

双功能卟啉催化剂催化二氧化碳与环氧化物环加成反应

韩佳璇, 马陇君

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年5月20日; 录用日期: 2026年6月22日; 发布日期: 2026年6月30日

摘要

设计并合成了一种成本可控、合成简便, 且可有效回收的金属卟啉-季铵盐双功能催化剂, 其在循环使用三次后活性无明显下降。在常压CO₂条件下, 无需添加任何溶剂和助催化剂, 仅以0.02 mol%的超低负载量即可实现多种环氧化物的高效转化为环碳酸酯。

关键词

均相催化, 双功能催化剂, 二氧化碳固定

Bifunctional Porphyrin Catalyst Catalyzes the Cycloaddition Reaction of Carbon Dioxide with Epoxides

Jiaxuan Han, Longjun Ma

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: May 20, 2026; accepted: June 22, 2026; published: June 30, 2026

Abstract

A cost-controllable, easily synthesized, and efficiently recyclable metal porphyrin-quaternary ammonium bifunctional catalyst was designed and synthesized. Its activity showed no significant decline after being used in three consecutive cycles. Under atmospheric CO₂ conditions, without the addition of any solvents or co-catalysts, a very low loading of only 0.02 mol% can achieve the efficient conversion of various epoxides into cyclic carbonates.

Keywords

Homogeneous Catalysis, Dual-Function Catalyst, Carbon Dioxide Fixation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当前已开发出多种 CO₂ 资源化利用途径, 其中 CO₂ 与环氧化物反应合成环状碳酸酯的反应因具备原子经济性与环境友好性而受到广泛关注。目前, 已开发的催化体系主要包括离子液体[1] [2]、有机催化剂[3]、金属配合物[4]及金属有机框架[5]等。离子液体催化剂虽结构可调、热稳定性高, 但均相体系分离回收困难, 难以实现工业化应用; 有机催化剂完全无金属残留, 但普遍需较高的催化剂负载量, 导致成本较高; 金属配合物(如 salen 配合物)催化活性高、选择性好, 但多数体系仍需添加助催化剂, 且存在金属残留风险、合成复杂等问题[6]。在众多催化体系中, 金属卟啉作为自然界广泛存在的仿生化合物备受关注。这类化合物合成方法相对简便、化学结构稳定, 已被应用于二氧化碳的固定[7]。

首先通过相应醛与吡咯的缩合反应构建卟啉骨架, 随后插入金属制得金属卟啉中间体; 再通过叔胺侧链的季铵化反应, 最终得到所需的金属 - 季铵盐双功能卟啉催化剂。但目前大多数金属卟啉仍需加入共催化剂, 才能有效催化二氧化碳与环氧化物的环加成反应。我们通过研究发现, 卟啉配位的金属离子可作为路易斯酸中心活化环氧化物。在此基础上, 将季铵盐等基团共价连接至卟啉骨架, 可构建兼具路易斯酸性与亲核性的双功能催化剂, 从而实现金属中心与卤素阴离子的协同催化。

该催化剂在最优反应条件(140°C、常压 CO₂、无溶剂、催化剂负载量 0.02 mol%)下, 对多种环氧化物的环加成反应表现出优异的催化性能, 产率最高达 97%, 且具有良好的底物普适性。以环氧丙烷为参照, 对比其他卟啉催化剂[8] [9]以及双功能催化剂[10] [11] (如表 1 所示), 我们的双功能催化剂在常压条件下就可以实现二氧化碳转化为环碳酸酯, 卟啉广泛存在在自然界中, 具有环保绿色等优点。虽然合成原料广泛易得, 但是该催化剂合成效率较低。而且对于位阻较大的氧化环己烯产率仅达到 17%。

Table 1. Comparison of different catalytic systems

表 1. 不同催化体系对比

| Cat. | Reaction conditions | Cat loading (mol%) | Yield (%) | TOF (h ⁻¹) |
|-----------------------------------|--|--------------------|-----------|------------------------|
| 金属卟啉 - 季铵盐双功能催化剂 (ZnTPP-QA) | CO ₂ (0.1 MPa), 14 h, 140°C | 0.02 | 96 | 480 |
| 吡啶功能化金属卟啉(ZnEtPpBr ₄) | CO ₂ (2 MPa), 8 h, 120°C | 0.045 | 96 | 267 |
| N-杂环修饰钴卟啉(J-o4B ⁻) | CO ₂ (1.5 MPa), 8 h, 120°C | 0.1 | 99.9 | 125 |
| 双功能有机硼催化剂 | CO ₂ (1 MPa), 1 h, 120°C | 0.091 | 44.2 | 4420 |
| Co ²⁺ 固载 MOF-253 (Al) | CO ₂ (1 MPa), 2 h, 120°C | 0.1 | 99 | 1000 |

2. 实验部分

2.1. 金属卟啉 - 季铵盐双功能卟啉催化剂的合成

金属 - 季铵盐双功能卟啉催化剂的合成主要分为以下三步: 首先通过 Adler 法[8]生成卟啉配体, 接

着进行金属离子插入反应得到金属卟啉配体[12], 最后经亲核取代反应生成金属-季铵盐双功能卟啉。具体合成步骤如下图 1。

(1) 生成卟啉配体

将 40 mmol 4-(4-溴丁氧基)苯甲醛溶于 100 mL 丙酸溶液, 转移至配备氮气保护的回流装置三口烧瓶中, 搅拌并升温至 130°C。待丙酸溶液回流后, 在避光条件下, 将 40 mmol 吡咯溶于 7.5 mL 丙酸溶液, 通过恒压漏斗缓慢滴加至上述混合液中, 滴加过程持续 7 分钟。随后, 混合物在 120°C 下加热回流 1.5 小时。反应完成后, 向体系中加入 30 mL 甲醇, 密封后置于 4°C 冰箱冷藏过夜。次日, 对反应体系进行 2~3 小时打浆处理, 并用甲醇洗涤滤饼, 直至滤液呈无色, 最终得到深紫色固体, 产率: 23%。

(2) 生成锌卟啉配体

在 100 mL 单口瓶中, 加入 0.30 mmol 卟啉配体, 溶于 40 mL 于四氢呋喃中。1.50 mmol 二水合醋酸锌溶于 15 mL 无水甲醇中, 并将其倒入上述反应体系中加热回流, 搅拌 12 h。停止反应, 降至室温, 旋蒸蒸除溶剂, 加入 50 mL 二氯甲烷溶解粗产品, 倒入分液漏斗中, 水洗 5 次除去未反应的锌盐。分出有机相, 无水硫酸钠干燥过夜, 过滤, 旋转蒸发蒸去溶剂。真空干燥, 得到紫红色固体产物, 产率: 81%。

(3) 生成金属-季铵盐双功能卟啉(ZnTPP-QA)

向 25 mL 反应管中依次加入 0.25 mmol 锌卟啉配体、6.25 mL 氯仿、6.25 mL 乙腈和 6 mmol 三丙胺, 通入氮气置换三次以形成惰性气氛。随后将反应管置于油浴中, 在 70°C 避光条件下搅拌反应 72 小时。反应结束后, 旋蒸除去溶剂, 用滴管吸除剩余的过量三丙胺。向体系中加入 20 mL 二氯甲烷以溶解季铵盐修饰的卟啉锌, 将其转移至分液漏斗, 先用 0.5% HBr 溶液洗涤三次, 再用 0.1 mol/L NaBr 水溶液洗涤三次, 最后用蒸馏水洗涤三次。分离出有机相并旋蒸除去溶剂, 得到紫红色固体粗产物, 经二氯甲烷与乙酸乙酯重结晶后, 获得金属-季铵盐双功能卟啉催化剂, 产率: 41%。

ZnTPP-QA1 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 8.86 (d, $J = 3.6$ Hz, 8H), 8.05 (dd, $J = 15.0, 8.2$ Hz, 8H), 7.17 (dd, $J = 28.0, 8.1$ Hz, 8H), 4.07 (s, 8H), 3.18–3.02 (m, 32H), 1.74–1.58 (m, 40H), 0.99–0.94 (m, 36H). ^{13}C NMR (126 MHz, CD_3OD) δ 158.36, 150.35, 135.79, 135.33, 131.21, 120.21, 112.25, 78.12, 66.58, 59.84, 57.91, 53.45, 48.48, 25.48, 18.37, 15.01, 9.59. HRMS (ESI): $\text{C}_{94}\text{H}_{140}\text{Br}_4\text{N}_8\text{O}_4\text{Zn}$ Neutral mass: 1848.7019, Observed ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 1849.7043.

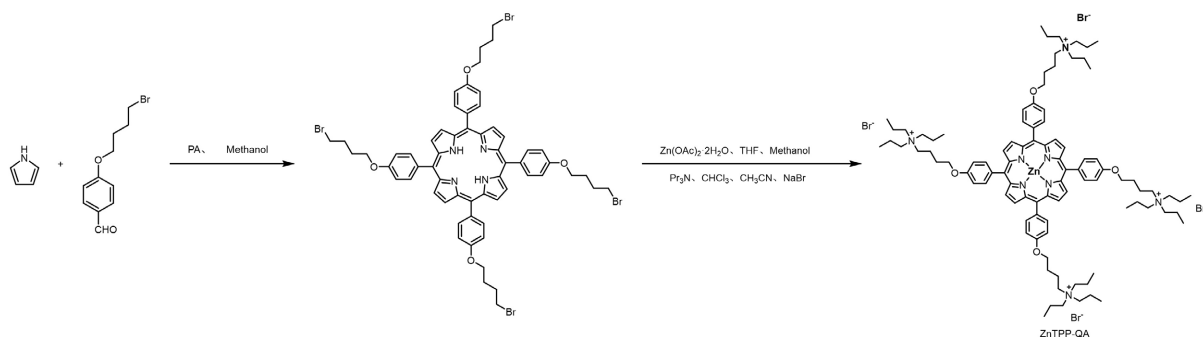


Figure 1. Preparation of catalyst ZnTPP-QA
图 1. 催化剂 ZnTPP-QA 的制备

过观察 TPP1 与 ZnTPP-QA1 的 ^1H NMR 谱图(如图 2 所示), 由于卟啉环的屏蔽效应, TPP1 中 N-H 的质子信号上移至 -2.74 (s, 2 H)。与金属离子配位后, 化学位移为 -2.74 ppm 处的信号完全消失, 表明 N-H 键发生断裂, 金属卟啉配合物已成功形成。与 TPP1 相比, ZnTPP-QA1 季铵盐上的 -CH₃ 信号出现在

0.95~0.98 (m, 36 H), 这也可证明金属季铵盐双功能催化剂上的季铵基团已成功连接至卟啉环。

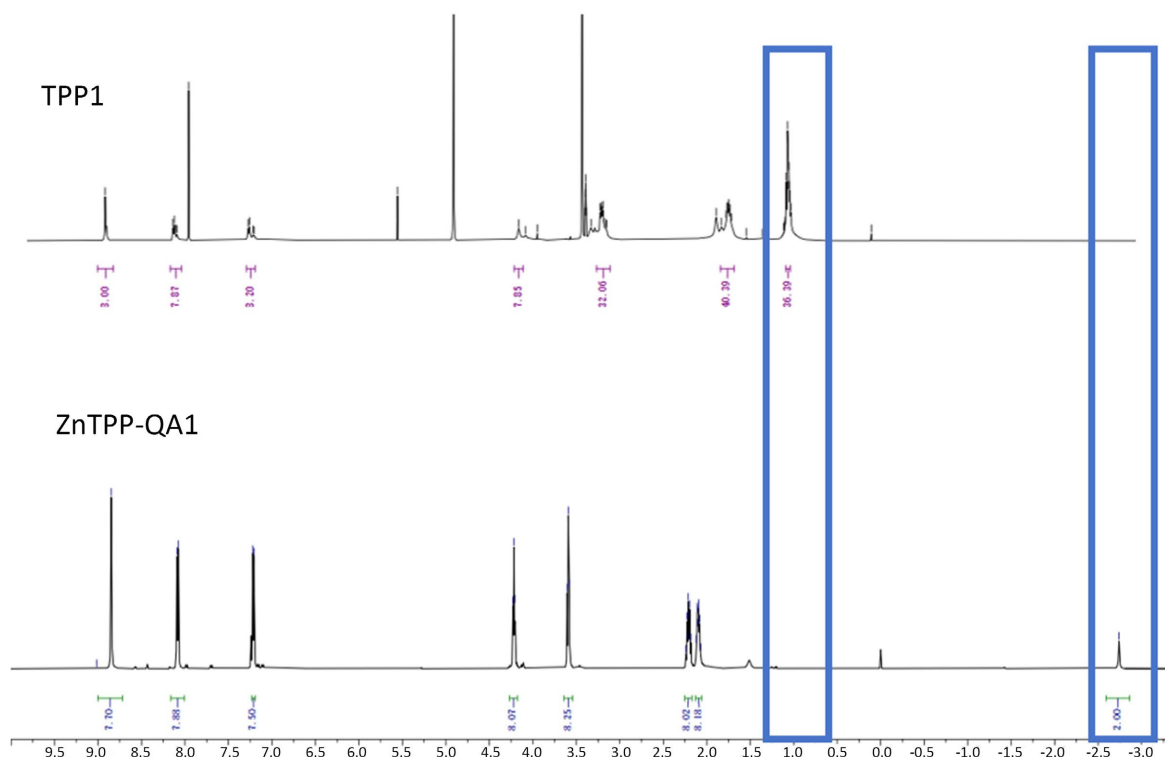


Figure 2. ^1H NMR spectra of TPP and ZnTPP-QA

图 2. TPP 与 ZnTPP-QA 的核磁共振氢谱图

2.2. 二氧化碳与环氧化物环加成反应的一般操作步骤

将所需催化剂和环氧化物依次加入到带有磁子的干燥的 25 mL 双颈烧瓶中, 然后向反应体系充入二氧化碳并进行三次换气。紧接着将充满二氧化碳的气球连接到一根长针上, 将其插入反应体系的液面下方。观察到气泡从针尖逸出后, 将反应体系在指定温度下搅拌直至反应完成。

3. 结果与讨论

3.1. 优化反应条件

我们首先以苯基缩水甘油醚(PGE)为底物, 常压 CO_2 为 C1 源, ZnTPP-QA 为催化剂, 对反应条件进行了优化, 实验结果见表 2。

Table 2. Optimization of reaction conditions

表 2. 反应条件优化

| Entry ^a | Time (h) | Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | Catcatalyst (mol%) | Yield ^b (%) | TON |
|--------------------|----------|------------------------------------|--------------------|------------------------|------|
| 1 | 2 | 120 | 0.02 | 23 | 1150 |
| 2 | 4 | 120 | 0.02 | 48 | 2400 |
| 3 | 6 | 120 | 0.02 | 71 | 3550 |
| 4 | 8 | 120 | 0.02 | 81 | 4050 |

续表

| | | | | | |
|----|----|-----|-------|----|------|
| 5 | 10 | 120 | 0.02 | 85 | 4250 |
| 6 | 12 | 120 | 0.02 | 87 | 4350 |
| 7 | 10 | 80 | 0.02 | 42 | 2100 |
| 8 | 10 | 100 | 0.02 | 73 | 3650 |
| 9 | 10 | 140 | 0.02 | 97 | 4850 |
| 10 | 10 | 160 | 0.02 | 98 | 4900 |
| 11 | 10 | 140 | 0.01 | 40 | 4000 |
| 12 | 10 | 140 | 0.015 | 76 | 5066 |
| 13 | 10 | 140 | 0.025 | 98 | 3920 |

注: ^a 反应条件: PGE (5mmol)、CO₂ (大气压)、无溶剂、催化剂: ZnTPP-QA。 ^b 分离收率。

反应时间是影响 CO₂ 与 PGE 环加成反应的重要条件之一。当反应时间从 2 小时延长至 10 小时时(表 1, entries 1~5), 反应产率从 23% 提升至 85%; 而继续将反应时间延长到 12 小时, 产率仅增加 2%。因此, 我们将 10 小时确定为该反应的最佳反应时间。接下来研究温度对 CO₂ 与 PGE 环加成反应的影响。结果表明, 温度对该反应具有显著影响: 当温度从 80°C 升高至 160°C 时(表 1, entries 7~10), 反应产率从 42% 提升至 98%。进一步分析发现, 140°C 与 160°C 下均能获得满意的产率, 综合成本因素考量, 后续反应选择在 140°C 下进行。最后我们探究了催化剂用量对 CO₂ 与 PGE 环加成反应的影响。我们将催化剂负载量从 0.01 mol% 筛选至 0.03 mol% (表 1, entries 11~13)。当负载量达到 0.02 mol% 时, 反应产率提升至 97%; 而当负载量超过该值时, 产率未出现显著改善, 这表明催化效率已趋于饱和。

综合上述对于反应条件的筛选, 我们最终确定 140°C, 反应时间 10 h, 催化剂负载量 0.02 mol% 为最优反应条件, 为后续的研究使用。

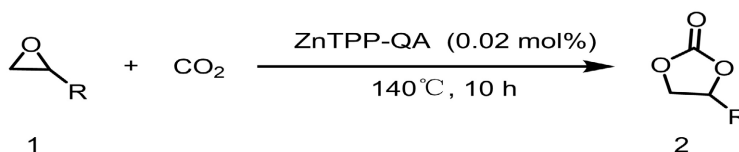
3.2. 底物普适性研究

在上述筛选出的最优反应条件下, 我们考察了 ZnTPP-QA1 催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应的底物适应性。实验结果见表 3。

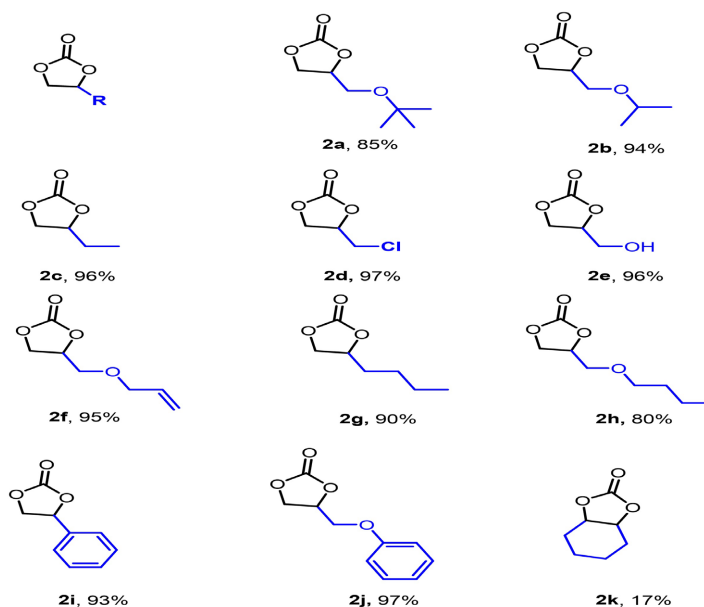
该催化剂表现出优异的普适性, 大多数环氧化物(包括醚类、烯烃、烷基、芳基或卤素取代的环氧化物)均能以较高产率转化为环碳酸酯, 且所有反应中均未检测到聚碳酸酯生成, 表明反应具有高。其中, 苯基缩水甘油醚和 1,2-环氧氯丙烷转化为 2j 和 2d 的产率高达 97%。然而, 环己烯氧化物仅以 17% 的转化率生成相应的碳酸酯 2 k, 这很可能是由于体积庞大的环己基与催化剂活性位点之间存在空间位阻, 导致环氧烷的活化开环过程受阻, 从而抑制了反应进行。

Table 3. Research of substrate scope

表 3. 底物普适性研究



续表



注: ^a反应条件: 140°C、10 h、Substrate (5 mmol)、CO₂ (大气压), 无溶剂、催化剂用量(0.02 mol%)。 ^b分离收率。

3.3. 催化剂回收利用

环加成反应后, 我们可通过在乙醚与二氯甲烷体系中重结晶回收粗催化剂, 再经乙醚洗涤完成纯化。随后将回收的催化剂直接用于下一个环加成反应。如图 3 所示, 在连续三次循环中, 反应产率未出现明显下降, 第三次回收的催化剂仍能使环碳酸酯产率达到 92%。这些结果清晰表明, 金属卟啉-季铵盐催化剂不仅可有效回收, 且在反复使用后仍能保持良好稳定性。

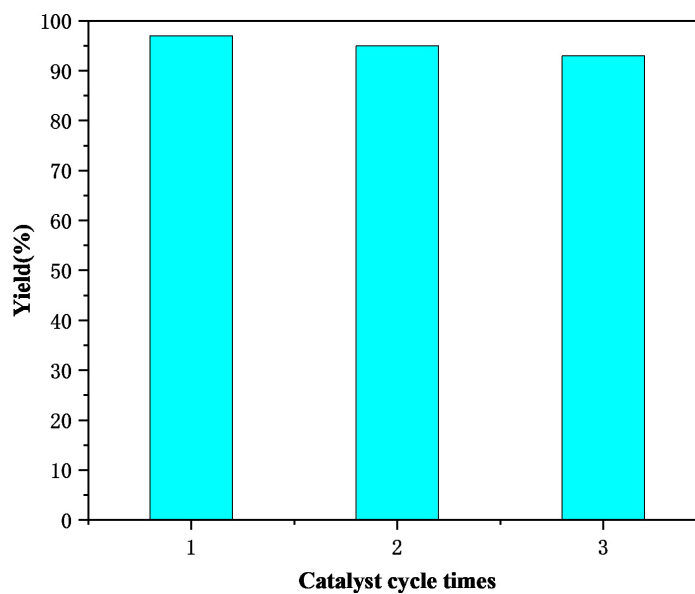


Figure 3. Recycling experiment of catalyst ZnTPP-QA1
图 3. 催化剂的回收利用实验

4. 探究反应机理

基于实验结果和之前报道过的文献[13] [14], 我们提出了一个 CO_2 与环氧化合物环加成反应可能的机理, 如图 4 所示, 首先, 催化剂的金属中心作为路易斯酸活化环氧化合物的氧原子, 增强了环氧化合物的亲电性, 形成中间体 1; 随后, 溴阴离子作为路易斯碱对环氧化合物上位阻较小的碳原子发起亲核进攻, 促使环氧化合物开环, 生成中间体 2。在此过程中, 通过烷基链连接在卟啉环四周的季铵盐部分通过静电吸附作用, 将 CO_2 富集于催化剂周围; 紧接着, 中间体 2 中的醇盐中间体对 CO_2 分子进行亲核攻击, 形成中间体 3; 之后, 通过分子内回咬及亲核试剂溴阴离子的离去, 得到中间体 4。最终, 产物环碳酸酯从中间体 4 上脱落, 催化剂则继续参与下一个催化循环。

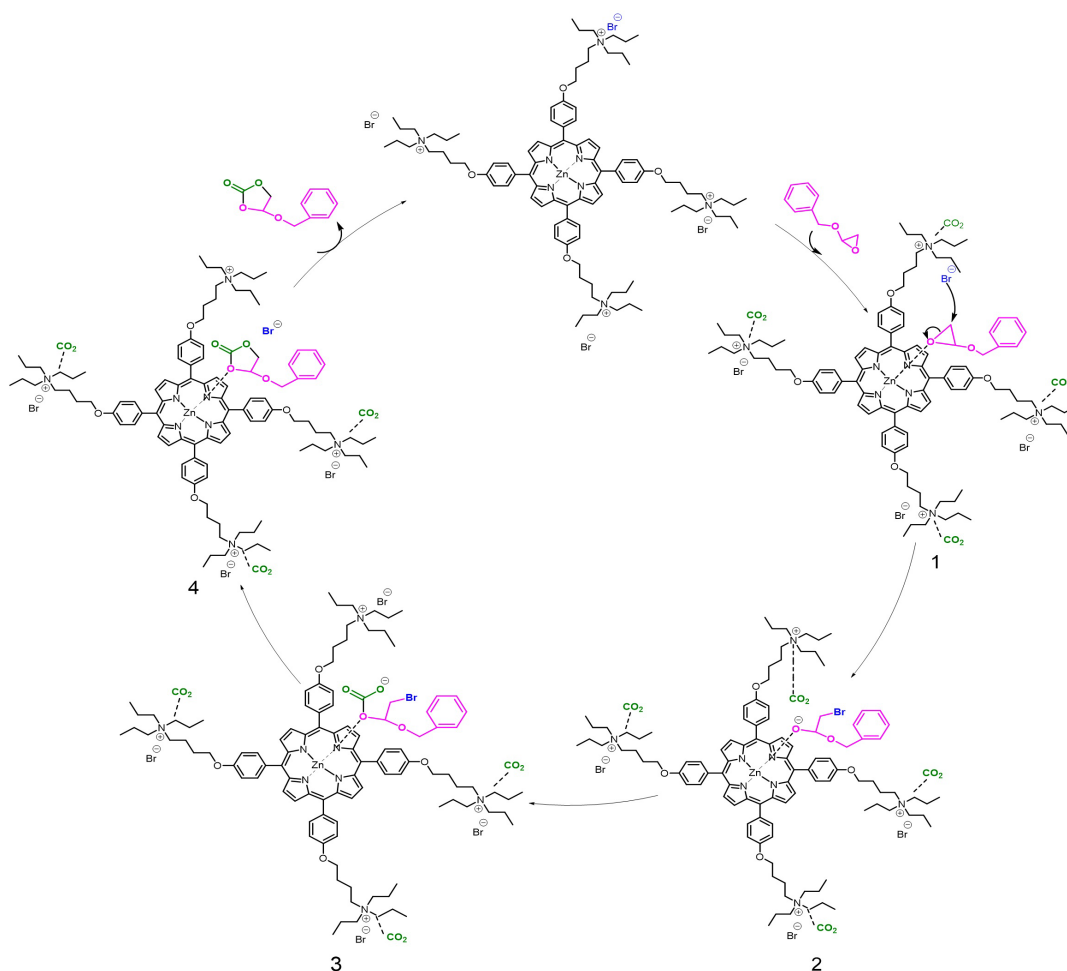


Figure 4. Mechanism of ring addition reaction catalyzed by ZnTPP-QA
图 4. ZnTPP-QA 催化环加成反应机理

5. 总结

通过三步简便合成路线成功合成了金属-季铵盐双功能卟啉催化剂。在最优反应条件(140℃、常压 CO_2 、无溶剂、催化剂负载量 0.02 mol%)下, 催化剂 ZnTPP-QA 对多种环氧化物的环加成反应表现出优异的催化性能, 产率最高达 97%, 且具有良好的底物普适性。此外, 催化剂可通过重结晶简便回收, 循环使用三次后活性无明显下降。基于实验结果与动力学分析, 提出了协同催化的反应机理。

参考文献

- [1] Wang, Y., Wang, Y., Zhao, Y., Fu, J. and Liu, Z. (2025) Ionic Liquids Promoted Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, **125**, 6057-6129. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00696>
- [2] Zhou, J., Zhao, Y., Feng, Y., Zhang, X. and Liu, B. (2024) Ionic Porous Organic Polymer Loaded with Zn(II) Ions for Efficient Cycloaddition of CO₂ and Epoxides to Cyclic Carbonate. *Energy & Fuels*, **38**, 4417-4428. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c05156>
- [3] Gao, C., Zhang, X., Zhang, M., Wu, X., Chen, R., Zhang, C., *et al.* (2023) Construction of Covalent Organic Frameworks with Partly Condensed Networks for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Applied Energy Materials*, **6**, 9427-9433. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.3c01379>
- [4] Shen, S., Zhang, Y., Liang, L., Zhang, X., Huang, K. and Qin, D. (2024) Copper Oxygen Cluster-Based Metal-Organic Framework for Logical Fe³⁺ and Cr³⁺ Sensing and Chemical Fixation of CO₂. *Crystal Growth & Design*, **24**, 7580-7587. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00803>
- [5] Cabral, B.N., Milani, J.L.S., Meireles, A.M., Martins, D.C.D.S., Ribeiro, S.L.D.S., Rebouças, J.S., *et al.* (2021) Mn(III)-Porphyrin Catalysts for the Cycloaddition of CO₂ with Epoxides at Atmospheric Pressure: Effects of Lewis Acidity and Ligand Structure. *New Journal of Chemistry*, **45**, 1934-1943. <https://doi.org/10.1039/d0nj05280a>
- [6] Jayakumar, S., Li, H., Chen, J. and Yang, Q. (2018) Cationic Zn-Porphyrin Polymer Coated onto CNTs as a Cooperative Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 2546-2555. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16045>
- [7] Paddock, R.L., Hiyama, Y., McKay, J.M. and Nguyen, S.T. (2004) Co(III) Porphyrin/DMAP: An Efficient Catalyst System for the Synthesis of Cyclic Carbonates from CO₂ and Epoxides. *Tetrahedron Letters*, **45**, 2023-2026. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2003.10.101>
- [8] Yi, J., Sun, S., Li, Z., Gao, X., Sun, X., Wang, N., *et al.* (2020) Pyridinium-Functionalized Metalloporphyrins as Bifunctional Catalysts for Cycloaddition of Epoxides and Carbon Dioxide. *Applied Organometallic Chemistry*, **34**, Article No. 5382. <https://doi.org/10.1002/aoc.5382>
- [9] Gou, F., Jiang, W., Shao, L., Jiang, X. and Jing, H. (2025) Cobaltoporphyrin with Heterocyclic Wings Promoted Cycloaddition of Epoxides and CO₂. *Journal of Molecular Structure*, **1348**, Article 143522. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.143522>
- [10] Zhang, Y., Yang, G., Xie, R., Yang, L., Li, B. and Wu, G. (2020) Scalable, Durable, and Recyclable Metal-Free Catalysts for Highly Efficient Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. *Angewandte Chemie*, **132**, 23491-23498. <https://doi.org/10.1002/ange.202010651>
- [11] Gao, C., Li, Y., Ding, L., Wang, W., Feng, Y. and Yang, Y. (2025) Immobilization of CO₂²⁺ on MOF-253(Al) as a Highly Active Heterogeneous Catalyst for CO₂ and Epoxides Coupling Reactions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **13**, Article 119378. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119378>
- [12] Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J. and Korsakoff, L. (1967) A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphine. *The Journal of Organic Chemistry*, **32**, 476-476. <https://doi.org/10.1021/jo01288a053>
- [13] Nitka, M.A., Zerbee, K.E., Dee, J.M., Cranswick, M.A., Zovinka, E.P. and De Backere, J.R. (2023) A Greener Tetraphenylporphyrin Synthesis and Metallation: An Undergraduate Teaching Experiment. *Green Chemistry Letters and Reviews*, **16**, Article 2164700. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2164700>
- [14] Al Hussein, F., Larrucea, J., Otero, N., Hartwig, A. and Großekappenberg, H. (2025) Synthesis of Cyclic Carbonates by Addition of CO₂ to Epoxides at Atmospheric Pressure. *Journal of CO₂ Utilization*, **97**, Article 103120. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103120>