

3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇辅助 CO₂ 与烯丙基 缩水甘油醚偶联反应

马 辉^{1,2}, 谷玉杰^{1,2}, 王 博^{1,2}, 赵 波^{1,2}, 毛 伟^{1,2}, 吕 剑^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西西安 710065)

摘要: 以烯丙基缩水甘油醚 (AGE)、CO₂ 为原料, 以 3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇 (BTFP) 为活化剂, 以四丁基溴化铵 (TBAB) 为有机分子催化剂, 经偶联反应合成 4-烯丙氧甲基-1,3-二氧环戊-2-酮 (AGC)。对四丁基季铵盐和活化剂种类进行了筛选, 考察了反应温度、活化剂 BTFP 与催化剂 TBAB 用量、反应压力、反应时间对产物收率的影响, 并提出了可能的反应机理。采用 GC-MS、FTIR、NMR 对目标产物进行了表征。结果表明: BTFP 用量为 AGE 物质的量的 2.0%, TBAB 用量为 AGE 物质的量的 2.0%, 无需任何反应溶剂, 在 90 °C、0.5 MPa CO₂ 压力下反应 18 h, AGC 收率可达 96.5%。

关键词: 3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇; 二氧化碳; 烯丙基缩水甘油醚; 4-烯丙氧甲基-1,3-二氧环戊-2-酮; 偶联反应; 精细化工中间体

中图分类号: O626.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 06-1072-05

3-Bromo-1,1,1-trifluoro-2-propanol Assisted Coupling Reaction of CO₂ and Allyl Glycidyl Ether

MA Hui^{1,2}, GU Yu-jie^{1,2}, WANG Bo^{1,2}, ZHAO Bo^{1,2}, MAO Wei^{1,2}, LÜ Jian^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, Shaanxi, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: 4-Allyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-one (AGC) was prepared *via* a coupling reaction of allyl glycidyl ether (AGE) and CO₂ by using 3-bromo-1,1,1-trifluoro-2-propanol (BTFP) as activator in the presence of a catalytic amount of tetrabutylammonium bromide (TBAB). The types of quaternary ammonium salts and activators were screened. In addition, the effects of reaction temperature, activator BTFP and catalyzer TBAB dosage, reaction pressure, and reaction time on the yield of product were investigated. A possible reaction mechanism was also proposed. The target product was characterized by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and nuclear magnetic resonance (NMR). The results demonstrated that the yield of AGC could reach 96.5% when BTFP dosage was 2.0% (based on the molar mass of AGE, the same below). TBAB dosage was 2.0% (based on the molar mass of AGE, the same below) at 90 °C for 18 h with 0.5 MPa CO₂ without any solvent.

Key words: 3-bromo-1,1,1-trifluoro-2-propanol; carbon dioxide; allyl glycidyl ether; 4-allyloxymethyl-1,3-dioxolan-2-one; coupling reaction; fine chemical intermediates

Foundation item: Science and Technology Innovation Project of Shaanxi Province (2015KTCL01-12)

环状碳酸酯是一类非常重要的精细化学品, 不仅可用作锂离子电池电解液、聚合物单体、极性非

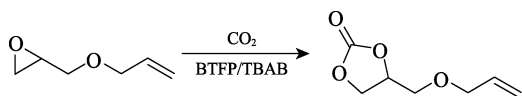
质子性溶剂, 还可作为添加剂、中间体应用于医药、农药以及化工领域^[1-2]。Miura^[3]等以 3-烯丙氧基-1,2-

丙二醇与碳酸二甲酯(DMC)为原料,经酯交换反应合成了环状碳酸酯4-烯丙氧甲基-1,3-二氧环戊-2-酮(AGC),但该反应为可逆反应,需使用过量的DMC(原料质量的3.6倍)及碱金属化合物催化剂,且在后处理过程中还需使用溶剂四氢呋喃,与当今绿色合成的要求不符,原子经济性差。采用CO₂与环氧化物经偶联反应合成环状碳酸酯,不仅原子经济性好,还可对主要温室气体CO₂进行资源化利用,被认为是最具经济价值及环境效益的策略之一^[4-5]。

迄今,科研工作者已相继开发出多种反应体系用于CO₂与环氧化物的偶联反应。金属复合物反应体系^[6-8]被证明是一类非常有效的反应体系,但其通常对水敏感且存在金属离子残留,会对产品质量造成影响。有机分子反应体系^[9-10]由于不涉及金属元素,对环境友好,为偶联反应体系的开发提供了新思路。研究表明,一些含羟基、羧基或氨基官能团的有机分子能够通过氢键作用活化环氧化物,继而促进CO₂与环氧化物偶联反应的发生^[11-19]。其中,含羟基官能团的有机分子反应体系研究得最为广泛和深入,已报道的有β-环糊精^[11]、纤维素^[12]、季戊四醇^[13]、苯酚^[14]、二萘基硅二醇^[15]、羟甲基吡啶^[16]、羟基吡啶^[17]等,但β-环糊精、纤维素、季戊四醇等反应活性较低,通常需要较多的用量或者在较高的温度(140℃)或压力(2.0 MPa)下才具有较高的反应活性。苯酚类物质易被氧化,二萘基硅二醇、羟甲基吡啶、羟基吡啶等价格昂贵,难于规模化使用。因此,发展具有工业应用价值的绿色高效偶联反应体系仍是该领域的研究焦点。

3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇(BTFP)^[20-23]廉价易得、毒性低,主要应用于灭火剂以及含氟化学品的合成,其结构中同时含有三氟甲基、溴原子及羟基官能团,是一种潜在有效的氢键供体。

本文以BTFP为活化剂,进行CO₂与烯丙基缩水甘油醚(AGE)的偶联反应,合成了4-烯丙氧甲基-1,3-二氧环戊-2-酮(AGC)。考察了反应温度、活化剂用量、反应压力、反应时间对产物收率的影响。同时,采用红外技术对BTFP在偶联反应过程中的作用机理进行了分析。这对于新型有机分子偶联反应体系的开发具有一定的指导意义。反应式如下所示。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异丙醇、正丙醇、四丁基氯化铵(TBAC)、

四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基碘化铵(TBAI), AR, 成都市科龙化工试剂厂; 3,3,3-三氟异丙醇、2-溴-3,3,3-三氟-1-丙醇、3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇, CP, 上海秦巴化工有限公司; 烯丙基缩水甘油醚, AR, 上海阿拉丁有限公司; 二氧化碳, 体积分数99.9%, 西安天盛气体有限公司。

Avater-360型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 仪器公司; Bruker500核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; 安捷伦 GC-7820型气相色谱仪, 美国 Agilent 公司。气相色谱分析条件: FID 检测器, DB-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.320 mm × 0.25 μm), 进样器温度 250℃, 检测器温度 280℃, 柱箱程序升温: 起始温度 50℃, 10℃/min 升温至 200℃, 保留 5 min; 进样量 0.06 μL, 采用峰面积归一化法进行分析计算。Thermo ScientificITQ700 离子阱气相-质谱联用仪, 上海仁特检测仪器有限公司。质谱分析条件: 电子轰击电离(EI)离子源, 温度 220℃, 电子轰击能 70 eV; 质量分析器: 离子阱。

1.2 CO₂与AGE的偶联反应

在配有磁力搅拌的 25 mL 不锈钢高压釜中依次加入烯丙基缩水甘油醚 4.57 g(40 mmol)、3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇 154.4 mg(0.8 mmol)、四丁基溴化铵 257.9 mg(0.8 mmol), 采用 CO₂ 对反应釜置换两次后, 开启搅拌并加热至 90℃, 再连续通入 0.5 MPa 的 CO₂ 反应 18 h。待反应完成后, 冷却至室温, 缓慢排放多余的 CO₂ 气体。反应液通过气相色谱分析, 烯丙基缩水甘油醚转化率为 99.3%, 4-烯丙氧甲基-1,3-二氧环戊-2-酮选择性为 98%, 经减压蒸馏(5 kPa), 得到无色液体 6.1 g, 即为 4-烯丙氧甲基-1,3-二氧环戊-2-酮, 收率为 96.5%。GC-MS, *m/z*: 158([M]⁺), 117([C₄H₅O₄]⁺), 101([C₄H₅O₃]⁺), 87([C₃H₃O₃]⁺), 71([C₄H₇O]⁺), 57([C₃H₅O]⁺), 41([C₃H₅]⁺), 27([C₂H₃]⁺); IR(KBr), *v*/cm⁻¹: 1785、1160、1039、771; ¹HNMR(500 MHz, CDCl₃), *δ*: 3.66(ddd, *J*=38.3、11.0、3.8 Hz, 2H)、4.02~4.11(m, 2H)、4.40(dd, *J*=8.4、6.4 Hz, 1H)、4.51(t, *J*=8.4 Hz, 1H)、4.83(ddt, *J*=8.0、6.1、3.8 Hz, 1H)、5.20~5.32(m, 2H)、5.83~5.92(m, 1H); ¹³CNMR(125 MHz, CDCl₃), *δ*: 66.30、68.87、72.61、75.06、117.93、133.69、154.9。

2 结果与讨论

2.1 偶联反应体系的选择

考察了在四丁基季铵盐(TBAC、TBAB、TBAI)存在下, CO₂与烯丙基缩水甘油醚的偶联反应, 在此基础上, 再向反应体系中引入活化剂, 以期筛选出

更优的偶联反应体系。实验方法同 1.2 节, 固定烯丙基缩水甘油醚 40 mmol, 四丁基季铵盐 0.8 mmol, 活化剂 0.8 mmol, 在 70 °C、0.5 MPa CO₂ 压力下反应 18 h, 结果如表 1 所示。

表 1 AGE 与 CO₂ 偶联反应体系选择
Table 1 Screening for coupling reaction systems of AGE and CO₂

序号	偶联反应体系	AGC 转化率/%	AGC 选择性/%
1	TBAC	19.2	99
2	TBAB	29.6	99
3	TBAI	26.1	98
4	CH ₃ CHOHCH ₃ /TBAB	43.6	99
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH/TBAB	49.3	98
6	CH ₂ FCH ₂ CH ₂ OH/TBAB	51.5	98
7	CF ₃ CH ₂ CH ₂ OH/TBAB	53.4	98
8	CF ₃ CHOHCH ₂ Br/TBAB	77.9	98
9	CF ₃ CHBrCH ₂ OH/TBAB	65.6	99
10	CF ₃ CHOHCH ₂ Br	痕量	—

注: 一表示未对反应选择性进行分析。AGC 的转化率和选择性通过气相色谱外标法进行分析计算。

由表 1 可知, 在同样的反应条件下, 不同季铵盐表现出不同的反应活性, 四丁基季铵盐的反应活性顺序为: TBAB>TBAI>TBAC, TBAB 的活性最高, 相应 AGC 的转化率为 29.6%。这可能是由卤素阴离子亲核性和空间位阻共同作用所致。卤素阴离子的亲核性和空间位阻顺序均为: I⁻>Br⁻>Cl⁻, 在四丁基季铵盐参与的二氧化碳与环氧化物的偶联反应中, 一方面卤素阴离子的亲核性越强, 反应越易进行; 另一方面, 空间位阻越小, 卤素阴离子进攻环氧化物中的β-碳原子越容易, 两者共同作用使得 TBAB 的催化效果最佳^[24]。

为促进反应的进行和反应转化率的提高, 向反应体系中引入一些活化剂, 即由 TBAB 与活化剂共同组成偶联反应体系。在 TBAB 与活化剂物质的量比为 1:1 的条件下, 当使用正丙醇 (*n*-PrOH) 作为活化剂时 (序号 5), 反应转化率为 49.3%, 而当使用异丙醇 (*i*-PrOH) 时 (序号 4), 反应的转化率降低至 43.6%; 当活化剂中的氢原子被氟原子取代, 即以含氟醇作为活化剂时, 反应转化率有所提高, 而且随着氟原子数目的增多而增加, 3-氟丙醇 (FP)、3,3,3-三氟丙醇 (TFP) 相对应的反应转化率分别为 51.5%、53.4% (序号 6、7); 当以 2-溴-3,3,3-三氟-1-丙醇/四丁基溴化铵组成反应体系时, 反应转化率明显提高, 增加至 65.6% (序号 9), 这可能是由于其结构中同时含有三氟甲基与溴原子, 两者共同作用引起的; 另外, 仅单独使用 3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇

时, 偶联反应几乎不能发生 (序号 10)。基于上述结果, 选择 3-溴-1,1,1-三氟-2-丙醇作为活化剂, 与 TBAB 配合使用。

2.2 反应温度对偶联反应的影响

温度是影响偶联反应的关键因素, 影响着 CO₂ 的溶解度、反应的活性及选择性。固定 AGE 40 mmol, BTFP 0.8 mmol, TBAB 0.8 mmol, 在 0.5 MPa CO₂ 压力下反应 18 h, 考察了温度对 AGE 与 CO₂ 偶联反应的影响, 实验方法同 1.2 节, 结果见表 2。

表 2 反应温度对 AGC 收率的影响
Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of AGC

AGC 收率/%	θ/°C				
	50	70	80	90	100
	55.4	76.1	90.3	96.5	97.1

由表 2 可知, 反应温度对反应效果有着明显的影响。在 50~100 °C 内, AGC 的收率随着反应温度的升高不断提高, 由 50 °C 时的 55.4% 提高至 100 °C 时的 97.1%。这可能是因为较高的温度有利于 AGE 的活化, 从而促进了反应的进行。当反应温度为 90 °C 时, AGC 的收率达到 96.5%, 但当进一步升高反应温度时, AGE 收率并没有明显增加。因此, 反应温度选取 90 °C 为宜。

2.3 活化剂与 TBAB 用量对偶联反应的影响

在 AGE 用量为 40 mmol, 反应温度为 90 °C, CO₂ 压力为 0.5 MPa、反应时间 18 h 的条件下, 考察了 BTFP 用量、TBAB 用量 (以 AGE 物质的量为基准, 下同) 对偶联反应的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 BTFP、TBAB 用量比对 AGC 收率的影响
Table 3 Effect of dosage of BTFP and TBAB on the yield of AGC

BTFP 用量/%	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
TBAB 用量/%	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
AGC 收率/%	64.4	90.8	96.5	97.0	97.7

由表 3 可知, 随着活化剂 BTFP 以及 TBAB 用量的增加, 产物 AGC 的收率不断提高。当 BTFP 和 TBAB 用量由 AGE 物质的量的 0.5% 变为 1.0% 时, AGC 收率从 64.4% 增加到 90.8%; 然而, 当继续增加二者用量时, 收率提高幅度明显降低, 尤其是当 BTFP 和 TBAB 用量由 2.0% 增加至 5.0% 时, AGC 收率仅提高了 1.2%。因此, 选择 BTFP、TBAB 的用量分别为 2.0% 和 2.0% 较佳。

2.4 CO₂ 反应压力对偶联反应的影响

反应系统的压力决定了气相和液相中 CO₂ 的浓度。当反应系统压力增加时, 气相和液相中 CO₂ 的

浓度会随之增加, 进而对反应速率产生影响。在 AGE 用量为 40 mmol, BTFP 0.8 mmol, TBAB 0.8 mmol, 反应温度为 90 °C, 反应时间 18 h 的条件下, 考察了不同 CO₂ 压力对偶联反应的影响, 实验方法同 1.2 节, 结果如表 4 所示。

表 4 CO₂ 反应压力对 AGC 收率的影响
Table 4 Effect of CO₂ pressure on the yield of AGC

	反应压力/MPa				
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
AGC 收率/%	86.1	94.3	96.5	96.9	97.2

从表 4 可以看出, 当反应系统压力由 0.1 MPa 增加至 0.2 MPa 时, 反应收率由 86.1% 提高至 94.3%, 当压力为 0.5 MPa 时, AGC 收率达 96.5%, 进一步增加压力, 产物收率提高趋势变缓。这可能是由于 CO₂ 呈酸性, 环氧化物呈碱性, 当 CO₂ 溶解到环氧化物中时, 两者形成 CO₂-环氧化物配合物, 在相对低的压力范围内, CO₂ 压力的适量增加会导致液相环氧化物中 CO₂ 分子浓度的提高, 有利于相应配合物的生成, 从而提高反应转化率。而在相对高的 CO₂ 压力下, 一方面, 液相中 CO₂ 分子浓度增量有限; 另一方面, 酸性 CO₂ 与碱性环氧化物作用增强的同时也会弱化活化剂与环氧化物间的作用, 进而导致环氧化物不能有效地被活化, 最终影响到产物收率^[25-27]。综合考虑操作的稳定性, 反应压力选择 0.5 MPa 为宜。

2.5 反应时间对偶联反应的影响

偶联反应是一个的复杂反应体系, 通常在起始阶段反应的选择性较低, 反应效果会随反应时间而变化。在 AGE 用量为 40 mmol, BTFP 用量为 AGE 物质的量的 2.0%, TBAB 用量为 AGE 物质的量的 2.0%, 反应温度为 90 °C, 压力为 0.5 MPa 的条件下, 考察了反应时间对 AGE 与 CO₂ 偶联反应的影响, 实验方法同 1.2 节, 结果如表 5 所示。

表 5 反应时间对 AGC 收率的影响
Table 5 Effect of reaction time on the yield of AGC

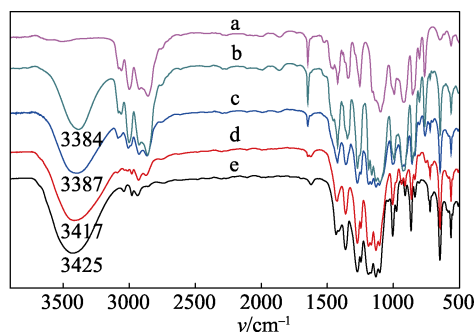
	反应时间/h				
	6	9	12	18	24
AGC 收率/%	65.2	87.5	93.3	96.5	97.4

由表 5 可以看出, 偶联反应产物收率随着反应时间的延长而增加。当反应时间为 6 h 时, AGC 的收率为 65.2%, 而当反应时间延长至 9 h 时, AGC 的收率迅速提高至 87.5%; 当反应时间在 9~24 h 时, 反应收率升高的趋势变缓; 当反应时间为 18 h 时, AGE 的收率已达 96.5%, 进一步延长反应时间至 24 h, 收率仅有极少量增加。综合考虑反应效果

及实验效率, 反应时间选择 18 h 为宜。

2.6 偶联反应机理探究

在活化剂的筛选过程中发现, 当单独使用 BTFP 时, 偶联反应基本不能发生, 当单独使用 TBAB 时也仅有少量目标产物生成 (29.6%), 而将两者同时使用时, 反应活性明显提高, 在 70 °C 时反应转化率提高至 77.9%, 增加 48.3% (表 1, 序号 2、8、10), 这表明 BTFP 与 TBAB 两者间存在明显的协同作用, 活化剂 BTFP 的引入能够显著提升偶联反应效果。对比丙醇、氟代丙醇结构, 这可能是由于 BTFP 结构中同时含有强吸电子基团三氟甲基与溴原子, 使得其羟基氢活性明显提高, 从而易于与 AGE 发生作用, 即有利于 AGE 的活化, 进而促进偶联反应的发生。为探索 BTFP 在偶联反应中的作用, 采用红外光谱对 BTFP、不同物质的量比的 AGE 与 BTFP 以及 AGE 进行了表征, 结果如图 1 所示。



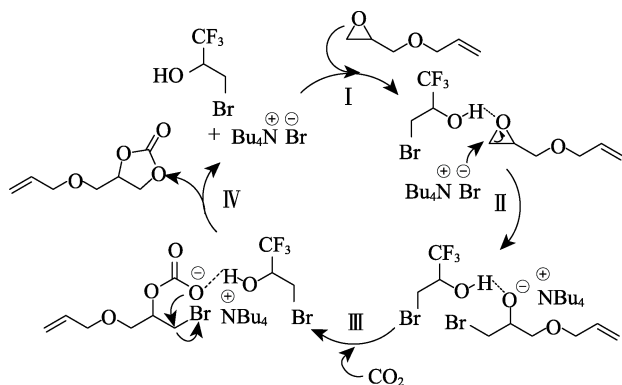
a—AGE; b— $n(\text{AGE}):n(\text{BTFP})=5:1$; c— $n(\text{AGE}):n(\text{BTFP})=1:1$; d— $n(\text{AGE}):n(\text{BTFP})=1:5$; e—BTFP

图 1 不同物质的量比的 AGE 与 BTFP 的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of AGE and BTFP with different molar ratio

由图 1 可以看出, BTFP 在 3425 cm⁻¹ 处由于羟基的伸缩振动存在明显的特征吸收峰, 当向 BTFP 中加入一定比例的 AGE 后, 吸收峰相应向低波数方向移动, 逐步移至 3384 cm⁻¹, 而原料 AGE 在该处并没有特征吸收峰, 这表明 BTFP 能通过羟基与 AGE 作用, 可能是形成氢键的缘故。此外, 在采用 ¹H NMR 对物质的量比为 1:1 的 AGE-BTFP 表征时也观察到, BTFP 羟基氢的化学位移明显向低场移动 (由 δ 2.8 移至 δ 3.3), 这也表明 BTFP 中羟基氢能够通过氢键与 AGE 作用。

结合文献报道, 在 CO₂ 与环氧化物的偶联反应中, 氢键供体中的羟基氢原子能够与环氧化物中的氧原子相互作用活化环氧化物, 进而促进开环^[28-31]。基于以上研究结果, 提出了如下所示的协同催化反应机理。首先, BTFP 中的羟基官能团通过氢键与 AGE 中的氧原子作用, 使得 AGE 的 C—O 发生极化, 与此同时, TBAB 中的溴离子进攻 AGE 中空间

位阻较小的 β -碳原子, 两者共同作用促使 AGE 开环; 接着, 氧负离子进一步进攻二氧化碳中的碳原子, 将碳氧双键打开; 最后, 发生分子内闭环反应生成环状碳酸酯 4-烯丙氧甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 同时溴离子游离出来, 使得 TBAB 再生。



3 结论

(1) 在有机分子反应体系 BTFP/TBAB 中, 实现了 CO_2 与烯丙基缩水甘油醚的偶联反应, 通过对反应温度、活化剂 BTFP 和催化剂 TBAB 用量、反应压力、反应时间等条件的优化, 得到最佳反应条件: BTFP 用量为 AGE 物质的量的 2.0%, TBAB 用量为 AGE 物质的量的 2.0%, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa CO_2 压力下反应 18 h, 环状碳酸酯产物 AGC 的收率可达 96.5%。本文为 AGC 的高效合成提供了一条无金属参与的、无溶剂的绿色经济路线, 应用前景广阔。

(2) 采用红外技术对 BTFP 在 CO_2 与 AGE 偶联反应中的作用机理进行了表征, 提出了可能的协同催化反应机理, 即 BTFP 通过氢键与 AGE 中的氧原子作用, 使得 AGE 的 C—O 发生极化, 再与溴离子协同作用促进反应的高效进行, 这对于有机小分子促进的环氧化物与 CO_2 偶联反应催化体系的开发具有重要的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Yang Z Z, He L N, Gao J, *et al.* Carbon dioxide utilization with C—N bond formation: carbon dioxide capture and subsequent conversion [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(5): 6602-6639.
- [2] Maeda C, Miyazaki Y, Ema T. Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(6): 1482-1497.
- [3] Miura K, Yanagida M, Hinoue K, *et al.* Polyether copolymer, solid polymer electrolyte and battery: US6201071[P]. 2001-03-13.
- [4] Sakakura T, Choj J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide[J]. *Chem Rev*, 2007, 107(6): 2365-2387.
- [5] Riduan S N, Zhang Y. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions[J]. *Dalton Trans*, 2010, 39(14): 3347-3357.
- [6] Clegg W, Harrington R W, North M North, *et al.* Cyclic carbonate synthesis catalysed by bimetallic aluminium-salen complexes[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16 (23): 6828-6843.
- [7] Ema T, Miyazaki Y, Shimonishi J, *et al.* Bifunctional porphyrin catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 : structural optimization and mechanistic study[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(43): 15270-15279.
- [8] Maeda C, Taniguchi T, Ogawa K, *et al.* Bifunctional catalyst based on *m*-phenylene-bridged porphyrin dimer and trimer platforms: synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54 (1): 134-138.
- [9] Bertelsen S, Jorgensen K A. Organocatalysis-after the gold rush[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(8): 2178-2189.
- [10] Cokoja M, Wilhelm M E, Anthofer M H, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8 (15): 2436-2454.
- [11] Sang J L, Zhang Z F, Han B X, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 catalyzed by potassium halide in the presence of β -cyclodextrin[J]. *Green Chem*, 2008, 10(12): 1337-1341.
- [12] Liang S G, Liu H Z, Jiang T, *et al.* Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO_2 and epoxides over cellulose/KI[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(7): 2131-2133.
- [13] Wilhelm M E, Anthofer M H, Cokoja M, *et al.* Cycloaddition of carbon dioxide and epoxides using pentaerythritol and halides as dual catalyst system[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(5): 1357-1360.
- [14] Whiteoak C J, Maseras F, Kleij A W, *et al.* Merging sustainability with organocatalysis in the formation of organic carbonates by using CO_2 as a feedstock[J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(10): 2032-2038.
- [15] Hardman-baldwin A M, Mattson A E. Silanediol-catalyzed carbon dioxide fixation[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(12): 3275-3278.
- [16] Wang L, Zhang G Y, Kodama K, *et al.* An efficient metal- and solvent-free organocatalytic system for chemical fixation of CO_2 into cyclic carbonates under mild conditions[J]. *Green Chem*, 2016, 18(5): 1229-1233.
- [17] Wang X Y, Wang L, Zhao Y Y, *et al.* Efficient and practical organocatalytic system for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides: 3-hydroxy-pyridine/tetra-*n*-butylammonium iodide[J]. *Tetrahedron*, 2017, 73(8): 1190-1195.
- [18] Liu X F, Song Q W, He L N, *et al.* Hydrogen bonding-inspired organocatalysts for CO_2 fixation with epoxides to cyclic carbonates[J]. *Catalysis Today*, 2016, 263: 69-74.
- [19] Roshan K R, Wonb Y S, Park D W, *et al.* Amino acid/KI as multi-functional synergistic catalysts for cyclic carbonate synthesis from CO_2 under mild reaction conditions: a DFT corroborated study[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(5): 2023-2031.
- [20] Indulkar Y N, Indulkar Yogesh N, Upadhyaya Hari P, *et al.* Photodissociation of 3-bromo-1, 1, 1-trifluoro- 2-propanol at 193 nm: laser-induced fluorescence detection of OH[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(30): 8462-8470.
- [21] Haas H C, Schuler N W. α -trifluoromethyl vinyl acetate[J]. *J Polym Sci, Part A*, 1964, 2(4): 1641-1645.
- [22] Mcbee E T, Burton T M. The preparation and properties of 3, 3, 3-trifluoro-1, 2-epoxypropane[J]. *J Am Chem Soc*, 1952, 74(12): 3022-3023.
- [23] Josep R, Lourdes M, Gloria R, *et al.* Improved microwave-assisted ring opening of 1, 1, 1-trifluoro-2, 3-epoxypropane: synthesis of new 3-alkoxy-1, 1, 1-trifluoropropan-2-ols[J]. *Synthesis*, 2010, 18: 3117-3120.
- [24] Alves M, Grignard B, Tassaing T, *et al.* Organocatalytic synthesis of bio-based cyclic carbonates from CO_2 and vegetable oils[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(66): 53629-53636.
- [25] Wu S S, Zhang X W, Dai W L, *et al.* ZnBr_2 - Ph_4PI as highly efficient catalyst for cyclic carbonates synthesis from terminal epoxides and carbon dioxide[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, 341(1/2): 106-111.
- [26] Xiao L F, Li F W, Peng J J, *et al.* Immobilized ionic liquid/zinc chloride: Heterogeneous catalyst for synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 253 (1/2): 265-269.
- [27] Nomura R, Kimura M, Teshima S, *et al.* Direct synthesis of cyclic carbonates in the presence of organometallic compounds. Catalyses by systems from IV A, V A, and VI A group compounds and Lewis base[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1982, 55(10): 3200-3203.
- [28] Ma J, Liu J, Zhang Z, *et al.* The catalytic mechanism of KI and the co-catalytic mechanism of hydroxyl substances for cycloaddition of CO_2 with propylene oxide[J]. *Green Chem*, 2012, 14(9): 2410-2420.
- [29] Sun J, Zhang S J, Cheng W G, *et al.* Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO_2 to cyclic carbonate[J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(22): 3588-3591.
- [30] Sun J, Han L J, Cheng W G, *et al.* Efficient acid-base bifunctional catalysts for the fixation of CO_2 with epoxides under metal- and solvent-free conditions[J]. *Chem Sus Chem*, 2011, 4(4): 502-507.
- [31] Dai W L, Chen L, Yin S F, *et al.* High-efficiency synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 over hydroxyl ionic liquid catalyst grafted onto cross-linked polymer[J]. *Catal Lett*, 2010, 137(1/2): 74-80.