



氢键给体促进有机催化的CO₂与环氧化物的环加成反应

刘宁^{1*}, 陈飞², 陶晟¹

1. 石河子大学化学化工学院, 新疆兵团化工绿色过程重点实验室, 石河子 832003;

2. 天津大学化工学院, 天津 300072

* 联系人, E-mail: ningliu@shzu.edu.cn

2020-03-07 收稿, 2020-04-28 修回, 2020-05-25 接受, 2020-05-29 网络版发表

国家自然科学基金(21868033)、兵团中青年科技创新领军人才计划(2020CB027)、八师石河子市中青年科技创新领军人才计划(2019RC01)、石河子大学国际科技合作推进计划(GJHZ201908)和石河子大学“双一流”重点科技项目(SHYL-ZD201801)资助

摘要 环状碳酸酯是一种重要的化工原料, 广泛应用于高沸点极性溶剂和电池电解质中. 以CO₂为原料制备环状碳酸酯的方法是一条高原子经济性利用温室气体CO₂的绿色合成途径. 常见的环加成反应催化剂有金属催化剂和有机催化剂两类, 有机催化剂相对于金属催化剂具有成本低、合成步骤简单和无金属残留等特点, 但存在反应条件苛刻的问题. 为了克服这一问题, 一系列氢键给体促进或功能化的有机催化体系相继见诸报道. 本文以催化剂的设计与合成为主线, 重点综述了羟基、羧基、氨基、多氢键给体和其他氢键给体促进的CO₂与环氧化物的环加成反应的研究进展, 以期CO₂与环氧化物环加成反应的高效有机催化剂的设计合成提供一定的研究思路.

关键词 环状碳酸酯, 有机催化, 二氧化碳利用, 氢键给体, 环加成反应

目前化学工业是以化石能源为基础. 化学工业的迅速发展促进了社会进步和人类生活水平的提高, 但大量化石能源的使用, 向大气中释放出大量的CO₂气体. CO₂作为一类重要的温室气体, 对生态环境和气候变化引起了巨大的影响. 因此, 如何通过化学方法将过量的CO₂气体固定或者转化^[1-3], 成为近年来的热门研究课题. 众多CO₂利用与转化反应中, CO₂和环氧化物的环加成反应因其原子经济性100%的特点, 成为环状碳酸酯的主要合成方法之一^[4-10]. 目前应用于CO₂和环氧化物的环加成反应的催化体系主要分为两大类: 一类是金属催化剂; 另一类是有机催化剂. 有机催化剂因其合成步骤简单、成本低和无金属残留的优点, 引起了广大科研工作者的广泛研究兴趣. 一系列季铵盐、膦酸盐、咪唑盐等有机催化剂相继见诸报道^[11-13]. 但大多数有机催化剂存在高温高压等反应条件苛刻的问题. CO₂和环氧化物的环加成反应的速率决定步骤是环

氧化物的开环步骤, 因此, 如何有效促进环氧化物的开环反应是实现环加成反应在温和条件下顺利进行的关键. 如图1所示, 通过向反应体系加入或向催化剂中引入氢键给体的方法, 借助氢键给体与环氧化物之间的氢键作用极化C—O键, 从而达到促进C—O键断裂的目的, 这是实现温和条件下反应转化的有效方法. 本文对近年来氢键给体促进的有机催化剂催化的CO₂和环氧化物的环加成反应进行了总结和评述, 以期有机催化剂的设计合成提供科学的研究思路.

1 羟基促进的有机催化剂

羟基促进的有机催化剂是应用于CO₂和环氧化物环加成反应最早亦是研究最多的催化体系. 用于CO₂环加成反应的羟基促进催化剂分为两个类型(图2): (1) 含有一个或多个羟基基团的化合物和亲核试剂的两组分催化体系(图2(a)); (2) 通过有机合成的方法将羟基基团

引用格式: 刘宁, 陈飞, 陶晟. 氢键给体促进有机催化的CO₂与环氧化物的环加成反应. 科学通报, 2020, 65: 3373-3388

Liu N, Chen F, Tao S. Hydrogen bond donors promoted organocatalyzed cycloaddition of CO₂ with epoxides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3373-3388, doi: [10.1360/TB-2020-0241](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0241)

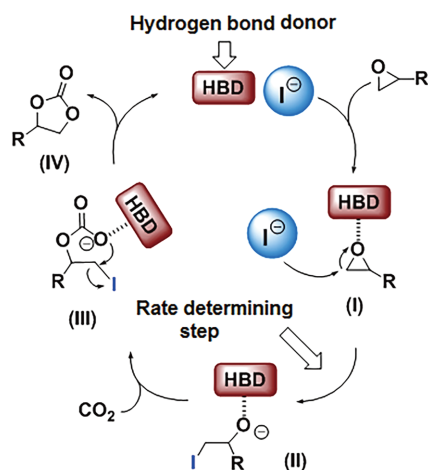


图1 (网络版彩色)氢键给体促进的环加成反应的催化原理示意图
Figure 1 (Color online) Proposed mechanism for hydrogen bond donor promoted cycloaddition

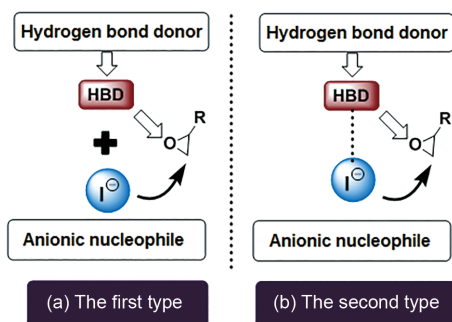


图2 (网络版彩色)氢键给体促进的环加成反应的发展历程
Figure 2 (Color online) The development of cycloaddition promoted by hydrogen bond donor

引入亲核试剂设计合成中,形成一类单组分的催化剂(图2(b)).前者原料易得,但催化活性相对较低,反应条件相对苛刻.后者一般需要两步或多步合成步骤,但催化活性一般有所提高,可有效降低反应温度和CO₂使用压力.

1.1 羟基化合物和亲核试剂的双组分体系

众所周知,羟基基团是通过与环氧化物的氢键作用,达到活化环氧化物的目的.影响羟基化合物促进作用的因素有羟基氢的酸性、羟基数和羟基连接基团的化学结构等,探明影响其催化活性的关键因素是羟基促进的催化剂设计合成的先决条件.本课题组^[14]在招潮蟹型咪唑盐催化的环氧化物和CO₂环加成反应研究中发现咪唑盐C2-H的酸性对其催化酸性有重要的影响,在一定酸性范围内,增加酸性在一定程度上提高

催化活性,但当酸性达到一定程度,继续增加酸性,催化活性变化较小甚至有所降低.我们认为酸性升高促进了环氧化物的开环步骤(图1, I到II的过程),当酸性达到一定程度,已经完全可以满足开环步骤所需的能量,继续增加酸性不但不会增强催化活性,反而由于削弱了氢键给体的离去能力,从而减慢了氢键给体离去生成产物闭环步骤的反应速率(图1, III到IV的过程).2019年, D'Elia团队^[15]通过实验方法和密度泛函理论(DFT)计算方法,系统地研究了影响羟基化合物作为氢键给体对其催化活性的主要因素.研究发现羟基数不是影响其催化活性的主要因素,羟基氢的酸性是影响其催化活性的重要因素,最佳的酸性范围为 $9 < \text{p}K_{\text{a}} < 11$,适当的酸性才能有效地起到促进作用,这与我们团队的发现相一致.

早在2003年,中国科学院上海有机化学研究所的施敏团队^[16]研究发现,苯酚作为氢键给体可有效促进CO₂和环氧化物的环加成反应,以4-甲氧基苯酚/DMAP(4-二甲氨基吡啶)作为二元催化体系(表S1, 编号1),在120°C和CO₂压力3.57 MPa条件下,两组分协同催化实现了CO₂和环氧化物的环加成反应,苯酚或其衍生物通过与环氧化物之间的氢键,从而达到活化C-O键的作用,有机碱作为亲核试剂,进攻C-O键的碳原子,从而达到C-O键断裂的作用.随后,施敏团队^[17]还报道了一类NaI/PPh₃/苯酚三组分催化体系(表S1, 编号2),研究发现NaI和PPh₃首先反应形成膦酸碘盐,膦酸盐再起亲核试剂的作用,苯酚仍通过与环氧化物的氢键作用,达到活化C-O键的作用.该团队^[18]还发展了一类羟基功能化的席夫碱和有机碱两组分催化剂,研究发现羟基功能化的席夫碱的作用与苯酚类似,也是起到羟基氢键给体的作用.

Kleij团队^[19]基于前人对羟基氢键给体可有效促进CO₂环加成反应的研究发现,以*n*Bu₄NI为共催化剂,以甲乙酮为溶剂,系统地考察了23个单羟基到多羟基的酚类化合物作为催化剂,以1,2-环氧己烷和CO₂的环加成反应为模型反应,对其催化性能进行了考察,最终发现邻苯三酚是催化活性最高的催化剂(表S1, 编号3),在45°C和CO₂压力10 bar(1 bar=0.1 MPa)条件下,1,2-环氧己烷和CO₂经环加成反应得到碳酸乙烯酯的分离收率为90%.他们认为甲乙酮对于CO₂具有较好的溶解性,也能一定程度上促进反应的顺利进行.在后续工作中,Kleij团队^[20]将上述工作中催化活性最高的邻苯三酚固载于聚苯乙烯上,发展了一类非均相催化剂,催化活性

相对于上述的均相催化体系活性有所降低,但是在此负载催化剂引入季铵盐,通过向催化剂主体引入亲核试剂,发展了一类非均相单组分双功能催化剂,无需 $n\text{Bu}_4\text{NI}$ 作为共催化剂,也达到均相催化剂的催化效果。但此类催化剂的循环利用效果较差,作者改变思路,在聚苯乙烯上引入两种取代基不同的季铵盐,结果发现催化剂的稳定性明显增强,可循环使用4次,活性未降低。Kleij团队^[21]还对多酚类化合物进行了筛选,研究发现四联间苯二酚**1**(图3)表现出最高的催化活性,**1**/ $n\text{Bu}_4\text{NI}$ 催化体系(表S1, 编号4),以甲乙酮为溶剂,在50°C和 CO_2 压力1 MPa条件下,比他们团队前期报道的其他多酚类催化体系表现出了更高的催化活性,通过提高催化剂用量和升高反应温度,也可活化高位阻类的内环氧化合物。Kleij团队^[22]将季铵盐引入四联间苯二酚**1**的设计合成中,得到了一类单组分的双功能均相催化剂**2**(图3),无需共催化剂和溶剂,也显示出了较高的催化活性,80°C和 CO_2 压力0.5 MPa条件下(表S1, 编号5),即可催化环氧化物,通过升高温度100°C和延长反应时间,也可催化高位阻类的内环氧化合物。该团队继续将这类季铵盐功能化的四联间苯二酚**2**负载在聚苯乙烯上制备了一类非均相催化剂,重点考察了该催化剂的循环使用问题,研究发现催化剂可重复使用12次,催化活性逐次略有降低,这是因为催化剂上起到亲核作用的组分随着每次循环有所流失所导致的。

除了常见酚羟基作为氢键给体外,Werner团队^[23]还报道了一类三乙醇胺也可作为一类有效的氢键给体应用于 CO_2 和环氧化物的环加成反应。以三乙醇胺**3**(图4)和KI二元组分作为催化体系(表S1, 编号6),90°C和 CO_2 压力为1.0 MPa条件下,对环氧化物显示出中等到较好的收率。对于高位阻的1,2-环氧环己烷,即使温度升高至120°C也仅得到了27%产物收率。他们认为三乙醇胺自身含有多个羟基,三乙醇胺还可与 CO_2 反应原位生成了含有氨基氢的季铵盐,羟基和原位形成氨基分别通过氢键对环氧化物起到了活化作用,季铵盐上的碘离子充当亲核试剂进攻碳原子从而促进了环氧化物的开环步骤。

Jerome团队^[24]系统考察了各类含羟基的氢键给体(包括酚类、脂肪醇、果糖等)对环加成反应影响规律,结果发现,其中邻苯三酚、邻苯二酚、没食子酸、全氟叔丁醇、六氟对甲苯异丙醇**4**(图4)、1,3-双(2-羟基六氟异丙基)-苯**5**(图4)作为氢键给体显示出了较高的促进作用,其中以六氟对甲苯异丙醇**4**和 $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ 组成

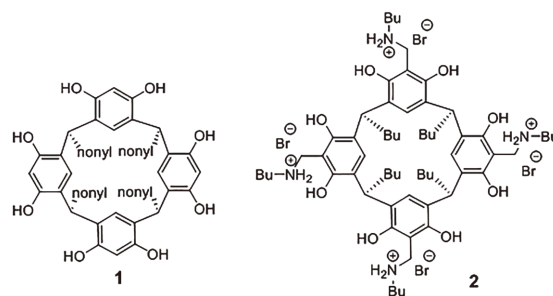


图3 羟基功能化的大环催化剂^[21,22]

Figure 3 Hydroxyl functionalized macrocyclic catalysts^[21,22]

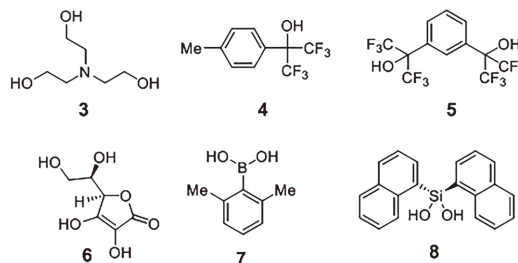


图4 用作氢键给体的羟基类化合物^[23-27]

Figure 4 Hydroxyl compounds used as hydrogen bond donor^[23-27]

的二元催化组分(表S1, 编号7),在60°C和 CO_2 压力为2 MPa条件下,对环氧化物和 CO_2 的环加成反应显示出了一定的催化活性。Jerome团队^[228]将三氟甲基的醇类和 $n\text{Bu}_4\text{NI}$ 作为二元催化剂,在80°C和 CO_2 压力为8 bar条件下,对各种醇类促进的环加成反应的反应动力学进行了研究,发现含氟醇有效地促进了反应速率,其中**5**的催化活性最高。

将含有羟基的天然产物用作氢键给体,也引起了科研工作者的广泛研究兴趣。韩布兴团队^[29]以 β -环糊精为氢键给体,报道了一类 β -环糊精和KI两组分催化体系(表S1, 编号8), β -环糊精上的羟基起到氢键作用,KI作为亲核试剂,二者协同作用达到活化C—O键的作用。研究发现该催化体系稳定性较好,可重复使用5次,催化活性未见明显降低。韩布兴团队^[30]后期还将纤维素和KI两组分作为催化剂(表S1, 编号9),应用于 CO_2 和环氧化物的环加成反应中。纤维素的加入有效促进了反应速度,推测是因为纤维素中含有大量的羟基基团,羟基的氢键作用是至关重要的影响因素。该催化体系具有较高的稳定性,循环使用5次,未见明显活性降低。D'Elia团队^[25]研究发现,维生素C(图4中**6**)可有效促进环氧化物和 CO_2 的环加成反应(表S1, 编号10),以 $n\text{Bu}_4\text{NI}$ 为共催化剂,在室温和常压 CO_2 条件下,即可实现各

类环氧化物的高效转化,对于反应惰性的底物,反应温度升至60~100°C也可实现其高效转化。

张玉根团队^[26]发现有机硼酸也可作为氢键给体用于环氧化物的活化,在水相体系中,以2,6-二甲基苯硼酸7和*n*Bu₄NI为催化体系(表S1, 编号11),在50°C和CO₂压力为1.0 MPa条件下,可高效催化环氧化物和CO₂的环加成反应。

在常温、常压条件下,实现CO₂和环氧化物的环加成反应是科研工作者一直努力的研究方向之一。Mattson团队^[27]研究发现,将硅烷二醇8作为催化剂(表S1, 编号12),以*n*Bu₄NI作为共催化剂,利用硅羟基的氢键作用,23~40°C、常压CO₂和无溶剂条件下,即可实现环氧化物的环加成反应。

1.2 羟基功能化的咪唑盐催化剂

上述催化体系均是双组分的二元催化体系,基于羟基化合物在CO₂环加成反应中的氢键促进作用,张锁江团队^[31]将羟基引入咪唑盐的设计合成中,制备了一类单组分双功能有机催化剂9和10(图5)。以环氧丙烷和CO₂的环加成反应为模型反应,考察了羟基引入咪唑盐对其催化活性的影响规律。结果发现,羟基的引入明显提高了其催化活性,这是由于羟基通过氢键作用,从而促进了环氧化物的开环步骤。以溴化咪唑盐9为催化剂(表S2, 编号1),无共催化剂和溶剂条件下,在125°C和CO₂压力2.0 MPa时,无论单取代环氧化物还是高位阻环氧化物均可顺利进行环加成反应,高收率地得到了一系列环状碳酸酯。

继上述报道之后,其他研究团队也在羟基功能化的单组分有机催化剂设计合成方面进行了研究。例如:Cokoja团队^[32]也合成了一类羟基功能化的咪唑盐,其中催化剂11(图5)在环加成反应中显示出了最高的催化活性(表S2, 编号2),在70°C和CO₂压力为0.4 MPa时,高效地催化了环氧化物和CO₂的环加成反应,对于高位阻的1,2-环氧环己烷也得到了中等产物收率。由于酚羟基化合物酸性一般高于醇羟基化合物,理论上应产生更强的氢键作用,因此酚羟基功能化的有机催化剂也在环氧化物和CO₂的环加成反应中进行了研究。高国华团队^[33]合成了一类酚羟基功能化的咪唑盐,其中催化剂12(图5)在80°C和CO₂压力为1.0 MPa条件下(表S2, 编号3),对环加成反应展示了较高的催化活性,温度升至130°C高位阻的1,2-环氧环己烷也可高收率地转化为目标产物。对比上述两类醇羟基和酚羟基咪唑盐,酚羟基

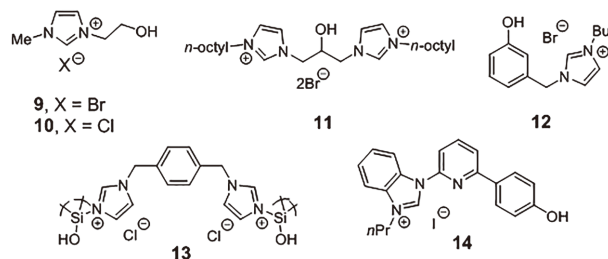


图5 羟基功能化的咪唑盐有机催化剂^[31-35]

Figure 5 Hydroxyl functionalized imidazolium salt-based organocatalysts^[31-35]

功能化的咪唑盐相对醇羟基功能化的咪唑盐,催化活性并没明显提升,这可能与咪唑盐的化学结构不同有关。

除了醇羟基和酚羟基功能化的催化剂报道之外,张玉根团队^[34]也将硅羟基引入咪唑盐的设计合成中,通过双咪唑和SiCl₄反应制备了一个硅基聚咪唑盐13(图5),在110°C和CO₂压力为1.0 MPa时(表S2, 编号4),环加成反应显示出了较好的催化活性,但难以活化一些惰性环氧化物。

本课题组^[35]合成了一类羟基功能化的吡啶桥连Pincer型苯并咪唑盐。其中,催化剂14(图5)在60°C和CO₂压力0.5 MPa条件下(表S2, 编号5),即可实现环氧化物和CO₂的环加成反应,对于惰性的底物,需要升高反应温度至90~120°C也可得到较好的产物收率。该工作的亮点是,催化剂循环使用过程与前人工作有所不同,前人大多数工作是将产物从反应体系中蒸馏出,再将反应体系循环使用。该法利用催化剂在乙酸乙酯中的溶解性较差,反应结束后,向反应体系中加入一定量乙酸乙酯,导致催化剂溶解性降低而沉淀,从而达到分离催化剂的目的。催化剂通过该方法可重复使用5次,但发现催化活性随着循环次数的增加逐次有所降低。此外,本课题组^[36]还将该催化剂应用到CO₂、环氧化物和芳香胺三组分环加成反应,成功制备了一系列噁唑烷酮类化合物。

1.3 羟基功能化的季铵盐催化剂

除了咪唑盐之外,季铵盐也是一类常见的亲核试剂,因此,一系列羟基功能化的季铵盐相继设计合成并应用于环氧化物和CO₂环加成反应。孙建敏团队^[37]设计合成了一类三乙醇季铵盐单组分有机催化剂,其中催化剂15(图6)在110°C和CO₂压力为2.0 MPa条件下(表S3, 编号1),可催化一系列环氧化物和CO₂环加成

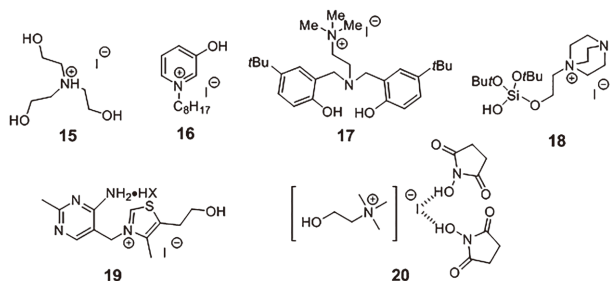


图6 羟基功能化的季铵盐有机催化剂^[37-42]

Figure 6 Hydroxyl functionalized quaternary ammonium salt-based organocatalysts^[37-42]

反应.

酚羟基相对于醇羟基具有更强的酸性, 因此, 一系列酚羟基功能化的季铵盐催化剂也相继见诸报道. Rostami团队^[38]制备了一类酚羟基的吡啶季铵盐, 作为双功能有机催化剂应用于环加成反应, 该催化剂展示较高的催化效果, 其中催化剂16(图6)在50°C和常压CO₂条件下(表S3, 编号2)即可高效活化各类环氧化物. 他们通过核磁分析研究证明了羟基与环氧化物的氢键作用. Kim团队^[39]设计合成了一类酚羟基功能化季铵盐, 其中催化剂17(图6)在室温条件下即可高效活化各类环氧化物(表S3, 编号3), 通过核磁分析发现, 酚羟基通过氢键作用有效地促进了环氧化物的开环步骤. 该催化剂还可循环使用5次, 催化活性未见降低. 上述研究发现, 酸性更强的酚羟基比醇羟基催化剂表现出了更强的催化活性, 有效降低了反应温度和CO₂压力, 这表明在一定程度上提高羟基氢的酸性可有效提高催化剂的催化活性, 这为氢键给体促进的有机催化剂提供了一定的科学依据.

除了醇羟基和酚羟基功能化的催化剂, Jancik团队^[40]还合成了一系列硅羟基功能化的催化剂, 以氧化苯乙烯和CO₂的环加成反应, 考察其催化活性, 研究发现硅烷醇显示出较高的催化活性, 其中催化剂18(图6)在70°C和CO₂压力5 bar条件下(表S3, 编号4), 即可活化环氧化物, 但难以活化高位阻的底物. 还考察了该催化剂的循环使用情况, 但结果并不理想, 循环使用1次之后催化活性明显降低.

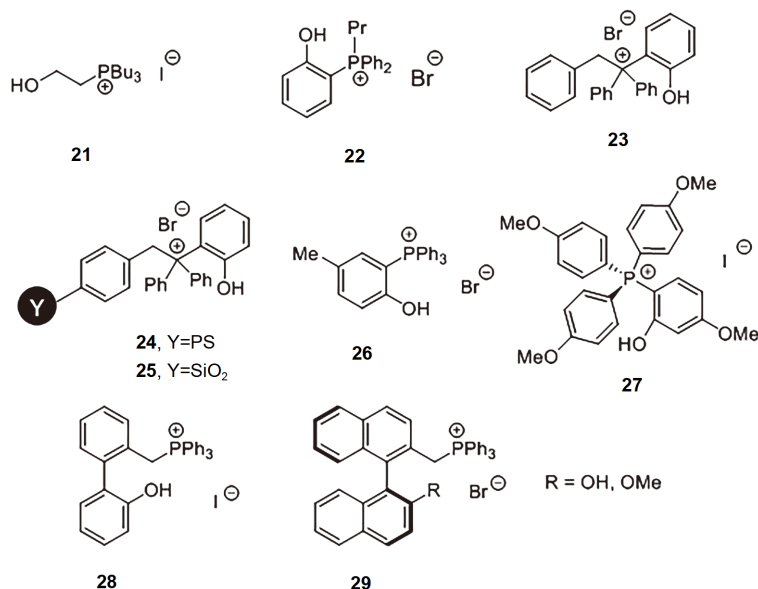
含有羟基官能团的天然产物也引起了科研工作者的研究兴趣. 尹双凤团队^[41]通过对维生素B1进行改性, 合成了一类羟基和氨基功能化的季铵盐, 将季铵盐19(图6)负载于氧化石墨烯上, 制备了一类非均相催化剂(表S3, 编号5), 在90°C和CO₂压力为2.0 MPa条件下, 实

现了环氧化物和CO₂的环加成反应. 通过核磁和紫外光谱的研究, 推测催化剂上的羟基通过氢键作用, 达到活化环氧化物的目的.

科研工作者对其他类型的化合物方面也进行了探索. 刘猛帅团队^[42]以*N*-羟基琥珀酰胺和羟基功能化的季铵盐进行反应, 得到了一种低共熔溶剂, 以低共熔溶剂20(图6)为催化剂, 考察了其在环氧化物和CO₂的环加成反应中的催化活性(表S3, 编号6). 结果发现, 在比较温和的催化条件下(30~40°C和CO₂压力1.0 MPa), 即可高效催化各类底物, 对于高位阻的1,2-环氧环己烷, 温度升至70°C和CO₂压力升至2.0 MPa, 也可得到了72%的产物收率. 通过核磁滴定实验验证, 低共熔溶剂上起氢键作用的羟基来自*N*-羟基琥珀酰胺, 而不是来自季铵盐上的羟基. 该催化剂重复使用5次, 催化活性未见降低.

1.4 羟基功能化的季磷盐催化剂

季磷盐也是一类常见的亲核试剂, 一系列羟基功能化的季磷盐也相继见诸报道. Werner团队^[43]发展了一类醇羟基功能化的季磷盐, 将其作为一类双功能催化剂应用于环氧化物和CO₂的环加成反应, 在90°C和CO₂压力1.0 MPa条件下(表S4, 编号1), 季磷盐21(图7)表现出了较高的催化活性, 高位阻的1,2-环氧环己烷需要在120°C和CO₂压力为4.0 MPa条件下, 目标产物的收率可达到89%. 催化剂可重复使用5次, 前3次催化活性没有明显降低. Werner团队^[49]还以季磷盐21(图7)为催化剂, 采用膜分离法考察了其在CO₂和环氧化物环加成反应中的催化效果(表S4, 编号2), 结果发现, 催化剂经过膜分离4次, 催化活性未见明显降低. 由于酚羟基比醇羟基具有更强的酸性, 因此大多数羟基功能化的双功能有机催化剂以酚羟基为主. Werner团队^[44]合成了一类酚羟基功能化的季磷盐, 应用于不饱和脂肪酸酯和CO₂的环加成反应中, 其中催化剂22(图7)在80°C和CO₂压力2.5 MPa条件下(表S4, 编号3), 成功合成了一系列植物油基环状碳酸酯. Werner团队^[45]合成了一系列羟基功能化的季磷盐, 并且将季磷盐23(图7)分别负载于聚苯乙烯和SiO₂上, 制备了两类非均相催化剂24和25(图7), 分别对比了均相催化剂和非均相催化剂在环加成反应中活性(表S4, 编号4~6). 值得一提的是, 该报道中的聚苯乙烯负载的非均相催化剂24相对于均相催化剂23活性有所降低, 但SiO₂负载的非均相催化剂25催化活性高于均相催化剂23.

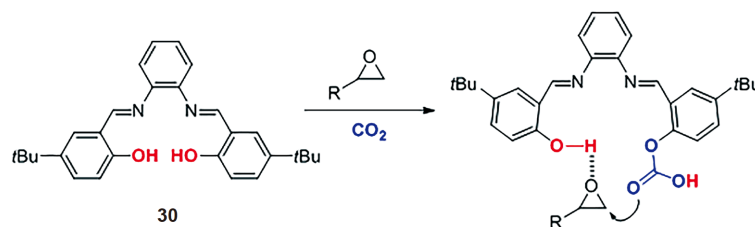
图7 羟基功能化的季磷盐有机催化剂^[43-48]Figure 7 Hydroxyl functionalized phosphonium salts-based organocatalysts^[43-48]

羟基与季磷盐之间的相对空间结构关系以及电子效应对其催化活性的影响也得到了科研工作者的广泛研究. Suga团队^[467]将邻溴苯酚和三芳基磷进行反应, 得到了一类酚羟基功能化的季磷盐, 通过在CO₂和环氧化物环加成反应中的考察, 结果发现邻羟基的季磷盐显示出了最高的催化活性, 其中催化剂26(图7)在120°C和常压CO₂压力下(表S4, 编号7), 以氯苯为溶剂, 高效地催化了一系列环氧化物. 通过控制实验发现, 季磷盐上的羟基氢转移到环氧化物上, 从而促进了环氧化物的开环反应, 再与CO₂反应最终得到了目标产物. 后期, Suga团队^[47]还考察了取代基的电子效应对其催化活性的影响, 结果发现在催化剂的苯环上引入给电子基团, 可有效提高催化剂的催化活性, 这是因为给电子基团引入催化剂设计合成中, 有效地促进了环氧化物加成物中间体的形成反应, 从而加速了反应进程. 他们对苯基上取代基的电子效应对催化活性的影响进行了研究, 结果发现引入甲氧基的催化剂27(图7), 可将反应温度降至60°C(表S4, 编号8), 即可高效催化各种环氧化物. Shirakawa团队^[48]报道了一类羟基功能化的季磷盐, 以环氧化物和CO₂的环加成反应, 考察了羟基在苯环不同的位置对其催化活性的影响, 结果发现羟基在苯环的邻位时, 催化剂28(图7)的活性最高, 该催化剂在60°C和常压CO₂条件下(表S4, 编号9), 即可高效催化各类环氧化物. 此外, 还报道了一类轴手性的季磷盐催化剂

29(图7), 考察了其在环氧化物和CO₂的环加成反应中的立体选择性. 结果发现, 该催化剂具有一定的立体选择性, *ee*值在10%~31%. 通过以上研究结果分析可知, 催化剂的催化活性不仅与苯环上取代基的位置有关, 还与苯环上取代基的电子效应密切的关系, 这可能是因为苯环上取代基通过电子效应改变了氢键给体的酸性, 从而影响了催化剂的活性.

1.5 无卤离子的羟基功能化催化剂

前面提及的催化体系均有卤离子作为亲核试剂, 但卤离子的存在会对反应设备有一定的腐蚀性, 因此, 设计一类无卤离子的有机催化剂可一定程度上有效降低反应设备抗腐蚀要求. North团队^[50]发展了一类无金属无卤离子的羟基功能化有机催化剂, 通过控制实验和DFT计算, 提出了如图8所示的催化过程. 他们认为催化剂30上其中一个羟基通过氢键作用达到活化环氧化物的作用, 另一个羟基与CO₂原位反应得到了一个甲酸苯酚酯, 羰基氧原子作为亲核试剂进攻环氧化物的碳原子, 从而实现了环氧化物开环步骤. 在催化剂30作用, 无卤离子条件下, 120°C和CO₂压力10 bar时, 即可高效催化各类单取代环氧化物和CO₂的环加成反应. 该报道为无卤离子有机催化剂的设计合成提供一个新思路, 可通过催化剂和原料的反应原位生成一个亲核位点, 从而达到无需外加卤离子或亲核试剂的目的.

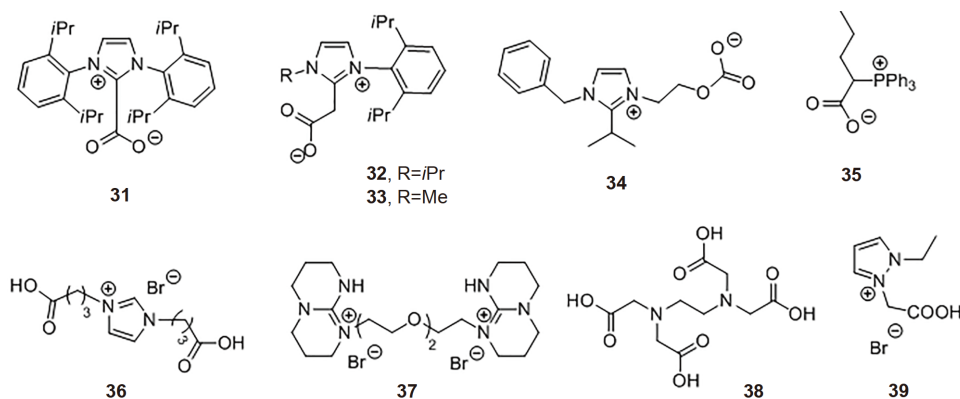
图 8 (网络版彩色)无卤离子的羟基功能化催化剂^[50]Figure 8 (Color online) Halide anion-free hydroxyl functionalized organocatalysts^[50]

2 羧基促进的有机催化剂

鉴于羟基基团在 CO_2 和环氧化物环加成反应中展现出的促进作用,羧基基团一般比羟基基团具有更强的酸性,因此一系列羧基功能化的有机催化剂相继见诸报道.吕小兵团队^[51]通过 CO_2 与咪唑盐的C2-H进行反应,合成了一类咪唑盐- CO_2 加成物,其中催化剂**31**(图9)在 120°C 和 CO_2 压力为2.0 MPa条件下(表S5, 编号1),成功应用于 CO_2 和环氧化物的环加成反应.此外,吕小兵团队^[52]合成了一类 N -杂环烯烃- CO_2 加成物,在炔丙醇和 CO_2 的羧基环化反应中展示了较高的催化活性,其中催化剂**32**(图9)在 60°C 和 CO_2 压力为2.0 MPa条件下,实现了各类取代炔丙醇的环化反应,其中炔基上含有吸电子基团的炔丙醇相对于含有给电子基团的炔丙醇表现出了更高的反应活性.该团队将上述催化剂**32**中的异丙基改为甲基^[53],设计合成一个催化剂**33**(图9),该催化剂对 CO_2 和环氧化物的环加成反应显示出了较高的催化活性(表S5, 编号2),在 120°C 和 CO_2 压力为2.0 MPa条件下,无论单取代的环氧化物还是高位阻的1,2-环氧环己烷,均可高效地转化为环状碳酸酯.上述催化剂的设计合成均将 CO_2 引入咪唑盐的C2位置,吕小兵团队^[54]还

将 CO_2 引入咪唑盐的 N -烷基链中,设计合成一类羧基功能化的有机催化剂,其中催化剂**34**(图9)在 60°C 和 CO_2 压力为2.0 MPa条件下,成功应用于炔丙醇和 CO_2 的羧基环化反应.此外,吕小兵团队^[55]还合成了一类季磷盐的 CO_2 加成物,催化剂**35**(图9)在环氧化物和 CO_2 的环加成反应中显示出极高催化活性(表S5, 编号3),实现了常温常压下的环加成反应.原位红外的研究显示,季磷盐的磷原子起到氢键作用,羧基的氧负离子作为亲核试剂,协同实现了环氧化物的开环步骤.此外,还考察了该催化剂在其他一系列 CO_2 转化反应中的可行性,结果表明该催化体系可适用于各类 CO_2 参与的转化反应.

张锁江团队^[56]将含有羧基的脂肪链分别引入咪唑盐的两个N原子上,合成了一系列羧基功能化的咪唑盐,羧基作为氢键给体,咪唑盐的阴离子作为亲核试剂,将其作为一类双功能催化剂,系统地考察了其在环氧化物和 CO_2 环加成反应中的催化规律.结果发现,催化剂**36**(图9)在 100°C 和 CO_2 压力为2.0 MPa条件下(表S5, 编号4),可高效催化各类单取代的环氧化物,对于高位阻的1,2-环氧环己烷,温度升至 125°C 和延长反应时间,也可得到85%的产物收率.并且该催化剂可重复使用5次,催化活性和选择性未见降低.

图 9 羧基功能化的有机催化剂^[51-59]Figure 9 Carboxyl functionalized organocatalysts^[51-59]

何良年团队^[57]发展了一类聚乙二醇功能化的咪唑盐和季铵盐,将其作为催化剂应用于环氧化物和CO₂的环加成反应.结果发现聚乙二醇功能化的1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD,结构如图9中37所示)表现出了最高的催化活性(表S5,编号5),在120°C和CO₂压力为1.0 MPa条件下,可高效催化环氧化物,对于高位阻的1,2-环氧环己烷,延长反应时间至20 h,得到了95%的产物收率.通过原位红外和核磁分析,明确了催化剂起作用的机理过程. TBD首先与CO₂反应原位生成了一类CO₂加成物,这是真正的催化物种,这类催化物种本质上是一类羧基和亲核试剂的双功能催化剂. 催化剂循环使用5次,未见活性明显降低. 鉴于原位引入羧基所表现出高催化活性,何良年团队^[58]还合成了一类羧基功能化的乙二胺基催化剂,该催化剂相对于上一例聚乙二醇功能化的催化剂,催化活性明显提高,以催化剂38(图9)/共催化剂*n*Bu₄NBr为二元催化体系(表S5,编号6),在相对温和的条件下(70°C和CO₂压力为5 bar),可高效催化环氧化物,得到了较高的产物收率.

张敬来团队^[59]合成了一类羧基功能化的季铵盐催化剂,其中催化剂39(图9)在110°C和CO₂压力为2.0 MPa条件下(表S5,编号7),可有效催化脂肪取代基环氧化物的环加成反应,含有苯基的环氧化物仅得到了中等的产物收率.考察了该催化剂的循环使用情况,重复使用7次,未见催化活性明显降低;从第8次重复使用开始,催化活性有所降低.

3 氨基促进的有机催化剂

何良年团队^[60]发现氨基酸盐可有效吸收CO₂的现象,在聚乙二醇(分子量150)溶剂中,系统地考察了各类

氨基酸盐吸收CO₂的性能,结果发现*N*-异丙基甘氨酸具有最高的CO₂吸收性能.通过核磁和原位红外的研究,发现氨基酸盐通过氨基与CO₂反应形成氨基甲酸,这是氨基酸盐能够吸收CO₂的原因.这类氨基酸盐作为CO₂吸附剂,可实现CO₂与其他组分的转化反应,这为氨基化合物在CO₂催化转化领域的应用提供了重要的科学依据.

3.1 氨基化合物和亲核试剂的双组分体系

氨基基团与羟基、羧基基团一样均可作为氢键给体,因此,也可通过氨基氢达到活化环氧化物的目的.下面首先介绍氨基化合物/亲核试剂二元催化体系在环氧化物和CO₂环加成反应中的研究进展. Kleij团队^[61]合成了一系列方酰胺基氨基化合物,以方酰胺基氨基化合物/Et₄NBr二元组分作为催化剂,研究发现有机催化剂40(图10)/Et₄NBr催化体系对高位阻的底物显示出了较高的催化活性,在80°C和CO₂压力为30 bar条件下,各类高位阻的环氧化物均可顺利转化为目标产物.该工作是有机催化剂在高位阻底物范围中研究最广泛的工作.通过一系列控制实验,发现催化剂上氨基与Et₄NBr相互反应形成了一个含有氢-溴键的催化活性中间体,在整个催化循环过程中起到了重要的作用. Ema团队^[62]合成了一类手性大环有机催化剂,其中催化剂41(图10)在50°C和常压CO₂条件下,对惰性的双取代环氧化物展示了一定催化活性,关键的是显示了较高的立体选择性. DFT计算认为,该有机催化剂具有多个氨基氢键给体的手性位点是导致其立体选择性较高的原因. Ema团队^[63]还合成了一类齿型方酰胺类手性催化剂,通过DFT计算发现催化剂两个氨基的角度对其催化活

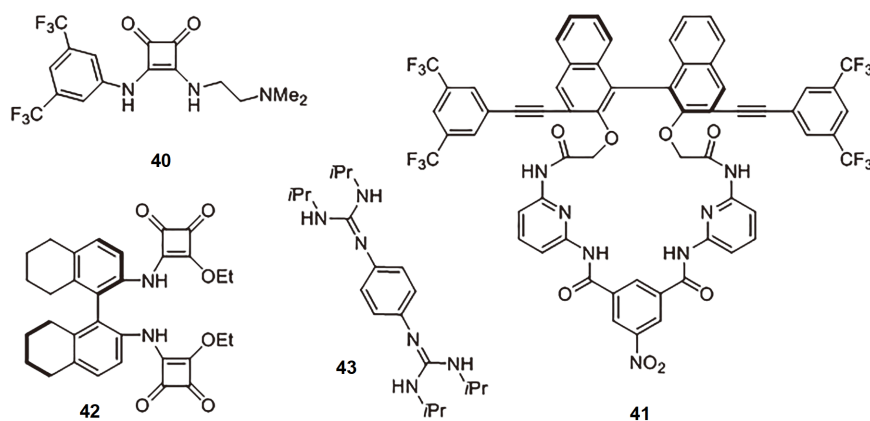


图10 用作氢键给体的胺类化合物^[61-64]
Figure 10 Amines used as hydrogen bond donor^[61-64]

性至关重要。以催化剂**42**(图10)/ $n\text{Bu}_4\text{NI}$ 为两组分催化体系,在 30°C 和常压 CO_2 压力下,可高效催化各类单取代环氧化物,但其立体选择性较差,研究发现,通过将反应温度降至 -20°C ,立体选择性有所提高。Antinolo团队^[64]合成了一类芳基胍化合物,以催化剂**43**(图10)和 $n\text{Bu}_4\text{NI}$ 为二组分催化体系,在相对温和的条件下(70°C 和常压 CO_2),可高效催化单取代的环氧化物。通过增加催化剂的用量、温度升至 85°C 和 CO_2 压力升至10 bar,高位阻的环氧化物也可顺利发生环加成反应,得到了中等以上的产物收率。核磁分析证明该催化剂上的氨基与环氧化物的氢键作用,对该催化剂的催化活性至关重要。

3.2 氨基功能化的双功能催化剂

基于胺类化合物和亲核试剂在 CO_2 转化中的协同促进作用,科研工作者将氨基引入季铵盐的设计合成中,发展了一系列高效催化环氧化物和 CO_2 环加成反应的单组分氨基功能化的季铵盐型有机催化剂。何良年团队^[65]将1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)进行季铵盐化,得到一类含有季胺氢的季铵盐催化剂,其中催化剂**44**(图11)在 140°C 和 CO_2 压力为1.0 MPa条件下(表S6, 编号1),有效地催化了各类环氧化物和 CO_2 的环加成反应。

罗胜联团队^[66]合成了一类胍盐离子液体,其中催化剂**45**(图11)在 130°C 和 CO_2 压力为2.0 MPa条件下(表S6, 编号2),可高效催化各类环氧化物,对于高位阻的

1,2-环氧环己烷,延长反应时间至20 h,也可得到83%的产物收率。红外分析表明,将 CO_2 通入催化剂中反应4 h,即可在红外图谱中发现氨基甲酸的特征吸收峰,这表明催化剂中的氨基与 CO_2 反应生成了氨基甲酸官能团,这与何良年团队^[60]的发现一致,原位生成的氨基甲酸官能团通过羧基与环氧化物之间的氢键作用,促进了环氧化物的开环步骤。

Shirakawa团队^[67]以三乙胺和氢碘酸反应制备了一类简单的氢碘化三乙胺,将其作为催化剂应用于环氧化物和 CO_2 的环加成反应中,结果发现该催化剂表现出极高的催化活性。其中,催化剂**46**(图11)在 40°C 和常压 CO_2 条件下(表S6, 编号3),即可高效催化各类环氧化物,通过核磁分析发现,氢碘化三乙胺的氨基氢通过氢键作用达到活化环氧化物的作用,有效促进了环氧化物的开环步骤。

张锁江团队^[68]合成了一类酰氨基功能化的DBU基催化剂,其中催化剂**47**(图11)在 120°C 和 CO_2 压力为2 MPa条件下(表S6, 编号4),各类单取代的环氧化物和高位阻的1,2-环氧环己烷均可顺利进行环加成反应,高收率地得到了目标产物。通过核磁分析,酰胺键上的氨基氢的氢键作用,达到了活化环氧化物的目的。张香平团队^[69]合成了一系列羟基、羧基和氨基功能化的有机催化剂,其中氨基功能化的催化剂**48**(图11)表现出最高的催化活性(表S6, 编号5),在比较温和的条件下(50°C 和常压 CO_2),可高效催化各类环氧化物,得到了较高产

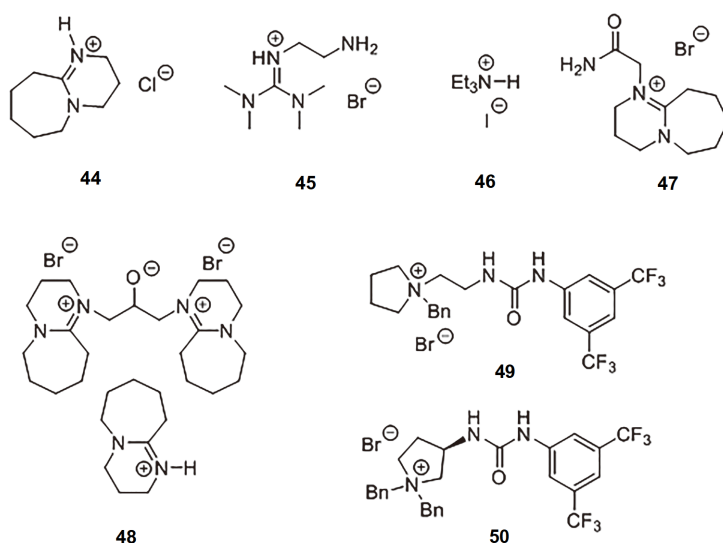


图 11 氨基功能化的有机催化剂^[65-70]

Figure 11 Amino group functionalized organocatalysts^[65-70]

物收率. DFT计算和红外分析表明, 氨基氢通过氢键作用活化环氧化物, 氧负离子则活化CO₂, 通过二者的协同作用, 实现了温和条件下CO₂和环氧化物的环加成反应.

王平安团队^[70]合成了一系列脲基季铵盐, 其中催化剂**49**(图11)在80°C和常压CO₂条件下(表S6, 编号6), 可催化单取代的环氧化物的环加成反应. 他们认为尿素上氨基氢的氢键作用对催化活性起到了重要作用. 合成一类手性脲基季铵盐, 考察了该类手性催化剂在环氧化物和CO₂环加成反应中的立体选择性的问题, 结果发现催化剂**50**(图11)在60°C和常压CO₂条件下, 产物的ee值为21.7%.

4 混合氢键给体促进的有机催化剂

当催化剂上只含有一个氢键给体时, 可以确定只有唯一的氢键给体可能起到氢键作用. 但当催化剂上含有两个或两个以上氢键给体时, 这时较难判断哪个氢键给体优先起到氢键作用, 因此这部分工作的重点或难点就是通过控制实验或现代仪器分析手段来判断氢键作用主要是哪个氢键给体发挥作用.

江焕峰团队^[71]报道了一类聚苯乙烯负载的氨基酸催化剂. 考察了其在环氧化物和CO₂环加成反应中的催化活性, 结果发现聚苯乙烯负载的苏氨酸催化剂**51**(图12)在130°C和CO₂压力为9 MPa条件下, 可有效催化各类单取代的环氧化物和高位阻的1,2-环氧环己烷的环加成反应. 氨基氢作为氢键给体, 羧基氧负离子作为亲核试剂, 二者的协同作用促进了环氧化物的开环过程. 该非均相催化剂可重复使用5次, 催化活性未见降低.

Park团队^[72]系统研究了各类氨基醇上氨基氢和羟基氢在环氧化物和CO₂环加成反应中氢键促进作用. 结

果发现, 并不是同时含有氨基氢和羟基氢的氨基醇**52**(图12)显示了最高的催化活性, 而是氨基被甲基取代的氨基醇**53**(图12)显示了最高的催化活性. DFT计算证明, 羟基的氢键作用是提高催化活性至关重要的因素.

岳爽团队^[73]合成了一类多氢键给体的咪唑盐催化剂. 该催化剂分别含有羟基、羧基和氨基三类氢键给体, 其中催化剂**54**(图12)在90~140°C和CO₂压力为0.25~2 MPa条件下, 多氢键给体的催化剂可有效催化各类单取代的环氧化物. 并且该催化剂可循环使用4次, 催化活性未见降低.

韩布兴团队^[74]报道了一类双离子液体催化体系. 在环氧化物和CO₂环加成反应中考察了其催化作用并对其进行反应机理进行了探究. 催化剂**55**(图12)在比较温和的条件下(30~60°C和CO₂压力为0.1~1 MPa), 即可实现环加成反应的顺利进行. 氨基氢通过氢键作用活化环氧化物, 同时卤离子作为亲核试剂, 二者协同催化实现了环氧化物的开环步骤. 他们对CO₂的活化提出了两种可能的路线: (1) 催化剂通过咪唑盐和CO₂反应原位形成卡宾CO₂加成物, 从而达到活化CO₂的作用; (2) 羧基通过氧负离子活化CO₂反应从而达到活化CO₂的作用.

Kleij团队^[61]发现方酰胺基催化剂可实现高位阻环氧化物的环加成反应, 但该催化剂是方酰胺基催化剂和Et₄NBr的二元组分催化体系. 刘福胜团队^[75]近期将咪唑盐引入方酰胺的设计合成中, 成功得到了一类双功能有机催化剂, 该催化体系相对于Kleij团队^[61]报道的双组分催化体系, 具有无需外加共催化剂的优点. 其中催化剂**56**(图12)在100°C和CO₂压力为1.5 MPa条件下, 可高效催化各类单取代的环氧化物, 对于高位阻的1,2-环氧环己烷, 也得到了54%的产物收率.

本课题组^[76]以吡啶作桥, 将氨基酸引入咪唑盐的

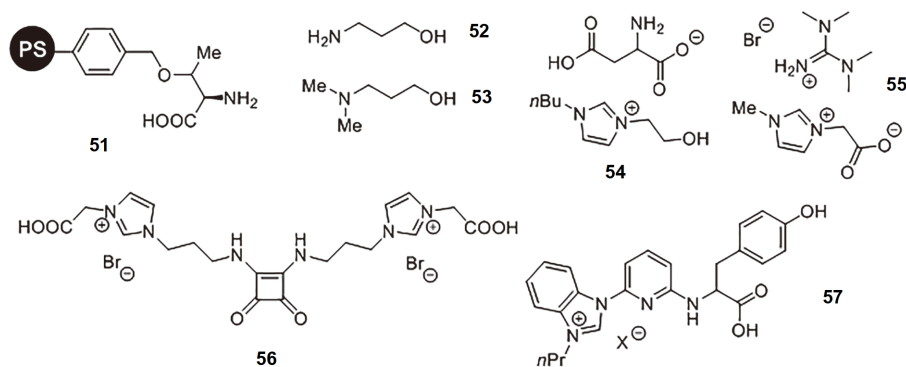


图12 多氢键给体促进的有机催化剂^[71-76]

Figure 12 Multi-hydrogen bond donor promoted organocatalysts^[71-76]

设计合成中, 合成了一类多种氢键给体促进的苯并咪唑盐有机催化剂. 其中, 催化剂**57**(图12)在常温常压条件下, 即可实现单取代环氧化物的环加成反应, 对于高位阻的环氧化物, 反应温度升至80°C, 也可顺利发生环加成反应, 得到了相应的目标产物. 生物质的化工利用一直是广大科研工作者关注的研究热点, 但是由于植物油基环氧化物的高位阻特性, 是一类较惰性的反应底物. 因此, 我们还将该催化剂应用于植物油基环氧化物和CO₂的环加成反应中, 研究结果发现, 在100°C和CO₂压力为5 bar条件下, 得到了各类植物油基环状碳酸酯. 该催化剂含有羟基、羧基和氨基三类氢键给体, 原位红外、核磁滴定以及控制实验表明, 羧基优先起到氢键给体或者质子传输剂的作用. DFT计算发现, 咪唑盐与CO₂反应形成卡宾CO₂加成物, 从而达到活化CO₂的目的. 此外, 还将该催化剂与DBU组成的双组分催化剂应用于CO₂、环氧化物和芳香胺的三组分环加成反应中^[77], 在90°C和CO₂压力为5 bar条件下, 考察了各类环氧化物和芳香胺的底物普适性, 结果发现, 该催化体系具有较高的催化活性和较好的底物普适性.

5 其他氢键给体促进的有机催化剂

常见的氢键给体通常具有羟基、羧基和氨基等官能团, 发展其他合成简单、来源绿色、廉价易得的氢键给体也引起了科研工作者的广泛研究兴趣.

Dufaud团队^[78]发展了一类氮磷化合物(图13, **58–60**), 以苯基环氧乙烷和CO₂的环氧化物为模型反应, 甲苯为溶剂, 在100°C和常压CO₂条件下, 催化剂**60**表现出了最高的催化活性. 他们认为催化剂通过P–H键与环氧化物之间的氢键作用, 形成了一个环氧化物和催化剂中间体, 此时CO₂再插入N–P键, 从而达到活化CO₂的目的. 同时氯离子作为亲核试剂进攻环氧化物, 在氢键协同作用下断开C–O键, 进而实现了CO₂和环氧化物的环加成反应.

Cokoja团队^[79]以环氧丙烷和CO₂的环加成反应为模型反应, 考察了不同取代基咪唑盐对其催化活性的影响规律. 当咪唑盐**61**(图14)C2位置上的氢原子被甲基或乙基取代后, 催化活性明显下降. 他们认为C2氢原子通过与环氧化物的氢键作用, 促进了环氧化物的开环步骤, 从而提高了催化剂的活性.

基于上述发现, 说明咪唑盐C2上氢原子的酸性对其催化活性至关重要, 通过向咪唑盐上引入不同电子效应的取代基可起到调控C2氢酸性的目的. 但直接向

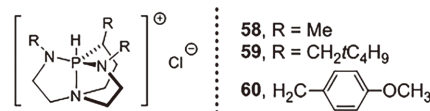


图13 氮磷化合物类有机催化剂^[78]

Figure 13 Azaphosphatranes-based organocatalysts^[78]

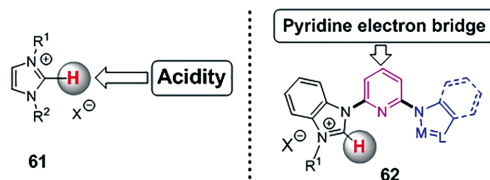


图14 (网络版彩色)咪唑盐C–H键酸性调控的有机催化剂^[14,80]

Figure 14 (Color online) Acidity of C–H bond on imidazolium salt tuned organocatalyst^[14,80]

N原子上引入电子效应不同的取代基, 可能引起酸性较大的变化, 较难做到精准调控其酸性的目的. 因此, 本课题组^[14]提出了远程电子调控的方法, 在咪唑盐和取代基之间引入一个吡啶电子桥, 从而达到相对准确调控C2氢酸性的目的. 研究结果发现, 相对于将取代基直接引入咪唑盐N原子的方式, 远程电子调控的方法确实起到了相对准确调控C2氢酸性的目的, 最终得到了一系列不同酸性的咪唑盐**62**(图14). 咪唑盐的酸性可以显著影响其催化活性, 酸性过高或过低均不利于催化活性, 酸性适中的咪唑盐取得了较好的催化效果. 我们认为如果氢键给体的酸性较弱, 其氢键作用就较弱, 难以达到促进环氧化物开环的目的; 其酸性较强则氢键作用太强, 在产物形成时氢键给体则难以离去, 导致目标产物难以生成, 因此只有氢键给体的酸性强弱适中才有利于催化反应的顺利进行.

Pescarmona团队^[80]发现H₂O也可作为氢键给体, 通过与环氧化物之间的氢键作用, 达到活化环氧化物和提高催化效率的目的. *n*Bu₄NI为亲核试剂, H₂O为氢键给体, 考察了H₂O的用量对其催化活性的影响. 结果发现, H₂O的用量为环氧化物用量的14mol%时, 一定程度上促进了环氧苯乙烷和CO₂的环加成反应. 相对于其他氢键给体, 虽然H₂O的促进作用有限, 但H₂O作为地球上储量最丰富的化合物之一, 具有绿色、无毒、易得等优点, 并且该研究拓宽了氢键给体的研究范围, 对于新型氢键给体的设计合成具有一定的借鉴意义.

6 总结与展望

通过对各类氢键给体在环加成反应中促进影响因

素的研究发现, 氢键给体上氢原子酸性对催化剂活性起到了至关重要. 在一定酸性强度内, 氢键给体的促进作用随着酸性的增加而增强, 因为酸性增强有利于与环氧化物的氧原子产生氢键作用, 从而达到活化C—O键的作用; 但当氢键给体的酸性达到一定程度, 继续增加其酸性, 并不一定能够起到增加催化活性的目的, 这是因为酸性太强催化剂难以从中间体上脱除, 导致难以实现生成目标产物的闭环步骤. 因此, 在催化剂设计合成中考虑氢键给体酸性问题是有机催化剂实现CO₂和环氧化物高效转化的有效途径. 除了氢键给体的酸性至关重要之外, 氢键给体与亲核位点的相对空间结构关系也非常重要, 催化剂上氢键给体-亲核位点与环氧化物和CO₂能否形成一个稳定性环状的中间体也是影响催化活性的重要因素. 因此, 在催化剂设计合成过程中, 要综合考虑氢键给体的酸性以及氢键给体与亲核位点的相对空间结构关系.

目前应用于CO₂环加成反应的手性催化剂的设计合成较少, 即使有少数报道也难以达到有效控制反应立体选择性的目的, 因此, 关于高立体选择性的手性有机催化剂的研制也是今后CO₂环加成反应的重要研究方向之一. CO₂转化与利用的初衷是减少大气中CO₂的

浓度, 从而削弱温室气体引起的全球变暖的问题. 因此, 我们要充分考虑到在反应和催化剂合成过程中, 尽量减少CO₂排放的问题, 否则将违背CO₂减排的初衷. 假设反应过程需要高温加热, 这些过程通常都要消耗化石能源, 从而加速了CO₂释放. 因此, 寻求常温常压条件下实现CO₂和环氧化物的环加成反应顺利进行的催化剂是科研工作者一直在努力的方向. 此外, 催化剂设计合成要遵循步骤简单、成本较低等原则, 或者催化剂直接来源于丰富可再生资源, 这样可有效减少催化剂合成过程引起的CO₂排放. 最后, CO₂环加成反应的催化剂循环利用过程一般是利用产物和催化剂沸点差异较大的原理, 在高温条件下将目标产物环状碳酸酯从反应体系中蒸馏出来, 从而实现催化剂和产物的分离, 该过程不但是一个高耗能过程, 而且逐次循环后的催化剂的催化性能也有所降低. 目前大多数有机催化剂采用卤离子作为亲核试剂的方法, 但卤离子对反应设备具有较强的腐蚀性, 因此通过预引入非卤离子亲核试剂或者原位产生非卤离子亲核位点的思路, 将有效解决设备需要防腐处理的问题. 因此, 在催化剂的设计合成过程中, 除了考虑催化剂的催化性能之外, 还要探索一条简单、绿色、低耗能的催化剂循环利用方案.

参考文献

- 1 Liu Q, Wu L, Jackstell R, et al. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nat Commun*, 2015, 6: 5933
- 2 Klankermayer J, Wesselbaum S, Beydoun K, et al. Selective catalytic synthesis using the combination of carbon dioxide and hydrogen: Catalytic chess at the interface of energy and chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7296–7343
- 3 Fiorani G, Guo W, Kleij A W. Sustainable conversion of carbon dioxide: The advent of organocatalysis. *Green Chem*, 2015, 17: 1375–1389
- 4 Martín C, Fiorani G, Kleij A W. Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates. *ACS Catal*, 2015, 5: 1353–1370
- 5 Shaikh R R, Pornpraprom S, D'Elia V. Catalytic strategies for the cycloaddition of pure, diluted, and waste CO₂ to epoxides under ambient conditions. *ACS Catal*, 2018, 8: 419–450
- 6 Lu X B, Darensbourg D J. Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1462–1484
- 7 Lang X D, He L N. Green catalytic process for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide under mild conditions. *Chem Record*, 2016, 16: 1337–1352
- 8 Büttner H, Longwitz L, Steinbauer J, et al. Recent developments in the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Top Curr Chem*, 2017, 375: 50
- 9 Zhou Z, Xia S, He L. Green catalysis for three-component reaction of carbon dioxide, propargylic alcohols and nucleophiles. *Acta Phys-Chim Sin*, 2018, 34: 838–844
- 10 Lan D H, Fan N, Wang Y, et al. Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Chin J Catal*, 2016, 37: 826–845
- 11 Xu B H, Wang J Q, Sun J, et al. Fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: A multi-scale approach. *Green Chem*, 2015, 17: 108–122
- 12 Cokoja M, Wilhelm M E, Anthofer M H, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *ChemSusChem*, 2015, 8: 2436–2454
- 13 Alves M, Grignard B, Mereau R, et al. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: Catalyst

- design and mechanistic studies. *Catal Sci Technol*, 2017, 7: 2651–2684
- 14 Chen F, Chen D, Shi L, et al. “Fiddler crab-type” imidazolium salt as remote substituents tuning organocatalyst for the cycloaddition of epoxides with carbon dioxide. *J CO₂ Util*, 2016, 16: 391–398
 - 15 Yingcharoen P, Kongtes C, Arayachukiat S, et al. Assessing the pK_a-dependent activity of hydroxyl hydrogen bond donors in the organocatalyzed cycloaddition of carbon dioxide to epoxides: Experimental and theoretical study. *Adv Synth Catal*, 2019, 361: 366–373
 - 16 Shen Y M, Duan W L, Shi M. Phenol and organic bases co-catalyzed chemical fixation of carbon dioxide with terminal epoxides to form cyclic carbonates. *Adv Synth Catal*, 2003, 345: 337–340
 - 17 Huang J W, Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide by NaI/PPh₃/PhOH. *J Org Chem*, 2003, 68: 6705–6709
 - 18 Shen Y M, Duan W L, Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide co-catalyzed by a combination of schiff bases or phenols and organic bases. *Eur J Org Chem*, 2004, 2004: 3080–3089
 - 19 Whiteoak C J, Nova A, Maseras F, et al. Merging sustainability with organocatalysis in the formation of organic carbonates by using CO₂ as a feedstock. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2032–2038
 - 20 Whiteoak C J, Henseler A H, Ayats C, et al. Conversion of oxiranes and CO₂ to organic cyclic carbonates using a recyclable, bifunctional polystyrene-supported organocatalyst. *Green Chem*, 2014, 16: 1552–1559
 - 21 Martínez-Rodríguez L, Garmilla J O, Kleij A W. Cavitand-based polyphenols as highly reactive organocatalysts for the coupling of carbon dioxide and oxiranes. *ChemSusChem*, 2016, 9: 749–755
 - 22 Jose T, Cañellas S, Pericàs M A, et al. Polystyrene-supported bifunctional resorcinarenes as cheap, metal-free and recyclable catalysts for epoxide/CO₂ coupling reactions. *Green Chem*, 2017, 19: 5488–5493
 - 23 Werner T, Tenhumberg N. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ catalyzed by potassium iodide and amino alcohols. *J CO₂ Util*, 2014, 7: 39–45
 - 24 Alves M, Grignard B, Gennen S, et al. Organocatalytic promoted coupling of carbon dioxide with epoxides: A rational investigation of the cocatalytic activity of various hydrogen bond donors. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 4636–4643
 - 25 Arayachukiat S, Kongtes C, Barthel A, et al. Ascorbic acid as a bifunctional hydrogen bond donor for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ under ambient conditions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 6392–6397
 - 26 Wang J, Zhang Y. Boronic acids as hydrogen bond donor catalysts for efficient conversion of CO₂ into organic carbonate in water. *ACS Catal*, 2016, 6: 4871–4876
 - 27 Hardman-Baldwin A M, Mattson A E. Silanediol-catalyzed carbon dioxide fixation. *ChemSusChem*, 2014, 7: 3275–3278
 - 28 Gennen S, Alves M, Méreau R, et al. Fluorinated alcohols as activators for the solvent-free chemical fixation of carbon dioxide into epoxides. *ChemSusChem*, 2015, 8: 1845–1849
 - 29 Song J, Zhang Z, Han B, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ catalyzed by potassium halide in the presence of β-cyclodextrin. *Green Chem*, 2008, 10: 1337–1341
 - 30 Liang S, Liu H, Jiang T, et al. Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides over cellulose/KI. *Chem Commun*, 2011, 47: 2131–2133
 - 31 Sun J, Zhang S, Cheng W, et al. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: A novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 3588–3591
 - 32 Anthofer M H, Wilhelm M E, Cokoja M, et al. Hydroxy-functionalized imidazolium bromides as catalysts for the cycloaddition of CO₂ and epoxides to cyclic carbonates. *ChemCatChem*, 2015, 7: 94–98
 - 33 Wu S, Wang B, Zhang Y, et al. Phenolic hydroxyl-functionalized imidazolium ionic liquids: Highly efficient catalysts for the fixation of CO₂ to cyclic carbonates. *J Mol Catal A-Chem*, 2016, 418–419: 1–8
 - 34 Wang J, Leong J, Zhang Y. Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalysed by silicon-based main chain poly-imidazolium salts. *Green Chem*, 2014, 16: 4515–4519
 - 35 Liu Q Y, Shi L, Liu N. Pyridine-bridged bifunctional organocatalysts for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide. *J Chem Res*, 2019, 43: 248–256
 - 36 Liu Q, Shi L, Liu N. Pyridine bridged organocatalyst for the synthesis of 3-aryl-2-oxazolidinones from carbon dioxide, terminal epoxide, and aryl amine. *Chin J Org Chem*, 2019, 39: 2882–2891
 - 37 Liu M, Li X, Liang L, et al. Protonated triethanolamine as multi-hydrogen bond donors catalyst for efficient cycloaddition of CO₂ to epoxides under mild and cocatalyst-free conditions. *J CO₂ Util*, 2016, 16: 384–390
 - 38 Rostami A, Mahmoodabadi M, Hossein Ebrahimi A, et al. An electrostatically enhanced phenol as a simple and efficient bifunctional organocatalyst for carbon dioxide fixation. *ChemSusChem*, 2018, 11: 4262–4268
 - 39 Hong M, Kim Y, Kim H, et al. Scorpionate catalysts for coupling CO₂ and epoxides to cyclic carbonates: A rational design approach for organocatalysts. *J Org Chem*, 2018, 83: 9370–9380

- 40 Pérez-Pérez J, Hernández-Balderas U, Martínez-Otero D, et al. Bifunctional silanol-based HBD catalysts for CO₂ fixation into cyclic carbonates. *New J Chem*, 2019, 43: 18525–18533
- 41 Yi Z, Lan D, Wang Y, et al. Green and efficient cycloaddition of CO₂ toward epoxides over thiamine derivatives/GO aerogels under mild and solvent-free conditions. *Sci China Chem*, 2017, 60: 990–996
- 42 Liu F, Gu Y, Zhao P, et al. *N*-hydroxysuccinimide based deep eutectic catalysts as a promising platform for conversion of CO₂ into cyclic carbonates at ambient temperature. *J CO₂ Util*, 2019, 33: 419–426
- 43 Werner T, Büttner H. Phosphorus-based bifunctional organocatalysts for the addition of carbon dioxide and epoxides. *ChemSusChem*, 2014, 7: 3268–3271
- 44 Büttner H, Steinbauer J, Wulf C, et al. Organocatalyzed synthesis of oleochemical carbonates from CO₂ and Renewables. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1076–1079
- 45 Steinbauer J, Longwitz L, Frank M, et al. Immobilized bifunctional phosphonium salts as recyclable organocatalysts in the cycloaddition of CO₂ and epoxides. *Green Chem*, 2017, 19: 4435–4445
- 46 Toda Y, Komiyama Y, Kikuchi A, et al. Tetraarylphosphonium salt-catalyzed carbon dioxide fixation at atmospheric pressure for the synthesis of cyclic carbonates. *ACS Catal*, 2016, 6: 6906–6910
- 47 Toda Y, Komiyama Y, Esaki H, et al. Methoxy groups increase reactivity of bifunctional tetraarylphosphonium salt catalysts for carbon dioxide fixation: A mechanistic study. *J Org Chem*, 2019, 84: 15578–15589
- 48 Liu S, Suematsu N, Maruoka K, et al. Design of bifunctional quaternary phosphonium salt catalysts for CO₂ fixation reaction with epoxides under mild conditions. *Green Chem*, 2016, 18: 4611–4615
- 49 Großbeilmann J, Büttner H, Kohrt C, et al. Recycling of phosphorus-based organocatalysts by organic solvent nanofiltration. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2817–2822
- 50 Wu X, Chen C, Guo Z, et al. Metal- and halide-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *ACS Catal*, 2019, 9: 1895–1906
- 51 Zhou H, Zhang W Z, Liu C H, et al. CO₂ adducts of *N*-heterocyclic carbenes: Thermal stability and catalytic activity toward the coupling of CO₂ with epoxides. *J Org Chem*, 2008, 73: 8039–8044
- 52 Wang Y B, Wang Y M, Zhang W Z, et al. Fast CO₂ sequestration, activation, and catalytic transformation using *N*-heterocyclic olefins. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 11996–12003
- 53 Wang Y B, Sun D S, Zhou H, et al. CO₂, COS and CS₂ adducts of *N*-heterocyclic olefins and their application as organocatalysts for carbon dioxide fixation. *Green Chem*, 2015, 17: 4009–4015
- 54 Wang Y B, Sun D S, Zhou H, et al. Alkoxide-functionalized imidazolium betaines for CO₂ activation and catalytic transformation. *Green Chem*, 2014, 16: 2266–2272
- 55 Zhou H, Wang G X, Zhang W Z, et al. CO₂ adducts of phosphorus ylides: Highly active organocatalysts for carbon dioxide transformation. *ACS Catal*, 2015, 5: 6773–6779
- 56 Sun J, Han L, Cheng W, et al. Efficient acid-base bifunctional catalysts for the fixation of CO₂ with epoxides under metal- and solvent-free conditions. *ChemSusChem*, 2011, 4: 502–507
- 57 Yang Z Z, Zhao Y N, He L N, et al. Highly efficient conversion of carbon dioxide catalyzed by polyethylene glycol-functionalized basic ionic liquids. *Green Chem*, 2012, 14: 519–527
- 58 Liu X F, Song Q W, Zhang S, et al. Hydrogen bonding-inspired organocatalysts for CO₂ fixation with epoxides to cyclic carbonates. *Catal Today*, 2016, 263: 69–74
- 59 Zhang J, Zhu X, Zhang Y, et al. Synergistic effect of carboxylmethyl group and adjacent methylene substitution in pyrazolium ionic liquid promote the conversion of CO₂ under benign condition. *J CO₂ Util*, 2019, 34: 422–429
- 60 Liu A H, Ma R, Song C, et al. Equimolar CO₂ capture by *N*-substituted amino acid salts and subsequent conversion. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11306–11310
- 61 Sopena S, Martin E, Escudero-Adán E C, et al. Pushing the limits with squaramide-based organocatalysts in cyclic carbonate synthesis. *ACS Catal*, 2017, 7: 3532–3539
- 62 Ema T, Yokoyama M, Watanabe S, et al. Chiral macrocyclic organocatalysts for kinetic resolution of disubstituted epoxides with carbon dioxide. *Org Lett*, 2017, 19: 4070–4073
- 63 Takaishi K, Okuyama T, Kadosaki S, et al. Hemisquaramide tweezers as organocatalysts: Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Org Lett*, 2019, 21: 1397–1401
- 64 Mesías-Salazar Á, Martínez J, Rojas R S, et al. Aromatic guanidines as highly active binary catalytic systems for the fixation of CO₂ into cyclic carbonates under mild conditions. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 3879–3886
- 65 Yang Z Z, He L N, Miao C X, et al. Lewis basic ionic liquids-catalyzed conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates. *Adv Synth Catal*, 2010,

352: 2233–2240

- 66 Dai W L, Jin B, Luo S L, et al. Novel functionalized guanidinium ionic liquids: Efficient acid-base bifunctional catalysts for CO₂ fixation with epoxides. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 378: 326–332
- 67 Kumatabara Y, Okada M, Shirakawa S. Triethylamine hydroiodide as a simple yet effective bifunctional catalyst for CO₂ fixation reactions with epoxides under mild conditions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 7295–7301
- 68 Li W, Cheng W, Yang X, et al. Synthesis of cyclic carbonate catalyzed by DBU derived basic ionic liquids. *Chin J Chem*, 2018, 36: 293–298
- 69 Meng X, Ju Z, Zhang S, et al. Efficient transformation of CO₂ to cyclic carbonates using bifunctional protic ionic liquids under mild conditions. *Green Chem*, 2019, 21: 3456–3463
- 70 Li Y D, Cui D X, Zhu J C, et al. Bifunctional phase-transfer catalysts for fixation of CO₂ with epoxides under ambient pressure. *Green Chem*, 2019, 21: 5231–5237
- 71 Qi C, Ye J, Zeng W, et al. Polystyrene-supported amino acids as efficient catalyst for chemical fixation of carbon dioxide. *Adv Synth Catal*, 2010, 352: 1925–1933
- 72 Roshan K R, Kim B M, Kathalikkattil A C, et al. The unprecedented catalytic activity of alkanolamine CO₂ scrubbers in the cycloaddition of CO₂ and oxiranes: A DFT endorsed study. *Chem Commun*, 2014, 50: 13664–13667
- 73 Yue S, Wang P, Hao X. Synthesis of cyclic carbonate from CO₂ and epoxide using bifunctional imidazolium ionic liquid under mild conditions. *Fuel*, 2019, 251: 233–241
- 74 Hu J, Ma J, Liu H, et al. Dual-ionic liquid system: An efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonates under mild conditions. *Green Chem*, 2018, 20: 2990–2994
- 75 Liu M, Zhao P, Gu Y, et al. Squaramide functionalized ionic liquids with well-designed structures: Highly-active and recyclable catalyst platform for promoting cycloaddition of CO₂ to epoxides. *J CO₂ Util*, 2020, 37: 39–44
- 76 Liu N, Xie Y F, Wang C, et al. Cooperative multifunctional organocatalysts for ambient conversion of carbon dioxide into cyclic carbonates. *ACS Catal*, 2018, 8: 9945–9957
- 77 Xie Y F, Guo C, Shi L, et al. Bifunctional organocatalysts for the conversion of CO₂, epoxides and aryl amines to 3-aryl-2-oxazolidinones. *Org Biomol Chem*, 2019, 17: 3497–3506
- 78 Chatelet B, Joucla L, Dutasta J P, et al. Azaphosphatranes as structurally tunable organocatalysts for carbonate synthesis from CO₂ and epoxides. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5348–5351
- 79 Anthofer M H, Wilhelm M E, Cokoja M, et al. Cycloaddition of CO₂ and epoxides catalyzed by imidazolium bromides under mild conditions: Influence of the cation on catalyst activity. *Catal Sci Technol*, 2014, 4: 1749–1758
- 80 Alassmy Y A, Pescarmona P P. The role of water revisited and enhanced: A sustainable catalytic system for the conversion of CO₂ into cyclic carbonates under mild conditions. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3856–3863

补充材料

表S1 羟基化合物和亲核试剂双组分催化体系的反应条件总结

表S2 羟基功能化的咪唑盐有机催化剂的反应条件总结

表S3 羟基功能化的季铵盐有机催化剂的反应条件总结

表S4 羟基功能化的季磷盐有机催化剂的反应条件总结

表S5 羧基功能化的有机催化剂的反应条件总结

表S6 氨基功能化的有机催化剂的反应条件总结

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “氢键给体促进有机催化的CO₂与环氧化物的环加成反应”

Hydrogen bond donors promoted organocatalyzed cycloaddition of CO₂ with epoxides

Ning Liu^{1*}, Fei Chen² & Sheng Tao¹

¹ Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China;

² School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

* Corresponding author, E-mail: ningliu@shzu.edu.cn

Carbon dioxide (CO₂) is the greenhouse gas which is generated by the consumption of petrochemicals or fossil resources. CO₂ is an abundant and renewable C1 building block. The utilization of CO₂ as a C1 raw material in organic synthesis is an environmentally friendly method, which can not only solve the environmental and climate problems, but also facilitates the energy transformation from fossil materials to renewable resources. Thus, the research to transform CO₂ into valuable chemicals has attracted attention in the field of green and sustainable chemistry. In the field, cyclic carbonates generated from CO₂ and epoxides has been widely investigated. Cyclic carbonate is an important chemical raw material, which is widely applied in high-boiling polar aprotic solvents and electrolytes in batteries. The method of preparing cyclic carbonate with CO₂ and epoxides as raw materials is a green synthetic transformation of 100% atomic economy for the utilization of greenhouse gas CO₂. There are two kinds of catalysts for cycloaddition, including metal-based catalysts and organocatalysts. Compared with metal catalyst, organic catalysts have the advantages of low cost, simple synthesis steps and no metal contaminants, but harsh reaction conditions and/or higher catalyst loading are often needed. In order to overcome this problem, introduction of hydrogen bond donor to catalytic systems has been prevalent and has provided a simple and efficient protocol for synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides.

Recent developments in the area of hydrogen bond donor functionalized organocatalysts have demonstrated that the acidity of hydrogen bond donor is crucial for achieving the boosting activity of catalysts in the cycloaddition of CO₂ with epoxides. Hydroxyl functionalized organocatalysts are one of the earliest and most widely studied organocatalysts promoted by hydrogen bond donors in the cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides. The literature results showed that the organocatalysts bearing phenol hydroxyl group showed higher catalytic activity than those with alcohol hydroxyl group, which may be the reason of the stronger acidity of phenol hydroxyl group compared with alcohol hydroxyl group. Increasing the acidity of hydrogen bond donor in certain scale can effectively improve its catalytic activity, but further to increase acidity of hydrogen bond donor may lead to the decrease of catalytic activity. This is because properly increasing the acidity of hydrogen bond donor is beneficial for enhancing the hydrogen bond interaction between hydrogen bond donor and epoxide, thus promoting the ring-opened step of epoxide. However, the excessive enhancement of acidity will lead to too strong hydrogen bond interaction to induce the finally ring-closed step of intermediates. Therefore, the acidity of hydrogen bond donor is very important to the activity of catalyst. In addition to the traditional hydrogen bond donors, some special hydrogen bond donors, such as water and azaphosphatranes, are also employed as hydrogen bond donors in the cycloaddition reaction of CO₂ with epoxides. It is particularly noteworthy that water is a kind of abundant and environmentally friendly hydrogen bond donor. All these indicate that the development of a kind of abundant, commercially available, and environmentally friendly hydrogen bond donor is one of the hot topics in the design and synthesis of high efficiency organocatalysts in the future.

In this review, the advancement on cycloaddition of CO₂ with epoxide promoted by hydroxyl group, carboxyl group, amino group, multi-hydrogen bond donor and special hydrogen bond donor has been summarized over the years. We expected the knowledge from these literatures to provide insight to the rational design of highly active organocatalysts.

cyclic carbonate, organocatalyst, carbon dioxide utilization, hydrogen bond donor, cycloaddition

doi: [10.1360/TB-2020-0241](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0241)