探究,研究发现对体积较小的环氧

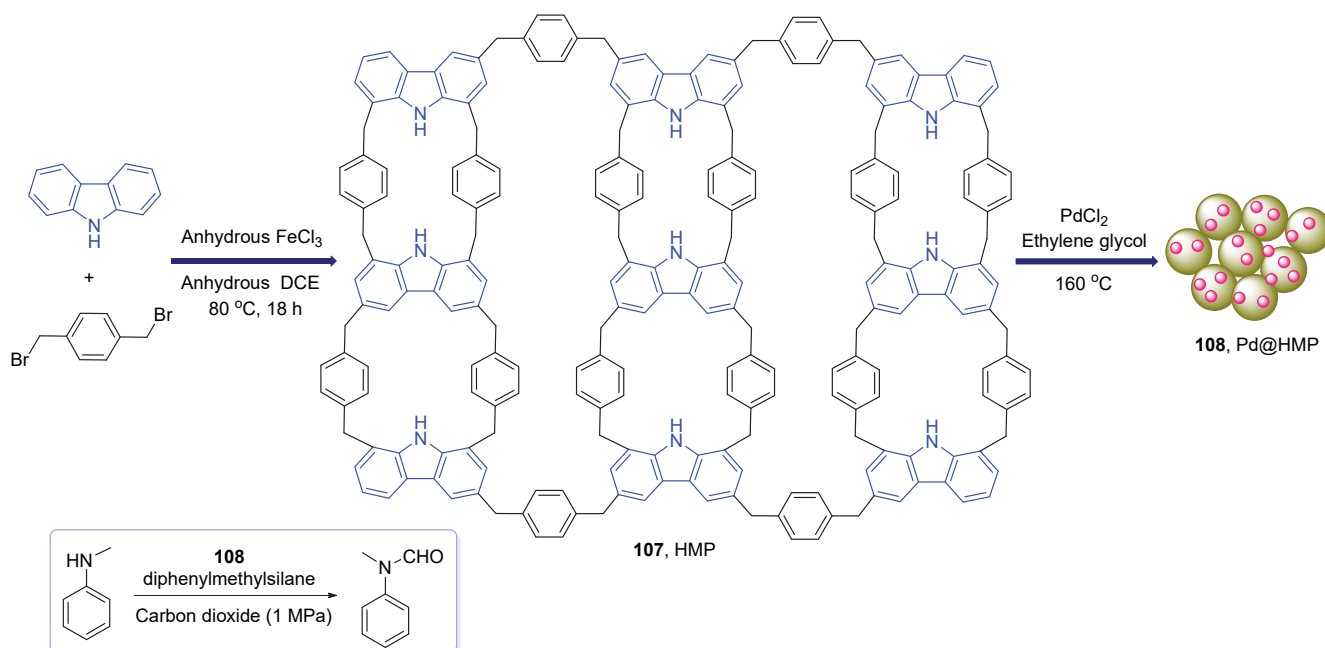
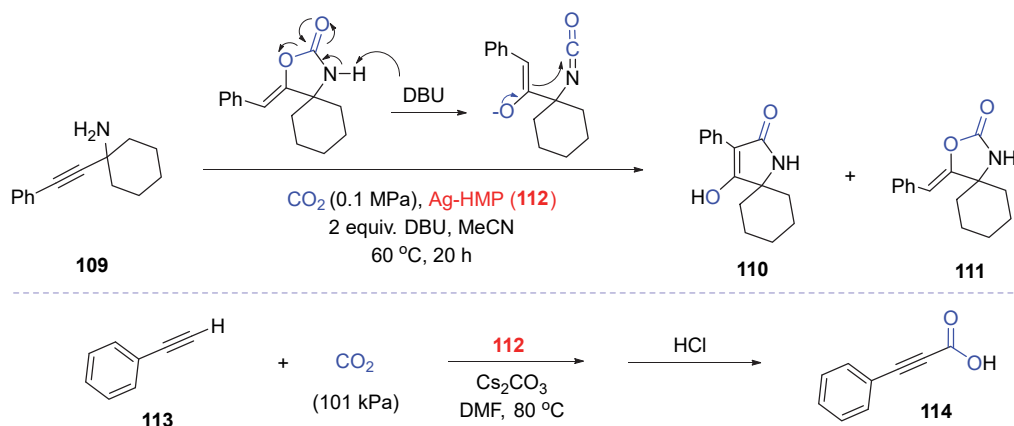
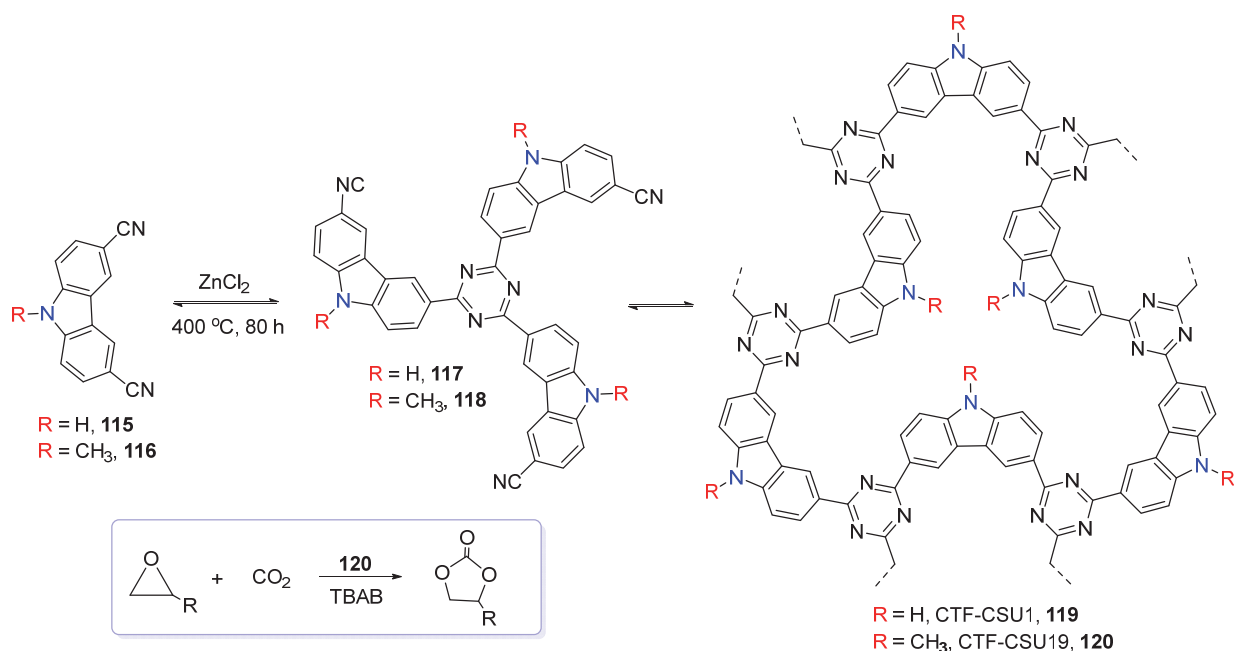


图 31 钯纳米粒子负载的咪唑基超交联聚合物催化 CO₂ 还原酰胺化反应

Figure 31 Reductive formylation of CO₂ with Pd nanoparticles decorated on hypercrosslinked polymer bearing carbazole

图 32 银纳米粒子负载的咔唑基超交联微孔聚合物催化 CO₂ 反应Figure 32 Reaction of CO₂ with Ag nanoparticles decorated on hypercrosslinked porous polymer bearing carbazole图 33 咔唑共价三嗪框架材料在 CO₂ 环加成反应中的应用Figure 33 Application of carbazole-based covalent triazine frameworks in CO₂ cycloaddition reactions

丙烷的催化效果最为显著, 反应以 99% 的产率生成了目标的环状碳酸酯. 同时, 催化剂可以重复使用 5 次, 没有明显的催化活性损失. 结构表征发现, **120** 具有比表面积大、含氮量高、物理化学稳定性好等特点, 同时, 所制备的 CTFs 表现出较好的氧还原反应(ORR)活性, 并且与商业 Pt/C 催化剂相比具有更强的甲醇耐受性.

3 结论与展望

本文总结了以咔唑片段为骨架或连接单元的配体、聚合材料分别作为均相催化剂和非均相催化剂在 CO₂ 转化方面的研究进展.

在均相催化体系中, 以咔唑为骨架的配体的研究方向为: 首先咔唑配体的结构通过引入新的功能基团、调

整配位点数量或配位模式以实现配体性质的改进和优化, 使其能够与金属离子更有效地配位. 例如可以引入酰胺、取代的吡啶酮、噻吩等基团, 也可以选择不同的原子、基团或官能团组合, 以创造更多的结构多样性和配位方式. 例如引入含氮、含硫或含磷等原子的配体, 改变配体和中心金属之间的配位方式. 在咔唑分子作为配体的均相催化反应中, 还可以尝试与不同类型的中心金属配位, 除了常见的过渡金属, 也可以考虑使用碱金属或镧系金属等, 这样可以更加扩展咔唑配体形成的配合物的应用领域和反应活性. 通过理论计算和反应中间体的表征, 深入了解咔唑配体与金属离子之间的相互作用, 从而更好地调节和控制其活性和选择性.

近年来, 在以咔唑分子为片段设计的多相聚合材料

中, 实现其对有机分子尤其是 CO₂ 分子的定向活化受到大家的高度关注. 可以通过表面修饰、化学修饰和吸附等多种修饰手段实现对聚合材料相关性质的调控, 进而实现对催化活性的调控. 例如通过对咪唑单体的选择和修饰, 可以改变聚合材料的表面性质, 调节其电子结构、改变其表面性能, 优化其化学反应活性. 还可以利用引入有机分子与聚合材料之间的相互作用来调控聚合材料的性质, 例如有机分子与聚合材料发生非共价作用, 范德华力、静电相互作用和 π - π 作用等, 通过调节有机分子的结构和性质, 调控聚合材料的结构、形貌、光电性能等. 咪唑结构的 π -电子, 允许其与金属之间形成 π -金属离子相互作用, 从而调控金属的电子性质, 这在 CO₂ 转化方面的应用潜力很大. 此外, 通过在聚合材料的表面引入化学官能团, 可以实现对聚合材料的化学反应、功能化修饰等. 总之, 咪唑基聚合材料具有易修饰性, 这为材料的多样性设计与制备带来了便利, 但同时也要注意多种修饰手段、不同片段之间的复杂相互作用, 为明确反应位点, 阐明催化反应机制带来了难度, 如何更理性地设计咪唑基多相催化材料还需要更深入的研究和探索.

References

- [1] Zhang, L.; Han, Z.; Zhang, L.; Li, M.; Ding, K. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1824 (in Chinese). (张琳莉, 韩召斌, 张磊, 李明星, 丁奎岭, 有机化学, **2016**, *36*, 1824.)
- [2] Zhang, L.; Zhao, Z.; Wang, T.; Gong, J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5423.
- [3] Zhang, X.; Zhang, G.; Song, C.; Guo, X. *Front. Energy Res.* **2021**, *8*, 622119.
- [4] Huang, W.; Qiu, L.; Ren, F.; He, L. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3914 (in Chinese). (黄文斌, 邱丽琪, 任方煜, 何良年, 有机化学, **2021**, *41*, 3914.)
- [5] Peris, E.; Crabtree, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959.
- [6] Kleinhans, G.; Karhu, A. J.; Boddaert, H.; Tanweer, S.; Wunderlin, D.; Bezuidenhout, D. I. *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 8781.
- [7] Lee, T.-Y.; Lin, Y.-J.; Chang, Y.-Z.; Huang, L.-S.; Ko, B.-T.; Huang, J.-H. *Organometallics* **2017**, *36*, 291.
- [8] Wucher, B.; Moser, M.; Schumacher, S. A.; Rominger, F.; Kunz, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4417.
- [9] Jürgens, E.; Back, O.; Mayer, J. J.; Heinze, K.; Kunz, D. *Z. Naturforsch.* **2016**, *71*, 1011.
- [10] Jürgens, E.; Buys, K. N.; Schmidt, A.-T.; Furfari, S. K.; Cole, M. L.; Moser, M.; Rominger, F.; Kunz, D. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9160.
- [11] Watt, F. A.; Sieland, B.; Dickmann, N.; Schoch, R.; Herbst-Irmer, R.; Ott, H.; Paradies, J.; Kuckling, D.; Hohloch, S. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17361.
- [12] Maulbetsch, T.; Jürgens, E.; Kunz, D. *Chem.-Eur. J.* **2020**, *26*, 10634.
- [13] Maulbetsch, T.; Kunz, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2007.
- [14] Jordan, R.; Kunz, D. *Molecules* **2021**, *26*, 1669.
- [15] Ibáñez, S.; Peris, E. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 9661.
- [16] Pinter, P.; Schüßlbauer, C. M.; Watt, F. A.; Dickmann, N.; Herbst-Irmer, R.; Morgenstern, B.; Grünwald, A.; Ullrich, T.; Zimmer, M.; Hohloch, S.; Guldi, D. M.; Munz, D. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7401.
- [17] Westhuizen, D.; Slabber, C. A.; Fernandes, M. A.; Joubert, D. F.; Kleinhans, G.; Westhuizen, C. J.; Stander, A.; Munro, O. Q.; Bezuidenhout, D. I. A. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 8295.
- [18] Huang, H. H.; Zhang, J. H.; Dai, M.; Liu, L.; Ye, Z.; Liu, J.; Zhong, D. C.; Wang, J. W.; Zhao, C.; Ke, Z. *PANS* **2022**, *119*, e2119267119.
- [19] Johnson, K. R. D.; Hayes, P. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6352.
- [20] Gröger, N.; Rodríguez, L.-I.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2050.
- [21] Plundrich, G. T.; Wadepohl, H.; Clot, E.; Gade, L. H. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 9283.
- [22] Ott, J. C.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 9448.
- [23] Merz, L. S.; Ballmann, J.; Gade, L. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2023.
- [24] Ott, J. C.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 3927.
- [25] Inoue, M.; Suzuki, T.; Nakada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1140.
- [26] Johnson, K. R. D.; Kamenz, B. L.; Hayes, P. G. *Organometallics* **2014**, *33*, 3005.
- [27] DeMott, J. C.; Dekarske, J. R.; McCulloch, B. J.; Ozerov, O. V. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 912.
- [28] Tian, Y.; Jürgens, E.; Kunz, D. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11340.
- [29] Nolla-Saltiel, R.; Geer, A. M.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Kays, D. L. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1825.
- [30] Turunc, E.; Gumus, I.; Arslan, H. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *243*, 122597.
- [31] Yu, C.-H.; Zhu, C.; Ji, X.; Hu, W.; Xie, H.; Bhuvanesh, N.; Fang, L.; Ozerov, O. V. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4357.
- [32] Huang, Z.; Jiang, X.; Zhou, S.; Yang, P.; Du, C. X.; Li, Y. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3054.
- [33] Wang, H.; Li, Y.; Sun, Y.; Li, Y. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 8835.
- [34] Rzaev, J.; Zhang, Z.; Durand, N.; Soule, J. F. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6755.
- [35] Huang, Z.; Tang, J.; Jiang, X.; Xie, T.; Zhang, M.; Lan, D.; Pi, S.; Tan, Z.; Yi, B.; Li, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4842.
- [36] Qi, H.; Huang, Z.; Wang, M.; Yang, P.; Du, C.-X.; Chen, S.-W.; Li, Y. *J. Catal.* **2018**, *363*, 63.
- [37] Li, H.; Dong, K.; Jiao, H.; Neumann, H.; Jackstell, R.; Beller, M. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 1159.
- [38] Huang, Z.; Dong, Y.; Jiang, X.; Wang, F.; Du, C.-X.; Li, Y. *J. Catal.* **2022**, *409*, 98.
- [39] Du, M.; Sun, Y.; Zhao, J.; Hu, H.; Sun, L.; Li, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *43*, 108269.
- [40] Fan, Z.; Chen, S.; Zou, S.; Xi, C. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 2781.
- [41] Ye, J.; Ju, T.; Huang, H.; Liao, L.; Yu, D. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2518.
- [42] Huang, W.; Lin, J.; Deng, F.; Zhong, H. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200220.
- [43] Mao, B.; Wei, J.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 9312.
- [44] Müller, A. V.; Faustino, L. A.; de Oliveira, K. T.; Patrocínio, A. O. T.; Polo, A. S. *ACS Catal.* **2022**, *13*, 633.
- [45] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234.
- [46] Luo, J.; Zhang, J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 873.
- [47] Shang, T.-Y.; Lu, L.-H.; Cao, Z.; Liu, Y.; He, W.-M.; Yu, B. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5408.
- [48] Meng, Q.-Y.; Schirmer, T. E.; Berger, A. L.; Donabauer, K.; König, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11393.
- [49] Fu, Q.; Bo, Z.-Y.; Ye, J.-H.; Ju, T.; Huang, H.; Liao, L.-L.; Yu, D.-G. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3259.
- [50] Zhang, B.; Yi, Y.; Wu, Z.-Q.; Chen, C.; Xi, C. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5961.
- [51] Zhou, W.-J.; Wang, Z.-H.; Liao, L.-L.; Jiang, Y.-X.; Cao, K.-G.; Ju, T.; Li, Y.; Cao, G.-M.; Yu, D.-G. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3263.
- [52] Yi, Y.; Xi, C. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 1652.
- [53] Ju, T.; Fu, Q.; Ye, J.; Zhang, Z.; Liao, L.; Yan, S.; Tian, X.; Luo, S.; Li, J.; Yu, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13897.
- [54] Zhang, Z.; Ye, J.; Ju, T.; Liao, L.; Huang, H.; Gui, Y.; Zhou, W.; Yu,

- D. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10871.
- [55] Yan, S.; Liu, S.; Chen, L.; Bo, Z.; Jing, K.; Gao, T.; Yu, B.; Lan, Y.; Luo, S.; Yu, D. *Chem* **2021**, *7*, 3099.
- [56] Ju, T.; Zhou, Y.; Cao, K.; Fu, Q.; Ye, J.; Sun, G.; Liu, X.; Chen, L.; Liao, L.; Yu, D. *Nat. Catal.* **2021**, *4*, 304.
- [57] Xu, P.; Wang, S.; Xu, H.; Liu, Y.-Q.; Li, R.-B.; Liu, W.-W.; Wang, X.-Y.; Zou, M.-L.; Zhou, Y.; Guo, D.; Zhu, X. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 2149.
- [58] Wang, Y.; Gao, X.-W.; Li, J.; Chao, D. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12170.
- [59] Wang, Y.; Liu, T.; Chen, L.; Chao, D. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 5590.
- [60] Wang, Y.; Chen, L.; Liu, T.; Chao, D. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6273.
- [61] Liu, T.; Chen, L.; Chao, D. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 4052.
- [62] Liu, T.; Li, Y.; Fang, Y.; Fu, Y.; Chen, L.; Chao, D. *Chem.-Asian J.* **2022**, *17*, e202200846.
- [63] Xie, W.; Xu, J.; Md Idros, U.; Katsuhira, J.; Fuki, M.; Hayashi, M.; Yamanaka, M.; Kobori, Y.; Matsubara, R. *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 794.
- [64] Liang, H.-P.; Acharjya, A.; Anito, D. A.; Vogl, S.; Wang, T.-X.; Thomas, A.; Han, B.-H. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3959.
- [65] Wang, W.; Xi, Y.; Yang, C.; Byun, J.; Cheng, J.; Wang, S.; Wang, X. *ChemCatChem* **2022**, *14*, e202101872.
- [66] Nakada, A.; Miyakawa, R.; Itagaki, R.; Kato, K.; Takashima, C.; Saeki, A.; Yamakata, A.; Abe, R.; Nakai, H.; Chang, H.-C. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 19821.
- [67] Das, R.; Paul, R.; Parui, A.; Shrotri, A.; Atzori, C.; Lomachenko, K. A.; Singh, A. K.; Mondal, J.; Peter, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 422.
- [68] Lei, K.; Wang, D.; Ye, L.; Kou, M.; Deng, Y.; Ma, Z.; Wang, L.; Kong, Y. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1725.
- [69] Ye, W.; Wang, Y.; Ji, G.; Zhang, F.; Zhao, Y.; Liu, Z. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202200759.
- [70] Hong, X.; Fang, Y.; Chao, D. *Mol. Catal.* **2023**, *549*, 113476.
- [71] Hu, X.-M.; Salmi, Z.; Lillethorup, M.; Pedersen, E. B.; Robert, M.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5864.
- [72] Ren, Y.; Chang, R.; Hu, X.; Guo, J.; Hao, G.; Lu, A. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 108634.
- [73] Chen, X.; Liu, W.; Sun, Y.; Tan, T.; Du, C.-X.; Li, Y. *Small Methods* **2023**, *7*, 2201311.
- [74] Yoshida, S.; Sampei, M.; Todoroki, N.; Hisamura, E.; Nakao, K.; Albrecht, K.; Wadayama, T. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 3459.
- [75] Xue, H.; Zhu, H.; Huang, J.; Liao, P.; Chen, X. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 107134.
- [76] Boro, B.; Kalita, P.; Vijayaprabakaran, A.; Dao, D. Q.; Nandy, S.; Chae, K. H.; Nailwal, Y.; Kathiresan, M.; Mondal, J. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 11788.
- [77] Wang, T.; Han, B. *Chin. Sci. Bull.* **2020**, *65*, 3389 (in Chinese). (王天雄, 韩宝航, 科学通报, **2020**, *65*, 3389.)
- [78] Molla, R. A.; Bhanja, P.; Ghosh, K.; Islam, S. S.; Bhaumik, A.; Islam, S. M. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1939.
- [79] Ghosh, S.; Ghosh, A.; Riyajuddin, S.; Sarkar, S.; Chowdhury, A. H.; Ghosh, K.; Islam, S. M. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1055.
- [80] Yu, W.; Gu, S.; Fu, Y.; Xiong, S.; Pan, C.; Liu, Y.; Yu, G. *J. Catal.* **2018**, *362*, 1.

(Cheng, F.)