

УДК 547.291; 542.941.7

ПРИМЕНЕНИЕ CO₂ КАК C₁-СИНТОНА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: II.¹ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ (КАРБАМАТОВ) ИЗ CO₂ И ЭПОКСИДОВ (АЗИРИДИНОВ)

© 2023 г. Н. Ю. Кузнецов^{a, b}, И. П. Белецкая^{c, *}

^a ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН»,
Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 29

^b ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» (ИНЭОС РАН),
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

^c ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

*e-mail: beletskaya@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

CO₂ является дешевым, доступным и практически неисчерпаемым источником синтетического углерода (C₁-синтон). Среди разнообразных превращений углекислого газа, синтез циклических органических карбонатов из эпоксидов и карбаматов из азиридинов можно отнести к приоритетным направлениям развития современного химического синтеза и катализа. Циклические карбонаты находят широкое применение в современной индустрии (электролиты, растворители, реагенты, полимерные материалы) и их использование и производство будет увеличиваться. На передний край исследований выходит разработка эффективных каталитических процессов, позволяющих осуществлять синтез карбонатов в мягких условиях (атмосферное давление CO₂ или ниже, температура синтеза – 25°C) с низкими нагрузками катализатора, который не теряет своей активности в течение длительного времени и является доступным. В настоящем обзоре проведен анализ существующих направлений и каталитических систем на основе солей дешевых и распространенных металлов Al³⁺, Fe²⁺⁽³⁺⁾ и Zn²⁺ для получения циклических карбонатов из эпоксидов и карбаматов из азиридинов.

Ключевые слова: углекислый газ, CO₂, C₁-синтон, эпоксиды, азиридины, циклические карбонаты, 1,3-оксазолидин-2-оны, катализ

DOI: 10.31857/S0514749223080013, **EDN:** JOQZXP

ВВЕДЕНИЕ

1. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ
2. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
3. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

¹ Сообщение I см. [1].

4. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

5. ЦИКЛОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ АЗИРИДИНОВ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия исследования по изучению превращений углекислого газа в ценные соединения и материалы – тема повышенного интереса, обусловленного необходимостью поиска эффективных путей снижения эмиссии углекислого газа в атмосферу [2, 3]. Кроме того, переход традиционного технологического уклада промышленного производства на возобновляемые ресурсы с низким «углеродным следом» во всем цикле производства и утилизации продукции, требует новых процессов и технологий, где использование CO_2 в качестве C_1 -синтона играет ключевую роль [1]. Среди разнообразных трансформаций CO_2 получение циклических или полимерных карбонатов из эпоксидов (карбаматов из азиридинов) – одно из важнейших направлений химической науки. Карбонаты (карбаматы, мочевины) имеют фундаментальное энергетическое преимущество относительно других продуктов из CO_2 , поскольку в них не происходит изменения степени окисления углерода и, следовательно, на это нет дополнительных затрат энергии [3]. Органические карбонаты также относятся к промышленно важным соединениям [4], которые, помимо низкой токсичности и биodeградируемости, находят широкое применение в органическом синтезе [5–8], производстве высокочистых электролитов для литий-ионных батарей [8–11], растворителей [12–16], полимерных материалов и различных соединений [17–22].

Задача текущих исследований, направленных на получение циклических карбонатов из эпоксидов, заключается в создании устойчивого и дешевого высокоэффективного катализатора, который позволял бы осуществлять превращение в мягких условиях – атмосферное давление CO_2 и температура 25°C . Такой подход имеет большое значение, поскольку позволяет перейти от крупнотоннажной индустриальной химии к малотоннажным мелким производствам, которые могут быть локализованы непосредственно на источниках CO_2 – тепловых электростанциях, отопительных системах и произ-

водствах, связанных с повышенными выбросами углекислого газа. Это позволит не только снизить затраты, но и увеличить эффективность «зеленой» химии.

В настоящем обзоре представлены существующие направления в синтезе циклических карбонатов и карбаматов из эпоксидов и азиридинов на основе распространенных и дешевых металл-содержащих и безметалльных (ионные жидкости, органические молекулы) каталитических системах.

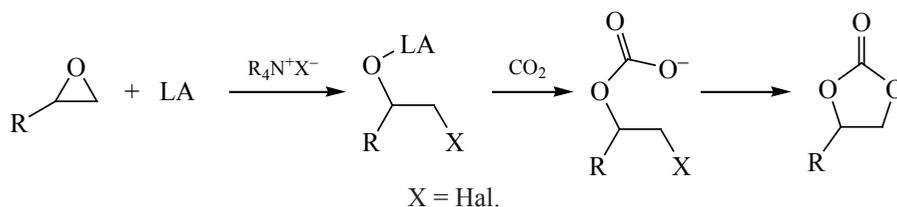
Особое место среди катализаторов этой реакции занимают металлокомплексы доступных и широко распространенных металлов – алюминия, железа, цинка и некоторых других [23, 24]. Эти металлы используются как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе [25]. При этом их активность существенно зависит от природы лиганда в первом случае или от природы подложки – во втором. В лигандном окружении металлов широко используются каркасы салена [26–28], салфена [29], порфирина [30, 31], фенолятов [32], амидинатов [33] и др. [34, 35], а в качестве подложки – полимеры [36] или металлоорганические координационные полимеры (MOFs) [37].

1. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Алюминий является третьим по распространенности химическим элементом после кислорода и кремния (O, 47%; Si, 29.5%; Al, 8.1%) и самым распространенным металлом в земной коре [38]. Наряду с доступностью и дешевизной, именно алюминий обладает необходимой Льюисовой кислотностью, определившей его широкое использование в каталитическом циклоприсоединении CO_2 к эпоксидам. На комплексах алюминия впервые удалось осуществить эту реакцию при комнатной (или «ambient») температуре и атмосферном давлении.

Общий механизм реакции образования циклических карбонатов включает раскрытие эпоксидного цикла при действии кислоты Льюиса (LA – Lewis acid) и нуклеофильной атаки галогенида четвертичной аммониевой соли с последующим

Схема 1



внедрением CO₂ по связи O-LA и внутримолекулярного нуклеофильного замещения галогенида на завершающей стадии (схема 1).

Всестороннее исследование этой реакции было проведено на комплексах алюминия с salenовыми лигандами. Не с сотр. показали [39], что в присутствии простейшего salenового комплекса Al(salen)Cl происходит образование этиленкарбоната в ск. CO₂ (схема 2). Эффективность катализа значительно увеличивается при использовании со-катализаторов (1:1 с катализатором) – галогенидов тетрабутиламмония. Скорость катализа при 110°C была практически одинакова для Cl, Br и I-анионов, а селективность по этиленкарбонату при температуре 30°C составила 100% [40]. North с сотр. существенно улучшили каталитические системы на Al с salenовыми лигандами за счет применения биядерных комплексов [(salen)Al]₂O (схема 2) [26]. Давление CO₂ удалось снизить до 1 бар, а температуру до 25°C, при этом

саленовый комплекс с 1,2-циклогександиамином и 3,5-ди-*tert*-бутил-замещенной ароматической системой обеспечивает выход соответствующих алкилкарбонатов близкий к количественному.

При детальном изучении механизма реакции выяснилось, что роль *n*-Bu₄NBr не сводится только к атаке Br⁻ на электрофильный центр. Оказалось, что в ходе реакции аммонийная соль, частично разлагаясь, генерирует *n*-Bu₃N, который активирует CO₂ [41]. Исключительная эффективность биядерного катализатора позволила расширить синтез циклических карбонатов из ароматических и альфа-оксипоксидов [42]. Примечательны эксперименты, доказывающие высокую устойчивость алюминиевых комплексов, когда биядерный катализатор без потери активности был использован в 60 циклах. Единственное, при снижении скорости реакции периодически требовалась добавка со-катализатора *n*-Bu₄NBr, который, как известно, частично разлагается.

Схема 2

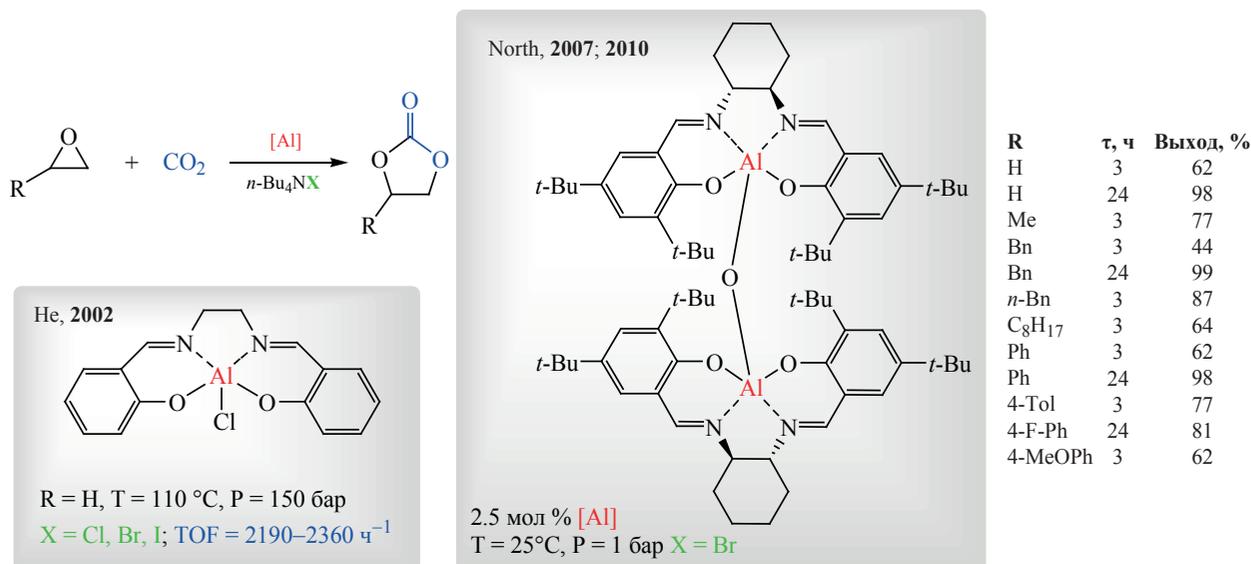
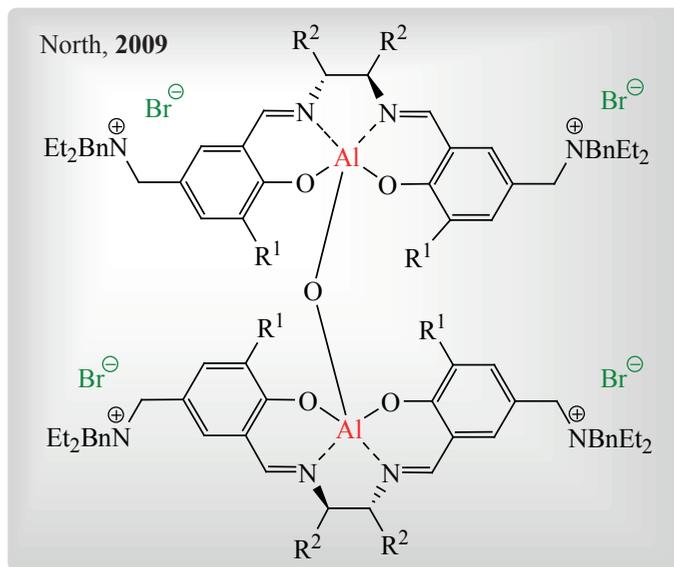


Схема 3



В то же время, возникла идея сконструировать однокомпонентный катализатор, объединяющий как центр Льюисовой кислотности, так и нуклеофильный со-катализатор. Это было реализовано на примере биядерного комплекса, в котором фрагменты салицилового альдегида включали бензиламмонийную соль бромиды (схема 3) [43]. На одну молекулу комплекса приходилось четыре бромидные группы. Раскрытие эпоксидов в присутствии такого комплекса протекало достаточно эффективно и, в случае арил-замещенных эпоксидов, не уступало двухкомпонентной каталитической системе с со-катализатором, хотя с алкил-замещенными эпоксидами эффективность реакции была ниже.

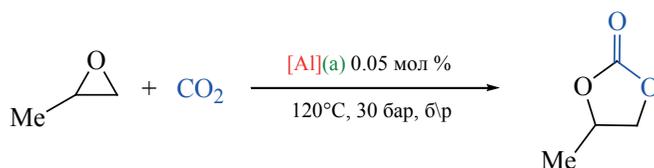
Модификация лиганда с заменой аммониевой соли на фосфониевую в реакции, катализируемой биядерным комплексом, оказалось также менее эффективной [44]. Это вполне согласуется с данными об образовании из тетраалкиламмониевой соли некоторого количества третичного амина в результате элиминирования по Зайцеву или Гоффману, а также ретрореакции Менъшуткина [45]. Поэтому в дальнейших исследованиях были получены комплексы с лигандами, изначально содержащими третичные аминогруппы [46, 47], либо с триалкиларилламмониевой группой [27], которая обладает большей термической устойчивостью. Liu и Darensbourg с сотр. [46] синтезировали серию новых Al-salen комплексов, содержащих в

качестве заместителей в бензольном кольце четвертичные пиридиниевые и имидазолиевые соли (схема 4).

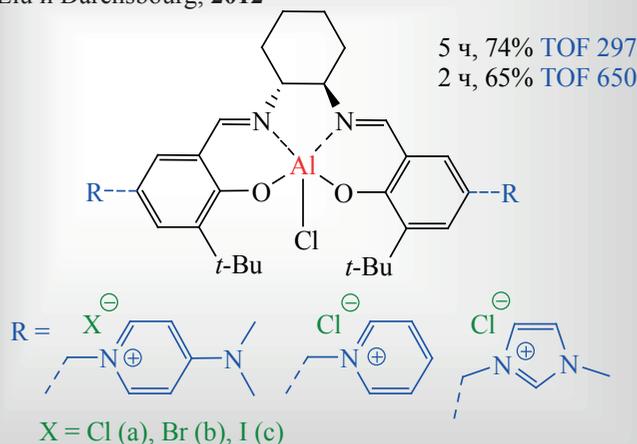
Оптимальную эффективность в синтезе циклического метилкарбоната продемонстрировал комплекс [Al](a) с *N,N*-диметиламинопиридиниевыми фрагментами с хлорид-анионами. Комплекс [Al](b) показал практически идентичные значения за 2 ч тестовой реакции. В условиях проведения реакции без растворителя, дистилляция карбоната до сухого остатка позволяет выделить катализатор после реакции {выход метилкарбоната > 80%, 1 ч, 0.2 мол % [Al](a)}. Его активность не снижается при повторном использовании (до четырех циклов). Белоконь и North с сотр. [27] синтезировали комплексы алюминия с родственными ариламмонийными группами непосредственно связанными с ароматической частью саленовой системы (схема 5).

Такая каталитическая система демонстрировала высокую активность при 25°C и 1 бар CO₂ на целом ряде замещенных эпоксидов. Авторы показали активирующий эффект добавки эквивалентного количества воды с триэтиламином к комплексу [Al-Cl], предполагая образование более активного димера. Оптимальными же условиями для 100% конверсии подавляющего большинства субстратов были 10 бар CO₂ и 35°C за 24 ч и 2.5 мол % [Al-Cl]. Катализатор практически не

Схема 4



Liu и Darensbourg, 2012



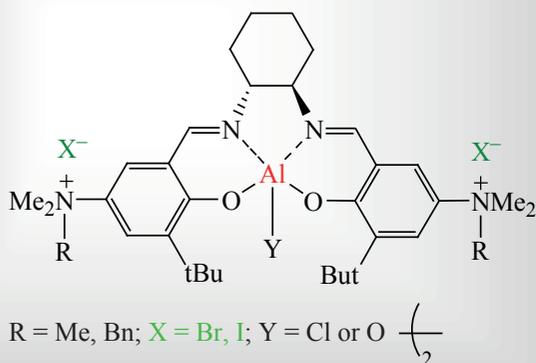
теряет активности за три цикла реакции с окисью стирола. Интересной особенностью данного комплекса является получение поликарбоната, в реакции с циклогексеноксидом.

С идеей упростить синтез и снизить стоимость лиганда North с сотр. [47] исследовали каталитиче-

скую активность димерного комплекса Salphen[Al] (схема 5). Салфеновый лиганд (Salphen) получают из коммерчески доступного 4-(диэтиламино)-салицилового альдегида и *o*-фенилендиамина, затем синтезируют Al-комплекс взаимодействием с Al(OEt)₃. Мономерный комплекс подвергают водной обработке и выделяют целевой димер

Схема 5

Belokon' и North, 2015



North, 2016

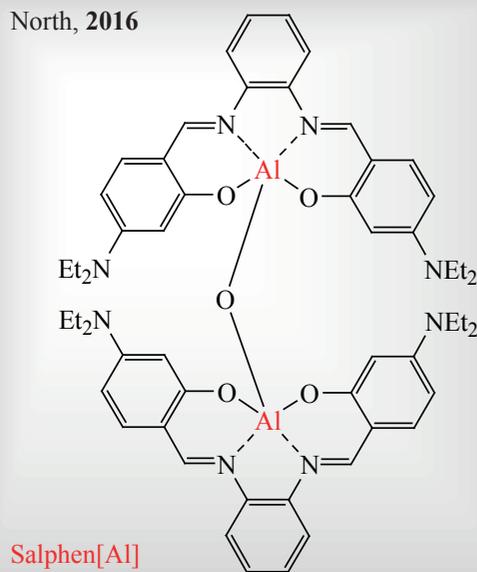
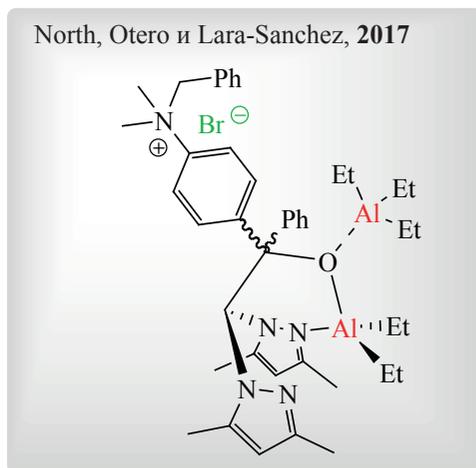
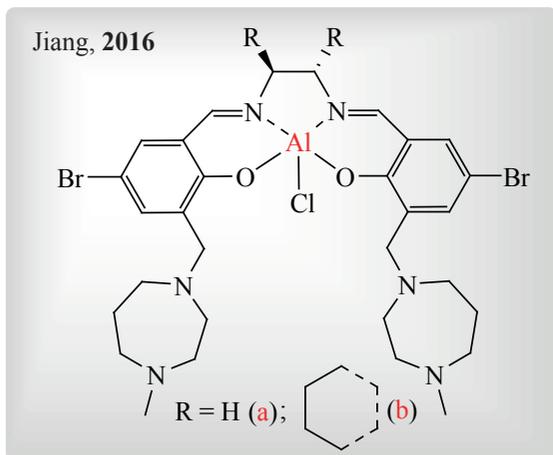
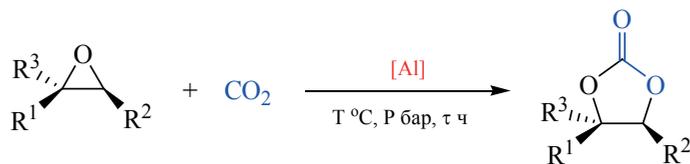


Схема 6



R ¹	R ²	R ³	Выход, %
Me	H	H	96 (a) 95 (b)
Et	H	H	95 (a) 94 (b)
MeOCH ₂	H	H	92 (a) 95 (b)
ClCH ₂	H	H	99 (a) 99 (b) [1 ч]
Ph	H	H	90 (a) 92 (b)
(CH ₂) ₄	H	H	45 (a) 42 (b) [12 ч]

100°C; 20 бар, 4 ч, [Al] (a) или (b) 1.0 мол %

R ¹	R ²	R ³	[Al], мол %	Конв., %	Выход, %
Ph	H	H	0.5	100	90
<i>n</i> -Oct	H	H	1.0	97	93
HOCH ₂	H	H	0.5	100	88
ClCH ₂	H	H	0.5	100	83
(CH ₂) ₄	H	H	1.5	79	75
(CH ₂) ₃	H	H	1.5	88	82
CH ₃	CH ₃	H	1.5	63	50
CH ₃	H	CH ₃	1.5	73	64
H	Ph	Ph	5.0	100	88 ^a
H	CH ₃	Ph	2.5	95	89

80°C; R^{2,3} = H – 10 бар, R^{2,3} ≠ H – 20 бар, 24 ч
а 90°C

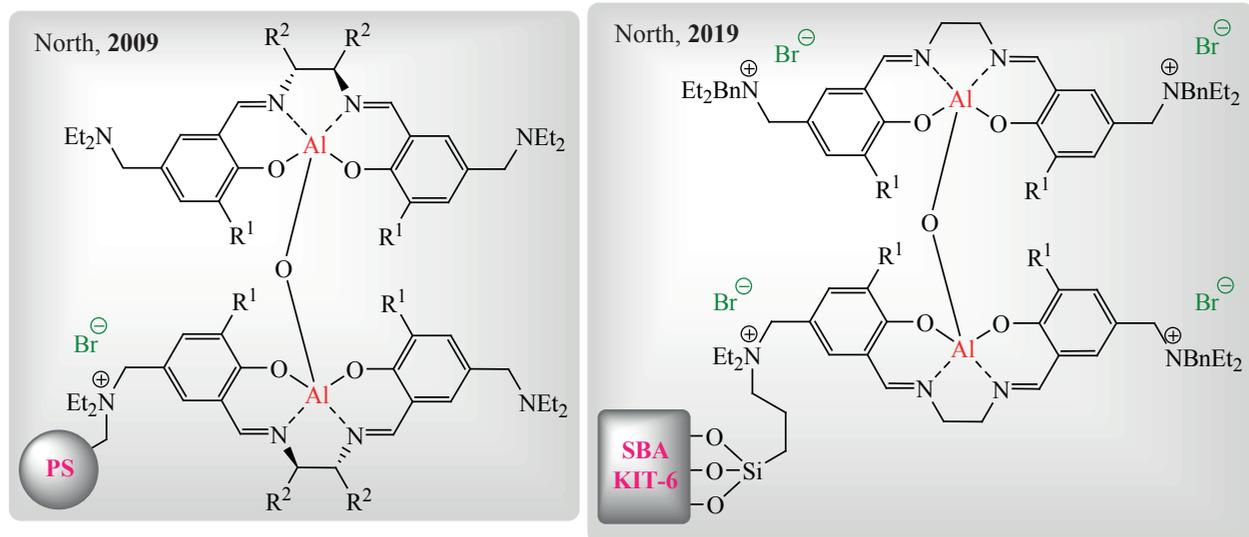
Salphen[Al] (схема 5). В тестовой реакции с окисью стирола использовали по 1.5 мол % Salphen[Al] и со-катализатора ТВАВ при 25°C и 1 бар CO₂. Активность салфенового комплекса оказалась значительно выше синтезированного ранее [27], за 3 ч конверсия оксида стирола достигала 50%, за 6 ч – 75% и за 24 ч – 100% и выходом карбоната 83%. Высокие значения конверсии были достигнуты и на других эпоксидах, наряду с высокими выходами соответствующих карбонатов. Менее активные субстраты, такие как циклогексен- и циклопентенноксиды дают карбонаты с выходами 60 и 73% при 50°C и 10 бар CO₂. Основной причиной более высокой активности Salphen[Al] авторы считают

более высокую Льюисову кислотность алюминия в салфеновой системе.

Принцип объединения катализатора и со-катализатора в одной молекуле был использован и при применении других лигандов – нейтрального и цвиттерионного хирального лигандов в биядерном комплексе алюминия. Биядерные катализаторы с NNO-донорными гетероскорпионатными лигандами были разработаны North, Otero и Lara-Sanchez [48] (схема 6).

Для серии циклических карбонатов получены высокие выходы при малых концентрациях катализаторов (0.5–1.0 мол %), но, главное – дизаме-

Схема 7



ценные эпоксиды (1.5–5.0 мол % катализатора) также успешно реагировали с CO₂, хотя выходы часто были меньше конверсии.

В работе Jiang с сотр. [49] комплексы алюминия (схема 6) при карбоксилировании моно-замещенных эпоксидов при 100°C и давлении CO₂ 20 бар за 4 ч приводили к стабильно высоким выходам (90–99%), однако в случае окиси циклогексена выходы за 12 ч составили только 42–45%.

Саленовые комплексы алюминия доказали свою эффективность не только в гомогенном, но и гетерогенном варианте каталитического карбоксилирования эпоксидов. Циклизация осуществля-

ется в достаточно мягких условиях, а катализатор легко извлекается для повторного использования, но при этом происходит уменьшение его активности (схема 7).

Иммобилизация биметаллического Al(salen) комплекса на мезопористую подложку силикагеля (SBA-KIT-6) также содействует увеличению выхода циклического карбоната, позволяя многократно рециклизовать катализатор (схема 7), что было показано North с сотр. [50].

García с сотр. получили Al(salen) комплексы, иммобилизованные на нескольких типах полимерных носителей – сверхсшитом сополимере сти-

Схема 8

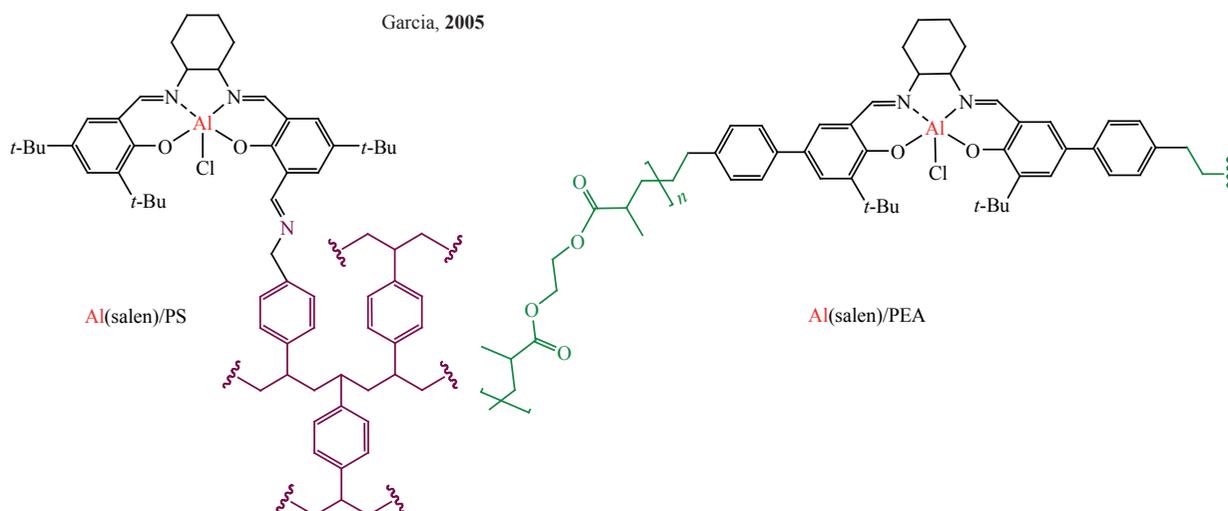
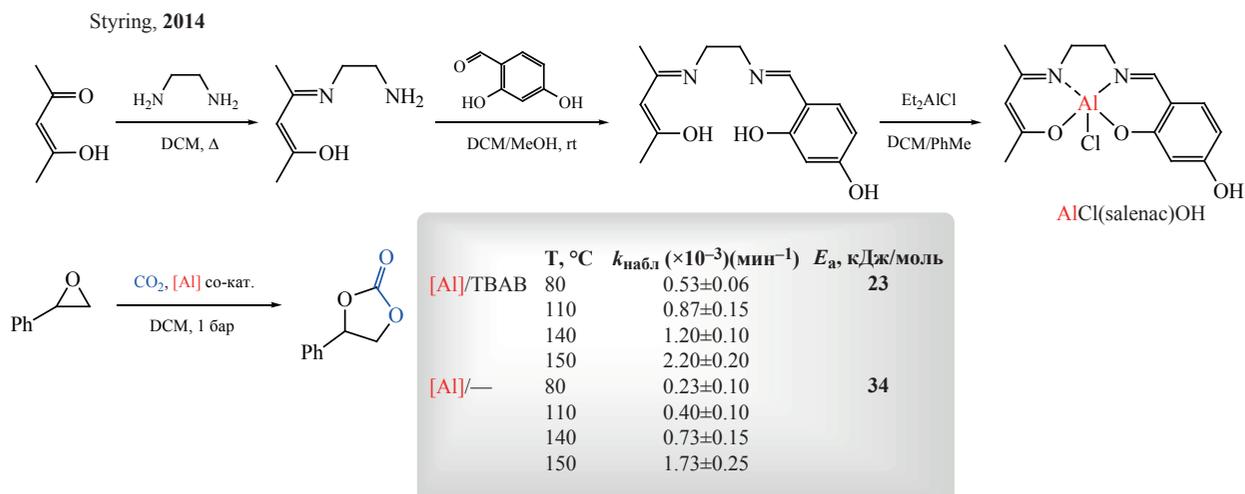


Схема 9



рола с дивинилбензолом Al(salen)PS и дивинилзамещенного саленового комплекса с поли(этиленгликоль-бис-метакрилатом) Al(salen)PEA и изучили их каталитическую активность (схема 8) [51].

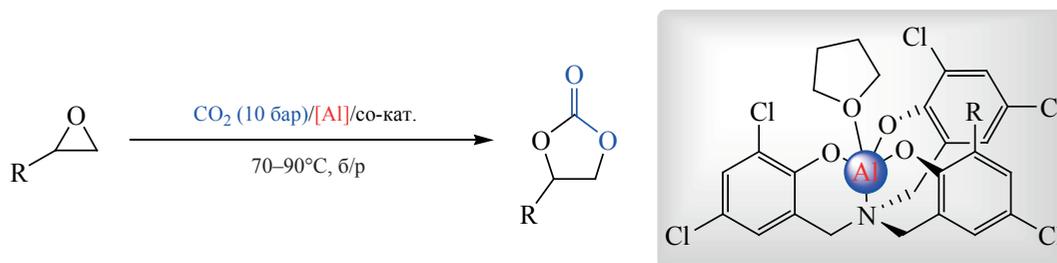
При достаточно жестких условиях (80°C, 100 бар, 6 ч) реакция оксида стирола с CO₂ давала низкую конверсию и невысокую селективность.

Supasitmongkol и Styring показали, что реакция эпоксидов с CO₂ может проходить без участия галогенид-иона (с участием Cl-Al), но в значительно более жестких условиях. Изучение кинетических параметров катализаторов с несимметричным

саленовым лигандом AlCl(salenac)OH показало, что энергия активации образования карбоната без со-катализатора выше на 11 кДж/моль (2.63 ккал/моль) (схема 9). В свою очередь TBAB (1 мол %) также может катализировать реакцию с конверсией 70% для окиси стирола при высокой температуре (110°C) [52].

Новые лиганды для алюминиевых комплексов предложил Kleij с сотр. [32]. Среди серии аминотрисфенолов, наибольшую активность показал лиганд с 2,4-дихлор-замещенным ароматическим кольцом. Катализатор этого типа позволяет получать циклические карбонаты с различными заместителями с высоким выходом и селективно-

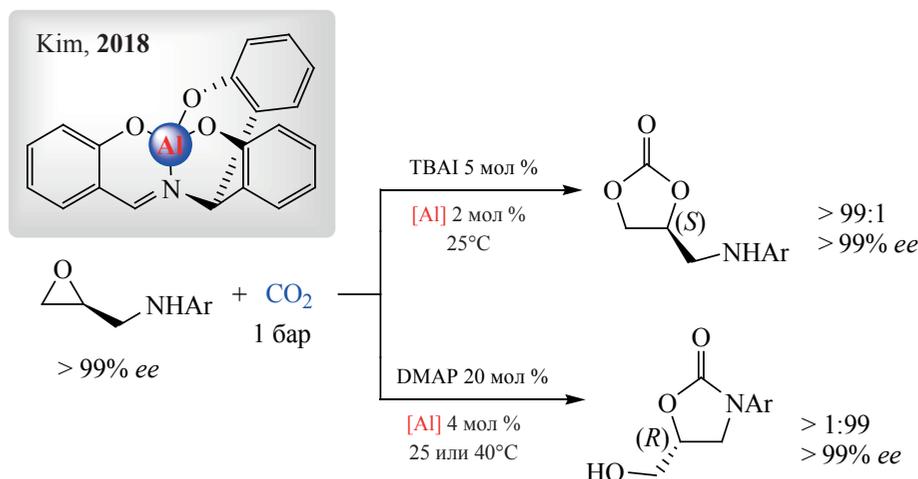
Схема 10



R =	T, °C	τ , ч	Конв., %	[Al], мол %	со-кат., мол %	TOF, ч ⁻¹
<i>n</i> -Bu	90	2	96	0.05	TBAI, 0.25	960
<i>n</i> -Bu	90	6	38	0.0005	TBAI, 0.25	12666
<i>n</i> -Bu	90	2	29	0.0005	PPNI, 0.05	29000
<i>n</i> -Bu	90	2	36	0.0005	PPNBr, 0.05	36000
CH ₂ OMe	70	18	99	0.05	TBAI, 0.25	—
4-FPh	70	18	99	0.05	TBAI, 0.25	—
CH ₂ Cl	70	18	99	0.05	TBAI, 0.25	—

TOF до 36000 ч⁻¹
TON до 100000

Схема 11



стью (> 99%), высокими значениями TON и TOF (схема 10).

Расчеты, проведенные для реакции внедрения CO₂ в эпоксид (R = Me), показали, что энергетический барьер внедрения CO₂ после раскрытия эпоксидного цикла составляет 356 ккал/моль, а циклизации – 316 ккал/моль.

Воспользовавшись достижениями Kleij с соотр. по дивергентному раскрытию α-гидрокси- и α-ариламиноэпоксидов [53], Kim и соотр. разработали метод энантиоселективного получения карбонатов и оксазолидинонов с трис(фенолят)бензилиминным комплексом алюминия [54]. Используя энантиомерно чистый N-ариламиноэпоксид (> 99% ee) они провели в мягких условиях (25–40°C, 1 бар CO₂) реакцию циклоприсоединения CO₂ в присутствии нуклеофилов как со-катализаторов. В зависимости от типа нуклеофила образуется либо циклический карбонат (ТВАИ) с сохранением конфигурации, либо оксазолидинон (DMAP) с инверсией конфигурации хирального центра (схема 11). Такое дивергентное поведе-

ние обусловлено изменением механизма реакции: межмолекулярной реакцией при использовании ТВАИ и внутримолекулярной в случае DMAP.

Реакция была использована для стереоселективного синтеза высокоэффективного антибиотика линезолида (Linezolid) [55] (gram-scale с выходом 81%).

Наряду с саленовыми комплексами алюминия проводились исследования каталитического действия его порфириновых комплексов. Люо и Ji с соотр. синтезировали из коммерчески доступного тетрафенилпорфирина (TPP) алюминиевый комплекс (Al-TPP) и формальдегидной сшивкой превратили его в мезо- и микропористую систему (Al-НСП, hyper-crosslinked polymer), которая продемонстрировала очень хорошую активность (схема 13). Одним из факторов большей активности, стало увеличение абсорбционной способности Al-НСП (9.33% CO₂ по весу), относительно исходного комплекса Al-TPP (0.73%). Сверхсшитый порфириновый катализатор Al-НСП можно рециклизовать (10 циклов без заметной потери ак-

Схема 12

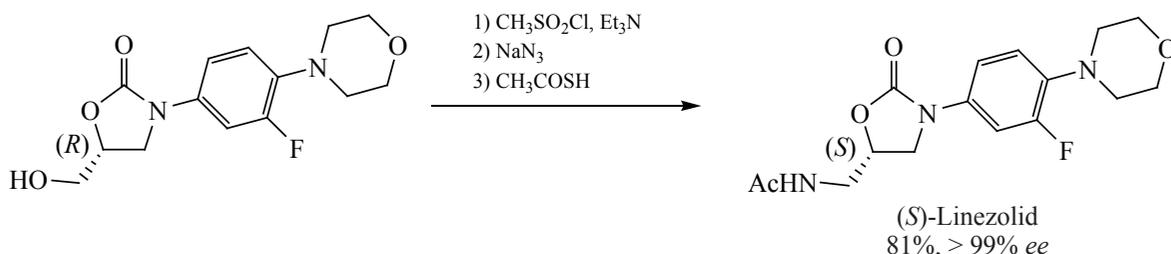
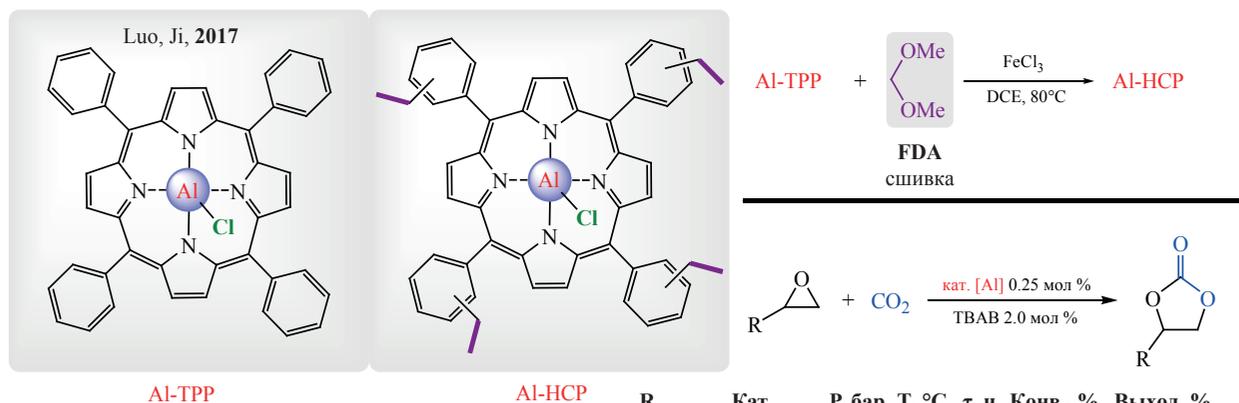


Схема 13



R	Кат	P, бар	T, °C	τ, ч	Конв., %	Выход, %
Me	Al-HCP	10	40	1	> 99	99
Me	Al-TPP	10	40	1	94	94
Me	Al-HCP	1	25	5	82	99
Me	Al-HCP	30 ^a	40	5	—	81
Et	Al-HCP	10	40	1	—	98
Hex	Al-HCP	10	40	6	—	91
ClCH ₂	Al-HCP	10	40	2.5	—	97
Ph	Al-HCP	10	40	6	—	91
AlOCH ₂	Al-HCP	10	40	3	—	96

^a Разбавл. CO₂ (15%)/N₂ (85%)

тивности), а проведение циклокарбоксиирования с пропиленоксидом протекает с выходами до 99% в обычных условиях (атмосферное давление и температура 25°C). При увеличении температуры до 100°C и давления до 30 бар можно достигнуть значения TOF 14880 ч⁻¹ [56].

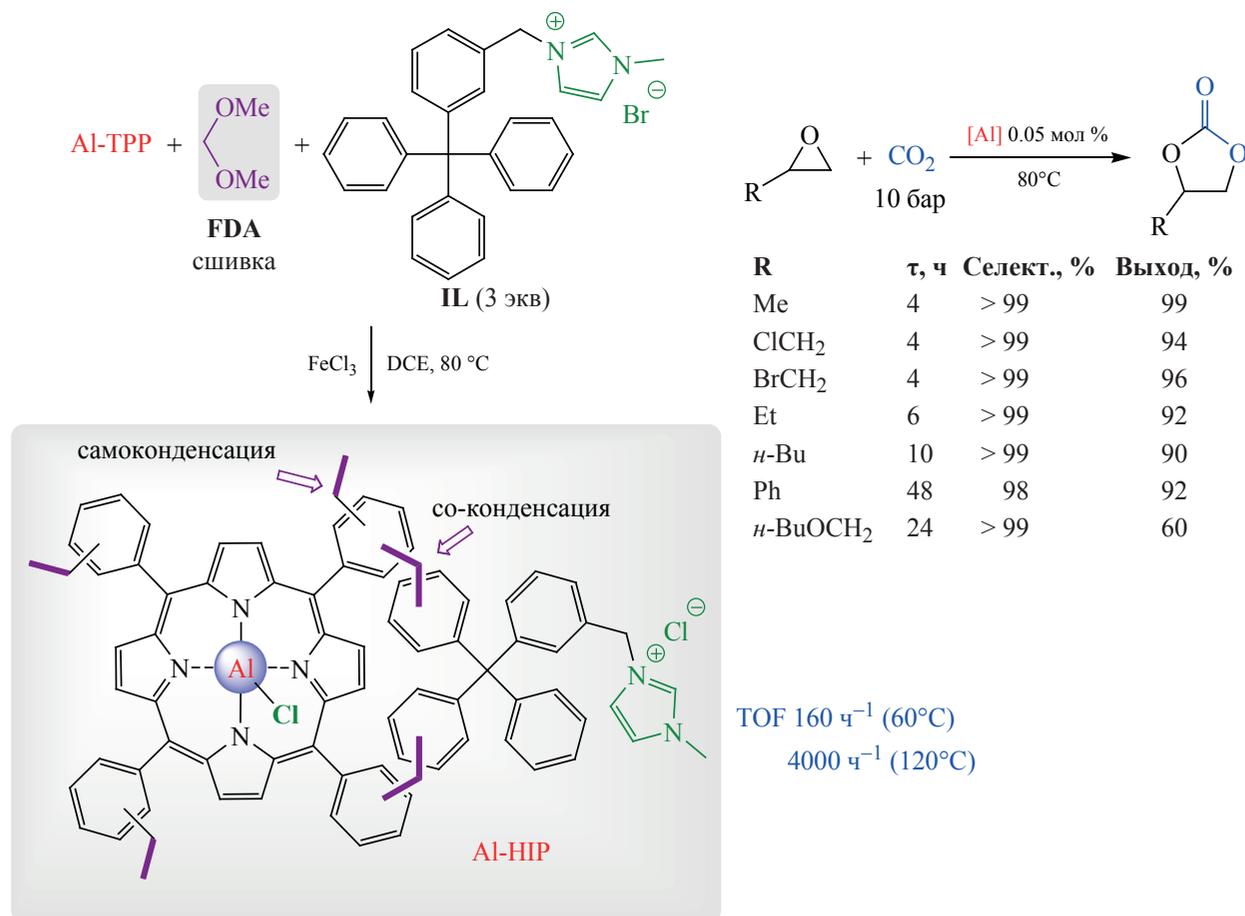
Проведение реакции с разбавленным CO₂ (15%), моделирующим дымовые газы также протекало достаточно эффективно с выходом пропиленкарбоната 81%. Кроме пропиленоксида в реакцию успешно вступают и другие алкил-, фенил- и алкоксил-замещенные эпоксины. В работе Luo с сотр. [57] в развитие исследований со сверхсшитым порфирином получили ионный полимер Al-HCP (hyper-crosslinked ionic polymer). Исходный комплекс Al-TPP сшивали по аналогичной методике с тетрафенилметилимидазолиевоу солью (II) (схема 14). Образующийся материал стабилен и труднорастворим в типичных органических растворителях из-за структурной сшивки. Другими интересными особенностями являются: полная замена исходного броманиона в II на хлорид-анион в продукте Al-HCP, что подтверждается спектрами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и ионной хроматографии; кроме

того, имея невысокую площадь поверхности (ВЕТ 51 м²/г) и небольшое число микропор, Al-HCP хорошо адсорбирует CO₂ с высокой энтальпией сорбции. Кроме того, Al-HCP можно рециклизовать без потери активности (не менее 5 циклов) (Al-HCP 0.05 мол %, 80°C, 10 бар, 4 ч с эпихлоргидрином). Катализатор требует достаточно жестких условий для хороших выходов, однако, селективность также остается высокой. Значения TOF достигают 4000 ч⁻¹ при 120°C с эпихлоргидрином, как модельным субстратом.

Высокой конверсии пропиленоксида удается достичь с использованием 2,4-дихлортетрафенилпорфиринового комплекса алюминия при замене TBAB на PPNCl. Хотя условия реакции были достаточно жесткими (120°C, 30 бар) реакция проходила быстро и величина TOF 185000 достигла рекордного значения при 100% конверсии [58].

При высокой температуре (140°C) хорошие результаты получены с фталоцианиновыми комплексами алюминия, [59] в том числе, с комплексом, нанесенном на мезопористый силикагель MCM-41, который позволил получить 10 последовательных циклов без существенной потери каталитической активности [60].

Схема 14



2. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Вторым по распространенности в земной коре после алюминия является железо, поэтому вовлечение его комплексов в катализ и синтез [61–63] является закономерным. Хотя интерес к железу в таком качестве возник только в XXI веке, но исследования в этой области ведутся достаточно интенсивно и, естественно, охватили проблему синтеза циклических карбонатов с использованием CO₂ [64].

Kleij с сотр. получили комплексы Fe(III) с аминотрисфенолятным лигандом (схема 15), который совместно с со-катализатором ТВАI в мягких условиях (25°C, 2 бар, 18 ч) дал высокий выход (96%) бутил-, бутен-3-ил- и бензилоксиметил-замещенных циклических карбонатов [65].

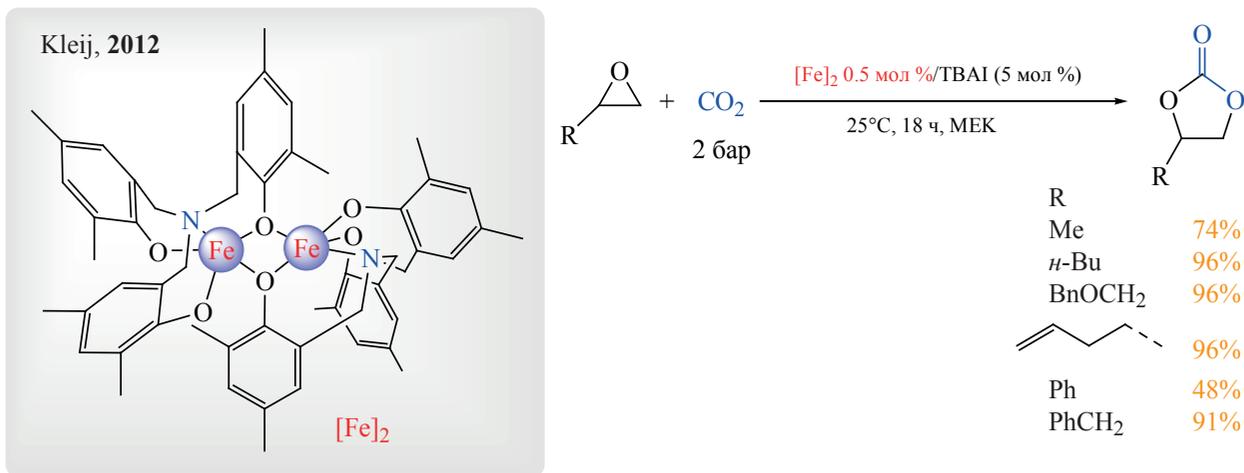
В случае дизамещенного циклогексеноксида катализ [Fe]₂ был неэффективным и неселективный – с образованием смеси циклического и по-

ликарбоната, наряду с полиэфиром (общий выход 32% при 85°C).

Аналогичные моноядерные аминотрисфенолятные комплексы [Fe] (R = Me или *t*-Bu) проявляют высокую хемоселективность при карбоксилировании циклогексеноксида, приводя или к циклическому карбонату, или к поликарбонату (схема 16) [66]. Управление селективностью достигается путем изменением количества и типа со-катализатора (наиболее активны ТВАВ, РРNCl). При 10 кратном избытке со-катализатора, практически целиком образуется циклогексенкарбонат (93–96%) с примесью 4–7% карбоната полиэфирного типа.

Эквивалентные же количества со-катализатора приводят, в случае РРNCl, исключительно в поликарбонату. Активность катализаторов с R = Me или *t*-Bu практически идентична, т.е. не зависит от объема заместителя в цикле, кроме того, селек-

Схема 15



тивность остается высокой даже при 20-кратном снижении загрузки катализатора до 0.025 мол %. В этих условиях достигаются TON и TOF 560 и 187 ч⁻¹.

Maya и Iglesias с сотр. представили каталитическую систему на основе комплекса железа с полииминопиридином **PIPy-4MwFe** (схема 17) [67]. Гетероциклический остов комплекса синтезировали конденсацией тетра(4-аминофенил)метана с 2,6-пиридиндикарбальдегидом при микроволновом облучении за 30 мин (**PIPy-4Mw**) или стандартным нагреванием в DMSO при 180°C за 2 дня (**PIPy-4**). Образующиеся продукты отличаются как площадью поверхности (BET **PIPy-4Mw** = 326 м²/г; **PIPy-4** = 145 м²/г), так и размерами ми-

кропор (**PIPy-4Mw** – 3.86 нм; **PIPy-4** – 10.9 нм) т.е. после воздействия микроволн размеры микропор полимера сократились в 2.8 раза. Введением 1/3 экв Fe²⁺ получается комплекс **PIPy-4MwFe**, который совместно с со-катализатором DMAP образует активную каталитическую систему для циклокарбосилирования. Используя **PIPy-4MwFe**/DMAP 0.056/2.2 мол % или 0.011/0.44 мол % соответственно со 100% выходом был получен карбонат стирола (100°C, 7 бар) за 20/24 ч. и TON 1836/8816 соответственно. Полученный катализатор **PIPy-4MwFe** совершенно не теряет своей активности после 5 циклов использования.

Сарасчione с сотр. разработали сера-содержащий лиганд для получения биядерного комплекса

Схема 16

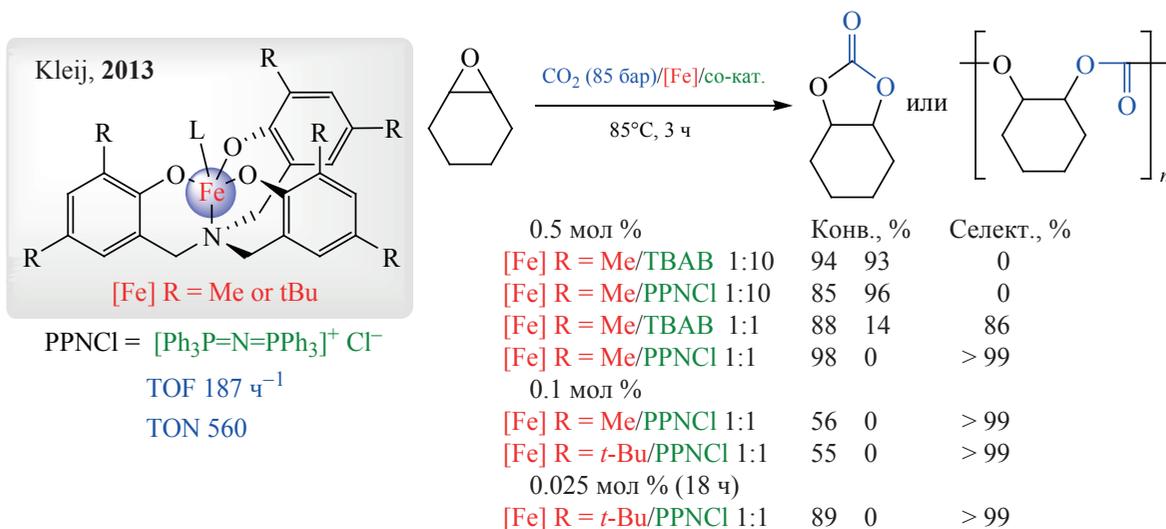
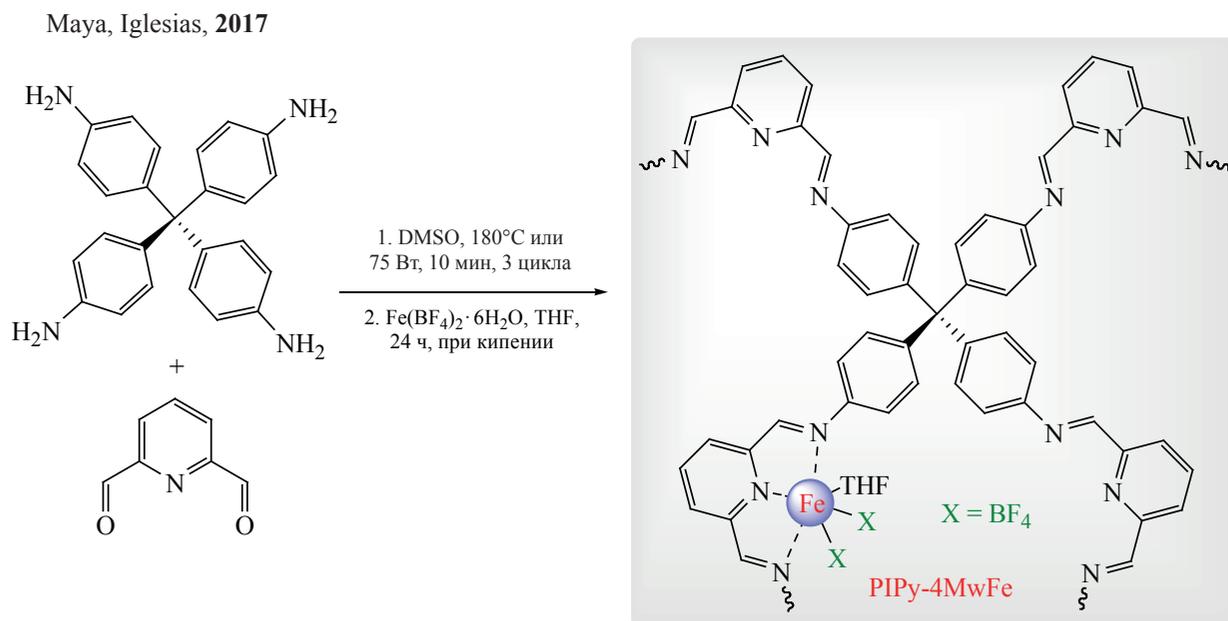


Схема 17



TON до 8816

5 рециклов без потери активности

железа(III) ([OSOSO]-Fe)₂, который продемонстрировал хорошую стабильность в присутствии пиридина и эпихлоргидрина [68]. Данный комплекс в относительно мягких условиях (60–80°C, 20 бар, ([OSOSO]-Fe)₂ 0.25–0.025 мол %/ТВАВ 0.5–0.05 мол %) катализировал циклокарбоксилирование пропиленоксида и других эпоксидов с высоким выходом и селективностью (> 99%).

В дальнейшем был получен ряд аналогичных биядерных комплексов с разными заместителями в ароматическом кольце, обладающих близкой активностью. Изучая методом DFT механизм карбоксилирования эпоксидов и участие атомов металла в этом процессе, было найдено, что биядерная структура катализатора не является необходимой, поскольку только один атом железа вовлекается в процесс трансформации эпоксида [69]. Кроме того, подтвердилась важность слабых связей S-Fe(III), играющих важную роль в промотировании реакции с этим биядерным комплексом.

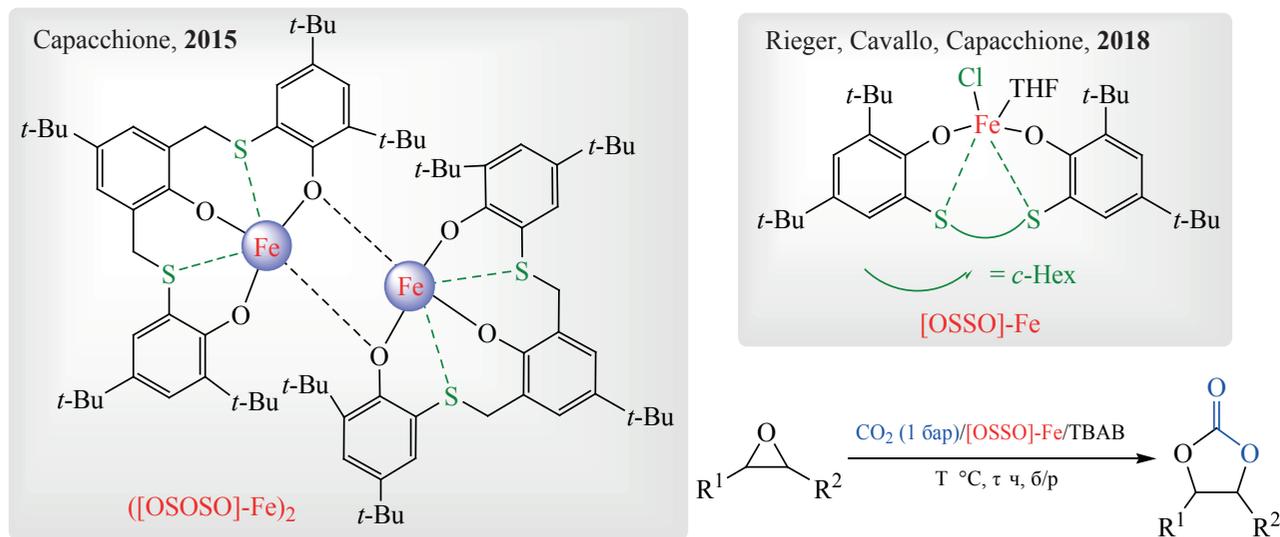
Таким образом, новый мооядерный комплекс [OSSO]-Fe, также содержащий связи S-Fe(III), позволяет провести циклокарбоксилирование в гораздо более мягких условиях – 35°C и 1 бар (схема 18) [70]. Кроме того, удается ввести в ре-

акцию дизамещенные эпоксиды, но при 10 бар и 50°C.

Zevaco и Döring с сотр. получили несколько комплексов железа(II) (Fe-1, Fe-2) и (III) (Fe-3) [71]. Самый активный комплекс Fe-3, обладая ионной структурой, включает иодид-анион, выступающий со-катализатором (схема 19). Хотя реакция типично проводится при 80°C и 50 бар, на примере пропиленкарбоната было показано, что и 2 бара достаточно, но выход за 20 ч составляет 36%. Также Fe-3 можно 5 раз рециклизовать, однако после 1-го цикла выход падает на 21%. Наряду с пропиленоксидом успешно реагируют и другие алкенил- и стиролоксида.

Liu, Dai и Chen получили пинцетный комплекс Fe(II)-bis-CNN, который демонстрирует хорошую активность в синтезе карбонатов (схема 20) [72]. Особенно эффективен данный катализатор в конверсии стерически затрудненных внутренних эпоксидов и оксетанов. В оптимизированных условиях пропиленоксид реагирует с CO₂ (5 бар, 25°C, 24 ч) в присутствии Fe(II)-bis-CNN (0.3 мол %) и ТВАВ (3.0 мол %), давая пропиленкарбонат с 92% (96% по ГХ) выходом. В тех же условиях эффективно реагируют и других монозамещенные эпоксиды. В случае циклогексеноксида

Схема 18



TOF до 633 ч⁻¹
TON до 9800

R ¹	R ²	[Fe], мол %	T, °C	τ, ч	Выход, %	TOF, ч ⁻¹
Me	H	0.1	35	1	29	290
Me	H	0.1	35	6	65	108
Ph	H	0.1	35	6	26	43
Ph	H	0.1	35	24	55	23
CH ₂ OMe	H	0.1	35	24	84	35
CH ₂ Cl	H	0.2	35	24	66	14
Me	Me	0.2	50 ^a	24	66	14
(CH ₂) ₃		0.2	50 ^a	24	72	15

^a P = 10 бар

температура и давление выше (10 бар, 80°C, 24 ч), но выход *цис*-карбоната 94%. Высокая температура стимулирует работу внутреннего нуклеофила (иодид-иона), поэтому со-катализатора не требуется. На примере синтеза пропиленкарбоната при 120°C на катализаторе **Fe(II)-bis-CNN** (0.01 мол %) значение TOF достигает 7900 ч⁻¹. Комплекс **Fe(II)-bis-CNN** стабилен к воздействию кислорода воздуха и влаги (не менее 7 дней) и может быть рециклизован 6 раз без потери активности.

Rieger с соотр. получили тетрааминовый комплекс железа(II) с *N*-лигандами и использовали его в качестве катализатора при получении пропиленкарбоната в присутствии TBAB (схема 21) [73]. При 100°C и 15 бар за 2 ч реакция прошла со 100% конверсией.

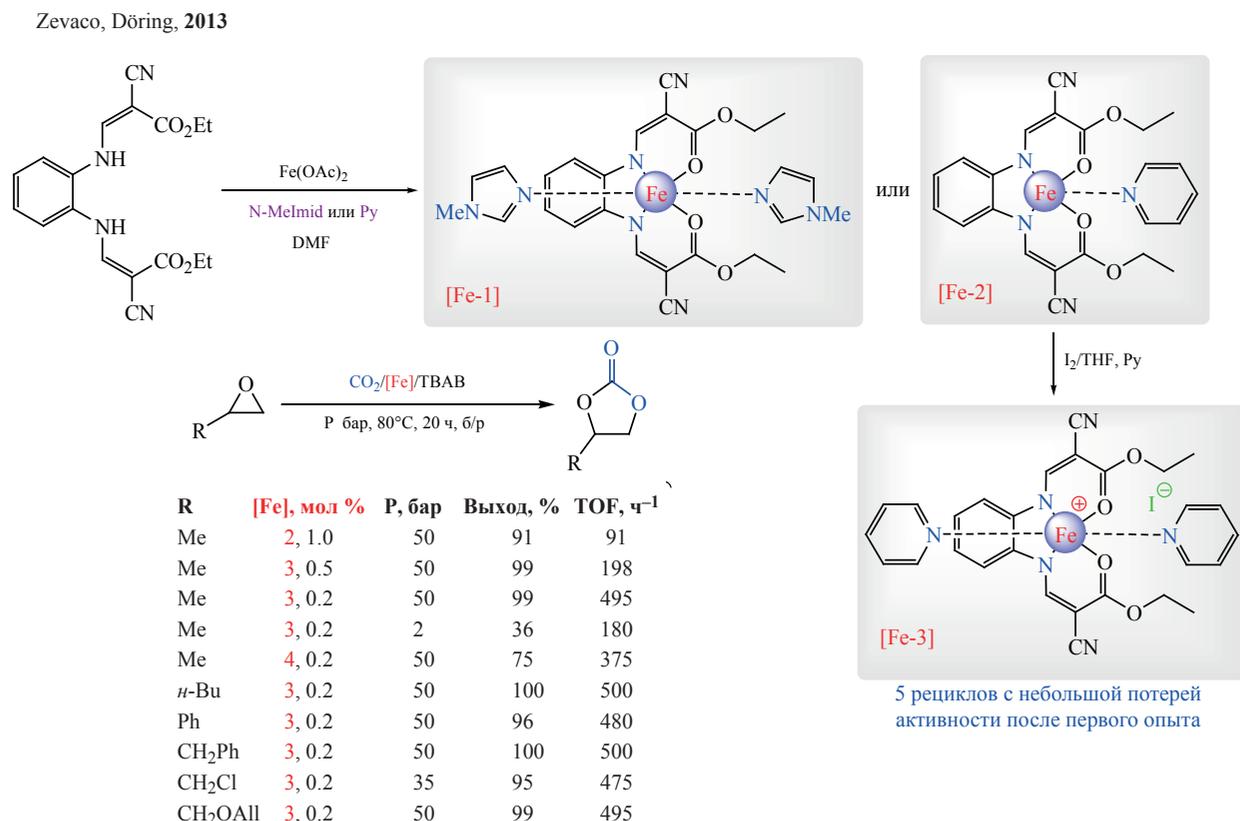
Серию родственных salen, salan и salalen комплексов железа(III) получили Lamberti с соотр.

(схема 22) [74]. Циклокарбоксилирование эпокси-дов эффективно протекает за 16 ч (20 бар, 100°C) в присутствии со-катализатора TBAB (2–4 экв), где самыми активными были комплексы **SalanFeCl** и **Salen[C3]FeCl**. В одинаковых условиях с 2 экв TBAB их TOF = 193–195 ч⁻¹ (0.025 мол % [Fe]) при синтезе пропиленкарбоната (77–78%).

Jones с соотр. показали, что salalen комплексы железа(III) катализируют раскрытие циклогексеноксида в соответствующий циклический карбонат с конверсией ~50% и селективностью > 99% [75]. В то же время тио-аналог **ThiolenFeCl** (схема 22) оказался более активным, превращая циклогексеноксид в карбонат с 60% конверсией и TOF 156 ч⁻¹. В случае пропиленоксида в оптимизированных условиях (10 бар, 80°C, 24 ч) конверсия составила 81% (> 99% селект.).

Комплексы железа на основе салицилальди-миновых (или имин-восстановленных) лигандов,

Схема 19

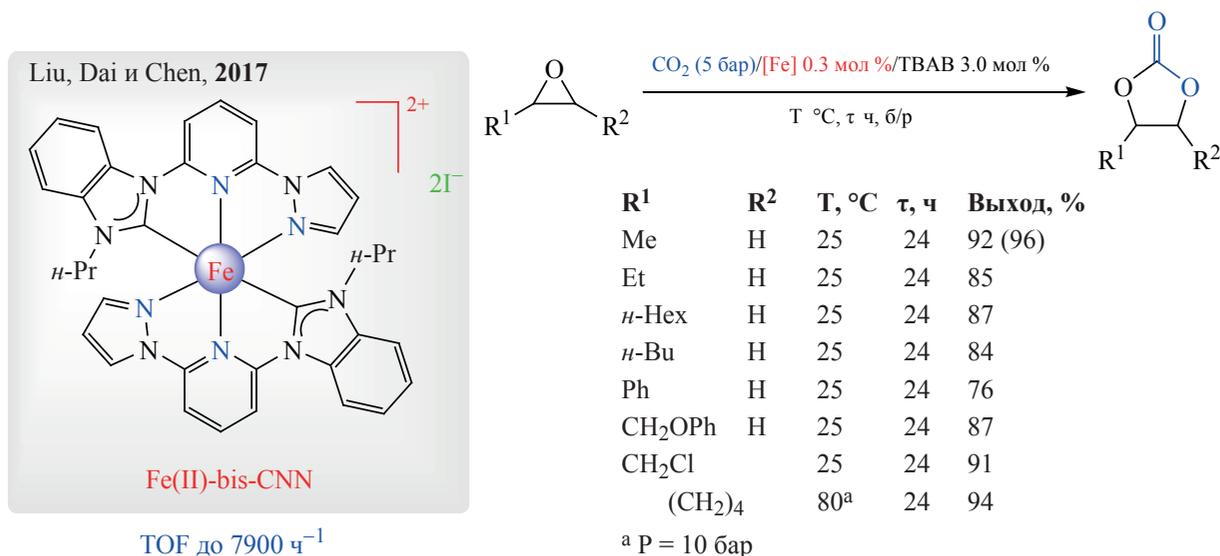


безусловно, являются наиболее многочисленными катализаторами циклокарбосилирования эпокси-дов. Помимо уже рассмотренных систем, сле-дует отметить комплексы железа с пиридоксалем [Fe(pyr₂enH)Cl]⁺Cl⁻ [76], катионный комплекс с ди-*трет*-бутил- [Fe(SalEtPyr)₂]⁺ClO₄⁻ [77] и 3-диэтиламино-салицилальдиминол [(PD-Salen-NEt₂)FeCl] (схема 23) [78]. Каталитическая ак-тивность салицилальдиминол-комплексов [Fe(PhOCH(Me)NR)₂Cl], где R = 4ClPh-; Bn- или 3PhPr- не зависит от заместителя [79]. На примере [Fe(PhOCMeN(3-PhPr))₂Cl] показано, что с эти-ми системами для пропиленоксида наибольшие показатели TON и TOF составляют 1029 и 343 ч⁻¹ (схема 23).

Kerton и Kozak с сотр. [80] провели обширный скрининг ранее разработанных [81, 82] и новых амино-бис(фенолятных) комплексов железа(III) (всего 17 комплексов), проанализировав взаимос-вязь строения катализаторов, их активность и се-лективность в реакции образования карбонатов и поликарбонатов из эпокси-дов. Селективность по отношению к поликарбонату из циклогексенок-

сида наблюдается для комплексов железа(III) со строением тригональной бипирамиды, имеющих электроно-донорные фенолятные фрагменты и стерически незатрудненные аминные фрагменты. Тогда как комплексы квадратно-пирамидальной геометрии, имеющие объемные заместители при третичной амино-группе, катализируют цикло-карбосилирование, не демонстрируя какую-ли-бо активность в образовании поликарбонатов. Наиболее активный комплекс в синтезе цикли-ческих карбонатов с электроно-акцепторными фенольными фрагментами [3,5-diClPhOFeCl] имеет квадратно-пирамидальное строение (схе-ма 24), за счет лишней молекулы воды (не указана на схеме) или другого подходящего лиганда. Эта способность к координации возникает из-за высо-кой Льюисовой кислотности иона железа с более акцепторными заместителями. В данной работе с помощью *in situ* ИК-спектроскопии были опре-делены значения начальных скоростей реакций карбосилирования эпокси-дов. Согласно этим данным пропиленоксид и эпихлоргидрин имеют общий порядок активности, тогда как стиролок-

Схема 20



сид и глицидиловые производные гораздо менее активны.

Близкие условия (15 бар, 100°C, 8 ч) необходимы для эффективной работы пиридинового комплекса железа(III) – **Fe-PYPA**, синтезированного Liu и Zhao с сотр. (схема 25) [83]. Интересно, что добавка со-катализатора (аммонийной соли) не требуется в этих условиях. Циклокарбокислирование протекает как с моно-, так и дизамещенными эпоксидами с высокой конверсией (80.5–95.7%) и селективностью (88.2–99%).

Также возможна рециклизация **Fe-PYPA**, при этом активность за 6 циклов снижается незначительно с 95 до 90%.

Williams с сотр. [84] разработали биядерный комплекс железа(III) на основе циклического бис-

(диаминофенола) [**LFe₂Cl₄**], который катализирует как циклоприсоединение CO₂ к эпоксидам (с добавкой 2 экв со-катализатора PPNCl), так полимеризацию циклогексенкарбоната (без со-катализатора) в мягких условиях (1 бар, 25–80°C) (схема 26). Недавно Gazit с сотр. предложили иммобилизовать этот эффективный катализатор на силикагель [85]. Для активации комплекса к иммобилизации его вначале переводили в катионную форму, получая хлорат [**LFe₂Cl₃**]⁺.

Затем катионный комплекс иммобилизовывали на непористую поверхность силикагеля тремя способами: а) одной связью через закрепленный пропиламин – [**LFe₂-NH/SiO₂**] – гибкий комплекс; б) двумя связями через поверхностную связь Si–O и координационную с пропиламином

Схема 21

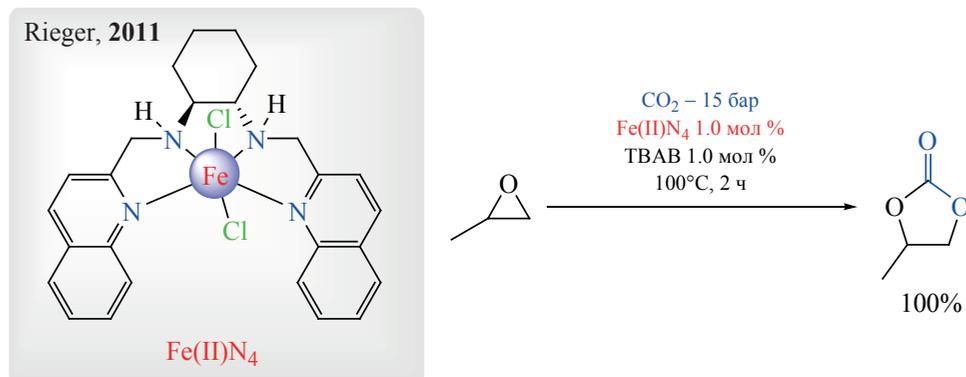
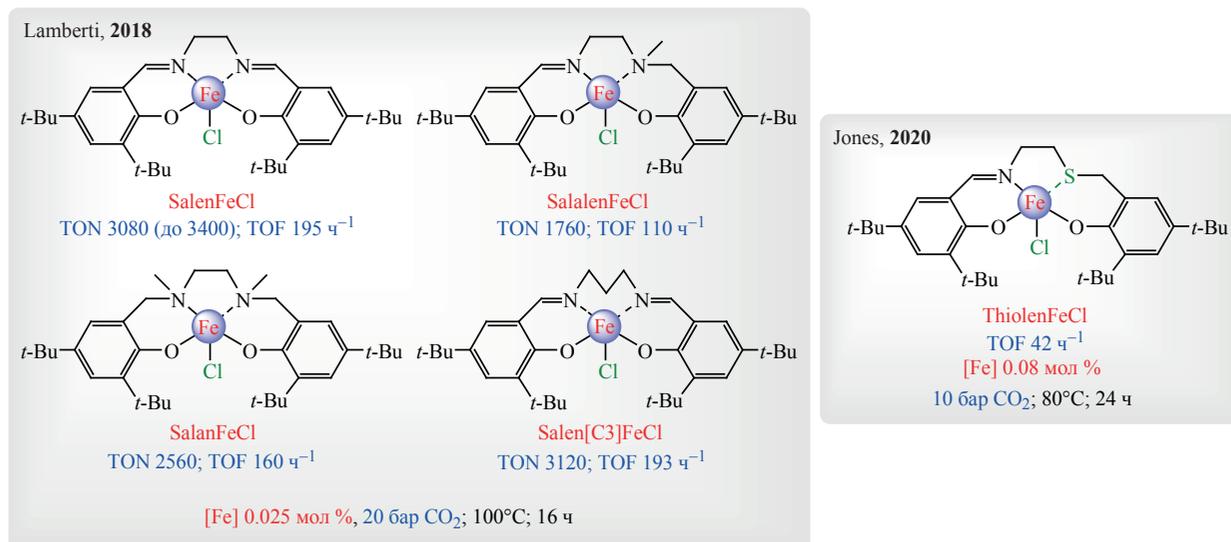


Схема 22



[LFe₂-O-NH₂/SiO₂] – полужесткий комплекс; с) двумя связями Si–O, связывая каждый из металлов с поверхностью – [LFe₂-O/SiO₂] – жесткий комплекс. Полученные комплексы характеризовали и изучали их каталитическую активность в синтезе циклогексенкарбоната. Гибкий комплекс [LFe₂-NH/SiO₂] оказался наименее эффективным, тогда как и катализатор Williams [LFe₂Cl₄], и катионный [LFe₂Cl₃]⁺, и жесткий [LFe₂-O/SiO₂] иммобилизованный комплекс имели близкие показатели эффективности. Однако самым активным стал полужесткий комплекс [LFe₂-O-NH₂/SiO₂] коорди-

национно-связанный с пропиламином, значение TOF которого было максимальным. Этот комплекс катализировал циклокарбоксилирование и с другими эпоксидами, особенно эффективно с пропиленоксидом, где реакция протекала при 30°C с TOF 18.6 ч⁻¹. Другие эпоксиды требовали 80°C, с соответствующими более высокими значениями TOF (схема 26).

3. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Стабильные и нетоксичные комплексы цинка в качестве ЛА занимают особое место в катализе,

Схема 23

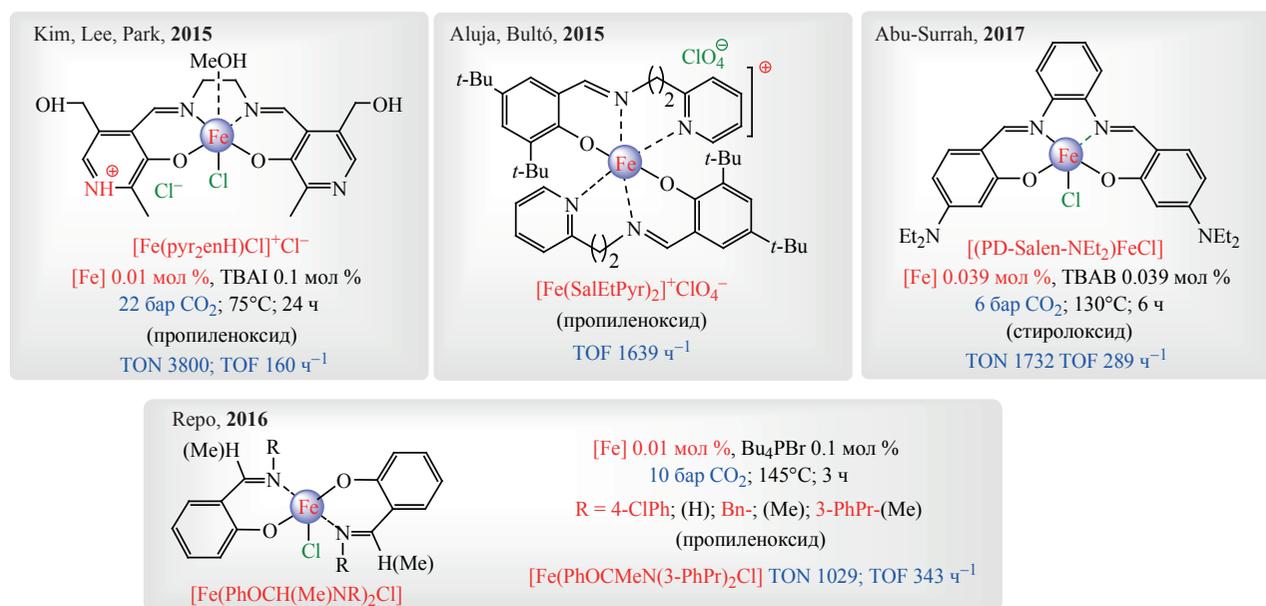
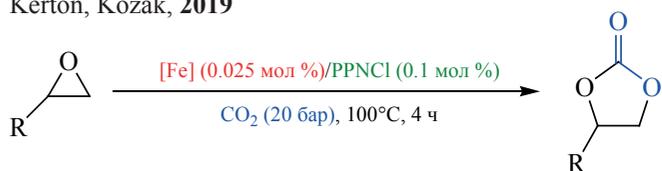
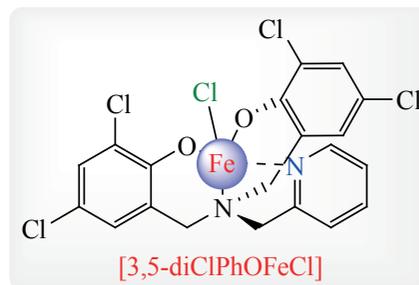


Схема 24

Kerton, Kozak, 2019



R	Конв., %	TON	TOF, ч ⁻¹	γ _{набл} (×10 ⁻² мин ⁻¹)
Me	92	3665	916	24.5±1.9
ClCH ₂	99	3972	993	44.2±7.8
AlOCH ₂	45	1860	465	4.29±0.11
PhOCH ₂	62	2508	627	3.38±0.14
Ph	42	1688	422	4.53±0.10



(пропиленоксид)

TON до 3960; TOF до 1240 ч⁻¹

в том числе и в превращении CO₂ в циклические карбонаты [86]. Однако многочисленные публикации, в которых используются комплексы цинка с разнообразными лигандами, полученными в различных условиях (не только различные лиганды, но разные температура, давление, со-катализаторы) не позволяют провести сравнение результатов и явно не претендуют на использование в промышленности. Однако многие цинковые комплексы обладают высокой активностью в реакциях циклокарбосилирования.

Claver и Godard с соотр. получили комплексы Zn с пиридилпирролидиновыми лигандами [PyZnCl₂] и [Py₂ZnCl₂], имеющие близкую активность, которые при 80°C и 30 бар с ТВАI позволяет получать

монозамещенные циклические карбонаты с высоким и даже количественным выходом (схема 27) [87].

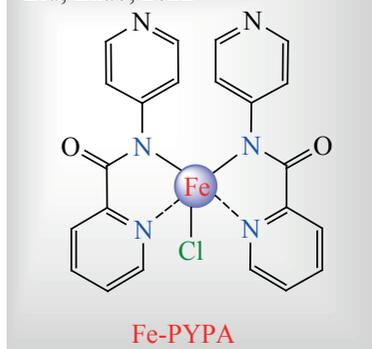
В экспериментах с рециклизацией [PyZnCl₂] на примере пропиленоксида за 5 циклов происходит падение выхода карбоната с 98 до 88%.

Muralidharan с соотр. на пирролилиминовом комплексе [PyrZnCl₂] получили высокие выходы циклических карбонатов 67–84%, учитывая, что реакции проводятся при атмосферном давлении CO₂ и низких температурах, вплоть до 10°C (схема 28) [88].

Не с соотр. показали, что комплекс Zn с 1-гидрокси-2-пиридоновым лигандом Zn(OPO)₂ ка-

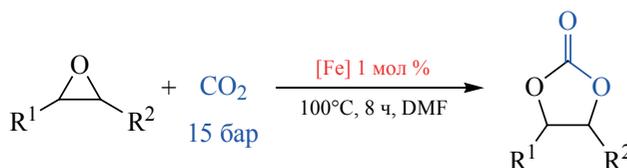
Схема 25

Liu, Zhao, 2022



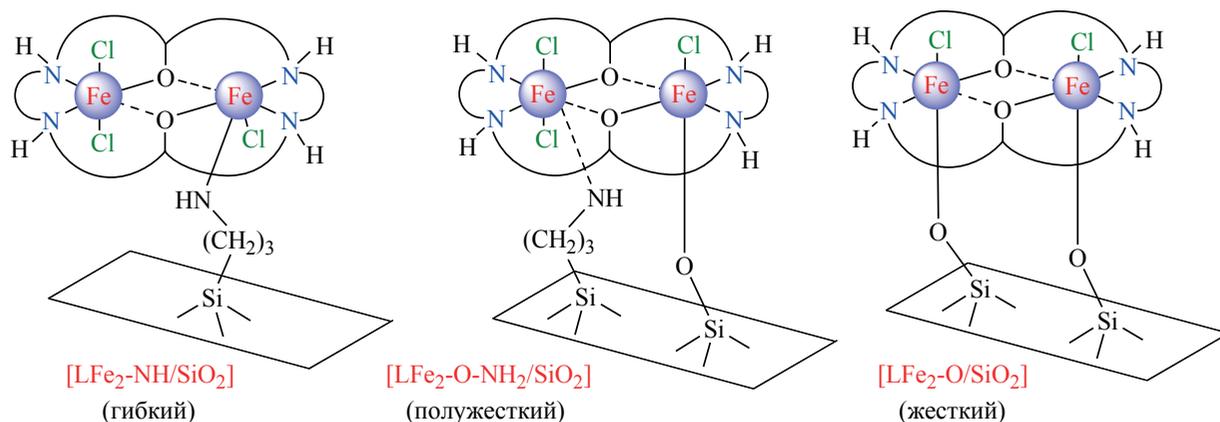
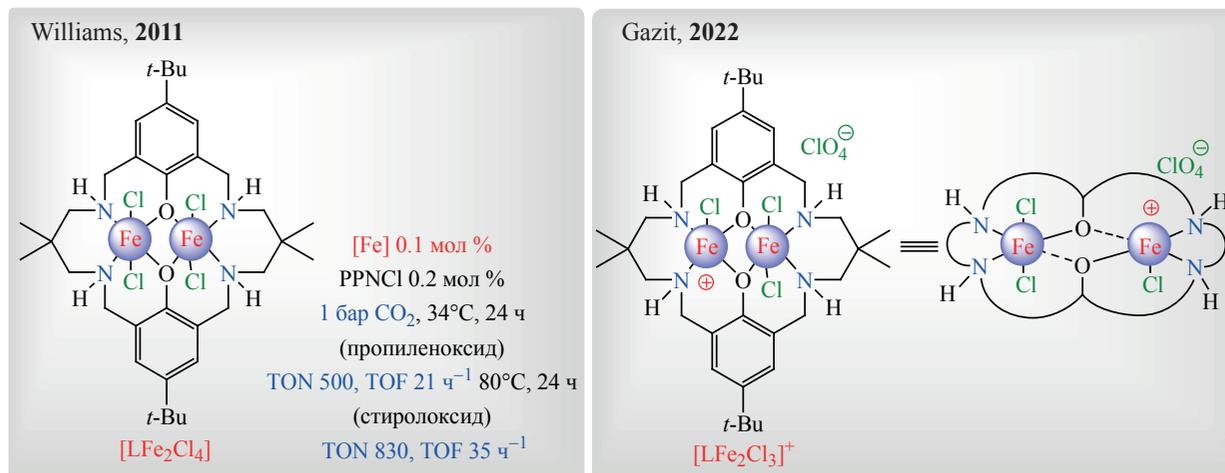
Fe-PYPA

за 6 рециклов падение активности с 95% до 90%

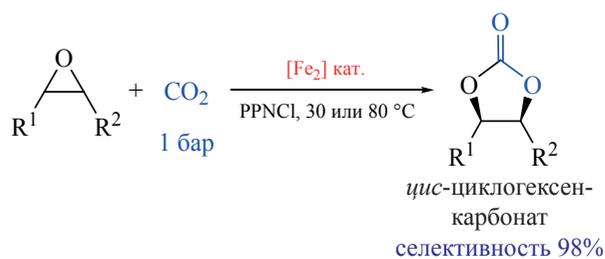


R ¹	R ²	Селект., %	Конв., %
H	H	99.0	95.7
Me	H	98.4	95.7
Et	H	96.2	94.8
<i>n</i> -Hex	H	91.0	88.7
<i>n</i> -Bu	H	90.4	90.2
Ph	H	88.2	92.3
CH ₂ OPh	H	94.3	86.3
CH ₂ Cl	H	99.0	94.2
(CH ₂) ₃		89.4	83.6
(CH ₂) ₄		89.2	80.5

Схема 26



R ¹	R ²	[LFe]	TON	TOF, ч ⁻¹	Селект., %
(CH ₂) ₄		Fe ₂ Cl ₄	195	8.1	98
(CH ₂) ₄		Fe ₂ Cl ₃ ⁺	217	9.0	98
(CH ₂) ₄		Fe ₂ NH	135	5.6	93
(CH ₂) ₄		Fe ₂ ONH ₂	258	10.8	98
(CH ₂) ₄		Fe ₂ O	199	8.3	98
H	H	Fe ₂ ONH ₂	—	18.6	99
Ph	H	Fe ₂ ONH ₂	—	25.5	99
CH ₂ OPh	H	Fe ₂ ONH ₂	—	37.0	99
CH ₂ O <i>t</i> -Bu	H	Fe ₂ ONH ₂	—	17.1	99



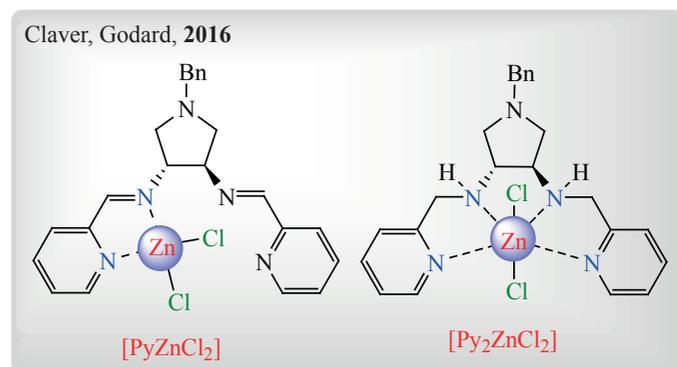
тализирует реакцию циклокарбоксиирования в относительно мягких условиях с выходом 99% (80°C, 1 бар, 16 ч, в присутствии ТВАИ) (схема 29). При температуре 120°C достигается максимальный TOF 22000 ч⁻¹. Катализатор **Zn(OPO)₂** удаётся успешно рециклизовать пять раз [89].

Chan с сотр. синтезировали серию salphen бидерных Zn-катализаторов конвергентным ме-
ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 59 № 8 2023

тодом из салицилового альдегида. Лучшую активность продемонстрировал комплекс **[Zn-di-*t*-BuSalphen]₂**, который катализировал получение карбонатов при давлении 1 бар и 45°C. За 8 ч конверсия эпоксида достигала 87% (схема 30) [90].

Полученный Kleij с сотр. однокомпонентный Zn-катализатор на основе salrug лиганда также

Схема 27

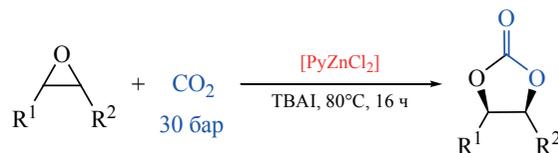


[Zn] 0.025 мол %, TBAI 0.05 мол %, 30 бар CO₂, 80°C
(1,2-эпоксигексан) [PyZnCl₂] TON 2359 TOF 147 ч⁻¹
(пропиленоксид)

5 рециклов [PyZnCl₂] с падением выхода с 98 до 88%

успешно катализирует циклокарбоксилирование эпоксидов при 10 бар и 80°C (схема 31) [91]. Интересно, что эпихлоргидрин и глицидол имеют существенно меньшую активность.

Karame с сотр. разработали Zn-комплексы на основе модифицированных N₄-лигандов саленового типа [92]. Образование amino-групп проводили селективным гидрированием *o*-нитро-групп в присутствии имино-функций на Pd/C при 0°C.



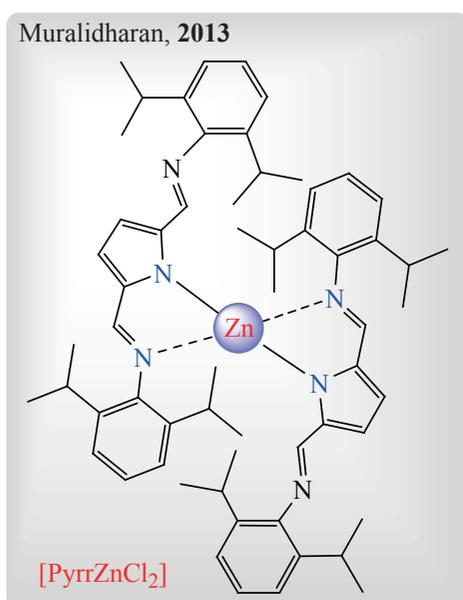
R ¹	R ²	[Zn], мол %	Выход, %
Me	H	0.05	89
<i>n</i> -Bu	H	0.05 (0.2)	80 (>99)
Ph	H	0.05	78
CH ₂ OH	H	0.05	61
CH ₂ Cl	H	0.1	72
(CH ₂) ₄		0.3	66 (TBAB)
Me	Me	0.5	72 (TBAB)

Хорошие результаты были получены на комплексах с *N*-Ts- и *N*-Tf-производными (схема 32).

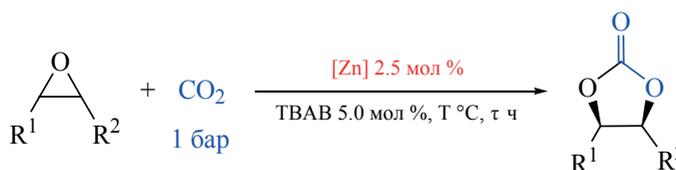
Среди эпоксидов карбоксилирование окиси стирола или глицидола (также его эфира), более предпочтительное и идет с количественным выходом, тогда как алкил-производные реагируют значительно хуже (10–16%).

В работе Su с сотр. Salen комплекс цинка был включен в полимерную мезопористую структуру,

Схема 28



[Zn] 2.5 мол %, TBAB 5.0 мол %, 1 бар CO₂, 25°C, 20 ч
(1,2-эпоксигексан) [PyrZnCl₂] TON 33.6 TOF 1.68 ч⁻¹

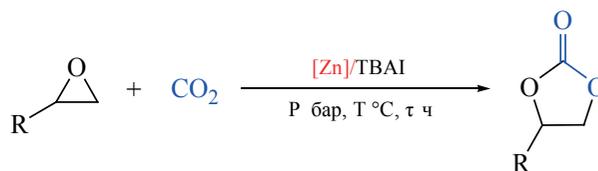


R ¹	R ²	T, °C	τ, ч	Выход, %
Ph	H	60	10	80
CH ₂ OPh	H	105	2	76
Me	H	10	10	67
Et	H	25	20	84
<i>n</i> -Bu	H	25	18	79
(CH ₂) ₄		105	20	73

Схема 29



[Zn] 0.0025 мол % TBAI
0.9 мол %
30 бар CO₂, 120°C 1 ч
(пропиленоксид) TOF
22000 ч⁻¹



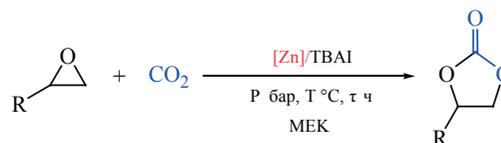
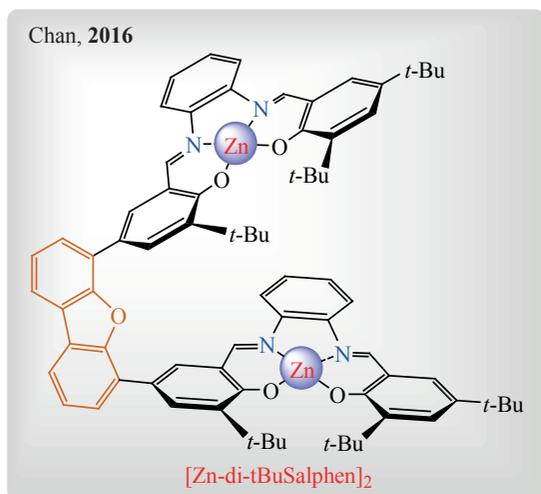
R ¹	R ²	[Zn], мол %	TBAI, мол %	T, °C	τ, ч	P, бар	Выход, %
H	H	0.15	0.5	80	6	10	99
Me	H	0.15	0.5	80	6	10	99
Ph	H	0.15	0.5	80	6	10	97
CH ₂ OPh	H	0.15	0.5	80	6	10	99
<i>n</i> -Bu	H	1.5	1.5	80	16	1	99

содержащую порфириновые кольца (**CMP-Salen-Zn**) (CMP – сопряженный мезопористый полимер) (схема 33) [93].

Полученный стабильный гетерогенный катализатор оказался активным в реакции эпоксидов с CO₂ и реакция Кневенагеля. При малых нагрузках **CMP-Salen-Zn**, давлении CO₂ 1 бар и 120°C за 12 ч в присутствии TBAI реагируют не только монозамещенные эпоксиды, но и более проблемные оксид стирола и циклогексена, которые дали очень высокие выходы продуктов и селективности. Реакция возможна и при более низких температурах (40 и 80°C), но с увеличением температуры выход повышается. На примере оксида стирола продемонстрирована возможность рециклизации катализатора простой фильтрацией с сохранением активности в 8 циклах.

Ета и др. в серии работ синтезировали крайне эффективные бифункциональные моно-, би- и трехъядерные Zn-порфирилаты, несущие внутренний нуклеофил (аммонийную соль или DMAP) как со-катализатор [94–96], которые, хотя и требуют большее давление (120°C, 17 бар), дают хорошие выходы продукта и высокие значения TON и TOF. Среди монопорфирилатов (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) Zn- (**Zn1**) (80%) и Mg-комплексы (88%) – самые активные [94]. Позже, развивая катализ на порфиринах, были синтезированы уже три типа комплексов **Zn1–3** (схема 34) [95]. Тимер **Zn3** (0.0003 мол %) показал более высокую реакционную способность по сравнению с мономером **Zn1** и димером **Zn2**, причем выход с **Zn3** (47% за 24 ч) оказался таким же, как у аналогичного Mg-комплекса, а термическая стабильность и продолжительность работы **Zn3** была выше. За 5 дней непрерывного катализа

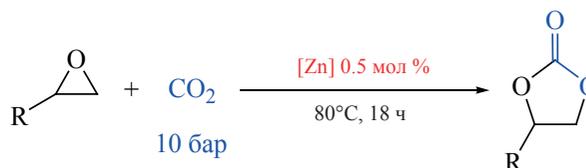
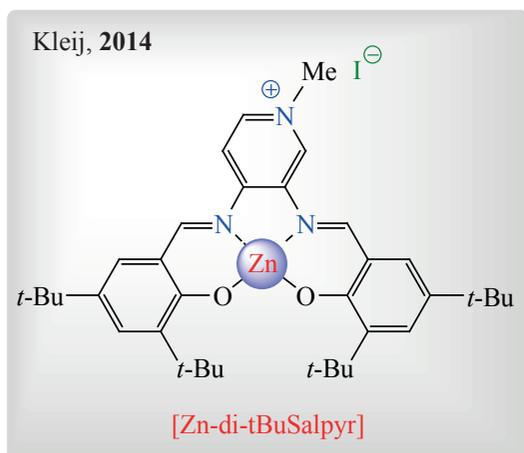
Схема 30



R ¹	R ²	[Zn], мол %	TBAI, мол %	T, °C	τ, ч	P, бар	Конв., %
<i>n</i> -Bu	H	2.0	2.7	45	4	10	95
<i>n</i> -Bu	H	2.0	2.7	45	8	1	87
<i>n</i> -Bu	H	0.01	0.5	95	2	10	89
<i>n</i> -Bu	H	0.0025	0.125	95	2	10	37
Me	H	0.01	0.5	85	2	10	86
Et	H	0.01	0.5	95	2	10	99

TOF 7400 ч⁻¹

Схема 31



R ¹	R ²	Конв., %	Выход, %
<i>n</i> -Bu	H	> 99	89
All	H	> 99	87
Ph	H	91	88
CH ₂ Cl	H	49	38
CH ₂ OH- <i>n</i> -Bu	H	> 99	89
CH ₂ OH	H	78	47

с **Zn3** (R' = *n*-Bu) значение TON достигло 310000, TOF 2580 ч⁻¹, но при уменьшении выхода и времени реакции может достигать рекордных величин 40000 ч⁻¹.

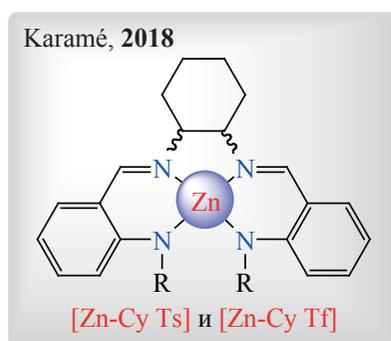
Скрининг субстратов показывает общность высокой эффективности **Zn3** для разных эпоксидов, кроме того, понижение давления до 1 бар можно компенсировать большей загрузкой катализатора. В работе [96] модифицированный моноядерный порфирилат Zn успешно катализировал образование и дизамещенных циклических карбонатов, однако загрузки катализатора были увеличены до 0.05–0.5 мол %.

В последние годы предложен ряд новых цинковых комплексов с тридентатными пиридилпирольными [97], NNO-scorpionate [98] и salen [99]

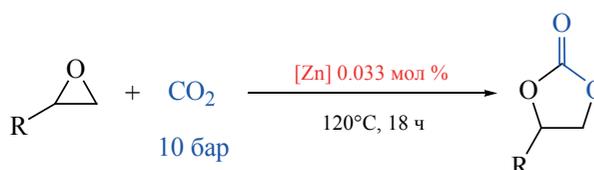
лигандами, а также биметаллические комплексы цинка с новыми бис(альдимин-тиоэфир-фенолятными) [100] и бинафтил-бипиридиновыми лигандами [101], успешно работающими в присутствии со-катализатора, однако перспективы практического применения столь сложных систем пока неоднозначны.

В работе Mashima с соотр. показан катализ карбоксилатными производными Zn – обычными ацетатом и трифторацетатом, а также соответствующими -оксо-тетраядерными цинковыми кластерами **Zn₄(RCOO)₆O** (схема 35) [102]. Оптимальная активность наблюдается для трифторацетата **Zn₄(CF₃COO)₆O**, который катализирует циклокарбоксилирование пропиленоксида в мягких условиях (1 мол % комплекса, считая на один атом металла, т.е. 0.25 мол % кластера), 2 мол % TBAI,

Схема 32

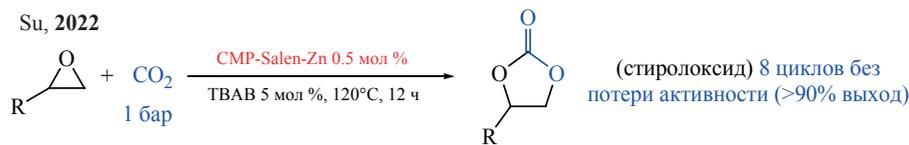


[Zn-Cy Ts]/TBAI (1:1) 0.033 мол %
10 бар CO₂, 120°C 6 ч
(пропиленоксид) TOF 333 ч⁻¹

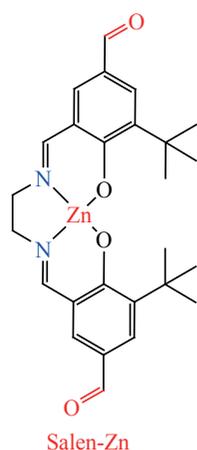


R ¹	Селект., %	Выход, %	TON
<i>n</i> -Bu	> 99	10	303
Ph	> 99	100	3027
CH ₂ Cl	> 99	16	515
CH ₂ OPh	> 99	100	3027
CH ₂ OH	> 99	100	3027

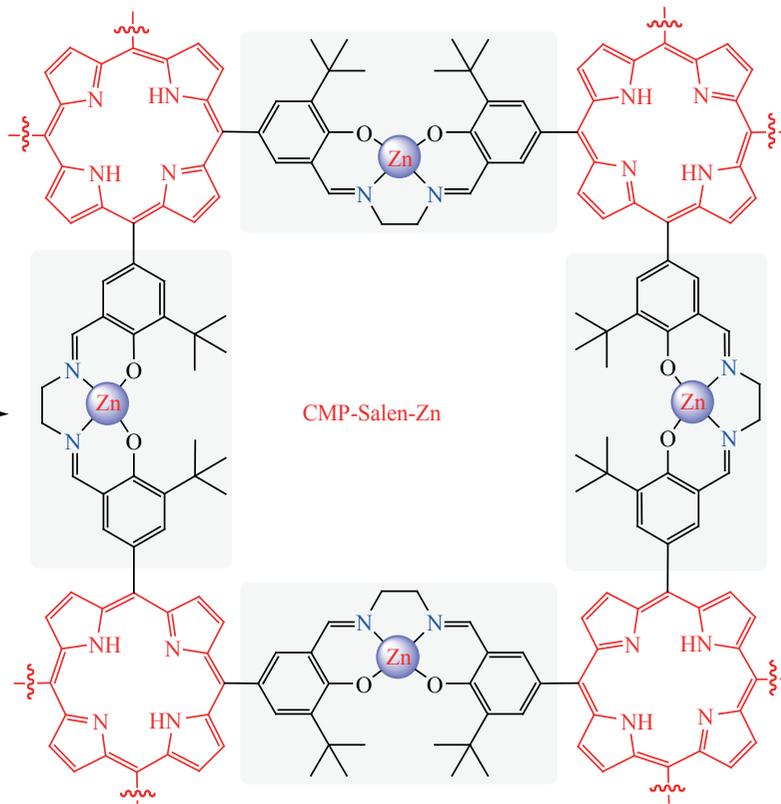
Схема 33



R	Выход ЯМР/Выделен., %
Me	99/97
CH ₂ Br	99/96
CH ₂ Cl	95/92
CH ₂ OH	97/95
Et	99/98
Ph	94/91
(CH ₂) ₄	99/97



EtCOOH
кипение, 5 ч



25°C, 1 бар, 6 ч) с выходом пропиленкарбоната 83%.

В тоже время, для достижения высокой конверсии различных эпоксидов количество катализатора увеличивают до 2 мол % (считая на один атом Zn), при этом выходы карбонатов в этих условиях выше 90%.

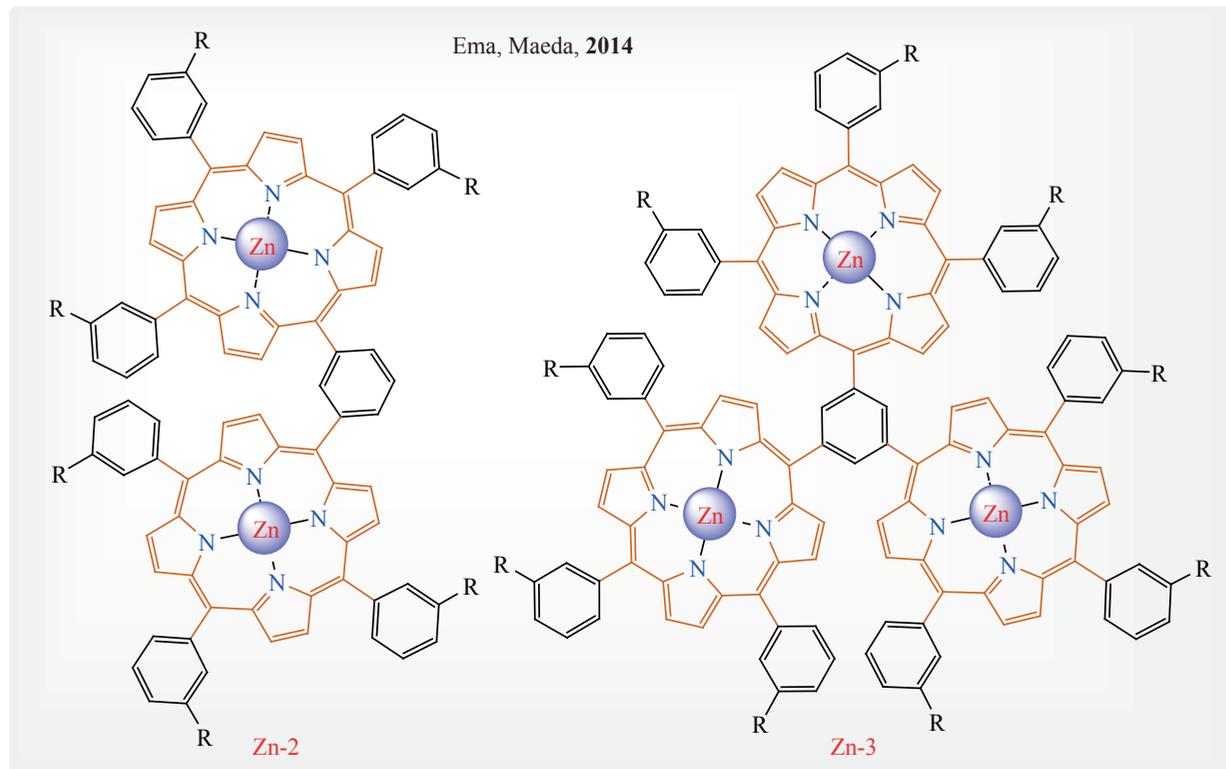
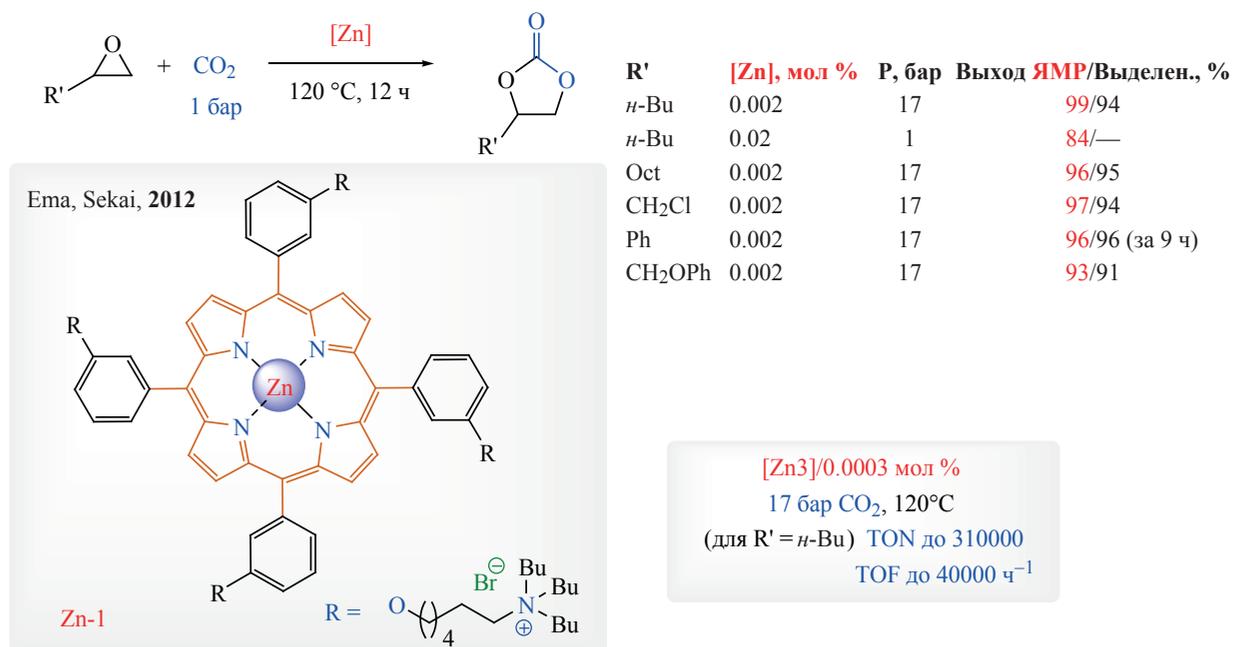
Нужно отметить, что свойства кооперативного катализа в тетраядерном цинковом кластере сохраняются и с другими лигандами, в частности, в работе Sahoo и Nanda с соотр. [103] оксалиламид аминобензотиазола образует аналогичный кластер Zn₄, с которым (0.01 мол % Zn₄, 2.0 мол % TBAI, 80°C, 1 бар, 4 ч) выходы циклических карбонатов составляют 70–81% и TOF 1754–2023 ч⁻¹.

Необычную каталитическую систему предложили Martinez, Dufaud и Vousquet, синтезировав

C₃-симметричный азатрановый комплекс цинка на основе трис(2-аминоэтил)амин (tren) лиганда (схема 36) [104]. Добавка TBAI к комплексу Zn(tren) образует каталитически активную систему, которая работает в относительно жестких условиях ([Zn] 0.005–0.25 мол %, 10 бар CO₂, 110°C, 3–24 ч), образуя карбонаты с различными заместителями, включая циклопентилкарбонат (67%) и циклогексилкарбонат (23%). С бутильным заместителем в эпоксиде были достигнуты достаточно высокие значения TON 11200 и TOF 467 ч⁻¹, однако при 3-х-кратной рециклизации катализатор теряет 10% активности.

Логическое развитие данная система получила в работе Kim и Cho с соотр., где была получена уже серия азатрановых комплексов и наиболее активным оказался однокомпонентный Zn(tren)I₂

Схема 34



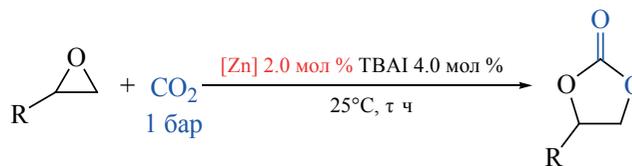
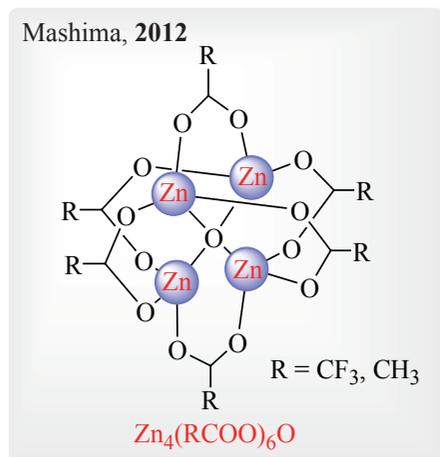
с *N,N*-диметильными заместителями (схема 36) [105]. Поскольку $\text{Zn}(\text{tren})\text{I}_2$ несет одновременно Льюисовский центр и нуклеофильный галоген, то он оказался прекрасным гомогенным бифункциональным катализатором, активным и селективным

в реакции получения монозамещенных циклических карбонатов.

Данный катализатор оперирует как при обычном давлении (1 бар, 80°C), так и при повышенном (5–10 бар, 110–120°C). В первом случае эф-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 59 № 8 2023

Схема 35



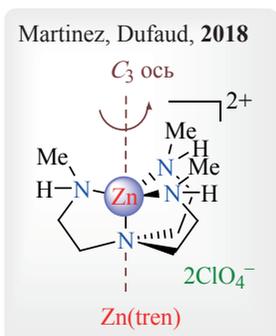
R	τ, ч	Конв., %	Выход, %
Me	6	99	99
<i>n</i> -Bu	6	93	92
Ph	20	94	94
CH ₂ Cl	20	96	96



эффективно циклокарбоксилируются окись стирола, эпихлоргидрин и глицидиловые эфиры, тогда как более жесткие условия требуются для алкилэпоксидов, а дизамещенный циклогексеноксид [как и с **Zn(tren)**] дает карбонат с 22% выходом. Также в ходе работы был синтезирован ряд бифункциональных карбонатов глицидилового типа пригод-

ных в качестве сшивающих реагентов при полимеризации. Показано, что при добавлении к реакционной смеси Et₂O катализатор выпадает в осадок и может быть рециклизован, при этом за 5 циклов активность **Zn(tren)I₂** не падает (хотя происходит частичное вымывание катализатора при обработке).

Схема 36



R = Me, R' = H

TON до 11200

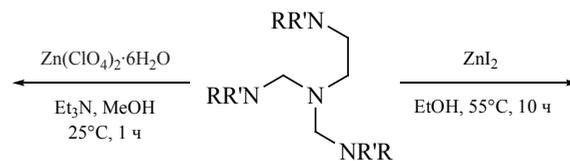
TOF до 467 ч⁻¹

3 рецикла с падением активности с 79% до 69%

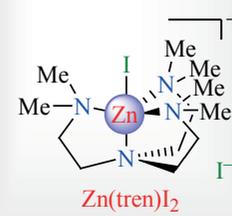
Zn(tren) 0.25 мол %, TBAI 0.4 мол %

P = 10 бар, T = 110°C

R ¹	R ²	τ, ч	Выход, %
<i>n</i> -Bu	H	3	79
Et	H	3	87
Ph	H	3	75
CH ₂ Cl	H	3	75
CH ₃ OMe	H	3	95
(CH ₂) ₃		24	67
(CH ₂) ₄		24	23



Kim, Cho, 2021



R = R' = Me

5 рециклов без падения активности

Усл. А: **Zn(tren)I₂** 1.0 мол %

P = 1 бар, T = 80°C, 6 ч

Усл. В: **Zn(tren)I₂** 1.0 мол. %

P = 5 бар, T = 110°C, 10 ч

Условие А

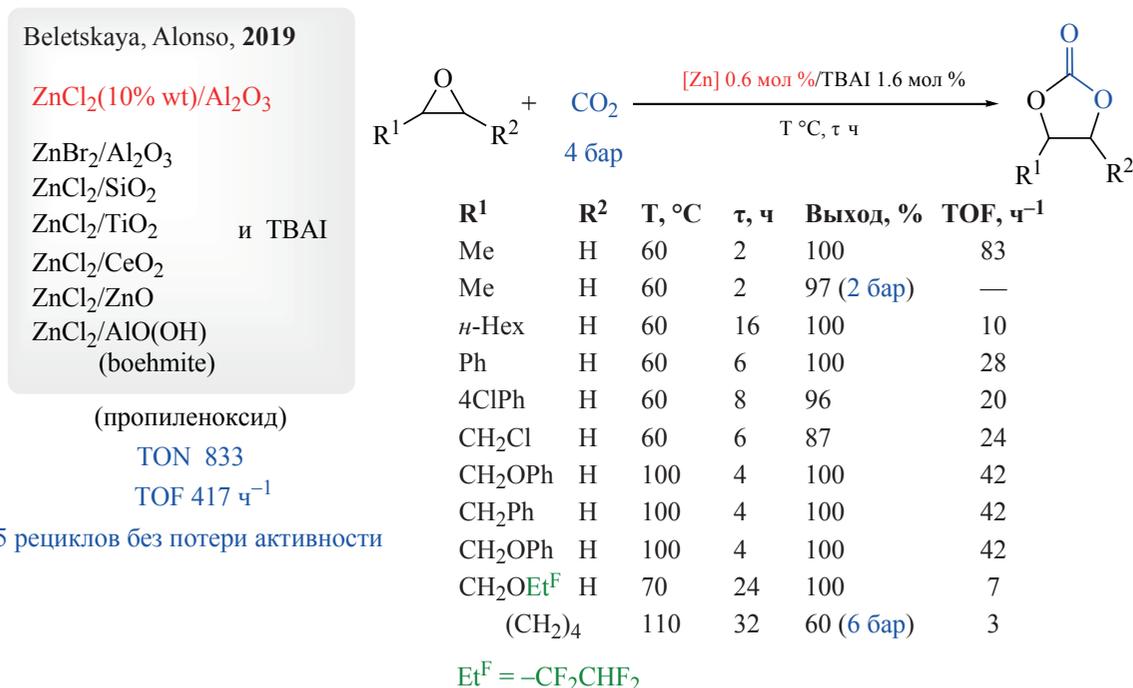
R ¹	R ²	Выход, %
Ph	H	94
CH ₂ Cl	H	97
CH ₂ OPh	H	96
CHOAlI	H	94
CH ₂ OH- <i>n</i> -Bu	H	93

Условие В

R ¹	R ²	Выход, %
Me	H	96
Et	H	97
<i>n</i> -Bu	H	97
(CH ₂) ₄		22 ^a

^a 120°C, 10 бар, 10 ч

Схема 38



Катализатор хорошо работает с разными типами эпоксидов – моноалкил-, арил-замещенные, глицидиловые производные (схема 38), однако с дизамещенными эпоксидами – эффективность падает.

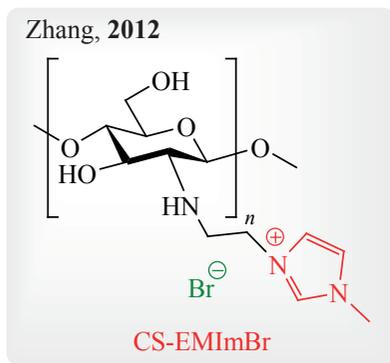
В последующей работе Белецкая и Ганина с соотр. нашли решение для преодоления низкой реакционной способности дизамещенных эпоксидов [115]. Нанесение Zn-ионов (2 мол %) на микропористый MOF NiIC-10-Pr (0.17 мол %) (NiIC – это сокращение от Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry) на основе 2,5-тиофендикарбоксилата (tbc²⁻), DABCO и полиольных лигандов дает [Zn₁₂(tdc)₆(glycol)₆(dabco)₃], который в присутствии TBAI (1.5 мол %) образует эффективную каталитическую систему. В относительно жестких условиях (8–10 бар CO₂, 75–110°C, 24 ч) дизамещенные эпоксиды (циклогексен-, циклопентен- и 2-бутенкарбонат) превращаются в циклические карбонаты с высокими выходами (84–87%). При 5-кратной рециклизации катализатор практически не меняет своей активности.

4. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

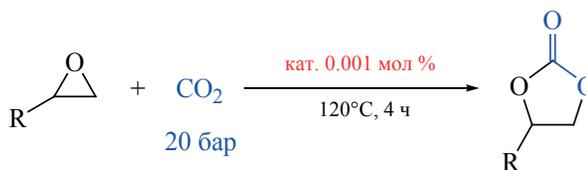
Поскольку успех реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксиду определяется совместным дей-

ствием пары Льюисовой кислоты и нуклеофила (обычно галогенида), можно представить, что и сами ионные пары в определенных условиях также смогут катализировать реакцию. Следуя этой концепции, было показано, что соли щелочных и щелочноземельных металлов, в частности, кальция эффективно катализируют синтез карбонатов, хотя и в жестких условиях [116]. Werner с соотр. разработали получение карбонатов при катализе иодидом кальция активированном 18-краун-6 [117]. Такая система обладает широкой субстратной эффективностью, включая разнообразные дизамещенные эпоксиды. Стандартные глицидиловые эфиры, алкил- и стиролоксиды реагируют при обычных условиях (1 бар CO₂, 23°C, 5 мол % CaI₂-18C6) с выходами 82–99%. Другой пример – реакции без металла, катализируемые только TBAI, где карбонаты образуются с выходами 75–98%, но в более жестких условиях (100°C, 21 бар) и в среде диметилкарбоната (DMC) [118]. North с соотр. обнаружили, что даже без присутствия галогенид-аниона или металла Salphen лиганд самостоятельно катализирует циклокарбосилирование эпоксидов, посредством внутримолекулярной активации водородными связями фенольного фрагмента, выступающего нуклеофилом [119]. Реакция, в этом случае, протекает при 120°C, 1–10 бар CO₂ и 1–

Схема 39



CS-EMImBr 0.001 мол %
20 бар CO₂, 120°C, 4 ч
5 рециклов с незначительным
снижением активности



R	кат.	Выход, %	Селект., %
Me	CS	2	> 99
Me	EMImBr	96	> 99
Me	CS-EMImBr	96	> 99
Me	CS-EMImCl	74	99
H	CS-EMImBr	99	> 99
<i>n</i> -Bu	CS-EMImBr	76	96
Ph	CS-EMImBr	85	99
CH ₂ Cl	CS-EMImBr	85	99

5 мол % salphen. Поэтому не удивительно, что большие успехи принесло использование в реакциях с участием CO₂ ионных жидкостей (ИЖ) [120, 121]. Особенно хорошо проявили себя ИЖ, иммобилизованные на подложках, таких как хитозан (CS) (схема 39) [122]. При этом каталитическая активность ИЖ 1-этил-3-метилимидазолий бромида (EMImBr) полностью сохранялась после иммобилизации на хитозане.

В реакцию вступают различные монозамещенные эпоксины, давая карбонаты с высоким выходом и селективностью. Кроме того, катализатор рециклируется 5 раз практически без потери активности. Естественно, что характер ИЖ, природа ее противоиона имеют большое влияние на конверсию и выход продукта. Seo с сотр. провели синтез иммобилизованной на полимер ИЖ и изучили влияние различных противоионов на каталитическую активность (схема 40) [123].

На примере окиси стирола показано, что все PSIL_X катализируют присоединение CO₂, однако, порядок активности анионов достаточно удивителен, если рассматривать роль со-катализатора как нуклеофила, и выглядит следующим образом: Cl⁻ < Br⁻ < BF₄⁻ < PF₆⁻ < NTf₂⁻. Таким образом, наиболее слабые нуклеофилы с низкой степенью ассоциации с катионом оказываются более активными. Хотя представленный авторами механизм с промежуточным образованием связи C–X выглядит достаточно сомнительным, но реальные результаты впечатляющие. В присутствии 0.1 мол %

PSIL_NTf₂ как моно-, так и дизамещенные эпоксины циклокарбоксилируются в достаточно мягких условиях с выходами 78–91%. Катализатор можно рециклизовать до 8 раз, при этом в течение 5 циклов его активность падает незначительно.

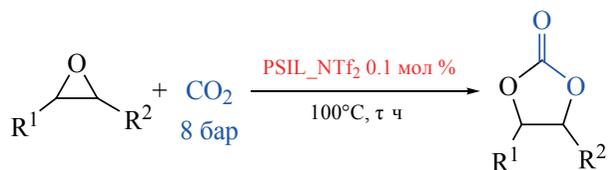
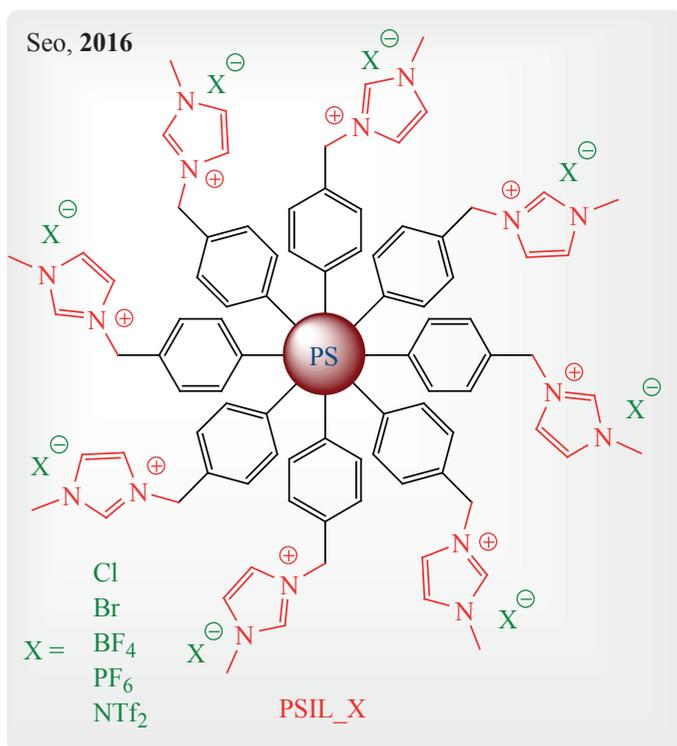
Известно, что ИЖ могут адсорбировать молекулы CO₂ и что эта адсорбционная способность увеличивается при добавлении к таким ИЖ твердых порошков MOF, образующих с ними стабильные суспензии (так называемые porous ionic liquids – PoILs) [124]. Такие суспензии адсорбируют иногда на 60% больше CO₂, чем просто ИЖ [125–127].

Применение такой ИЖ (PoILs) в реакции эпоксидов с CO₂ в качестве органического катализатора, резервуара и реакционной среды оказалось очень эффективным. Использование пористых материалов и фосфониевых ИЖ ZIF-8 в [P_{6,6,6,14}]Cl позволило осуществить реакцию оксида стирола с CO₂ при атмосферном давлении и 80°C с полной конверсией и селективностью при малой загрузке ZIF-8 (схема 41) [124].

5. ЦИКЛОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ АЗИРИДИНОВ

Структурными аналогами эпоксидов с близкими химическими свойствами являются азиридины. Они очень реакционноспособны и находят разнообразное применение в конструировании органических соединений с амино-функцией, а также входят в структуру биологически активных молекул, включая антиканцерогенные соединения [128]. По

Схема 40



R ¹	R ²	τ, ч	Выход, %	Конв., %
<i>n</i> -Bu	H	6	82	100
Ph	H	8	88	100
4MePh	H	8	85	100
CH ₂ Cl	H	6	91	100
CH ₂ OH	H	7	91	100
Me	Me	8	78	100
(CH ₂) ₃		2	78	100
(CH ₂) ₄		10	82	100

5 рециклов с ~ 7% потерей активности

аналогии с циклоприсоединением CO₂ к эпоксидам, реакция азиридинов с CO₂ ведет к образованию соответствующих циклических карбаматов (или 1,3-оксазолодин-2-онов). Оксазолодиноны также относятся к важным гетероциклам, которые широко применяются в качестве вспомогательных хиральных групп (группа Эванса) [129] и входят в структуры фармацевтически значимых молекул, включая такие лекарственные антибиотики, как Линезолид (схема 12), Тебизолид, Радезолид и Эперезолид.

Первым исследованием, где в мягких условиях (1 бар CO₂, комнатная температура) в присутствии галогенидов металлов или тетрабутиламмония было проведено каталитическое циклокарбоксилирование азиридинов, стала работа Endo с сотр. [130]. В отличие от эпоксидов в азиридинах возникает двойственная реакционная способность, связанная с тем, что разрыв связи C–N в процессе внедрения CO₂ может протекать на обоих атомах углерода азиридина в зависимости от строения (схема 42) [131]. Как правило, арилзамещенные

Схема 41

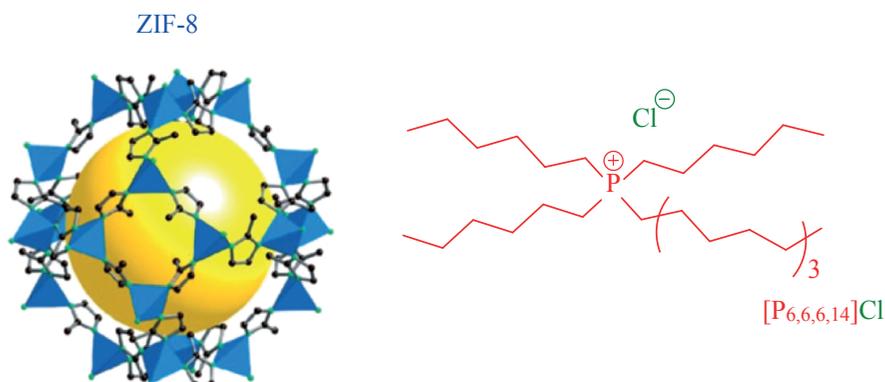
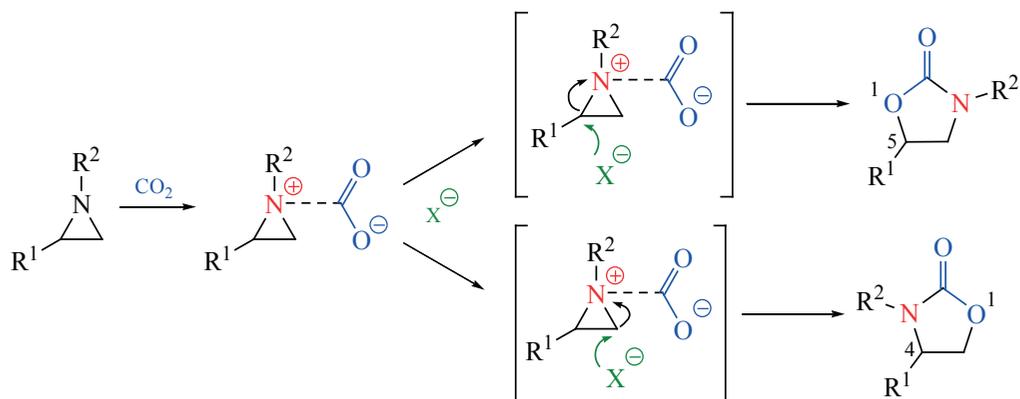


Схема 42



азиридины карбоксилируются в максимальной селективностью, за счет более слабой связи C–N бензильного типа.

Альтернативный механизм с участием кислот Льюиса (LA) предполагает первоначальную координацию LA с атомом азота азиридина, затем раскрытие нуклеофилом и внедрение CO₂ по связи N–LA с последующим замыканием цикла в оксазолидинон.

Zhi-qiang, Xue-hong и Bian-ling представили свежий обзор по синтезу оксазолидинонов из CO₂, в котором помимо азиридинов рассмотрены и другие пути их получения – из β-аминоспиртов, эпоксидов и аминов, пропаргиламинов, вицинальных дигалогенидов с аминами [132].

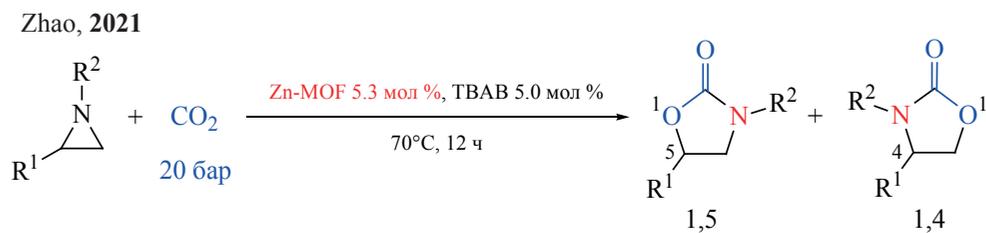
Zhao с сотр. показали, что арилазиридины под действием CO₂ превращаются в оксазолидиноны с высокой региоселективностью и выходом при катализе Zn-кластерным MOF

{[K_{1.2}Na_{2.8}Zn^I₈(HL)₁₂]·4H₂O}_n (HL = моноанион тетразола) с необычной мультицентровой связью Zn^I–Zn^I (схема 43) [133]. Как видно из таблицы результатов циклокарбоксилирование протекает с высокой селективностью и выходами, однако заместители в фенильном кольце снижают селективность.

Предполагают, что высокая активность этой гетерогенной системы связана со стерической загруженностью 3D решетки, которая мешает тесной координации между Zn²⁺ и Br[–], делая анион брома более нуклеофильным. Кроме того, пористая решетка MOF может абсорбировать CO₂ и азиридины, действуя как концентратор. Следует отметить, что данный катализатор обладает активностью и в реакции с эпоксидами и может быть рециклизован, по меньшей мере, 5 раз.

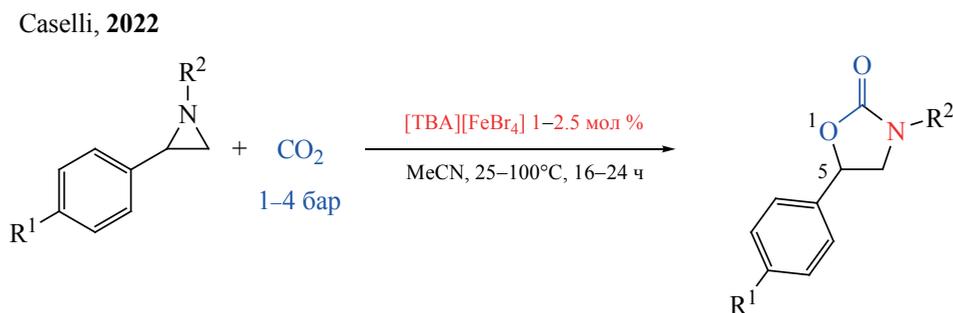
Rampaloni с сотр. исследовали серию карбаматных комплексов (в том числе кластерного типа) не

Схема 43



R ¹	R ²	Конв., %	Выход, %	Селект. 1.5/1.4
Ph	Et	> 99	> 99	98:2
Ph	<i>n</i> -Pr	> 99	98	98:2
Ph	<i>n</i> -Bu	> 99	87	98:2
4-ClPh	Et	> 99	90	92:8
4-MePh	Et	> 99	92	92:8

Схема 44



R ¹	R ²	[кат.], мол %	T, °C	τ, ч	P, бар	Конв., %	Селект., %
H	<i>n</i> -Bu	1.0	25	16	1.0	92	98
H	<i>n</i> -Bu	1.0	25	24	4.0	>99	98
Me	<i>n</i> -Bu	1.0	25	16	1.0	94	85
F	<i>n</i> -Bu	1.0	25	24	4.0	>99	>99
Cl	<i>n</i> -Bu	1.0	25	24	4.0	>99	>99
OMe	<i>n</i> -Bu	1.0	25	16	1.0	95	48
H	Me	2.5	25	16	1.0	>99	84
H	H	2.5	25	16	1.0	>99	90
H	All	2.5	25	16	1.0	>99	>99
H	Bn	2.5	25	16	1.0	>99	96
H	<i>i</i> -Pr	2.5	100	16	16.0	>99	30
H	Ts	2.5	100	16	16.0	45	40

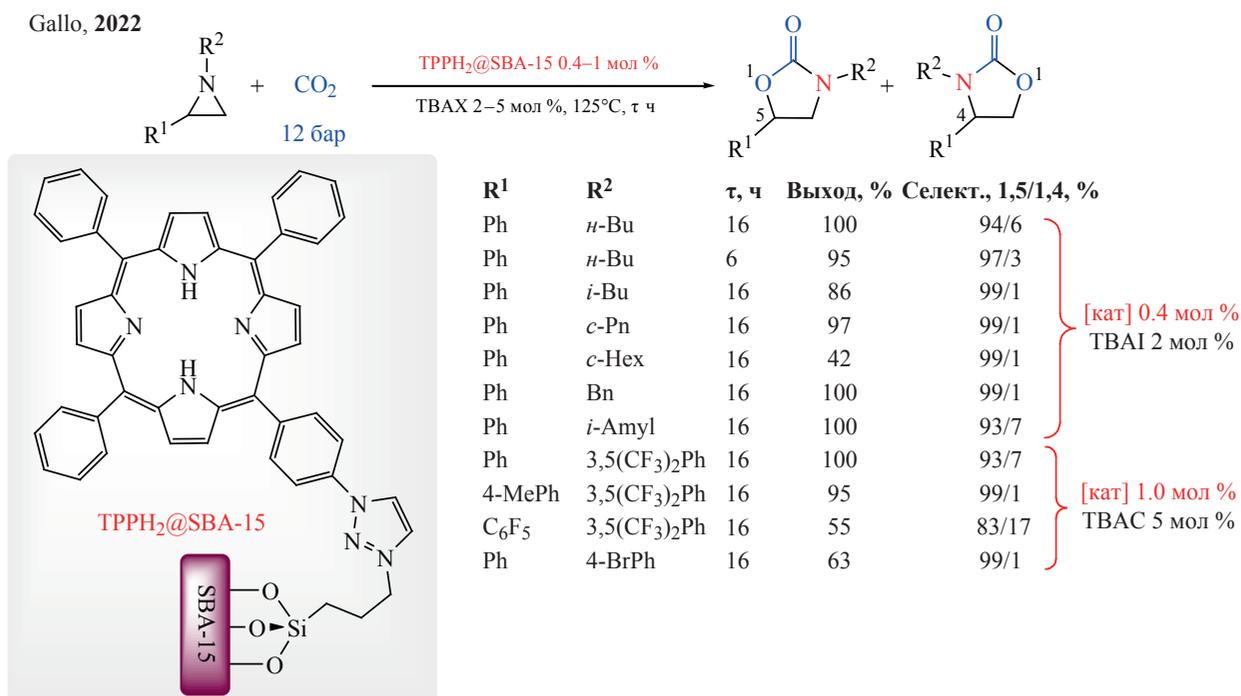
драгоценных металлов (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Fe, Co, Al, Cu, Ag) в карбоксилировании азиридинов [134]. Среди всех соединений более высокой активностью выделялись карбаматные комплексы тантала и ниобия в тестовой реакции с *N*-метилстирилазиридином, где выходы циклических карбаматов достигали 61–66%. Добавка со-катализатора выявила более перспективную систему [NbCl₃(O₂CNEt₂)₂] (1 мол %)/ТВАI (5 мол %), с которой выход продукта достиг 86% (1 бар CO₂, 25°C, 24 ч).

Caselli с сотр. [135] показали, что простая соль тетрабутиламмония тетрабромферрата ([ТВА][FeBr₄]) катализирует превращение азиридинов в 5-замещенные 1,3-оксазолидин-2-оны в мягких условиях (1 бар CO₂, 25°C, [ТВА][FeBr₄] 1.0 мол %). Особенность такой системы проявляется в более высокой селективности к 1,5-изомеру, чем с FeBr₃ (1.5–88%) и большей эффективностью, чем с ТВАВ (12% выход). Был проведен большой скрининг различных арилазиридинов, который показал хорошую общую эффективность предлагаемой соли (схема 44).

Как показывают результаты скрининга, наиболее проблемными субстратами являются соединения, содержащие донорные заместители в арильном заместителе, а также с разветвленными и акцепторными группами при азоте. Следует подчеркнуть, что указанная селективность относится не к смеси 1,5/1,4-региоизомеров (идентифицируемая примесь 1,4-изомера не превышает 2%), а к *цис/транс*-1,4-диалкил-2,5-диарилпиперазинам – продуктам димеризации азиридинов.

Порфириновые производные также хорошо проявили себя в реакции карбоксилирования азиридинов. Gallo с сотр. вначале изучили гомогенный вариант катализа с TPPH₂ (см. структуру TPP на схеме 13) [136], а позже синтезировали гетерогенный катализатор с иммобилизованным на мезопористом силикагельном носителе (SBA-15) тетрафенилпорфирином (TPPH₂) (схема 13) [137]. Данный катализатор TPPH₂@SBA-15 был относительно малоактивен с эпоксидами, однако в реакции с азиридинами в присутствии со-катализатора ТВАI или ТВАС были достигнуты заметные результаты (схема 45).

Схема 45



N-Алкил-замещенные фенилазиридины в оптимизированных условиях с **TPPH₂@SBA-15** присоединяли CO₂ исключительно региоселективно с высоким выходом даже с разветвленными радикалами, за исключением циклогексильного, где выход составил 42%. Высокая селективность была получена и с азиридинами с *N*-ди(трифтометил)-фенильным заместителем, которые менее реакционноспособны. В этом случае, для лучшего протекания реакции загрузка катализатора была увеличена до 1.0 мол %, а вместо ТВАІ значительно большую эффективность (~ 4 раза) проявила хлоридная соль ТВАС без заметного образования других продуктов. Возможность рециклизации катализатора и химическую стабильность иммобилизованного порфирина проверяли в четырех последовательных циклах, последовательно фильтруя-промывая-высушивая **TPPH₂@SBA-15** перед каждым новым циклом. Выход продукта и селективность не менялись, подтверждая устойчивость катализатора.

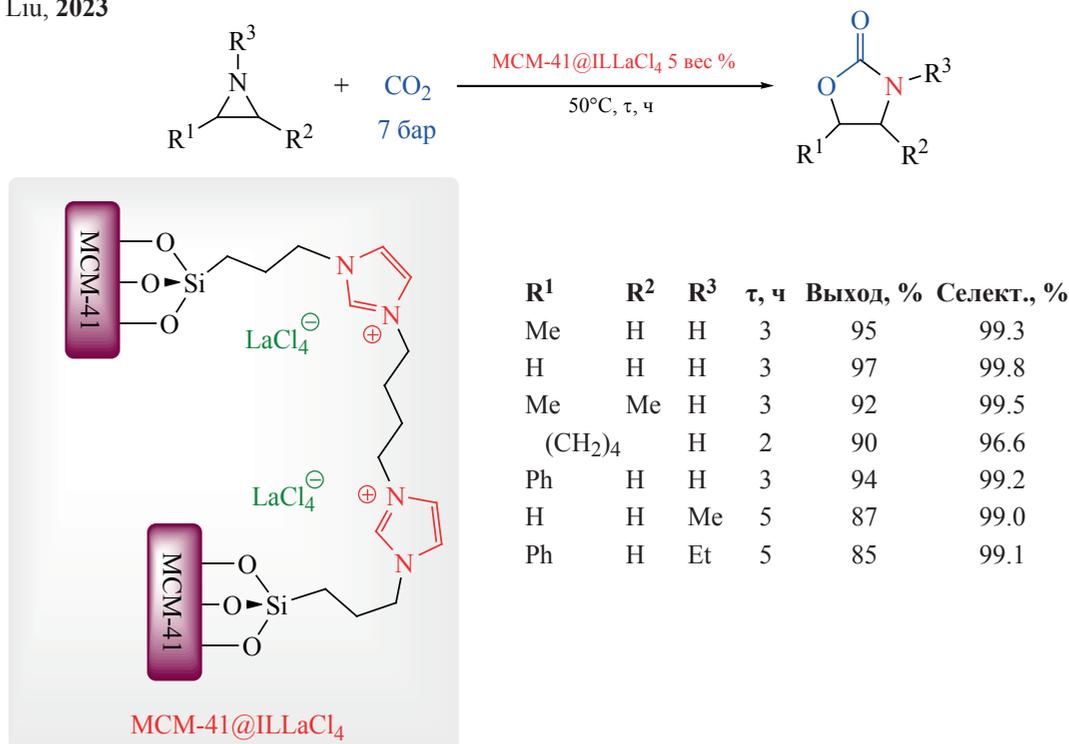
Продолжая изучение порфириновых систем, Manco и Gallo с сотр. получили серию протонированных порфиринов **TPPH₄²⁺X₂⁻**, где X = Cl, Br, I, TFA, ClAcO, Cl₂AcO [138]. Самыми удобными и эффективными оказались **TPPH₄²⁺Cl₂⁻** и

TPPH₄²⁺Br₂⁻. Циклокарбокслирование фенилазиридинов с различными *N*-заместителями (1 мол % кат., 12 бар CO₂, 100°C, 16 ч в DCE) протекает в основном количественно и 100% селективно, за исключением разветвленных заместителей – изобутил (69%), циклопентил (20%), циклогексил (23%), бензил (61%). Карбаматов не образуется вовсе в этих условиях с *tert*-бутильным и *втор*-бутильным заместителями. Предполагаемый механизм включает электрофильную активацию азиридина протонированием с последующим внедрением CO₂. Согласно DFT расчетам катализатор способен к активированию как азиридина, так и молекулы CO₂. Было установлено, что, по меньшей мере, в трех последовательных циклах катализатор не теряет своей активности. Учитывая дешевизну, легкость синтеза и доступность исходного **TPP**, данная система интересна для применения.

ИЖ нанесенные на полимерный носитель также оказались хорошими катализаторами синтеза оксазолидинонов. Liu с сотр. иммобилизовали на мезопористом носителе MCF-41 имидазолиевую ИЖ с противоионами LaCl₄ [139]. Данная система отлично катализировали синтез оксазолидинонов в относительно мягких условиях (7 бар CO₂, 50°C, 3–5 ч). Продукты, в основном NH-азиридины,

Схема 46

Liu, 2023



включая дизамещенные, получают с высокими выходами 85–97% и селективностью > 99% (схема 46).

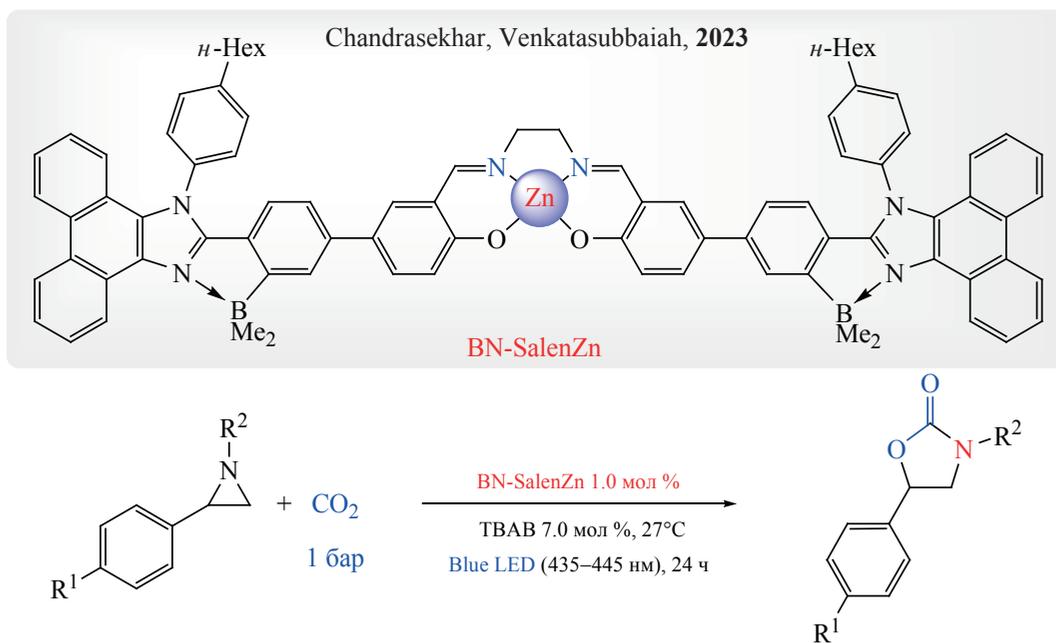
Интересная работа была сделана Chandrasekhar и Venkatasubbaiah с сотр., обнаруживших условия для фотоактивации каталитического карбоксилирования азиридинов селеновым комплексом цинка конъюгированным с *BN*-фенантроимидазольными фрагментами **BN-SalenZn** [140]. В оптимизационных экспериментах видно, что при проведении реакции с облучением выход увеличивается с 62 до 95% относительно темновой реакции. Более того, в исследуемых условиях отдельно катализатор **BN-SalenZn** (0% карбамата) или со-катализатор **TBAB** (19% карбамата) – не эффективны. Скрининг каталитической системы **BN-SalenZn** (1.0 мол %)/**TBAB** (7.0 мол %)/**Blue LED** показал широкую субстратную применимость (схема 47). Реакция тестировалась на различных стиролазиридинах, включая соединения с донорными 4-алкильными заместителями. Авторами отмечаются, в подавляющем большинстве примеров, высокие выходы 1,5-карбаматов. Фактически, данная работа открывает новые возможности для настройки

каталитических свойств селеновых катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка каталитического циклокарбоксилирования эпоксидов CO₂ представляет обширное и важное поле научных исследований, в которые вовлечены множество коллективов по всему миру. Достигнуто понимание механизма этого процесса и важная роль кооперативного действия кислот Льюиса (металлы или катионные органические центры) и нуклеофила – со-катализатора. Показано, что относительно простые системы с дешевыми металлами (Al, Fe, Zn) составляют основу активных катализаторов. Наиболее успешные каталитические системы эффективно работают при обычных условиях (атмосферное давление CO₂ и комнатная температура). Однако для достижения высоких значений продуктивности и скорости катализа необходима повышенная температура. Рекордсменом каталитической эффективности на сегодняшний день являются порфириновые комплексы цинка, на которых достигнуты значения TON 310000 и TOF 40000 ч⁻¹. В то же время, даже простые соли металлов, нанесенные на гетероген-

Схема 47



R ¹	R ²	Выход, %	R ¹	R ²	Выход, %
H	<i>n</i> -Bu	91	H	Bn	84
H	<i>n</i> -Hex	97	Me	Bn	94
H	<i>n</i> -Pr	81	Me	PMB	95
H	Et	86	Me	<i>n</i> -Hex	92
H	Me	89	Me	<i>n</i> -Bu	81
H	<i>c</i> -Pr	49	Me	<i>n</i> -Pr	94
H	<i>i</i> -Pr	15	<i>t</i> -Bu	Bn	81
H	CF ₃ CH ₂	63	F	Bn	94

ный носитель, могут стать отличными и дешевыми каталитическими системами пригодными для промышленного внедрения. Аналогично эпоксидам стиролазиридины могут циклокарбоксилироваться в 1,3-оксазолидин-2-оны. В этом случае, важную роль играет диастереоселективность раскрытия азиридина, которая максимальна на производных стирола с различными каталитическими системами, в том числе, гетерогенными и безметалльными. Перспективной находкой можно считать работу по фотоактивации циклокарбоксилирования на модифицированных salenовых лигандах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Раздел работы 1 и 3 выполнен при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-13-00223П, рук. Белецкая И.П.) Разделы работы 2 и 4 выполнены в рамках государственного зада-

ния Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Кузнецов Н.Ю.); раздел 5 в рамках государственного задания № 075-03-2023-642 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Кузнецов Н.Ю.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецов Николай Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2702-5366>

Белецкая Ирина Петровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9705-1434>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кузнецов Н.Ю., Максимов А.Л., Белецкая И.П. *ЖОрХ.* **2022**, 58, 1267–1301. [Kuznetsov N.Yu., Ma-

- ximov A.L., Beletskaya I.P. *Russ. J. Org. Chem.* **2022**, *58*, 1681–1711. doi 10.1134/S1070428022120016
2. Artz J., Muller T.E., Thenert K., Kleinekorte J., Meys R., Sternberg A., Bardow A., Leitner W. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 434–504. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00435
 3. Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742. doi 10.1021/cr4002758
 4. Dibenedetto A., Angelini A. *Adv. Inorg. Chem.* **2014**, *66*, 25–81. doi 10.1016/B978-0-12-420221-4.00002-0
 5. Bernini R., Mincione E., Barontini M., Crisante F., Fabrizi G., Gambacorta A. *Tetrahedron.* **2007**, *63*, 6895–6900. doi 10.1016/j.tet.2007.04.039
 6. Schäffner B., Holz J., Verevkin S.P., Börner A. *ChemSusChem.* **2008**, *1*, 249–253. doi 10.1002/cssc.200700142
 7. Schäffner B., Holz J., Verevkin S.P., Börner A. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 768–771. doi 10.1016/j.tetlet.2007.11.199
 8. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3243–3262. doi 10.1039/C1EE01598B
 9. Ouhib F., Meabe L., Mahmoud A., Grignard B., Thomassin J.-M., Boschini F., Zhu H., Forsyth M., Mecerreyes D., Detrembleur C. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 922–931. doi 10.1021/acsapm.9b01130
 10. Su C.-C., He M., Amine R., Chen Z., Sahore R., Rago N.D., Amine K. *Energy Storage Mater.* **2019**, *17*, 284–292. doi 10.1016/j.ensm.2018.11.003
 11. Borodin O., Olguin M., Ganesh P., Kent P.R.C., Allen J.L., Henderson W.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 164–175. doi 10.1039/C5CP05121E
 12. Truong C.C., Mishra D.K., Mishra V. *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. Eds. I.R. Boddula, M.I. Ahamed, A.M. Asiri. Amsterdam: Elsevier, **2021**, 253–275. doi 10.1016/B978-0-12-819721-9.00010-8
 13. Meshksar M., Afshariani F., Rahimpour M.R. *Applications of Nanotechnology for Green Synthesis. Nanotechnology in the Life Sciences*. Cham: Springer, **2020**, 435–455. doi 10.1007/978-3-030-44176-0_16
 14. Schäffner B., Schäffner F., Verevkin S.P., Börner A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554–4581. doi 10.1021/cr900393d
 15. Beattie C., North M., Villuendas P. *Molecules.* **2011**, *16*, 3420–3432. doi 10.3390/molecules16043420
 16. Morcillo M., North M., Villuendas P. *Synthesis.* **2012**, *12*, 1918–1925. doi 10.1055/s-0030-1260038
 17. Park J.H., Jeon J.Y., Lee J.J., Jang Y., Varghese J.K., Lee B.Y. *Macromolecules.* **2013**, *46*, 3301–3308. doi 10.1021/ma400360w
 18. Guo W., Gomez J.E., Cristofol A., Xie J., Kleij A.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13735–13747. doi 10.1002/anie.201805009
 19. Liu S., Wang X. *Curr. Opin. Green Sust. Chem.* **2017**, *3*, 61–66. doi 10.1016/j.cogsc.2016.08.003
 20. Arai R., Seto K., Bell A., Sugimoto H. *Polym. J.* **2018**, *50*, 301–307. doi 10.1038/s41428-017-0020-8
 21. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E., Adhikari B. *Eur. Polym. J.* **2019**, *118*, 668–684. doi 10.1016/j.eurpolymj.2019.06.032
 22. Fleischer M., Blattmann H., Mülhaupt R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 934–942. doi 10.1039/C3GC00078H
 23. Prasad D., Patil K.N., Chaudhari N.K., Kim H., Nagara-ja B.M., Jadhav A.H. *Catal. Rev. Sci. Engin.* **2022**, *64*, 356–443. doi 10.1080/01614940.2020.1812212
 24. Chirik P., Morris R. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2495–2495. doi 10.1021/acs.accounts.5b00385
 25. D’Elia V., Kleij A.W. *Green Chem. Eng.* **2022**, *3*, 210–227. doi 10.1016/j.gce.2022.01.005
 26. Meléndez J., North M., Pasquale R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3323–3326. doi 10.1002/ejic.200700521
 27. Rulev Yu.A., Gugkaeva Z., Maleev V.I., North M., Belokon Yu.N. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1614–1623. doi 10.3762/bjoc.11.176
 28. Woo W.H., Hyun K., Kim Y., Ryu J.Y., Lee J., Kim M., Park M.H., Kim Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5372–5378. doi 10.1002/ejic.201701169
 29. Castro-Gómez F., Salassa G., Kleij A.W., Bo C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6289–6298. doi 10.1002/chem.201203985
 30. Aida T., Inoue S. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1304–1309. doi 10.1021/ja00343a038
 31. Chen Y., Luo R., Xu Q., Zhang W., Zhou X., Ji H. *ChemCatChem.* **2017**, *9*, 767–773. doi 10.1002/cctc.201601578
 32. Whiteoak C.J., Kielland N., Laserna V., Castro-Gómez F., Martin E., Escudero-Adán E.C., Bo C., Kleij A.W. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2264–2275. doi 10.1002/chem.201302536
 33. Meléndez D.O., Lara-Sánchez A., Martínez J., Wu X., Otero A., Castro-Osma J.A., North M., Rojas R.S. *ChemCatChem.* **2018**, *10*, 2271–2277. doi 10.1002/cctc.201702014
 34. Kim Y., Hyun K., Ahn D., Kim R., Park M.H., Kim Y. *ChemSusChem.* **2019**, *12*, 4211–4220. doi 10.1002/cssc.201901661
 35. North M., Young C. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 93–99. doi 10.1039/c0cy00023j

36. Alvaro M., Baleizao C., Carbonell E., El Ghouli M., García H., Gigante B. *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 12131–12139. doi 10.1016/j.tet.2005.07.114
37. Pascanu V., Miera G.G., Inge A.K., Martín-Matute B. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7223–7234. doi 10.1021/jacs.9b00733
38. Yaroshevsky A.A. *Geochem. Int.* **2006**, *44*, 48–55. doi 10.1134/S001670290601006X
39. Lu X.-B., Feng X.-J., He R. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *234*, 25–34. doi 10.1016/S0926-860X(02)00223-5
40. Lu X.-B., He R., Bai C.-X. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *186*, 1–11. doi 10.1016/S1381-1169(01)00442-3
41. North M., Pasquale R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946–2948. doi 10.1002/anie.200805451
42. Clegg W., Harrington R.W., North M., Pasquale R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6828–6843. doi 10.1002/chem.201000030
43. Meléndez J., North M., Villuendas P. *Chem. Commun.* **2009**, *18*, 2577–2579. doi 10.1039/b900180h
44. North M., Villuendas P., Young C. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2736–2740. doi 10.1016/j.tetlet.2012.03.090
45. Gordon J.E. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2760–2763. doi 10.1021/jo01019a060
46. Tian D., Liu B., Gan Q., Li H., Darensbourg D.J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2029–2035. doi 10.1021/cs300462r
47. Castro-Osma J.A., North M., Wu X. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2100–2107. doi 10.1002/chem.201504305
48. Martínez J., Castro-Osma J.A., Alonso-Moreno C., Rodríguez-Diéguez A., North M., Otero A., Lara-Sánchez A. *ChemSusChem*. **2017**, *10*, 1175–1185. doi 10.1002/cssc.201601370
49. Ren Y., Jiang O., Zeng H., Mao Q., Jiang H. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 3243–3249. doi 10.1039/c5ra24596f
50. Carvalho P.A., Comerford J.W., Lamb K.J., North M., Reiss P.S. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 345–354. doi 10.1002/adsc.201801229
51. Alvaro M., Baleizao C., Carbonell E., El Ghouli M., García H., Gigante B. *Tetrahedron*. **2005**, *61*, 12131–12139. doi 10.1016/j.tet.2005.07.114
52. Supasitmongkol S., Styring P. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1622–1630. doi 10.1039/c3cy01015e
53. Rintjema J., Epping R., Fiorani G., Martín E., Escudero-Adán E.C., Kleij A.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3972–3976. doi 10.1002/anie.201511521
54. Lee Y., Choi J., Kim H. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5036–5039. doi 10.1021/acs.orglett.8b02186
55. Barbachyn M.R., Ford C.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2010–2023. doi 10.1002/anie.200200528
56. Chen Y., Luo R., Xu Q., Zhang W., Zhou X., Ji H. *ChemCatChem*. **2017**, *9*, 767–773. doi 10.1002/cctc.201601578
57. Xu W., Chen M., Yang Y., Chen K., Li Y., Zhang Z., Luo R. *ChemCatChem*. **2023**, *15*, e202201441. doi 10.1002/cctc.202201441
58. Qin Y., Guo H., Sheng X., Wang X., Wang F. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2853–2858. doi 10.1039/c4gc02310b
59. Ji D., Lu X., He R. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *203*, 329–333. doi 10.1016/S0926-860X(00)00500-7
60. Lu X.B., Wang H., He R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *186*, 33–42. doi 10.1016/S1381-1169(02)00181-4
61. Bauer I., Knölker H.-J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170–3387. doi 10.1021/cr500425u
62. *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*. Ed. B. Plietker. Weinheim: Wiley-VCH, **2008**.
63. Wei D., Darcel C. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2550–2610. doi 10.1021/acs.chemrev.8b00372
64. Della Monica F., Buonerba A., Capacchione C. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 265–282. doi 10.1002/adsc.201801281
65. Whiteoak C.J., Martin E., Belmonte M.M., Benet-Buchholz J., Kleij A.W. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 469–476. doi 10.1002/adsc.201100752
66. Taherimehr M., Al-Amsyar S.M., Whiteoak C.J., Kleij A.W., Pescarmona P.P. *Green Chem.* **2013**, *15*, 3083–3090. doi 10.1039/C3GC41303A
67. Maya E.M., González-Lucas M., Iglesias M. *ChemistrySelect*. **2017**, *2*, 9516–9522. doi 10.1002/slct.201702077
68. Buonerba A., De Nisi A., Grassi A., Milione S., Capacchione C., Vagin S., Rieger B. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 118–123. doi 10.1039/C4CY01187B
69. Della Monica F., Vummaleti S.V.C., Buonerba A., De Nisi A., Monari M., Milione S., Grassi A., Cavallo L., Capacchione C. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3231–3243. doi 10.1002/adsc.201600621
70. Della Monica F., Maity B., Pehl T., Buonerba A., De Nisi A., Monari M., Grassi A., Rieger B., Cavallo L., Capacchione C. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6882–6893. doi 10.1021/acscatal.8b01695
71. Fuchs M.A., Zevaco T.A., Ember E., Walter O., Held I., Dinjus E., Döring M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5322–5329. doi 10.1039/c3dt32961e
72. Chen F., Liu N., Dai B. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 9065–9075. doi 10.1021/acssuschemeng.7b01990
73. Dengler J.E., Lehenmeier M.W., Klaus S., Anderson C.E., Herdtweck E., Rieger B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *3*, 336–343. doi 10.1002/ejic.201000861

74. Cozzolino M., Leo V., Tedesco C., Mazzeo M., Lamberti M. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 13229–13238. doi 10.1039/c8dt03169j
75. Driscoll O.J., Stewart J.A., McKeown P., Jones M.D. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 6063–6067. doi 10.1039/D0NJ00725K
76. Kang Y.Y., Kim Y., Lee J., Park H.R. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36*, 1296–1299. doi 10.1002/bkcs.10236
77. Cuesta-Aluja L., Masdeu-Bultó A.M. *ChemistrySelect.* **2016**, *1*, 2065–2070. doi 10.1002/slct.201600488
78. Abu-Surrah A.S., Abdel-Halim H.M., Abu-Shehab H.A.N., Al-Ramahi E. *Transit. Met. Chem.* **2017**, *42*, 117–122. doi 10.1007/s11243-016-0113-9
79. Al-Qaisi F., Genjang N., Nieger M., Repo T. *Inorganica Chim. Acta.* **2016**, *442*, 81–85. doi 10.1016/j.ica.2015.11.023
80. Andrea K.A., Butler E.D., Brown T.R., Anderson T.S., Jagota D., Rose C., Lee E.M., Goulding S.D., Murphy J.N., Kerton F.M., Kozak C.M. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11231–11240. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01909
81. Taherimehr M., Sertã J.P.C.C., Kleij A.W., Whiteoak C.J., Pescarmona P.P. *ChemSusChem.* **2015**, *8*, 1034–1042. doi 10.1002/cssc.201403323
82. Alhashmialameer D., Collins J., Hattenhauer K., Kerton F.M. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5364–5373. doi 10.1039/c6cy00477f
83. Mao H.-F., Fu H.-Q., Liu J.-B., Zhao Y. *J. Environ. Chem. Ing.* **2022**, *10*, 108629. doi 10.1016/j.jece.2022.108629
84. Buchard A., Kember M.R., Sandeman K.G., Williams C.K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 212–214. doi 10.1039/c0cc02205e
85. Pappuru S., Shpasser D., Carmieli R., Shekhter P., Jentoft F.C., Gazit O.M. *ACS Omega.* **2022**, *7*, 24656–24661. doi 10.1021/acsomega.2c02488
86. *Zinc Catalysis: Applications in Organic Synthesis.* Eds. S. Enthaler, X.-F. Wu. Weinheim: Wiley-VCH, **2015**.
87. Mercadé E., Zangrando E., Claver C., Godard C. *ChemCatChem.* **2016**, *8*, 234–243. doi 10.1002/cctc.201500772
88. Vignesh Babu H., Muralidharan K. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1238–1248. doi 10.1039/c2dt31755a
89. Ma R., He L.N., Zhou Y.B. *Green Chem.* **2016**, *18*, 226–231. doi 10.1039/c5gc01826a
90. He S., Wang F., Tong W.L., Yiu S.M., Chan M.C.W. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1017–1020. doi 10.1039/c5cc08794e
91. Martín C., Whiteoak C.J., Martín E., Martínez Belmonte M., Escudero-Adán E.C., Kleij A.W. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1615–1621. doi 10.1039/c3cy01043k
92. Karame I., Zaher S., Eid N., Christ L. *Mol. Catal.* **2018**, *456*, 87–95. doi 10.1016/j.mcat.2018.07.001
93. Ju P., Qi W., Guo B., Liu W., Wu Q., Su Q. *Catal. Lett.* **2022**, *153*, 2125–2136. doi 10.1007/s10562-022-04131-y
94. Ema T., Miyazaki Y., Koyama S., Yano Y., Sakai T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4489–4491. doi 10.1039/C2CC30591G
95. Maeda C., Taniguchi T., Ogawa K., Ema T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 134–138. doi 10.1002/anie.201409729
96. Maeda C., Shimonishi J., Miyazaki R., Hasegawa J.Y., Ema T. *Chem. A Eur. J.* **2016**, *22*, 6556–6563. doi 10.1002/chem.201600164
97. Chen J., Xu Y., Gan Z., Peng X., Yi X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1733–1739. doi 10.1002/ejic.201801246
98. Sobrino S., Navarro M., Fernández-Baeza J., Sánchez-Barba L.F., Garcés A., Lara-Sánchez A., Castro-Osma J.A. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10733–10742. doi 10.1039/c9dt01844a
99. Kuznetsova S.A., Rulev Y.A., Larionov V.A., Smol'yakov A.F., Zubavichus Y.V., Maleev V.I., Li H., North M., Saghyan A.S., Belokon Y.N. *ChemCatChem.* **2019**, *11*, 511–519. doi 10.1002/cctc.201800908
100. Cozzolino M., Melchionno F., Santulli F., Mazzeo M., Lamberti M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1645–1653. doi 10.1002/ejic.202000119
101. Takaishi K., Nath B.D., Yamada Y., Kosugi H., Ema T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9984–9988. doi 10.1002/anie.201904224
102. Yang Y., Hayashi Y., Fujii Y., Nagano T., Kita Y., Ohshima T., Okuda J., Mashima K. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 509–513. doi 10.1039/c1cy00404b
103. Kumar R., Sahoo S.C., Nanda P.K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1057–1064. doi 10.1002/ejic.202001
104. Bousquet B., Martinez A., Dufaud V. *ChemCatChem.* **2018**, *10*, 843–848. doi 10.1002/cctc.201701481
105. Naveen K., Ji H., Kim T.S., Kim D., Cho D.-H. *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, *280*, 119395. doi 10.1016/j.apcatb.2020.119395
106. Milani J.L.S., Oliveira I.S., Dos Santos P.A., Valdo A.K.S.M., Martins F.T., Cangussu D., Das Chagas R.P. *Cuihua Xuebao/Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 245–249. doi 10.1016/S1872-2067(17)62992-9
107. Wang Z., Bu Z., Cao T., Ren T., Yang L., Li W. *Polyhedron.* **2012**, *32*, 86–89. doi 10.1016/j.poly.2011.07.002

108. Xie Y., Wang T.T., Yang R.X., Huang N.Y., Zou K., Deng W.Q. *ChemSusChem*. **2014**, *7*, 2110–2114. doi 10.1002/cssc.201402162
109. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17260–17269. doi 10.1021/jacs.9b08322
110. Jabbari V., Veleta J.M., Zarei-Chaleshtori M., Gardea-Torresdey J., Villagrán D. *Chem. Eng. J.* **2016**, *304*, 774–783. doi 10.1016/j.cej.2016.06.034
111. Agarwal R.A., Gupta A.K., De D. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2010–2018. doi 10.1021/acs.cgd.8b01462
112. Yue Y., Cai P., Xu K., Li H., Chen H., Zhou H.-C., Huang N. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 18052–18060. doi 10.1021/jacs.1c06238
113. Han Q., Qi B., Ren W., He C., Niu J., Duan C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10007. doi 10.1038/ncomms10007
114. Bondarenko G.N., Dvurechenskaya E.G., Ganina O.G., Alonso F., Beletskaya I.P. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *254*, 380–390. doi 10.1016/j.apcatb.2019.04.024
115. Bondarenko G.N., Ganina O.G., Lysova A.A., Fedin V.P., Beletskaya I.P. *J. CO₂ Util.* **2021**, *53*, 101718. doi 10.1016/j.jcou.2021.101718
116. Comerford J.W., Ingram I.D.V., North M., Wu X. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1966–1987. doi 10.1039/C4GC01719F
117. Steinbauer J., Spannenberg A., Werner T. *Green Chem.* **2017**, *19*, 3769–3779. doi 10.1039/C7GC01114H
118. Kumar S., Jain S.L., Sain B. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6957–6959. doi 10.1016/j.tetlet.2011.10.082
119. Wu X., Chen C., Guo Z., North M., Whitwood A.C. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1895–1906. doi 10.1021/acscatal.8b04387
120. Shi F., Deng Y., SiMa T., Peng J., Gu Y., Qiao B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3257–3260. doi 10.1002/anie.200351098
121. Rehman A., Saleem F., Javed F., Ikhtlaq A., Ahmad S.W., Harvey A. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105113. doi 10.1016/j.jece.2021.105113
122. Sun J., Wang J., Cheng W., Zhang J., Li X., Zhang S., She Y. *Green Chem.* **2012**, *14*, 654–660. doi 10.1039/C2GC16335G
123. Jadhav A.H., Thorat G.M., Lee K., Lim A.C., Kang H., Seo J.G. *Catal. Today.* **2016**, *265*, 56–67. doi 10.1016/j.cattod.2015.09.048
124. Zhou Y., Avila J., Berthet N., Legrand S., Santini C.C., Gomes M.C., Dufaud V. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7922–7925. doi 10.1039/D1CC02642A
125. Gomes M.C., Pison L., Červinka C., Padua A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11909–11912. doi 10.1002/anie.201805495
126. Avila J., Červinka C., Dugas P.-Y., Pádua A.A.H., Costa M. *Adv. Mater. Interfaces.* **2021**, *8*, 2001982. doi 10.1002/admi.202001982
127. Avila J., Lepre L.F., Santini C.C., Tiano M., Denis-Quanquin S., Szeto K.C., Padua A.A.H., Gomes M.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12876–12882. doi 10.1002/anie.202100090
128. *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*. Ed. A.K. Yudin. Weinheim: Wiley-VCH, **2006**.
129. Zadsirjan V., Heravi M.M. *Curr. Org. Synth.* **2018**, *15*, 3–20. doi 10.2174/1570179414666170601115831
130. Sudo A., Morioka Y., Koizumi E., Sanda F., Endo T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7889–7891. doi 10.1016/j.tetlet.2003.09.011
131. Phung C., Pinhas A.R. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4552–4554. doi 10.1016/j.tetlet.2010.06.110
132. Wang B., Guo Z., Wei X. *J. Fuel Chem. Technol.* **2023**, *51*, 85–100. doi 10.1016/S1872-5813(22)60055-0
133. Cao C.-S., Shi Y., Xua H., Zhao B. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 7537–7540. doi 10.1039/d1cc01865e
134. Bresciani G., Zacchini S., Marchetti F., Pampaloni G. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 5351–5359. doi 10.1039/D1DT00525A
135. Panza N., Alberti M., Galiè S., Damiano C., Cargnoni F., Trioni M.I., Caselli A. *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200908. doi 10.1002/ejoc.202200908
136. Sonzini P., Damiano C., Intrieri D., Mancab G., Gallo E. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2961–2969. doi 10.1002/adsc.202000175
137. Sonzini P., Berthet N., Damiano C., Dufaud V., Gallo E. *J. Catal.* **2022**, *414*, 143–154. doi 10.1016/j.jcat.2022.08.036
138. Cavalleri M., Damiano C., Manca G., Gallo E. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202729. doi 10.1002/chem.202202729
139. Hu Y., Yang L., Liu X. *Molecules.* **2023**, *28*, 242. doi 10.3390/molecules28010242
140. Nayak P., Chandrasekar Murali A., Rao Velpuri V., Chandrasekhar V., Venkatasubbaiah K. *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 230–237. doi 10.1002/adsc.202201253

Application of CO₂ as C₁-Synthon in Organic Chemistry: II: Catalytic Synthesis of Cyclic Carbonates (Carbamates) from CO₂ and Epoxides (Aziridines)

N. Yu. Kuznetsov^{a, b} and I. P. Beletskaya^{c, *}

^a A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia

^b A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, ul. Vavilova, 28, Moscow, 119991 Russia

^c Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: beletska@org.chem.msu.ru

Received April 30, 2023; revised May 11, 2023; accepted May 12, 2023

CO₂ composes cheap, easily available and practically inexhaustible source of synthetic carbon (C₁-synthon). Among the various transformations of carbon dioxide, synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbamates from aziridines can be referred to the priority areas in the development of contemporary chemical synthesis and catalysis. Cyclic carbonates found wide application in modern industry (electrolytes, solvents, reagents, polymers) and their use and production will be constantly increased. At the forefront of research appears the development of effective catalytic processes, allowing carry out the synthesis of carbonates under mild conditions (atmospheric pressure of CO₂ or lower, temperature – 25°C) with low catalyst loads, which sustains its high activity for a long time and is affordable. In the current review we analyze the existing directions of research and catalytic systems based on salts of cheap and earth-abundant metals Al³⁺, Fe²⁺(³⁺) and Zn²⁺ for the preparation of cyclic carbonates from epoxides and carbamates from aziridines.

Keywords: carbon dioxide, CO₂, C₁-synthon, epoxides, aziridines, cyclic carbonates, 1,3-oxazolidine-2-ones, catalysis