

超临界二氧化碳介质中端炔 C—H 键与 CO₂ 的羧化反应研究李发旺^{a,b} 索全伶^{*,a} 洪海龙^a 竺宁^a 王亚琦^a 韩利民^{*,a}^(a) 内蒙古工业大学化工学院 呼和浩特 010051)^(b) 内蒙古化工职业学院化学工程系 呼和浩特 010070)

摘要 建立了一个不使用有机溶剂的端炔 C—H 键羧化新体系: 在 Ag(I)/DBU (1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯)催化体系中, 通过超临界二氧化碳与端基炔的羧化反应, 以较高产率得到了相应丙炔酸产物. 在反应体系中, 超临界二氧化碳既是反应物又是反应溶剂; 助剂 DBU 起到了碱、亲核体和共催化剂的作用, 并能够明显加快反应速率. 筛选出的催化体系具有良好的催化反应活性和底物适应能力, 能够实现液态、固态端基炔与超临界二氧化碳的直接羧化反应, 为制备功能化丙炔酸类化合物提供了一个环境友好、简单、经济的合成路线.

关键词 醋酸银; 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯; 端炔; 超临界二氧化碳; 羧化反应

A Study on C—H Carboxylation Reaction of Terminal Alkynes with CO₂ in Supercritical CO₂Li, Fawang^{a,b} Suo, Quanling^{*,a} Hong, Hailong^a Zhu, Ning^a
Wang, Yaqi^a Han, Limin^{*,a}^(a) Chemical Engineering College, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051)^(b) Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia Vocational College of Chemical Engineering, Huhhot 010070)

Abstract A organic solvent free, new carboxylation pathway for C—H bond of terminal alkynes with supercritical CO₂ (ScCO₂) has been developed by using Ag(I)/DBU (1,8-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) catalytic system to obtain propiolic acid products with excellent yields in this work. In our reaction system, ScCO₂ not only acts as reactive solvent but also as reactant. DBU plays the roles of co-catalyst, nucleophile and base, and obviously enhances the reaction rate in ScCO₂. The Ag(I)/DBU catalytic system exhibits higher activity and wide substrate scope. Notably, both liquid and solid terminal alkynes can smoothly react with ScCO₂ to produce desired product. The reaction pathway of functionalized propiolic acid formation from the carboxylation of terminal alkynes with CO₂ is environment-friendly, simple, and economic.

Keywords AgOAc; DBU; terminal alkyne; ScCO₂; carboxylation

丙炔酸类化合物在医药^[1]、精细化工^[2]领域是一类重要的反应中间体, 这类化合物的合成方法学研究受到了化学工作者的广泛关注. 经典合成丙炔酸类化合物包括氧化丙炔醇类化合物、水解酯类衍生物、利用有机锂或有机镁试剂与二氧化碳进行羧化反应等方法^[3]. 由于受到底物功能团及苛刻反应条件的限制, 利用上述方法, 很难设计合成特定取代基的丙炔酸产品.

二氧化碳来源丰富、价格低廉、容易回收, 是重要的一碳化学原料^[4]. 近年来, 由于温室气体二氧化碳在大气中的浓度不断增加, 导致全球气候变暖, 极端天气

不断发生. 因此, 二氧化碳的捕集、储存并转化为高附加值的化学产品, 已引起越来越多人的关注^[5].

将二氧化碳转化为功能化学品以及作为反应溶剂使用, 是绿色化学所提倡的环境友好反应过程. 二氧化碳与生俱来的热力学及动力学稳定性, 使活化二氧化碳常常需要使用过渡金属催化剂和金属有机试剂, 例如, 有机锡^[6]、有机锌^[7]、有机硼^[8]等作为有效的碳亲核体, 才能将二氧化碳转化为羧酸等高附加值化学产品. 由于需要使用制备难度大、空气敏感的金属有机试剂, 尽管这些方法催化效率较高, 但是, 该类方法底物适用范围

* E-mail: szj010062@163.com

Received March 29, 2014; revised May 16, 2014; published online June 3, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21266019, 21062011, 21362019).

国家自然科学基金(Nos. 21266019, 21062011, 21362019)资助项目.

受到一定的限制. 利用二氧化碳与 C—H 键活化羧化制备羧酸是更加有效的合成方法^[9]. 然而, 由于二氧化碳与端炔的 C—H 键活化所产生的中间体热稳定性较差^[10], 研究者只能通过原位酯化的方法^[11]来获得较高的反应产率. 近年来, 采用二氧化碳与端炔 C—H 键直接羧化来制备丙炔酸类化合物的方法已经成功实现. Goossen^[12]和 Zhang^[13]的研究小组以 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 为反应溶剂, 采用一价铜盐为催化剂, Cs_2CO_3 作碱, 四甲基乙二胺或氮杂环卡宾为配体, 成功地得到了端炔与二氧化碳的羧化产品(图 1, A 和 B). Zhang 等^[14]还报道了在聚氮杂环卡宾负载的银纳米颗粒催化体系中, 利用 Cs_2CO_3 作碱, DMF 为溶剂, 端炔与二氧化碳的直接羧化反应(图 1, C). Zhang 等^[15]进一步研究发现: 在较高的温度和压力下, 不加过渡金属催化剂, 只用 Cs_2CO_3 调节, 端炔与二氧化碳也能发生羧化反应(图 1, D).

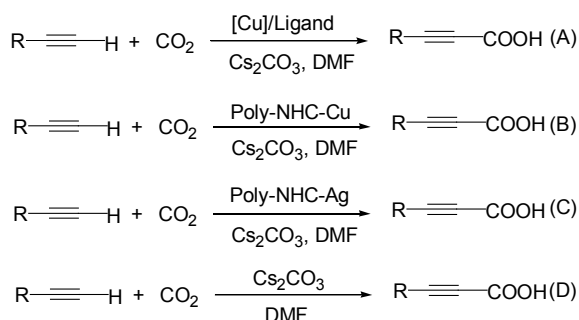


图 1 端炔与二氧化碳的羧化反应

Figure 1 Carboxylation reaction of terminal alkynes with CO_2

虽然这些羧化方法的反应条件较温和、产率较高、底物适用范围较宽, 但是, 这类羧化过程均需加入环境不友好的 DMF 作反应溶剂, 并需使用大量昂贵、易潮解的 Cs_2CO_3 作为碱以及需要较严格的无水反应条件. 因此, 端炔与二氧化碳的直接羧化过程还需要进一步地完善.

1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)与 Cs_2CO_3 碱性相当^[16], 并可有效地固定及催化转化二氧化碳^[17~19], 促进直接羧化反应发生. 基于超临界二氧化碳既可作为溶剂又能作为反应物的特点, 本文选择在超临界二氧化碳介质中, 采用 Ag(I)/DBU 催化体系对端炔与二氧化碳的羧化反应进行研究. 利用本文方法制备各类丙炔酸产品, 不仅具有底物适应范围宽(固态或液态端炔均可作为底物)、工艺路线简单、不需有机反应溶剂、反应产率高等优点, 而且实现了环境友好的绿色反应过程.

1 结果与讨论

1.1 反应条件的优化

我们采用苯乙炔(**1a**, 2 mmol)与超临界二氧化碳(8

MPa)^[20]的羧化过程作为模型反应, 对表 1 所示的催化剂进行了筛选, 并对反应条件进行了优化. 以 CuCl (2 mol%)和 DBU (200 mol%)为催化体系, 超临界二氧化碳作为反应溶剂, 在 8 MPa, 60 °C 及 16 h 的反应条件下, 目标产物苯基丙炔酸(**1b**)的产率可达 68%(表 1, Entry 1). 当反应时间延长到 24 h 时, **1b** 的产率反而下降(62%, 表 1, Entry 2). 采用 AgOAc (2 mol%)和 DBU (200 mol%)为催化体系, 同样反应 16 h, **1b** 的产率可大幅度提高(85%, 表 1, Entry 3). 将催化剂变换为 AgI 及 AgBr 时, **1b** 的产率分别下降为 60%和 49%(表 1, Entries 4, 5). 选择 AgNO_3 作为催化剂时, 也能以较高的产率生成目标产物(78%, 表 1, Entry 6). 在不加金属盐催化剂的条件下, DBU 也能以 45%的产率促使 **1b** 生成(表 1, Entry 7). 这一现象表明, 单独使用 DBU 也能催化苯乙炔与二氧化碳的羧化反应. 因此, DBU 在羧化过程不仅起到碱的作用, 而且也是该反应过程的助催化剂. 实验结果表明, 在助催化剂 DBU 存在下, 主催化剂 AgOAc 的催化活性最高. 当保持主催化剂 AgOAc 的加入量(2 mol%)不变的条件, 将助催化剂 DBU 的用量缩减为 150 mol%, 反应时间缩短至 12 h 时, **1b** 的产率大幅度提高, 最高产率可达 93%(表 1, Entries 8, 9). 然而, 当进一步减少 DBU (120 mol%)用量时, 则导致产物 **1b** 的产率下降(Entry 10). 减少主催化剂银盐的用量(1 mol%), 也会导致产物 **1b** 的产率下降(表 1, Entry 11). 当反应体系中加入有机溶剂 DMF 作为超临界二氧化碳的共溶剂时, 并没有对羧化反应起促进作用, 反而导致反应产率下降

表 1 反应条件的优化^a

Table 1 Optimization of the reaction conditions

Entry	Catalyst	DBU/mol%	Time/h	Yield ^b /%
1	CuCl	200	16	68
2	CuCl	200	24	62
3	AgOAc	200	16	85
4	AgI	200	16	60
5	AgBr	200	16	49
6	AgNO_3	200	16	78
7	None	200	16	45
8	AgOAc	150	16	89
9	AgOAc	150	12	93
10	AgOAc	120	12	82
11 ^c	AgOAc	150	12	76
12 ^d	AgOAc	150	12	68
13 ^d	AgOAc	150	24	84
14	None	0	16	0
15	AgOAc	0	12	0

^a 反应条件: **1a** (2.0 mmol), 金属催化剂(2 mol%), CO_2 (8 MPa), 60 °C; ^b 分离产率; ^c 使用 1 mol% AgOAc 作催化剂; ^d 使用 5 mL DMF 作溶剂.

(68%, 表 1, Entry 12); 将反应时间从 12 h 延长至 24 h, 反应产率才达到 84%(表 1, Entry 13). 该现象表明, 在我们的反应体系中, 超临界二氧化碳是比 DMF 更好的反应溶剂. 在有效反应时间(12 h)内, 助溶剂 DMF 不仅没有促进羧化反应, 反而减慢了反应速率. 在空白对照实验(反应体系不加银盐和 DBU 以及只加银盐而不加 DBU)中, 均未检测到产物 **1b** 的生成(Entries 14, 15). 这一结果表明, DBU 对端炔与二氧化碳的羧化反应起着重要作用.

1.2 压力对羧化反应的影响

当反应条件为苯乙炔 (2.0 mmol), AgOAc (2 mol%), DBU (150 mol%), 60 °C, 12 h 时, 我们考查了反应体系中的二氧化碳压力对羧化反应产率的影响(图 2). 由图 2 可知, 二氧化碳压力对羧化反应产率有较大影响. 当二氧化碳压力从 4 MPa 升高到 8 MPa 时, 羧化产品的产率逐渐增大. 当体系压力高于 8 MPa 时, 反应体系进入超临界状态, 反应产率基本维持不变. 这一现象表明, 当二氧化碳处于超临界状态时, 二氧化碳不仅充当反应物, 而且起到反应溶剂的作用, 从而使反应产率变化呈现先提高后稳定的态势. 本文优化出的端基炔与二氧化碳羧化反应压力为 8 MPa.

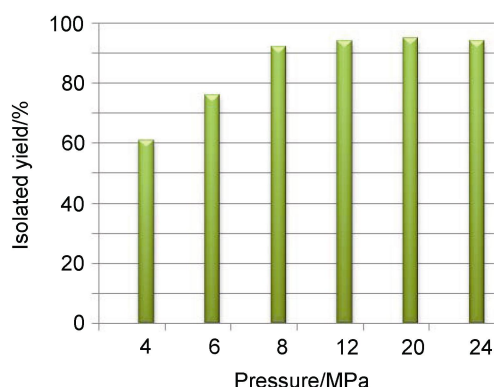


图 2 压力对苯乙炔与二氧化碳羧化的影响

Figure 2 Effect of pressure on carboxylation of 1-ethynylbenzene with CO₂

1.3 底物适用范围考查

通过优化反应条件, 我们确定出最佳反应条件: 2 mol% AgOAc, 150 mol% DBU, 8 MPa CO₂, 60 °C, 12 h. 超临界二氧化碳与各类端炔 C—H 键羧化反应的底物适用范围实验结果见表 2. 由表 2 可知, 当取代基为芳香烃时, 反应产率相对较高. 当芳环对位连有吸电子取代基或推电子取代基时, 对生成丙炔酸的产率影响较大(表 2, Entries 1~5). 由于有机氟化物在超临界二氧化碳介质中的溶解度较大, 采用 4-氟-苯乙炔作为底物与超临界二氧化碳进行羧化反应, 产率最高(95%). 当底物

为长链脂肪端基炔或杂环端基炔时, 也能以较高的产率生成相应的炔酸产品(表 2, Entries 6, 7).

当环丙基乙炔与超临界二氧化碳进行羧化反应时, 尽管采取了降低反应温度、延长反应时间等措施, 产率也只能达到 51%(表 2, Entry 8). 底物环丙基乙炔反应活性较差的原因可能是由于环丙基乙炔沸点较低, 在反应釜中, 底物主要以气态形式存在, 减弱了催化剂与底物之间的相互作用, 从而导致反应活性降低.

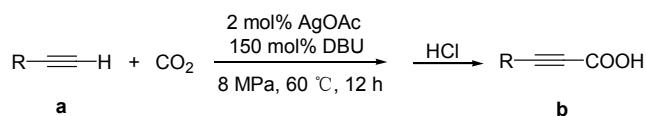
令人感兴趣的是, 当反应底物为固态端炔(**4a**, **5a**, **9a**)时, 反应产率仍然较高(表 2, Entries 4, 5, 9). 通过本文合成方法制备各类丙炔酸要比传统方法更加便捷. 当反应底物为丙炔酸乙酯时, 该催化体系并不能给出相应的羧化产品(表 2, Entry 10). 这是因为结构中包含酯基的端基炔与 DBU 更容易发生迈克尔加成反应^[21]而不是羧化反应.

此外, 在 Ag(I)/DBU 催化体系中, 我们进一步考查了在超临界二氧化碳介质中苯乙炔底物浓度放大对羧化反应的产率影响(表 3). 在 8 MPa, 60 °C, 反应 12 h 的条件下, 反应底物苯乙炔的浓度(4 mmol)放大两倍时, 产率略有增加, 从 93%增加到 95%; 苯乙炔的浓度(6 mmol)放大 3 倍后, 产率降为 87%; 提高反应压力到 16 MPa 时, 仍可获得 92%的产率(表 3, Entries 1~3). 以上实验结果表明, 反应底物浓度增加, 压力也需要增加才能获得较满意的反应产率.

根据已报道的类似反应机理^[19,22], 我们推测, Ag(I)/DBU 催化体系的羧化反应主要经历 3 个过程: (1) DBU 捕集二氧化碳形成 DBU-CO₂ 加合物; (2) 端炔与银盐配位后与 DBU-CO₂ 加合物发生二氧化碳转移反应; (3) 经还原消除反应生成相应的丙炔酸产品, 同时再生 DBU 及银盐. 单独使用 DBU 催化的羧化反应可能主要发生了端炔与 DBU-CO₂ 加合物的亲核加成反应, 生成了丙炔酸-DBU 盐^[23], 经酸化后获得丙炔酸产品. 因此, Ag(I)/DBU 催化体系与单独使用 DBU 的羧化体系可能是分别由两种催化路径完成.

2 结论

建立了在 Ag(I)/DBU 催化体系中, 各类端基炔与超临界二氧化碳反应生成相应丙炔酸的羧化方法. 这种方法的特点是反应过程中无须使用有机溶剂, 二氧化碳既是反应底物又是反应溶剂; 反应体系中的 DBU 不仅起到碱的作用, 也是有效的亲核体, 对羧化反应起到共催化的作用. 建立的催化反应体系对底物(固态和液态端炔)的适用范围宽、反应产率高、简便易行, 是一种环境友好的绿色合成路线. 本方法可为从二茂铁乙炔制备二茂铁基丙炔酸衍生物提供一条新的合成途径.

表 2 端炔与二氧化碳的直接羧化^aTable 2 Direct carboxylation of terminal alkynes with CO₂

Entry	R	Reactant	Product	Yield ^b /%
1		1a	1b	93
2		2a	2b	87
3		3a	3b	95
4 ^c		4a	4b	79
5 ^c		5a	5b	73
6		6a	6b	82
7		7a	7b	80
8 ^d		8a	8b	51
9 ^c		9a	9b	65
10		10a	—	—

^a 反应条件: **a** (2 mmol), AgOAc (2 mol%), DBU (150 mol%), CO₂ (8 MPa), 60 °C, 12 h; ^b 分离产率; ^c 18 h; ^d 50 °C, 24 h.

表 3 苯乙炔与二氧化碳的放大羧化反应^aTable 3 Gram scale carboxylation of 1-ethynylbenzene with CO₂

Entry	1-Ethynylbenzene/mmol	P/MPa	Yield ^b /%
1	4	8	95
2	6	8	87
3	6	16	92

^a 反应条件: AgOAc (2 mol%), DBU (150 mol%), 60 °C, 12 h; ^b 分离产率. 100 mL 带视窗反应釜(最大压力 20 MPa).

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

德国 Bruker 公司 500 MHz 核磁共振仪(TMS 作内标); 日本岛津 SHIMADZU LCMS 2020 液相色谱-质谱联用仪; 河南省予华仪器有限公司 SGCX-4 显微熔点仪(温度未校正); 美国 Nicolet FTIR 红外光谱仪.

实验操作均在标准的 Schlenk 技术(干燥的氮气或二氧化碳)下完成, DMF 经干燥后使用, 二氧化碳的纯度为 99.999%(北京), 端炔及其它试剂均为市售分析纯, 未经进一步纯化.

3.2 实验方法

3.2.1 丙炔酸的合成

在带有搅拌器的 50 mL 高压反应釜中依次加入 2.0 mmol 端炔(**1a**~**9a**), 3 mmol DBU (459 mg), 0.04 mmol AgOAc (6.7 mg). 用高纯二氧化碳置换三次后, 在 60 °C 用二氧化碳加压到 8 MPa. 反应 12 h 后, 反应釜用冰水冷却到室温并缓慢放气. 将 15 mL 蒸馏水注入反应釜并搅拌 5 min. 溶液用 HCl (2 mol/L) 在低温下酸化, 无水乙醚萃取(30 mL×4). 合并有机层后用饱和 NaCl 溶液洗涤, 无水硫酸钠干燥、过滤, 减压旋干后获得粗产品, 再经重结晶处理[V(石油醚): V(乙酸乙酯)=2:1], 得丙炔酸产品 **1b**~**9b**.

3.2.2 羧化放大实验

在带搅拌的 100 mL 高压可视反应釜(最高压力 20 MPa)中依次加入苯乙炔(**1a**), DBU (150 mol %), AgOAc (2 mol%). 用高纯二氧化碳置换三次后, 在 60 °C 用二氧化碳加压到预定压力后反应 12 h, 反应釜用冰水冷却至室温并缓慢放气. 将蒸馏水注入反应釜并搅拌 5 min.

溶液用 HCl (2 mol/L) 在低温下酸化, 无水乙醚萃取。合并有机层后用饱和 NaCl 溶液洗涤, 无水硫酸钠干燥、过滤, 减压旋干后获得粗产品, 再经重结晶处理[*V*(石油醚): *V*(乙酸乙酯)=2:1], 得 3-苯基-丙炔酸产品 **1b**。通过放大苯乙炔浓度, 考查压力与浓度的关系。

3-苯基-丙炔酸(**1b**): 白色固体, 产率 93%。m.p. 135~137 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.59~7.64 (m, 2H), 7.49 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.40 (t, *J*=7.6 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 158.64, 133.32, 131.18, 128.68, 119.08, 89.17, 80.06; IR (KBr) *v*: 2202, 1680 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 146.0。

3-(4-甲氧基苯基)-丙炔酸(**2b**): 白色固体, 产率 87%。m.p. 143~144 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.48 (brs, 1H), 7.57 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 6.90 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 3.85 (s, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 161.93, 158.31, 135.36, 114.41, 110.89, 90.02, 79.66, 55.46; IR (KBr) *v*: 2198, 1673 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 176.0。

3-(4-氟-苯基)-丙炔酸(**3b**): 白色固体, 产率 95%。m.p. 155~157 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.36 (brs, 1H), 7.58~7.65 (m, 2H), 7.05~7.14 (m, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 165.25, 163.23, 157.99, 135.50, 116.31, 87.98, 79.97; IR (KBr) *v*: 2213, 1696 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 164.0。

3-(4-氯-苯基)-丙炔酸(**4b**): 淡黄色固体, 产率 79%。m.p. 192~194 °C; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.56 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.43 (t, *J*=7.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 155.02, 136.58, 133.91, 128.85, 118.36, 83.52, 81.61; IR (KBr) *v*: 2206, 1692 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 180.0。

3-(4-溴-苯基)-丙炔酸(**5b**): 白色固体, 产率 73%。m.p. 201~202 °C; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.58~7.64 (m, 2H), 7.46~7.52 (m, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 156.40, 135.42, 133.29, 126.28, 120.19, 85.05, 82.94; IR (KBr) *v*: 2210, 1688 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 225.0。

2-壬炔酸(**6b**): 无色液体, 产率 82%。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 10.03 (brs, 1H), 2.36 (t, *J*=7.2 Hz, 2H), 1.55~1.63 (m, 2H), 1.24~1.42 (m, 6H), 0.89 (t, *J*=7.2 Hz, 3H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 157.59, 92.59, 72.59, 31.18, 28.50, 27.37, 22.45, 18.77, 14.01; IR (KBr) *v*: 2245, 1688 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 154.0。

3-(2-噻吩基)-丙炔酸(**7b**): 白色固体, 产率 80%。m.p. 139~140 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 7.50~7.56 (m, 2H), 7.07~7.09 (m, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 157.78, 134.71, 132.06, 127.70, 118.88, 84.35,

83.18; IR (KBr) *v*: 2198, 1677 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 152.0。

3-环丙基-丙炔酸(**8b**): 白色固体, 产率 51%。m.p. 55~57 °C; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 9.12 (brs, 1H), 1.39~1.42 (m, 1H), 0.95~0.99 (m, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 158.56, 97.08, 68.51, 10.04, 0.48; IR (KBr) *v*: 2221, 1673 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 110.0。

3-二茂铁基-丙炔酸(**9b**): 红色固体, 产率 65%。m.p. 120~122 °C; ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 4.60 (s, 2H), 4.41~4.47 (m, 2H), 4.21~4.31 (m, 5H); ¹³C NMR (126 MHz, CD₃OD) δ: 157.28, 89.43, 74.81, 73.64, 71.71, 71.36, 61.70; IR (KBr) *v*: 2198, 1664 cm⁻¹; MS (ESI) *m/z*: 254.0。

辅助材料(Supporting Information) 合成产物的 ¹H NMR 及 ¹³C NMR 谱图。这些材料可以免费从本刊网站 (<http://sioc-journal.cn/>) 上下载。

References

- [1] (a) Lehmann, F.; Lake, L.; Currier, E. A.; Olsson, R.; Hacksell, U.; Luthman K. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, *42*, 276.
(b) Ho, Y.-S.; Duh, J.-S.; Jeng, J.-H.; Wang, Y.-J.; Liang, Y.-C.; Lin, C.-H.; Tseng, C.-J.; Yu, C.-F.; Chen, R.-J.; Lin, J.-K. *Int. J. Cancer* **2001**, *91*, 393.
(c) Dong, Y.; Guo, X.-Y.; Yu, Y.-Y.; Liu, G. *Mol. Diversity* **2013**, *17*, 1.
(d) Jiang, Y.-B.; Han, C.-M.; Liang, X.-Q.; Yang, P.; Wang, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1884 (in Chinese).
(江玉波, 韩春美, 梁雪秋, 杨朋, 王红, 有机化学, **2012**, *32*, 1884.)
- [2] (a) Moon, J.; Jeong, M.; Nam, H.; Ju, J.; Moon, J. H.; Jung, H. M.; Lee, S. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 945.
(b) Li, Y.; Jardine, K. J.; Tan, R.; Song, D.; Dong, V. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *121*, 9870.
(c) Bararjanian, M.; Balalaie, S.; Rominger, F.; Movassagh, B.; Bijanzadeh, H. R. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2806.
(d) Feng, H.; Ermolat'ev, D. S.; Song, G.; Van der Eycken, E. V. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 505.
(e) He, Z.-B.; Zhang, R.; Hu, M.-Y.; Li, L.-C.; Ni, C.-F.; Hu, J.-B. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3478.
- [3] Arndt, M.; Risto, E.; Krause, T.; Gooßen, L. J. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 484.
- [4] (a) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1384.
(b) Cokoja, M.; Bruckmeier, C.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510.
(c) Tsuji, Y.; Fujihara, T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9956.
(d) Yang, Z.-Z.; He, L.-N.; Gao, J.; Liu, A.-H.; Yu, B. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6602.
(f) Huang, K.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435.
- [5] (a) Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365.
(b) Sakakura, T.; Kohon, K. *Chem. Commun.* **2009**, 1312.
(c) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43.
(d) Huang, K.; Sun, C.-L.; Shi, Z.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*,

2435.
 (e) Izumi, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 171.
 (f) Wang, H.-Y.; Xu, J.-F.; Jing, H.; Zhang, J.; Li, P.-Q.; Lu, F.-S. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 941 (in Chinese).
 (王祐英, 徐金凤, 井华, 张军, 李培强, 路福绥, 化学学报, **2013**, 71, 941.)
- [6] (a) Shi, M.; Nicholas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5057.
 (b) Johansson, R.; Wendt, O. F. *Dalton Trans.* **2007**, 488.
 (c) Wu, J.-G.; Hazari, N. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1069.
- [7] (a) Yeung, C. S.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7826.
 (b) Ochiai, H.; Jang, M.; Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2681.
 (c) Kobayashi, K.; Kondo, Y. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2035.
 (d) Correa, A.; Martín, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6201.
- [8] (a) Ohishi, T.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 5792.
 (b) Takaya, J.; Tadami, S.; Ukai, K.; Iwasawa, N. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2697.
 (c) Ukai, K.; Aoki, M.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8706.
 (d) Zhang, X.; Zhang, W.-Z.; Shi, L.-L.; Guo, C.-X.; Zhang, L.-L.; Lu, X.-B. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6292.
 (e) Wang, W.-L.; Zhang, G.-D.; Lang, R.; Xia, C.-G.; Li, F.-W. *Green Chem.* **2013**, 15, 635.
- [9] (a) Sasano, K.; Takaya, J.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10954.
 (b) Zhang, L.; Hou, Z.-M. *Pure Appl. Chem.* **2012**, 84, 1705.
 (c) Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3842.
 (d) Boogaerts, I. I. F.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8858.
 (e) Boogaerts, I. I. F.; Fortman, G. C.; Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J.; Nolan, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 8674.
 (f) Zhang, L.; Cheng, J.; Ohishi, T.; Hou, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8670.
 (g) Inomata, H.; Ogata, K.; Fukuzawa, S. I.; Hou, Z. *Org. Lett.* **2012**, 14, 3986.
 (h) Vechorkin, O.; Hirt, N.; Hu, X. *Org. Lett.* **2010**, 12, 3567.
- [10] Manjolinho, F.; Arndt, M.; Gooßen, K.; Gooßen, L. J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 2014.
- [11] (a) Yu, B.; Diao, Z.-F.; Guo, C.-X.; Zhong, C.-L.; He, L.-N.; Zhao, Y.-N.; Song, Q.-W.; Liu, A.-H.; Wang, J.-Q. *Green Chem.* **2013**, 15, 2401.
 (b) Inamoto, K.; Asano, N.; Kobayashi, K.; Yonemoto, M.; Kondo, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 1514.
 (c) Zhang, W.-Z.; Li, W.-J.; Zhang, X.; Zhou, H.; Lu, X. B. *Org. Lett.* **2010**, 12, 4748.
 (d) Oi, S.; Fukue, Y.; Nemoto, K.; Inoue, Y. *Macromolecules* **1996**, 29, 2694.
 (e) Fukue, Y.; Oi, S.; Inoue, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2091.
- [12] Gooßen, L. J.; Rodríguez, N.; Manjolinho, F.; Lange, P. P. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 2913.
- [13] Yu, D.; Zhang, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, 107, 20184.
- [14] Yu, D.; Tan, M. X.; Zhang, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 969.
- [15] Yu, D.; Zhang, Y. *Green Chem.* **2011**, 13, 1275.
- [16] Ouyang, K.-B.; Xi, Z.-F. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 13 (in Chinese).
 (欧阳昆冰, 席振峰, 化学学报, **2013**, 71, 13.)
- [17] (a) Zhang, Y.-P.; Bian, M.; Yao, W.-J.; Gu, J.-M.; Ma, C. *Chem. Commun.* **2009**, 4729.
 (b) Qi, C.; Jiang, H.; Huang, L.; Yuan, G.; Ren, Y. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5520.
 (c) Zheng, D.-Q.; Li, S.-Y.; Wu, J. *Org. Lett.* **2012**, 14, 2655.
 (d) Li, Z.-G.; Sun, H.-B.; Jiang, H.-L.; Liu, H. *Org. Lett.* **2008**, 10, 3263.
- [18] (a) Yoshida, M.; Komatsuzaki, Y.; Ihara, M. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2083.
 (b) Heldebrant, D. J.; Yonker, C. R.; Jessop, P. G.; Phan, L. *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 487.
 (c) Dinsmore, C. J.; Mercer, S. P. *Org. Lett.* **2004**, 6, 2885.
- [19] Yoshida, M.; Mizuguchi, T.; Shishido, K. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15578.
- [20] Li, J.-H.; Jia, L.-Q.; Jiang, H.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, 20, 293 (in Chinese).
 (李金恒, 贾兰齐, 江焕峰, 有机化学, **2000**, 20, 293.)
- [21] Ma, L.; Dolphin, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2251.
- [22] (a) Wang, Y.; Han, Q.-Z.; Wen, H. *Mol. Simul.* **2013**, 39, 822.
 (b) Heldebrant, D. J.; Jessop, P. G.; Thomas, C. A.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5335.
 (c) Endo, T.; Nagai, D.; Monma, T.; Yamaguchi, H.; Ochiai, B. *Macromolecules* **2004**, 37, 2007.
- [23] Wang, X.; Lim, Y. N.; Lee, C.; Jang, H.-Y.; Lee, B. Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1867.

(Li, L.; Lu, Z.)

辅助材料(Supporting Information)

超临界二氧化碳介质中端炔 C—H 键与 CO₂ 的羧化反应研究李发旺^{a,b} 索全伶^{*,a} 洪海龙^a 竺宁^a 王亚琦^a 韩利民^{*,a}(^a 内蒙古工业大学化工学院 呼和浩特 010051)(^b 内蒙古化工职业学院化学工程系 呼和浩特 010070)

目录

Table of contents

1. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 1b	S2
2. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 2b	S3
3. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 3b	S4
4. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 4b	S5
5. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 5b	S6
6. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 6b	S7
7. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 7b	S8
8. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 8b	S9
9. ¹ H NMR and ¹³ C NMR of Compound 9b	S10

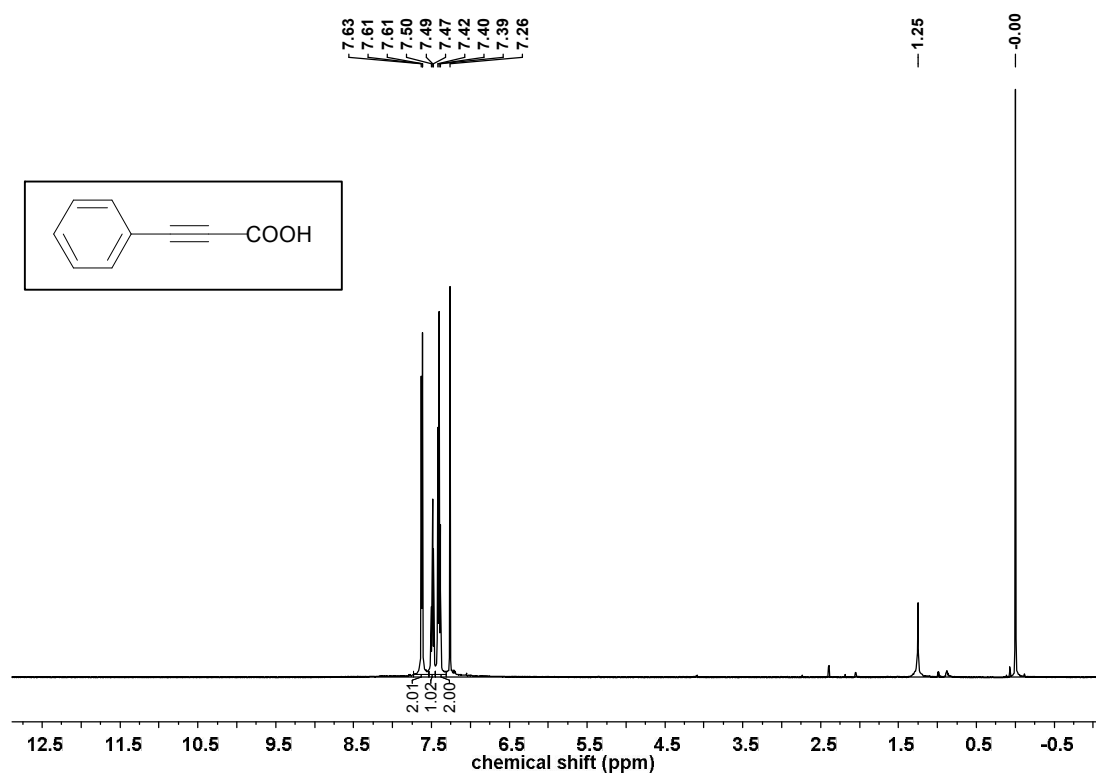
1. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 1b

图 S1 3-苯基-丙炔酸(1b)的 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz)谱图
 Figure S1 ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 500 MHz) of 3-Phenylpropionic acid (1b)

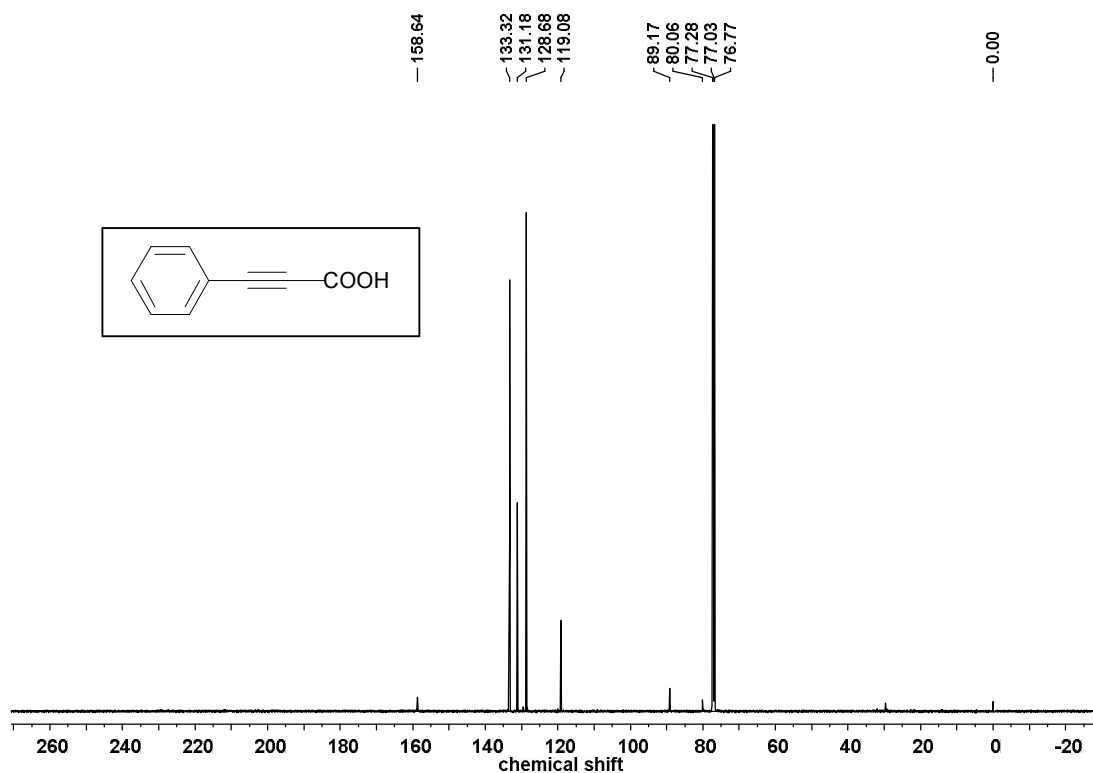
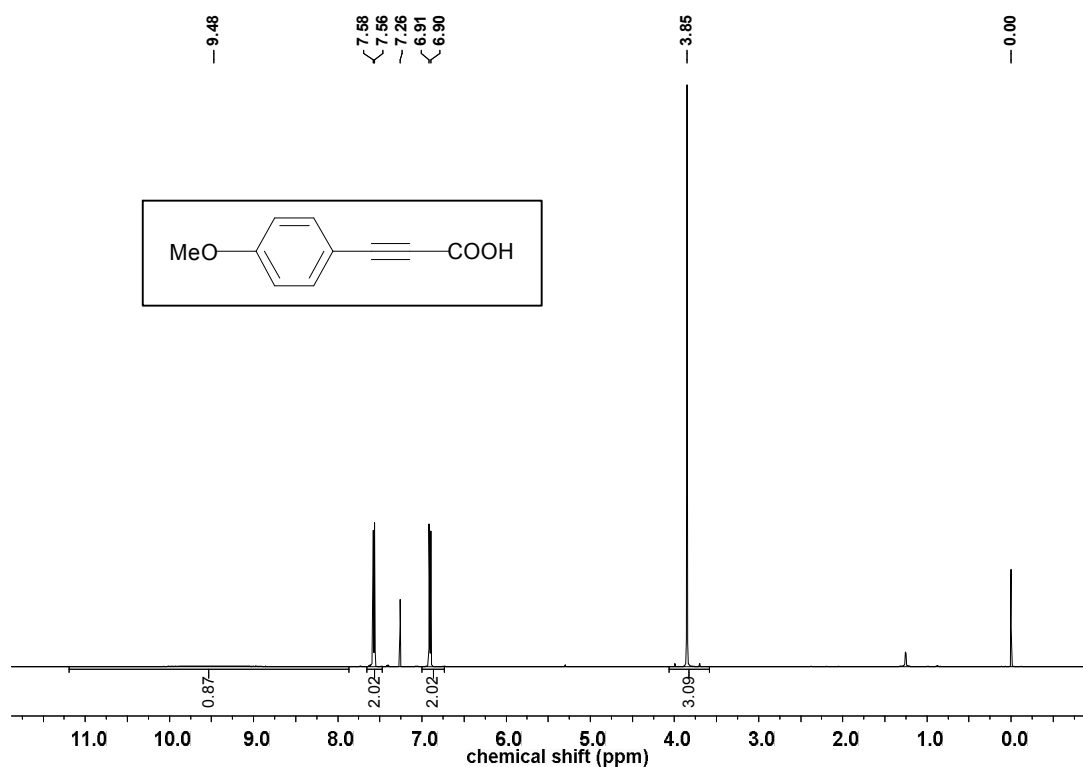
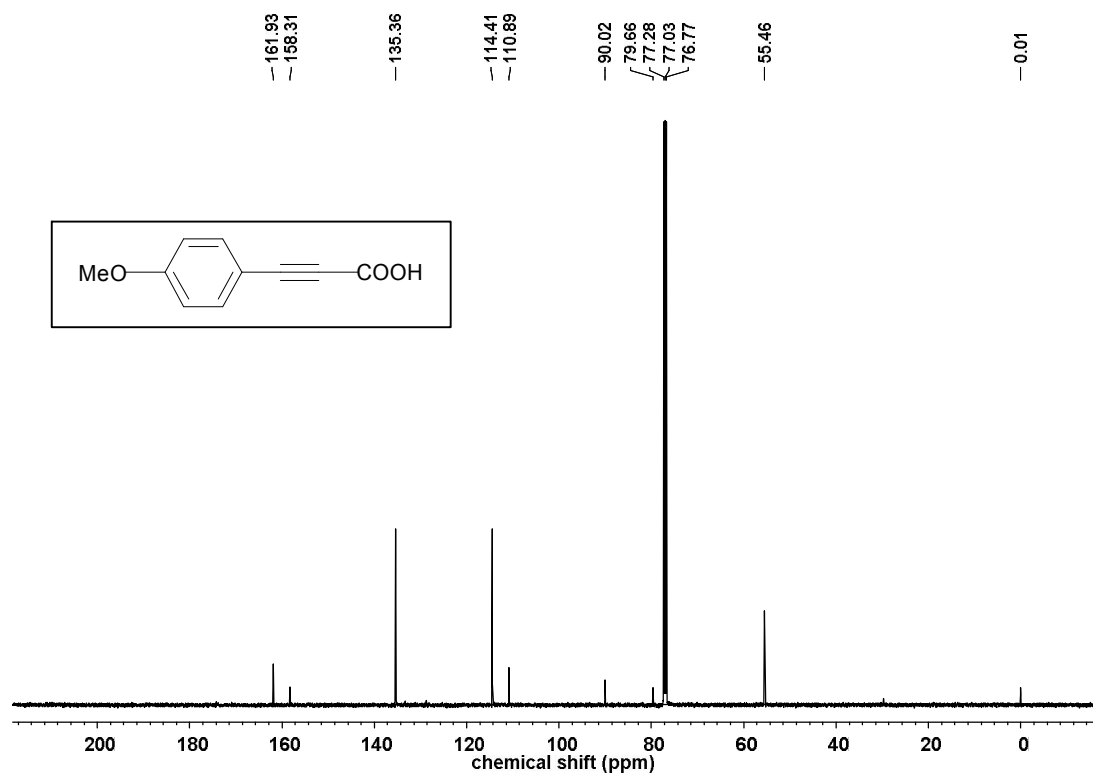


图 S2 3-苯基-丙炔酸(1b)的 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz)谱图
 Figure S2 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3 , 125 MHz) of 3-Phenylpropionic acid (1b)

2. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 2b图 S3 3-(4-甲氧基苯基)-丙炔酸(2b)的 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz)谱图Figure S3 ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 500 MHz) of 3-(4-Methoxyphenyl)propionic acid (2b)图 S4 3-(4-甲氧基苯基)-丙炔酸(2b)的 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz)谱图Figure S4 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3 , 125 MHz) of 3-(4-Methoxyphenyl)propionic acid (2b)

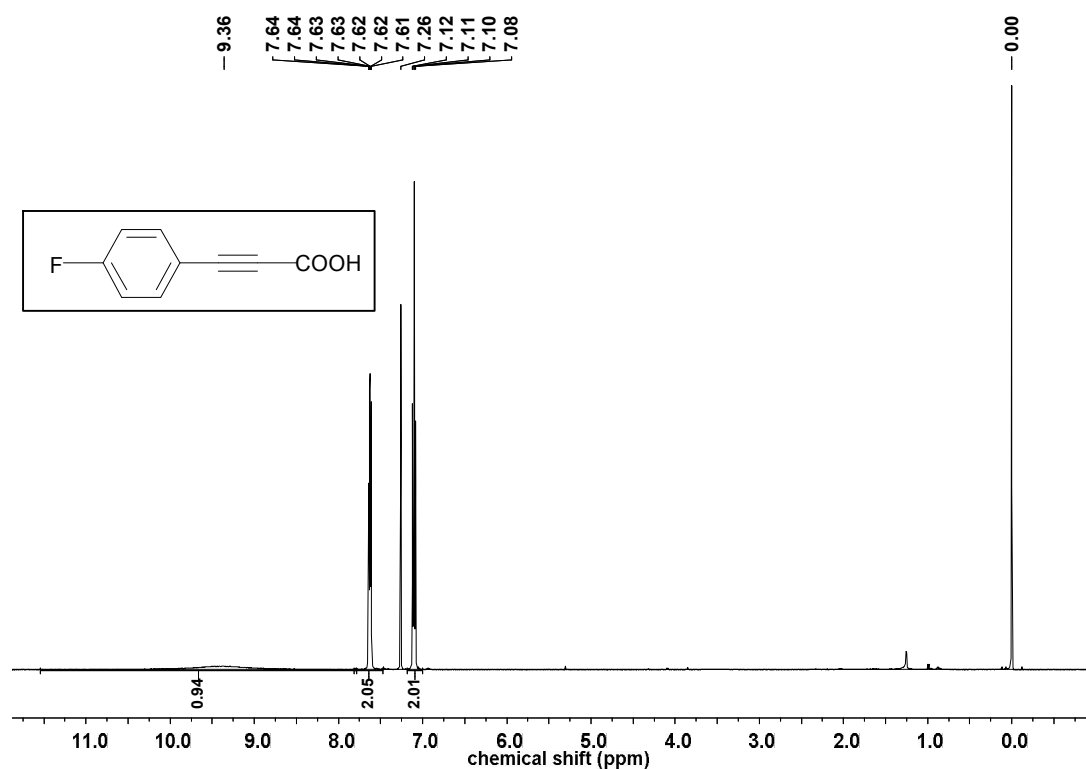
3. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 3b

图 S5 3-(4-氟-苯基)-丙炔酸(3b)的 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz)谱图
 Figure S5 ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 500 MHz) of 3-(4-Fluorophenyl)propionic acid (3b)

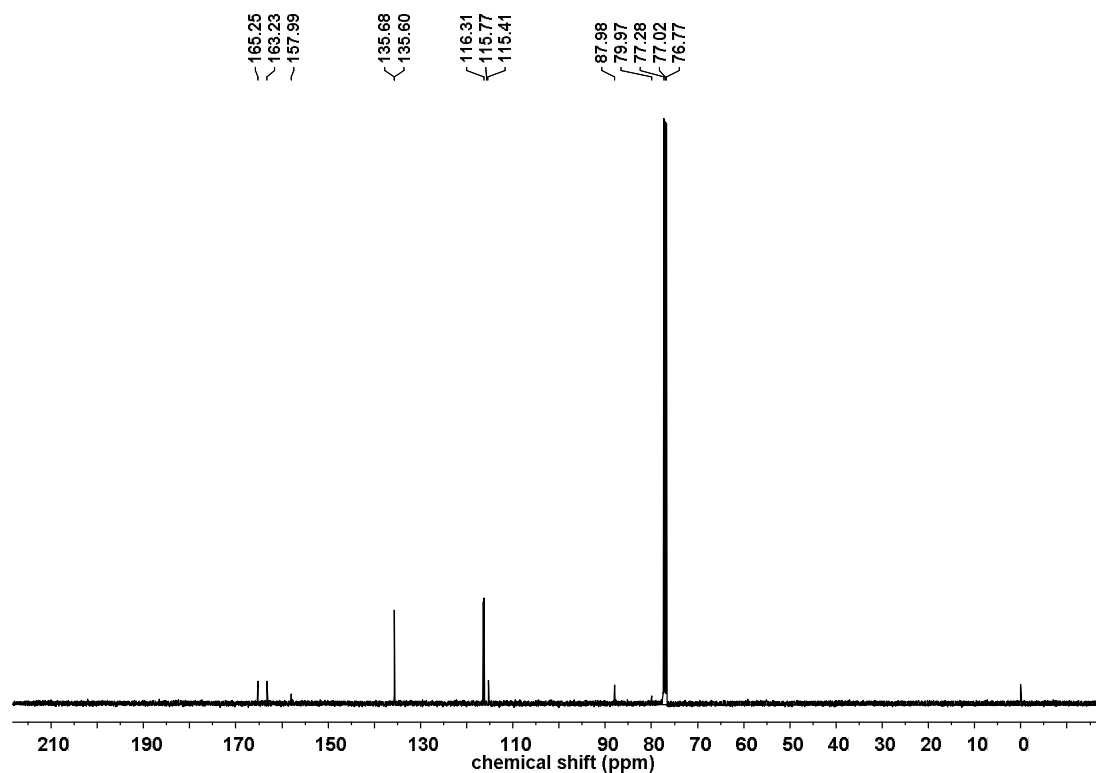
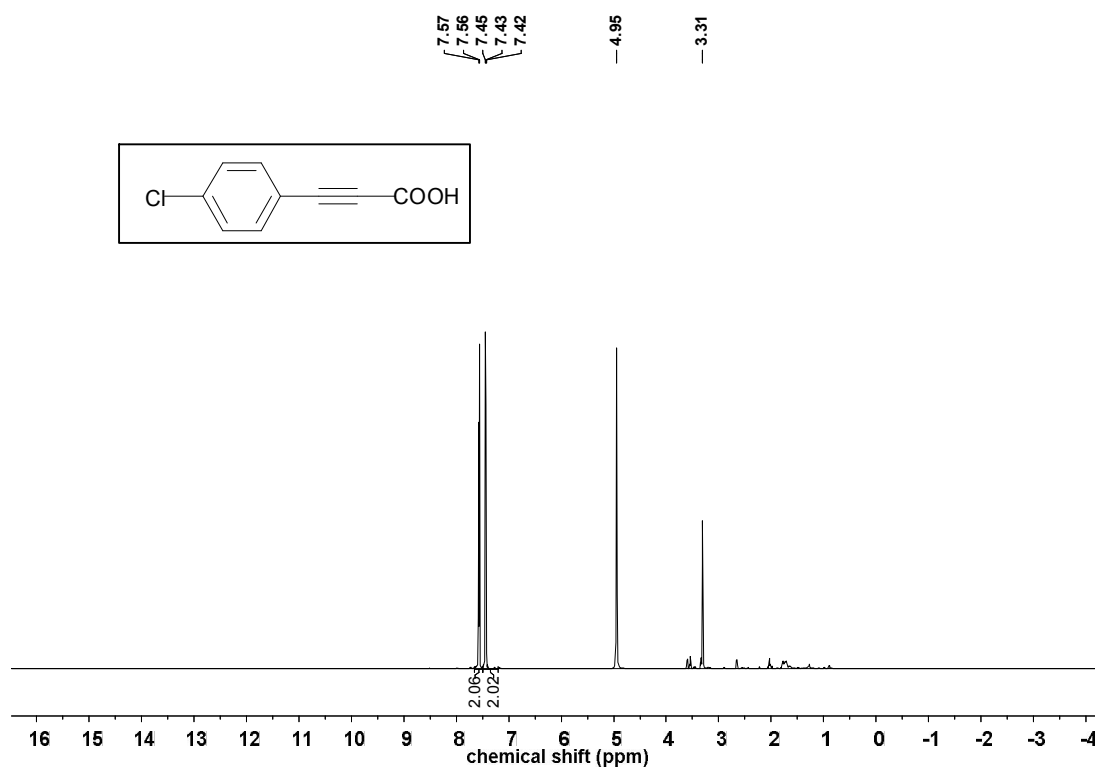
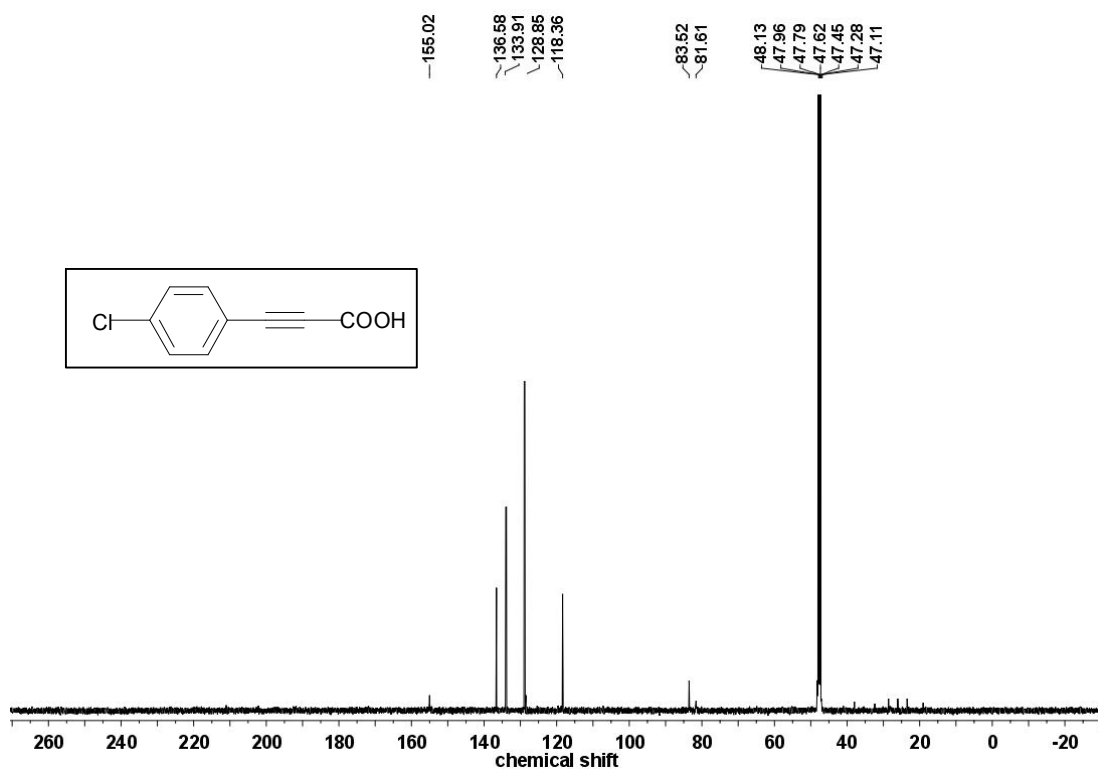
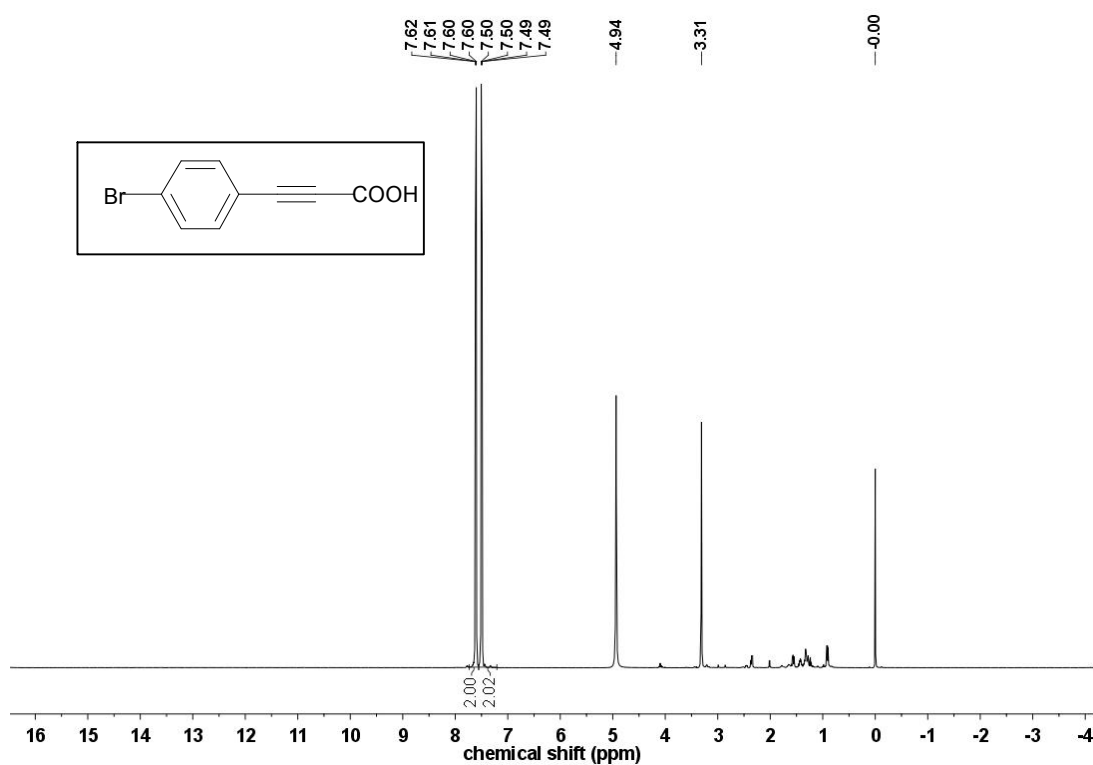
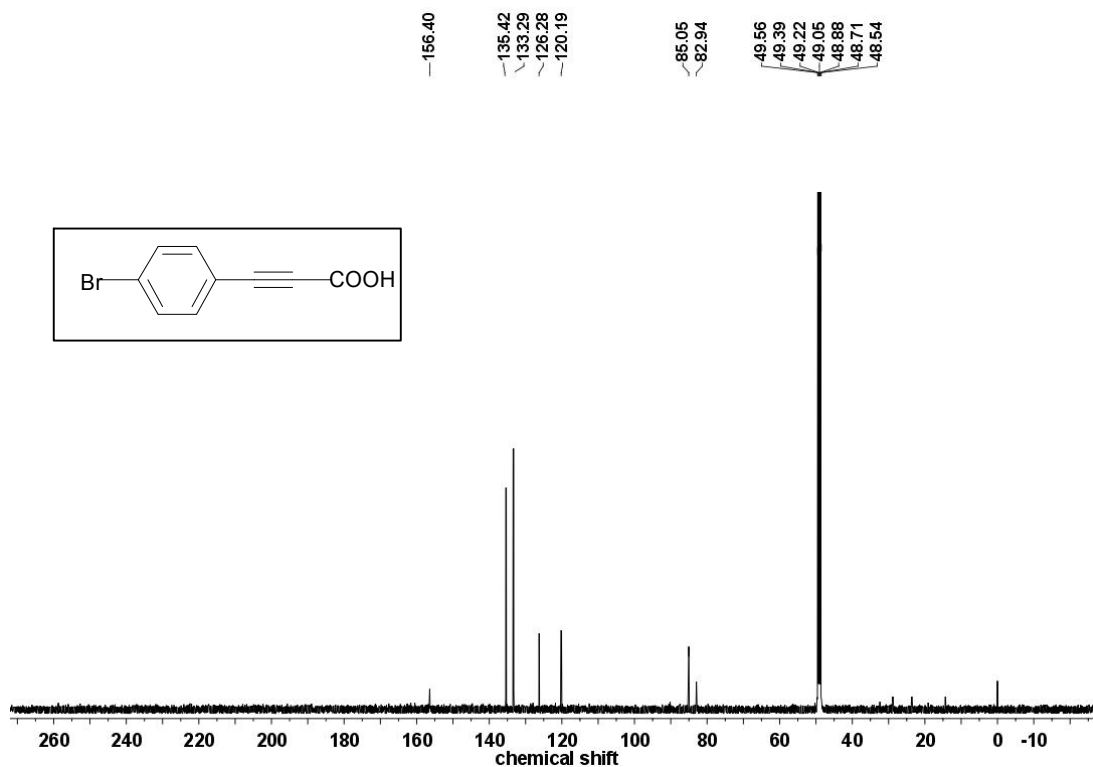
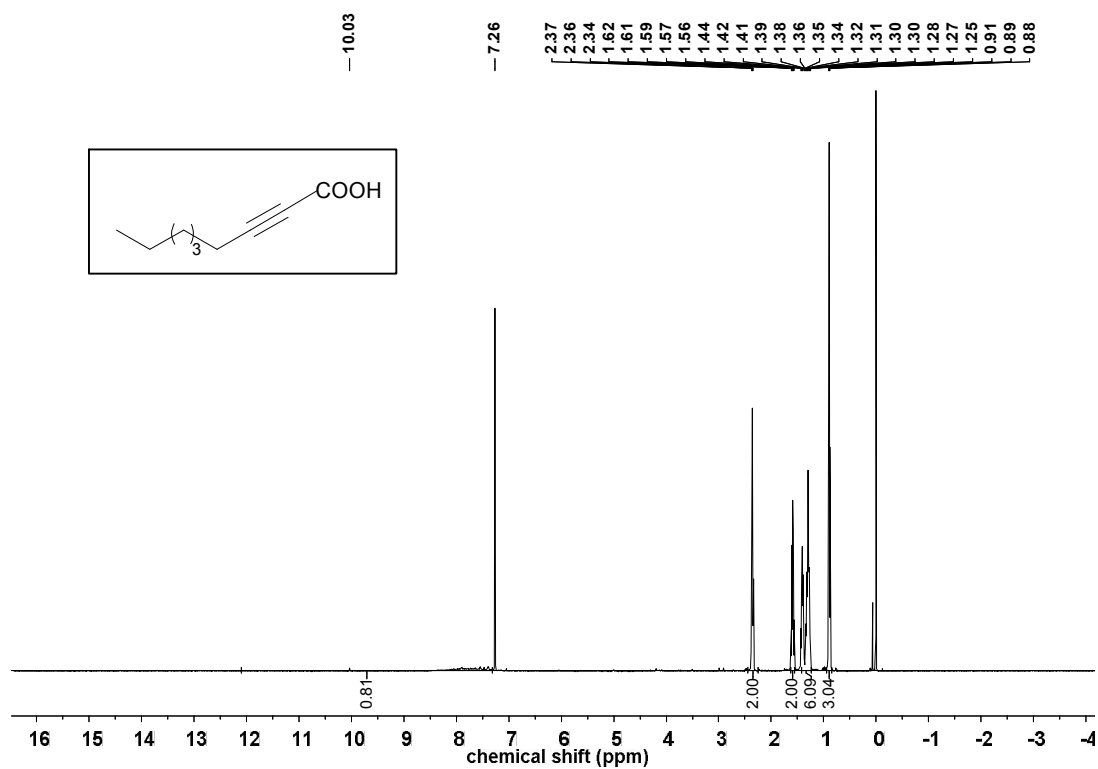
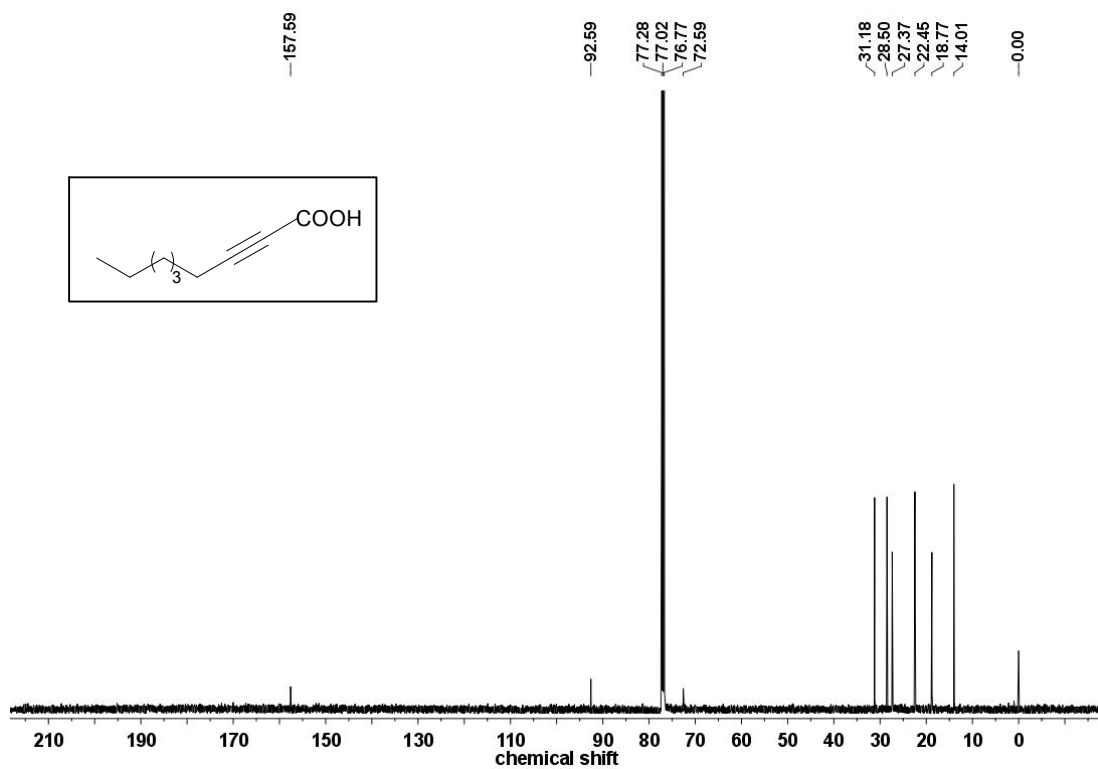


图 S6 3-(4-氟-苯基)-丙炔酸(3b)的 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz)谱图
 Figure S6 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3 , 125 MHz) of 3-(4-Fluorophenyl)propionic acid (3b)

4. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 4b图 S7 3-(4-氯-苯基)-丙炔酸(4b)的 ^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz)谱图Figure S7 ^1H NMR spectrum (CD_3OD , 500 MHz) of 3-(4-Chlorophenyl)propionic acid (4b)图 S8 3-(4-氯-苯基)-丙炔酸(4b)的 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz)谱图Figure S8 ^{13}C NMR spectrum (CD_3OD , 125 MHz) of 3-(4-Chlorophenyl)propionic acid (4b)

5. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 5b图 S9 3-(4-溴-苯基)-丙炔酸(5b)的 ^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz)谱图Figure S9 ^1H NMR spectrum (CD_3OD , 500 MHz) of 3-(4-Bromophenyl)propionic acid (5b)图 S10 3-(4-溴-苯基)-丙炔酸(5b)的 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz)谱图Figure S10 ^{13}C NMR spectrum (CD_3OD , 125 MHz) of 3-(4-Bromophenyl)propionic acid (5b)

6. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 6b图 S11 2-壬炔酸(6b)的 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz)谱图Figure S11 ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 500 MHz) of 2-Nonynoic acid (6b)图 S12 2-壬炔酸(6b)的 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz)谱图Figure S12 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3 , 125 MHz) of 2-Nonynoic acid (6b)

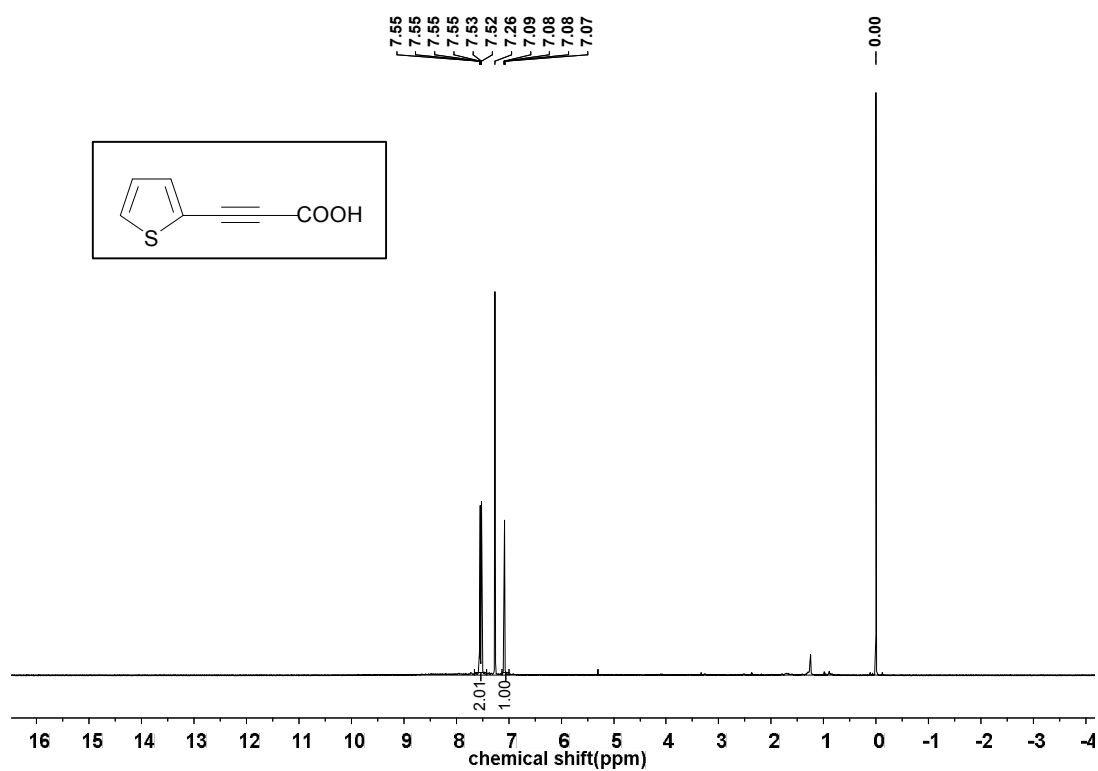
7. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 7b

图 S13 3-(2-噻吩基)-丙炔酸(7b)的 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz)谱图
 Figure S13 ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 500 MHz) of 3-(2-Thienyl)propionic acid (7b)

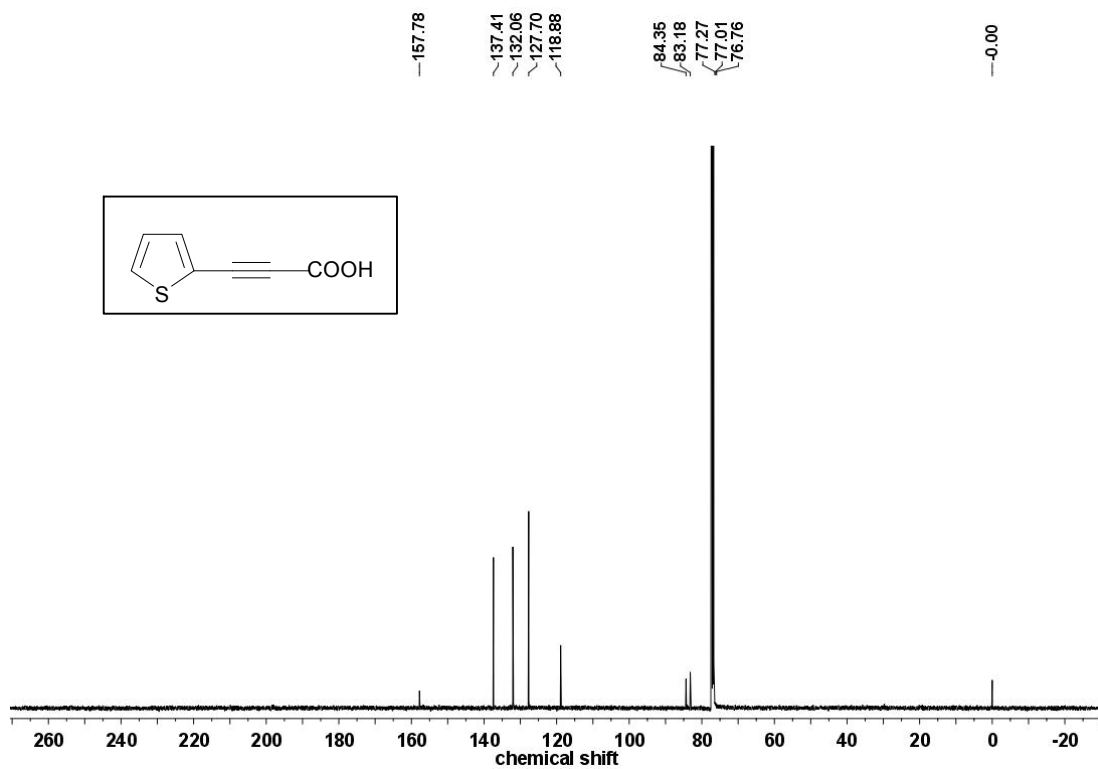
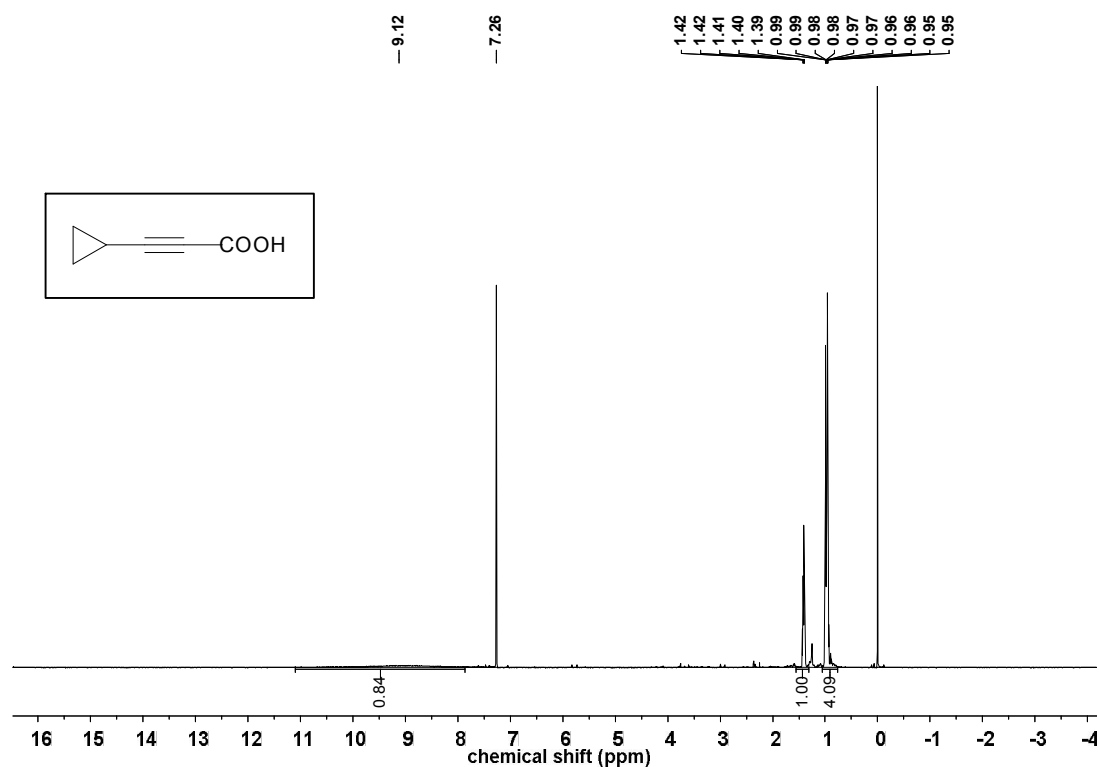
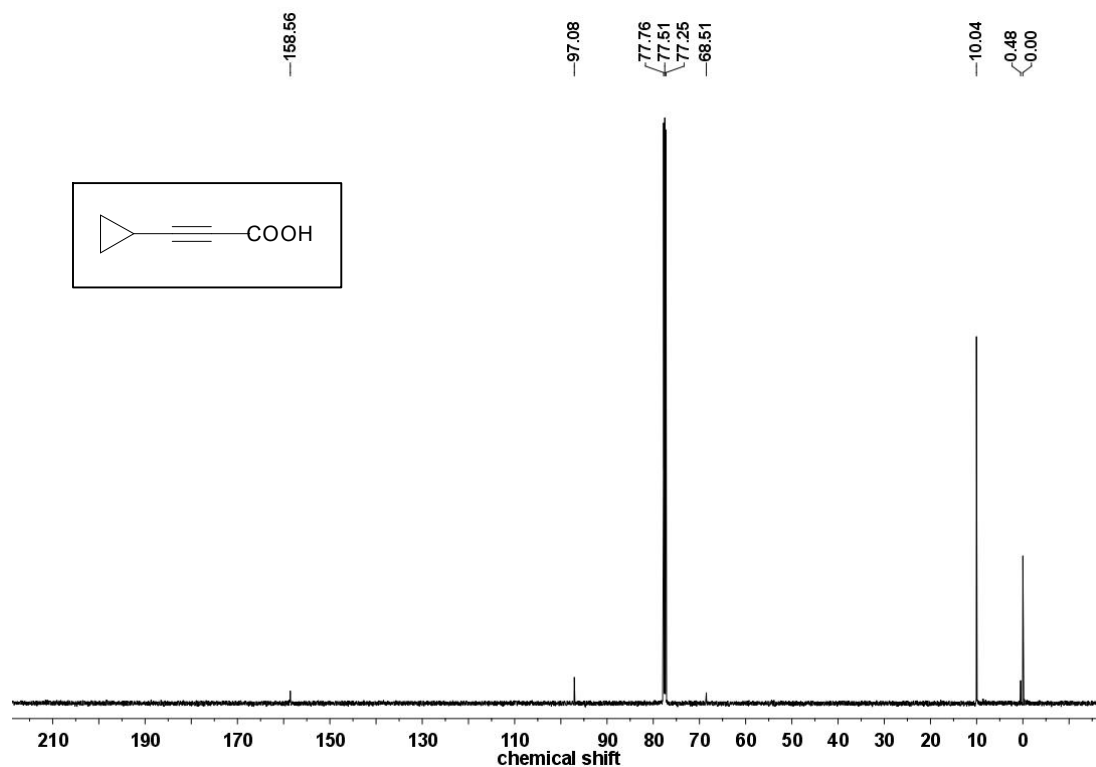


图 S14 3-(2-噻吩基)-丙炔酸(7b)的 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz)谱图
 Figure S14 ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3 , 125 MHz) of 3-(2-Thienyl)propionic acid (7b)

8. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 8b图 S15 3-环丙基-丙炔酸(8b)的 ^1H NMR (CDCl₃, 500 MHz)谱图Figure S15 ^1H NMR spectrum (CDCl₃, 500 MHz) of 3-Cyclopropyl-propynoic acid (8b)图 S16 3-环丙基-丙炔酸(8b)的 ^{13}C NMR (CDCl₃, 125 MHz)谱图Figure S16 ^{13}C NMR spectrum (CDCl₃, 125 MHz) of 3-Cyclopropyl-propynoic acid (8b)

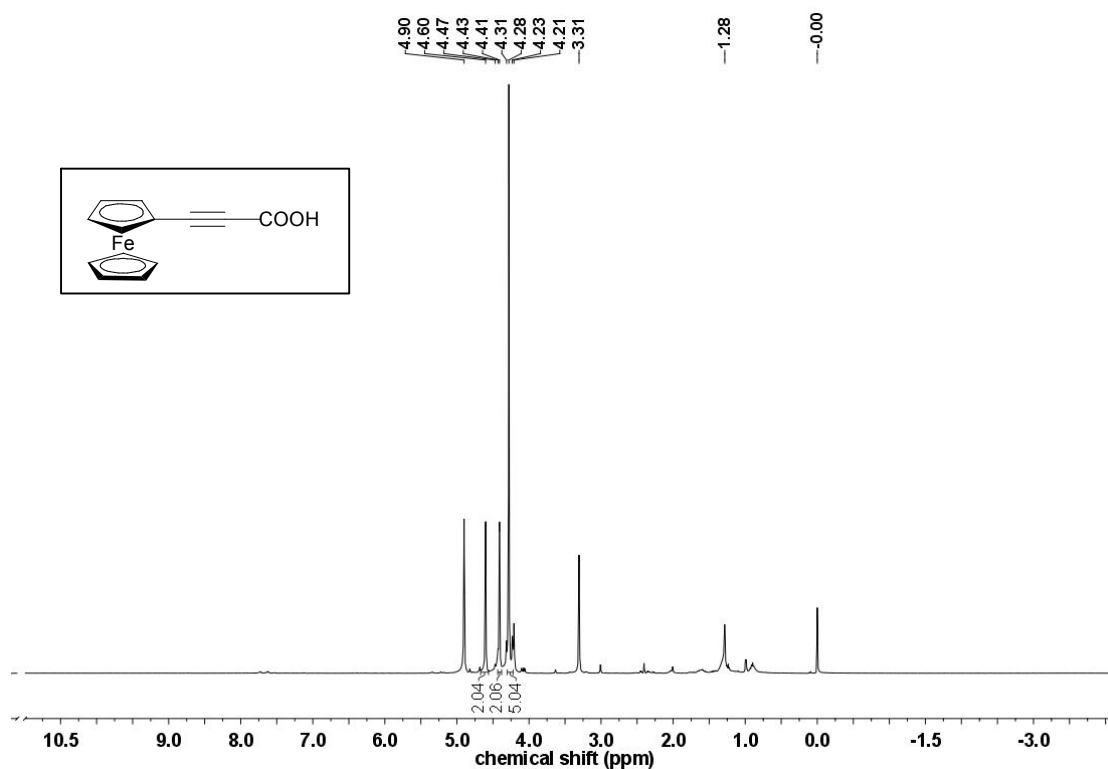
9. ^1H NMR and ^{13}C NMR of Compound 9b

图 S17 3-二茂铁基-丙炔酸(9b)的 ^1H NMR (CD_3OD , 500 MHz)谱图
 Figure S17 ^1H NMR spectrum (CD_3OD , 500 MHz) of 3-ferrocenyl-propionic acid (9b)

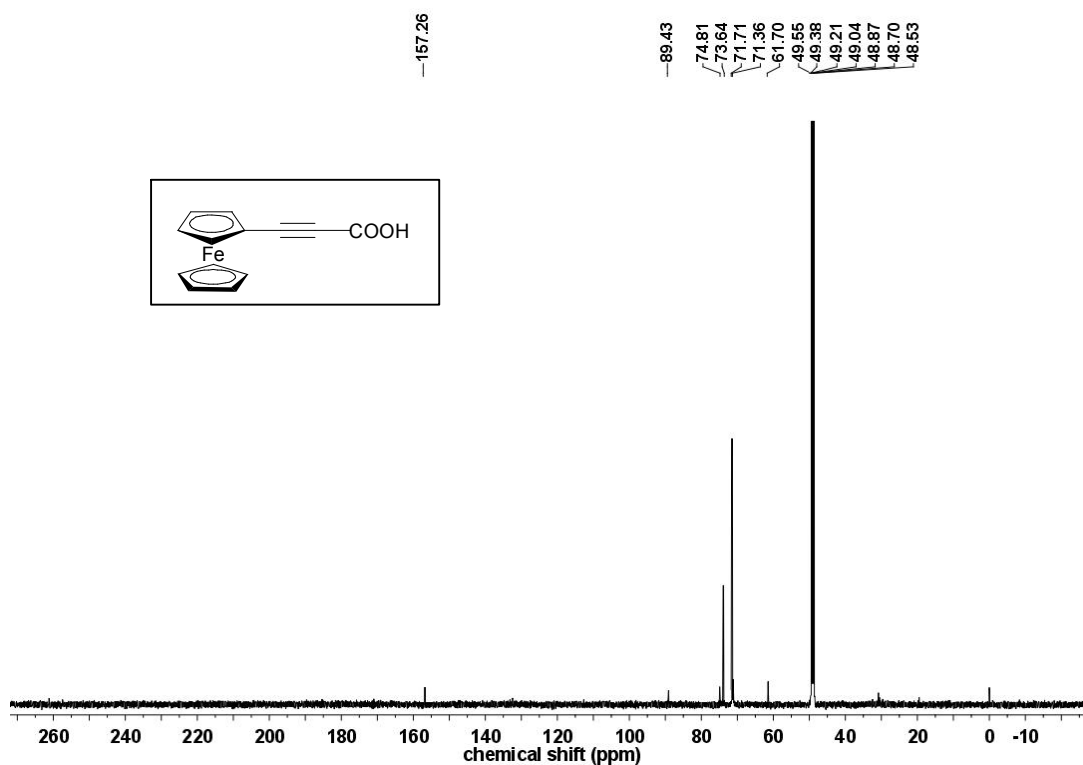


图 S18 3-二茂铁基-丙炔酸(9b)的 ^{13}C NMR (CD_3OD , 125 MHz)谱图
 Figure S18 ^{13}C NMR spectrum (CD_3OD , 125 MHz) of 3-ferrocenyl-propionic acid (9b)