

环状碳酸酯的制备、催化剂的应用及其在精细化学品中的应用



巩文博¹, 耿赛^{1,*}, 刘雨菲³, 劳璟怡², 王嵩滔¹, 卫吉兆¹, 金宇欣¹, 史安洋¹, 赵伯霖¹, 文鹏鹏¹, 王梦晓¹, 殷佳珞¹, 王卉卉¹

¹青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266042

²青岛科技大学海洋生物与工程学院, 山东青岛 266042

³青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042

摘要: 本篇文章旨在对环状碳酸酯的制备, 催化剂种类以及环状碳酸酯在精细化学品中的应用进行综述。为拓展环状碳酸酯在相关领域中的应用提供参考和借鉴。首先对环状碳酸酯的制备进行概述, 对当今效率最高的制备方法—二氧化碳和环氧化物制环状碳酸酯法进行阐述, 其中包括醇、烯、醚类进行详细阐述, 简单概述光气法等。其次, 列举二氧化碳和环氧化物制环状碳酸酯法中催化剂的使用类型, 对光催化、电催化、离子液体催化以及低共熔溶剂催化类型进行详细阐述, 其中光催化中对钛氧化物催化剂、碳复合材料催化剂、金属/共价有机框架(MOFs/COFs)催化剂、具有半导体性质的共价有机框架催化剂、光敏小分子化合物催化剂等多种类型进行阐述。结果表明, 不同的催化剂对反应产率产生极大影响, 同时对环境等有不等影响, 当今重在寻找使用高效、绿色的催化剂。然后, 对环状碳酸酯在精细化学中的应用现状进行详细阐述。由于环状碳酸酯具有热稳定性、低毒性和易生物降解性。因此, 它们的应用范围非常广泛, 主要用作各种产品的溶剂, 例如: 锂离子电池、清洁剂和脱脂剂、工业润滑剂和燃料添加剂等。其中主要对环状碳酸酯在生物材料中的应用、环状碳酸酯制聚氨酯(PU)泡沫, 以及环状碳酸酯制羟基聚氨酯进行详细阐述。最后, 总结环状碳酸酯的现状, 展望未来环状碳酸酯的发展方向。

关键词: 环状碳酸酯; 催化剂; CO₂

DOI: 10.57237/j.mater.2025.02.001

Preparation of Cyclic Carbonates, Application of Catalysts and Their Use in Fine Chemicals

Wenbo Gong¹, Geng Sai^{1,*}, Yufei Liu³, Jingyi Lao², Songtao Wang¹, Jizhao Wei¹, Jinyu Xin¹, Anyang Shi¹, Bolin Zhao¹, Pengpeng Wen¹, Mengxiao Wang¹, Jialuo Yin¹, Huihui Wang¹

¹College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266045, China

²School of Marine Biology and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266045, China

³College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266045, China

Abstract: The purpose of this article is to review the preparation of cyclic carbonates, catalyst types and the application of cyclic carbonates in fine chemicals. It is intended to provide a reference for expanding the application of cyclic carbonates

*通信作者: 耿赛, gengsai@qust.edu.cn

in related fields. Firstly, the preparation of cyclic carbonate is summarized, and the most efficient preparation method today - carbon dioxide and epoxide cyclic carbonate method is described, including alcohols, alkenes and ethers are described in detail, and the phosgene method is briefly outlined, etc. Secondly, the catalyst types of carbon dioxide and epoxide are listed, and the applications of cyclic carbonate in fine chemicals are summarized. Secondly, the types of catalysts used in the carbon dioxide and epoxide epoxy carbonate method are listed, and the types of photocatalysis, electrocatalysis, ionic liquid catalysis, and low eutectic solvent catalysis are elaborated in detail, among which the titanium oxide catalysts, the carbon composite catalysts, the metal/covalent organic frameworks (MOFs/COFs) catalysts, and covalent organic frameworks with semiconducting properties are described in the photocatalysis, Photosensitive small molecule compound catalysts and many other types are elaborated. The results show that different catalysts have a great impact on the reaction yield and have different impacts on the environment, etc., and it is important to find efficient and green catalysts. Then, the current status of cyclic carbonates in fine chemistry is described in detail. Cyclic carbonates are thermally stable, low toxicity and easily biodegradable. Therefore, they have a wide range of applications and are mainly used as solvents for various products, such as lithium-ion batteries, detergents and degreasers, industrial lubricants and fuel additives. The application of cyclic carbonates in biomaterials, polyurethane (PU) foam made of cyclic carbonates, and hydroxy polyurethanes made of cyclic carbonates are mainly elaborated in detail. Finally, it summarizes the current status of cyclic carbonate and looks forward to the future development direction of cyclic carbonate.

Keywords: Cyclic Carbonate; Catalyst; CO₂

1 引言

在环状碳酸盐中，碳酸丙烯酯是最常用的绿色溶剂。碳酸丙烯酯是极性溶剂，用作增塑剂、纺丝溶剂、水溶性染料及颜料的分散剂。也可用作油性溶剂和烯烃、芳烃的萃取剂。碳酸丙烯酯作电池的电解液可承受较恶劣的光、热及化学变化。在地质选矿方面和分析化学方面也都有一定用途。另外，碳酸丙烯酯还可代替酚醛树脂作木材黏合剂，还用于合成碳酸二甲酯。碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯由全球多家公司进行工业生产，是规模最大、应用范围最广的两种环状碳酸酯。高纯度碳酸乙烯酯和较小程度的碳酸丙烯酯在配制可用于电子产品和电动汽车的锂离子电池电解质中作为溶剂组分具有重要应用。碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯作为溶剂的其他相关应用包括用于清洁、脱漆和脱脂，以及用于油漆和涂料、润滑剂、染料、化妆品和个人护理产品等最终用途产品。另一种越来越受到关注的环状碳酸盐是碳酸甘油，因为它具有可再生特性、低毒性、低可燃性、液体温度范围广、水溶性和生物降解性。

除了这些工业应用外，环状碳酸盐，特别是碳酸丙烯酯，越来越多地被研究为各种（催化）化学合成的绿色溶剂，无论是单独使用还是与其他溶剂混合使用，通常为传统溶剂（如 DMF 或二氯甲烷）提供合适且更可持续的替代品。

2 工艺制备

环状碳酸盐的合成方法很多，例如从二元醇和光气、尿素或碳氧化物中合成。也有报道称使用卤代醇或烯烃与二氧化碳。目前，利用二氧化碳作为原料的工艺最受关注。这主要是由于温室效应对环境的影响越来越大，而大量的二氧化碳排放到大气中造成了温室效应。因此，捕获和利用已产生的二氧化碳变得至关重要。这种丰富的化合物可以成为化学工业进一步合成的宝贵原料来源。

2.1 环氧化物和 CO₂ 转化为环状碳酸酯

获得环状碳酸盐的最有吸引力的方法之一是二氧化碳与环氧化物的催化反应。这种反应的原子经济率高达 100%，是有毒光气路线的一种更环保、更安全的替代方法。环氧化物与 CO₂ 的反应活性取决于环氧化物的结构，不同环氧化物的典型反应活性不同，如图 1 从不可再生资源 and 可再生资源中提取的环氧化物及其在 COC 合成中的相对反应性所示。环氧氯丙烷 (ECH) 是 CCE 反应中反应性最强的环氧化物之一，可转化为（氯甲基）碳酸乙烯酯，可在 50 °C 和 1 atm 的 CO₂ 条件下使用简单的均相 IL 催化剂进行转化。值得注意的是，ECH 可以从甘油中制备，甘油是生物柴油生产过程中获得的一种可再生化学品。尽管 ECH 具有可再生性，

但其毒性很大, 必须小心处理, 这可能会阻碍工业发展。

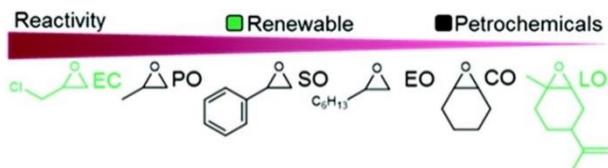


图 1 从不可再生资源 and 可再生资源中提取的环氧化物及其在 COC 合成中的相对反应性

首先, 对催化的 CO_2 环氧偶联反应 (CCE) 作一些一般性说明。CCE 反应过程如图 2 所示, 该反应已得到深入研究, 并开发和描述了许多高效催化剂 (详见下文)。典型的例子包括简单的铵盐, 如 N-四丁基溴化铵/碘化

物或 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓。同样, 碱金属盐与极性钝化溶剂的结合也被使用过。虽然该反应被认为是“绿色”的, 但催化剂本身的可持续性却很少受到重视。在合成过程中, IL 通常需要使用二氯甲烷、四氢呋喃 (THF) 或二乙醚, 而所有这些溶剂都处于溶剂可持续性的底端。但是, 基于天然阳离子的 IL 有可能从可再生资源中获得。CCE 反应通常被认为是一种需要在苛刻条件下才能进行的反应, 但最近的研究表明-简单廉价的催化剂可在常压 CO_2 条件下将环氧化物转化为环碳酸盐, 且温度远低于 100°C 。针对 IL 和有机盐催化剂提出的转化机理是: 盐的阴离子通过环氧化物开环, 然后 CO_2 进入烷氧基; 最后, 通过闭环步骤形成产物。[1]

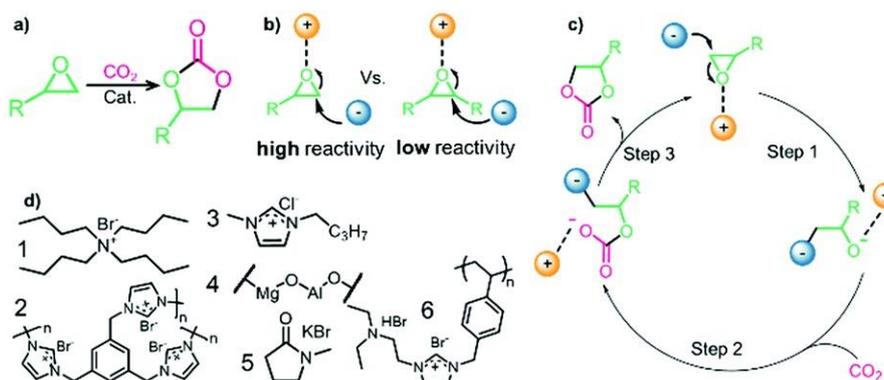


图 2 a) 一般 CCE 反应 b) IL 催化 CCE 反应的关键机理步骤 c) IL 催化反应的机理 d) 选定的催化剂

2.2 醚类和 CO_2 转化为环状碳酸酯

二缩水甘油醚与二氧化碳反应, 生成五元双 (环状碳酸酯)。反应操作简而言之, 一个 0.5 L 三口烧瓶, 配备磁力搅拌器、温度控制器和 CO_2 入口加注 200 g (0.26 mol) ED650 (在上一步中获得) 并加热至 110°C 。接下来, 加入 TBAB (0.5wt%) 作为催化剂, 并在大气压下以 100 ml min 的速度反应 30 小时, 测定 CO_2 气体流速。所得产物经详细分析, 用于聚氨酯制备, 无需进一步纯化。在室温下, ED650 产生的双 (环状碳酸酯), 表示为 DC650, 以无色液体获得。同样, 由 ED250 和 ED1000 合成的 DC250 和 DC1000 双 (环状碳酸酯) 具有相似的感官特性。聚醚多元醇与环氧氯丙烷的反应以及随后 CO_2 与二缩水甘油醚的环加成反应和双环碳酸酯的生成过程如图 3 聚醚多元醇与环氧氯丙烷的反应 (I 步) 和 CO_2 与二缩水甘油醚的环化反应 (II 步) 示意图所示。

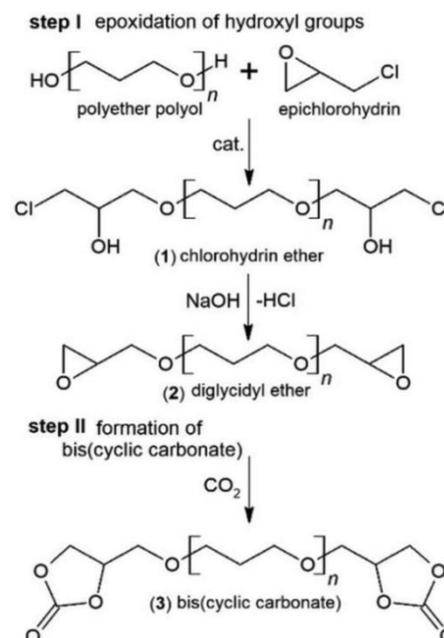


图 3 聚醚多元醇与环氧氯丙烷的反应 (I 步) 和 CO_2 与二缩水甘油醚的环化反应 (II 步) 示意图。

MALDI-TOF 质谱法进一步研究了主产物的结构以及 CO_2 环加成过程中副产物的形成 (图 4)。所有合成的双 (环碳酸酯) 的 MALDI-TOF 质谱均可区分出五种分子离子分布, 其质量增量为 58 Da, 对应于具有不同端基的三亚甲基醚重复单元 (图 4A-C)。最密集的分布 (标有黑色星号的信号) 是带有两个末端环碳酸酯的线性 PO_3G 分子, 这证明了主要产物--双 (环碳酸酯) s3 的成功形成 (图 4D)。另外两个标有红色圆圈和蓝色十字的分布也被归入双 (环状碳酸酯) 物种

12 和 13, 它们的末端基团分别含有一个和两个氯甲基侧链。它们是由环氧化类似物 6 和 7 通过 CO_2 环加成反应形成的。由此发现, 侧链基团中含有一个氯原子并不会抑制二缩水甘油醚对 CO_2 环加成反应的活性。DC1000 的副反应程度很低, 而 DC250 和 DC650 则出现了大量副产物的 MALDI TOF 信号。特别是, 检测到的主要是仅带有一个环碳酸酯末端基团 (14-19) 的单 (环碳酸酯) 结构。

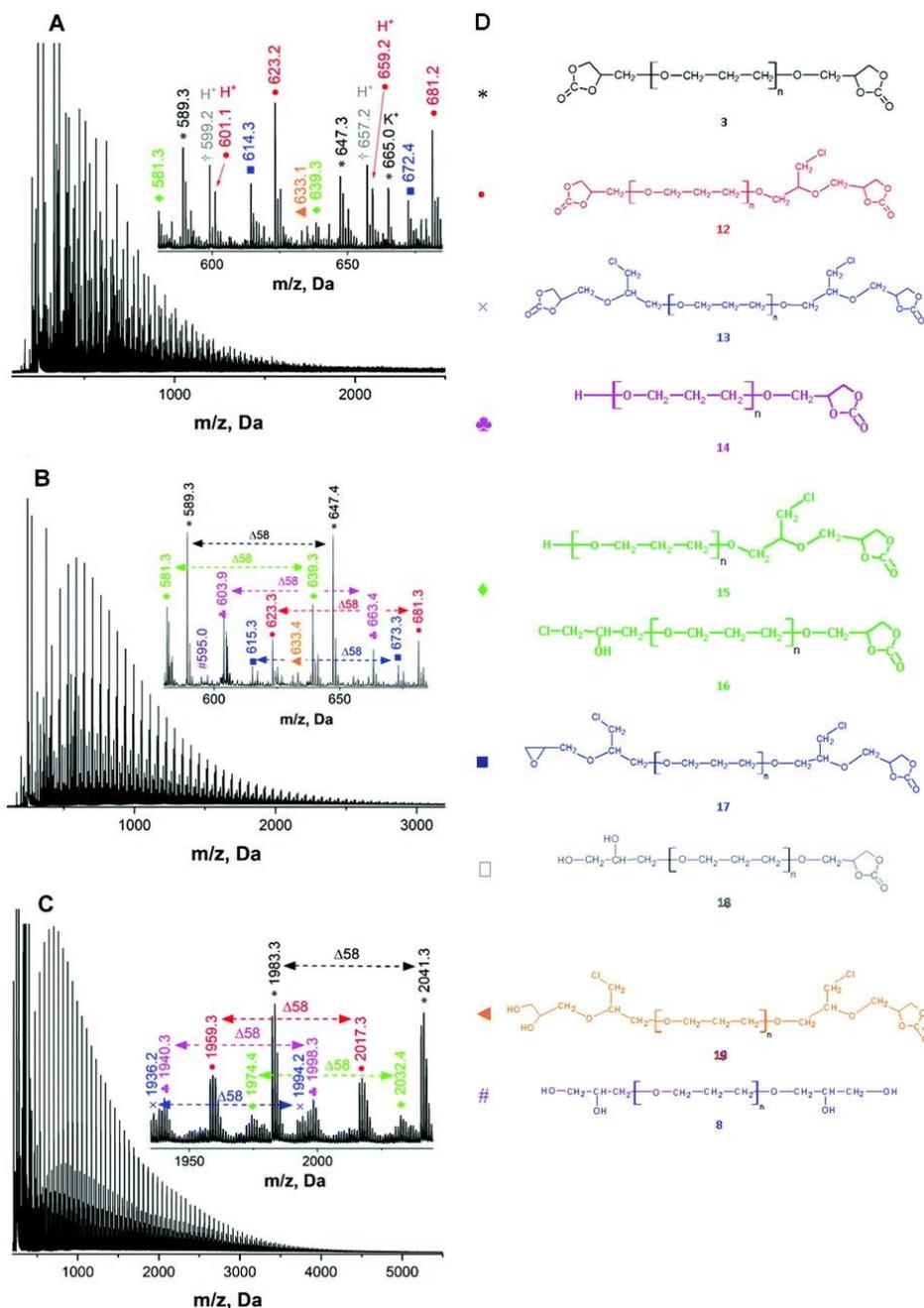


图 4 合成的双环碳酸酯 DC250 (A)、DC650 (B)和 DC1000 (C)的 MALDI-TOF 质谱及指定结构(D)

2.3 醇类和 CO₂ 转化为环状碳酸酯

一般来说, 形成环状碳酸酯的闭环过程需要使用不良的有害试剂。合成方法和催化方面的进步使得使用二氧化碳 (CO₂) 进行这些转化成为可能, 二元醇到环状碳酸酯的转化率很高, 但由于低聚副反应, 分离产率不高。研究发现, N,N-四甲基乙二胺 (TMEDA) 是一种最佳碱, 可在 10 至 15 分钟内从二氧化碳制备出多种六元和八元碳酸盐。二元醇前体的制备和 TMEDA 介导的碳酸酯合成都有良好的条件, 可以轻松伸缩两步反应顺序, 大大简化了单体制备过程。

2.4 光气法

由光气与乙二醇为原料合成环状碳酸酯的反应流程 (如图 5 光气与乙二醇合成环状碳酸酯示意图所示), 光气是工业生产聚碳酸酯 (pc) 和聚氨酯 (pu) 的重要羰基来源。然而, 由于它含有剧毒, 对人和环境造成严重伤害, 并且生产过程中产生的氯化氢可腐蚀生产设备, 为了安全起见, 此方法已经被禁用, 人们也一直在探索替代化合物或新的光化反应[3]。

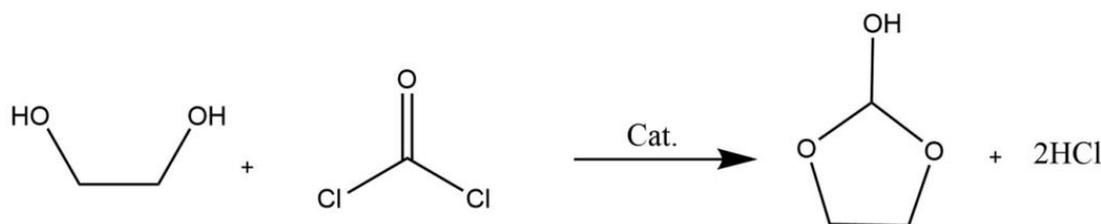


图 5 光气与乙二醇合成环状碳酸酯示意图

3 环氧化物和 CO₂ 转化为环状碳酸酯合成方法及其催化剂

以 CO₂ 和环氧化物为原料环加成合成环状碳酸酯, 由于其 100% 的原子经济性和绿色安全的特点被认为是目前最有前途的 CO₂ 转化为环状碳酸酯的途径之一, 并且该方法目前也初步实现了工业化, 现阶段已经开发出了大量催化体系 (如表 1) [4]。

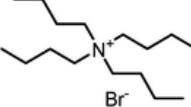
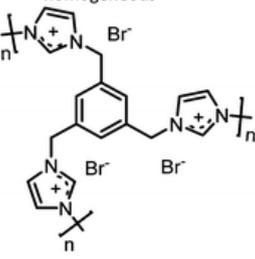
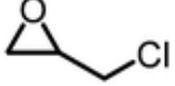
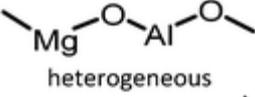
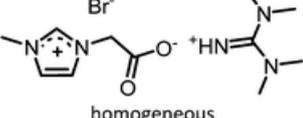
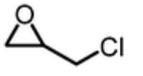
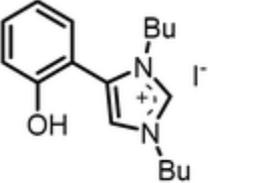
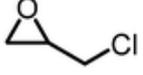
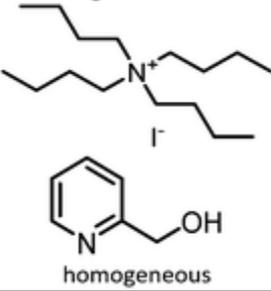
表 1 催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应的催化体系

Entry	Catalyst	CO ₂ (MPa)	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	Ref.
1	ZIF-95/TBAB	2	80	2	83	[66]
2	[P ₄₄₄₄][2-OP]	0.1	30	20	90	[67]
3	PPy · Sac	0.1	60	24	90	[68]
4	KI/MCM-41	3	130	5	91	[69]
5	MOF-801(D)/TBAB	0.1	80	15	92	[70]
6	Ti-mSiO ₂	1.6	120	6	95	[71]
7	[DMAPH]Br	0.1	120	4	96	[72]
8	IT-POP-1	1	120	10	98	[73]
9	KI/lecithin	2	100	4	98	[74]
10	MgO/TBAB	0.1	30	4	99	[75]
11	ZnC ₃ N ₄ /KI	2	130	5	99	[76]
12	HKUST-1(Cu)/TBAB	0.1	70	16	99	[77]

表 2 汇总了部分 CO₂ 环氧化物环加成反应的反应条件, 包括均相和异相盐催化反应的实例, 以及氧化镁催化剂。表中列出了一种简单有机盐、一种异构盐和三种 H 键供体盐。这些无机催化剂是在过去的几十年里, 已经开发出来的催化剂。多种催化剂, 由于缺

乏基准实验反应条件, 因此无法对催化剂进行直接比较。环氧丙烷转化的典型反应条件要求压力为 5-10 atm, 温度从室温到 100 °C 不等 (如表 2 部分 CO₂ 环氧化物环加成反应的反应条件)。

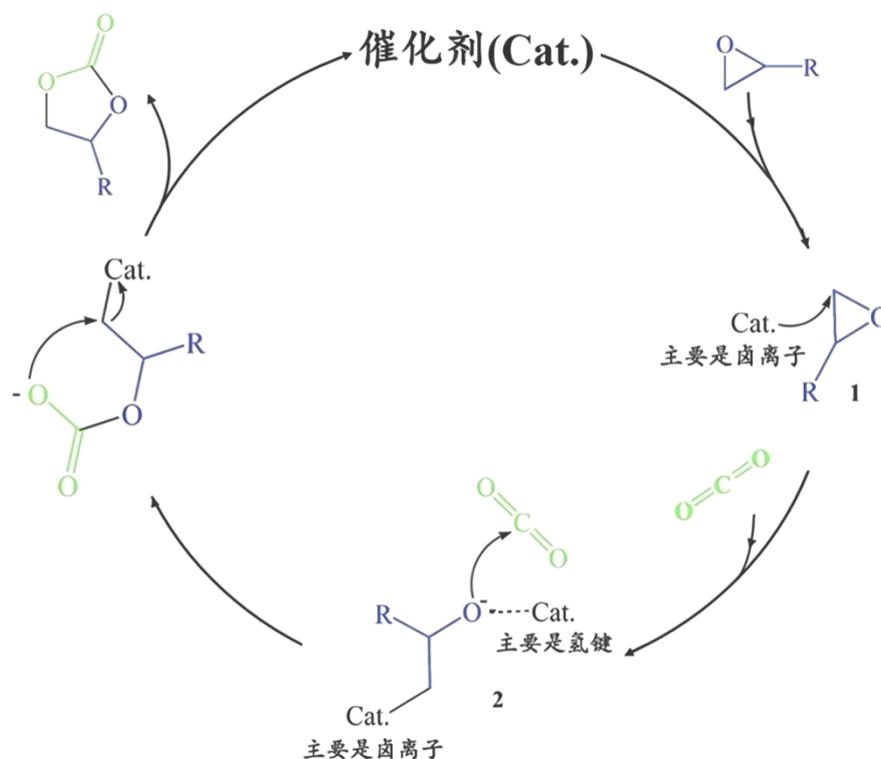
表 2 部分 CO₂ 环氧化物环加成反应的反应条件

Entry	Catalyst	Epoxide	Reaction parameters	Yield [%]	Ref. year
1	 homogeneous		1 atm, 60 °C, 22 h, 2 mol%, 30 g epoxide	78	2002
2	 heterogeneous		1 atm, 100 °C, 24 h, 5 mol%, 76 mg epoxide	99	2017
3	 heterogeneous		5 atm, 100 °C, 24 h, 0.5 g cat., 0.232 g epoxide	88	1999
4	 homogeneous		1 atm, 30 °C, 12 h, 25 mol%, 0.185 g epoxide	84	2018
5	 homogeneous		10 atm, 80 °C, 1 h, 0.75 mol% cat., 148 mg epoxide	99	2018
6	 homogeneous		1 atm, 25 °C, 20 h, 8 mol% cat., 348 mg epoxide	86	2016

由于二氧化碳与环氧化物的反应只能在催化剂存在的情况下进行，因此已开发出许多不同的催化系统用于这种合成。最常见的催化剂是季铵盐（包括铵、磷和咪唑卤化物）、路易斯碱、N-异环碳烯、离子液体（IL）、低共熔溶剂（DES）、金属氧化物（例如

MgO、Nb₂O₅）、金属有机框架等。

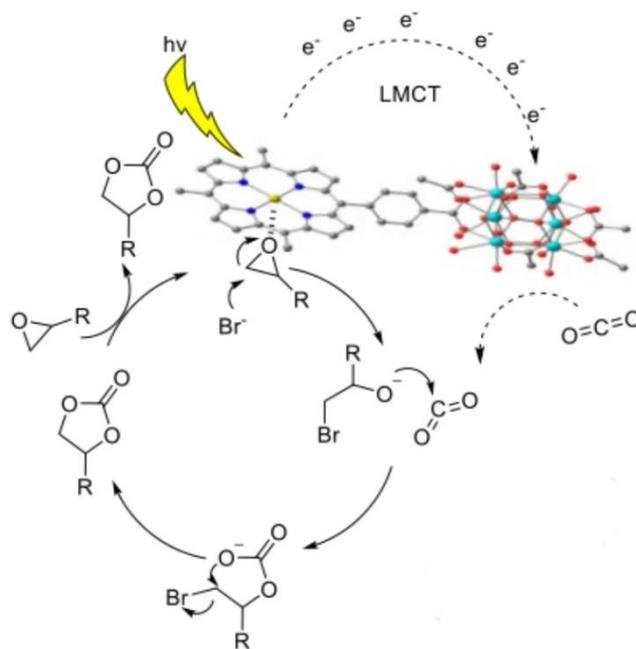
虽然用于催化 CO₂ 与环氧化物反应的催化剂种类繁多，但这些催化剂都有共通之处，反应机理基本相同（如图 6 CO₂ 和环氧化物环加成的一般反应机理所示）。

图 6 CO₂ 和环氧化物环加成的一般反应机理

3.1 光催化法

3.1.1 钛氧化物

由清洁可再生太阳能驱动的光催化 CO₂ 与环氧化物制备环状碳酸酯光催化的环加成反应。该反应以负载酞菁钴的二氧化钛 (CoPc/TiO₂) 为光催化剂, 光敏剂 CoPc 和 TiO₂ 形成异质结, 在可见光照射下, CoPc/TiO₂ 吸收入射光子并产生光生电子 (e⁻) 和空穴 (h⁺), 光生电子由 CoPc 向 TiO₂ 的导带迁移, 并在 TiO₂ 表面将 CO₂ 还原为 CO₂⁻, 而缺电子 CoPc 的 HOMO 轨道接受来自环氧化物的电子, 将其转化为环氧化物自由基阳离子。同时, 助催化剂四丁基溴化铵 (Tetrabutylammonium bromide, TBAB) 的 Br⁻ 亲核进攻环氧化物位阻较小的碳原子, 促进环氧化物开环。最后, 两种反应中间体偶合进而亲核成环形成环状碳酸酯 (图 7 CoPc/TiO₂ 光催化制备环状碳酸酯)。该方案可以在室温和常压条件下将各种环氧化物转化为相应的环状碳酸酯, 收率高且没有副产物。CoPc/TiO₂ 易分离并在循环使用中没有明显的浸出及活性损失。CoPc/TiO₂ 较高的光催化活性源于其较高的可见光吸收性和电荷分离能力, 研究结果为利用太阳能将 CO₂ 转化为环状碳酸酯的研究开辟了道路。



3.1.2 碳复合材料

除钛氧化物以外, 碳材料也被广泛用于光催化反应中。碳材料具有结构多样、性能可调的特点。其中石墨烯材料具有良好的导电性, 与半导体材料复合有

助于光生电荷的分离；石墨相氮化碳 (g-C₃N₄) 材料则具有半导体性质以及丰富的碱性位点。FeNbO₄ 和 BiNbO₄ 分别与还原氧化石墨烯形成新型的复合材料 (FeNbO₄/rGO 和 BiNbO₄/rGO)，实现了光催化 CO₂ 与环氧丙烷的环加成反应 (图 8 BiNbO₄/rGO 光催化 CO₂ 和环氧化物合成环状碳酸酯)。其中金属氧化物作为半导体材料在光的激发下产生电子和空穴，光生

电子迅速迁移至还原氧化石墨烯表面并将 CO₂ 还原，光生空穴则对环氧化物进行氧化活化，还原氧化石墨烯与 FeNbO₄ 或 BiNbO₄ 的复合，提高了光生载流子分离效率从而增强了这些复合材料的光催化性能。其中，FeNbO₄-5% rGO 与 BiNbO₄-5% rGO 表现出最高的光催化效率，环状碳酸酯的收率可分别达到 57% 和 65%。

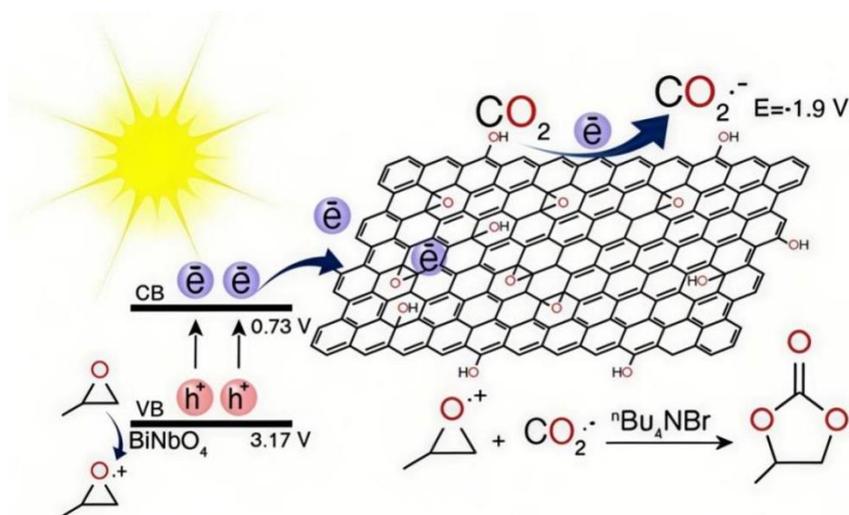


图 8 BiNbO₄/rGO 光催化 CO₂ 和环氧化物合成环状碳酸酯

负载有钯纳米颗粒的氮化碳材料也被用于 CO₂ 与环氧化物的反应，尤其是通过载体形貌和缺陷位的调控，纳米颗粒在载体上配位环境的控制，可进一步提高材料的光催化性能。例如通过三聚氰胺 (MA) 超分子氢键自组装制备新型富碳空位 g-C₃N₄ 纳米管并进一步负载钯纳米颗粒 (Pd-NPs) 生成的复合材料 Pd/SCNT-500。在光照射下，载体 SCNT-500 在可见光下产生光生电子和空穴，其中碳空位可有效捕获光生电子从而抑制载流子复合。CO₂ 被相邻的碱性 N 活化并与开环的环氧化物形成带负电荷的活性中间体，进而亲核关环生成环状碳酸酯，在优化的条件下，环状碳酸酯的收率可达 97%。

3.1.3 金属/共价有机框架 (MOFs/COFs)

金属有机框架 (metal-organic frames, MOFs) 具有半导体的性质，同时其结构中的金属节点以及有机桥连配体还能提供活性催化位点，因而被广泛用于催化材料的开发。NH₂-MIL-125(Ti) (由 Ti 金属中心和 2-氨基对苯二甲酸形成的 MOF 材料六聚[μ-(2-氨基-1,4-苯二甲酸)][四-μ-羟基-八-μ-羧基八钛]) 中的钛金属中心可作为 Lewis 酸位点，有机桥连配体中的胺基可以

提供 Brønsted 酸位点，大表面积和高孔隙率有利于 CO₂ 的吸附和底物的扩散。将 NH₂-MIL-125(Ti) 与半导体材料 BiNbO₄ 和 FeNbO₄ 分别组成复合光催化剂，通过形成异质结，可使材料具有更有效的电子空穴分离，同时 MOF 材料中的活性位点还能有效吸附和活化反应底物。将这两种复合光催化剂用于环氧化物和 CO₂ 的环加成反应，环状碳酸酯的收率分别达到 74% 和 52%。

3.1.4 具有半导体性质的共价有机框架

除了金属有机框架以外，具有半导体性质的共价有机框架 (COF) 也可用作环加成反应的光催化剂。如由环己六酮和对苯二胺形成的 COF 材料 TpPa-1 (图 9-a TpPa-1 的结构)，在光照以及助催化剂 TBAB 存在下，可在常压下将 CO₂ 和多种环氧化物转化为环状碳酸酯。进一步机理研究表明，该材料在光照条件下跃迁至激发态 (E_{1/2}(PS⁺/PS^{*}) = -2.134 V vs Ag/AgCl) 并将一个电子转移给 CO₂ 形成 CO₂^{•-}，如图 9-b TpPa-1 光催化反应机制所示，同时 TpPa-1 由于氧化猝灭而回到基态变成 TpPa-1 阳离子，之后该阳离子从苯基环氧乙烷获得电子 (E_{1/2} = -2.5 V vs Ag/AgCl) 再生 TpPa-1，CO₂ 自由基负离子和环氧化物的氧化中间体偶

联，形成环状碳酸酯产物。

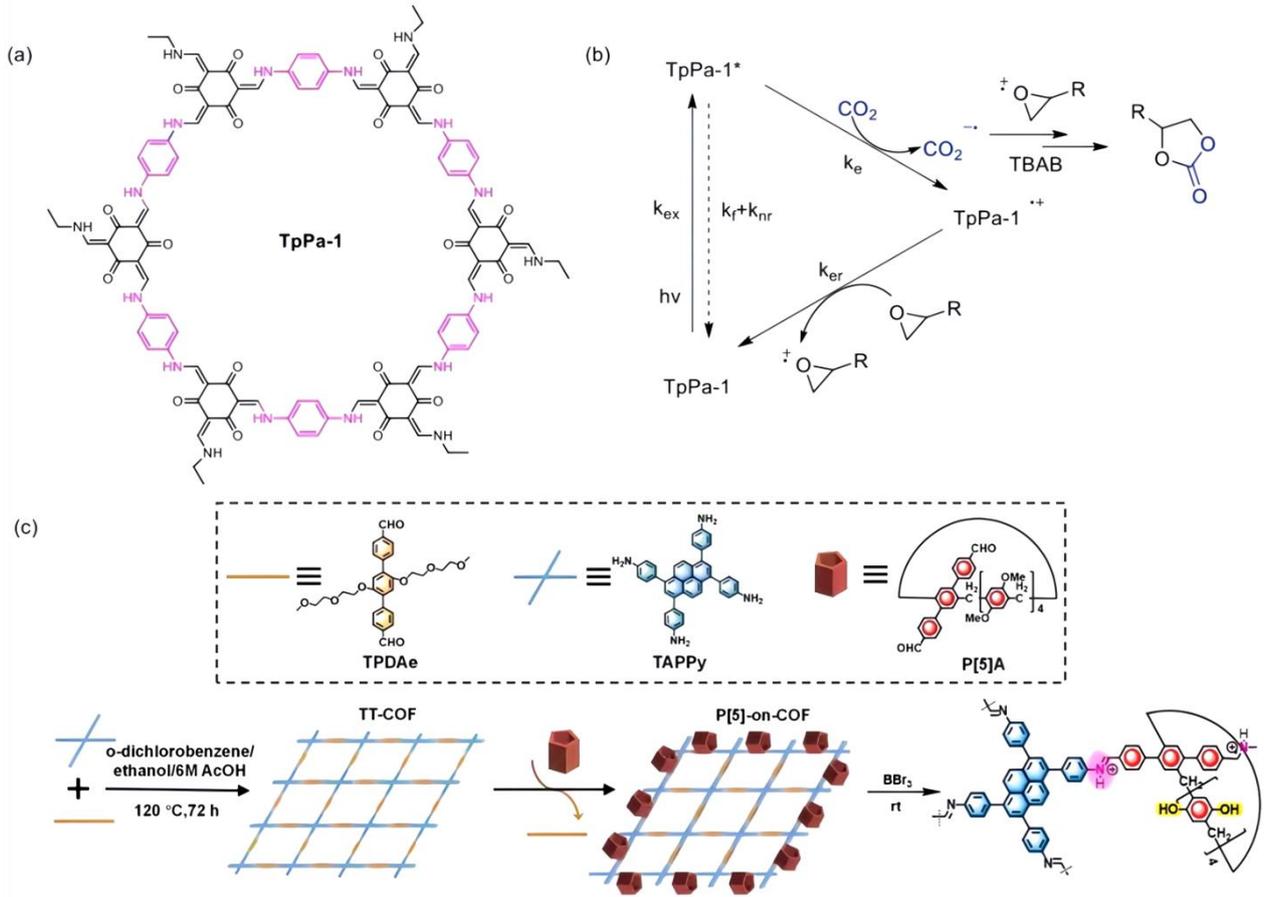


图 9 (a) TpPa-1 的结构; (b) TpPa-1 光催化反应机制; (c) OH-P[5]-on-COF 的结构

3.1.5 光敏小分子化合物

在光照下，AQ 转化为激发态 AQ^* ， AQ^* 从环氧化物获取电子形成 AQ^- 自由基阴离子，同时使环氧化物

形成环氧化物自由基阳离子， AQ^- 自由基阴离子与 CO_2 反应生成 CO_2 自由基阴离子，在经过中间体 A 得到目标产物（如图 10 9,10-蒽醌光催化制备环状碳酸酯所示）。

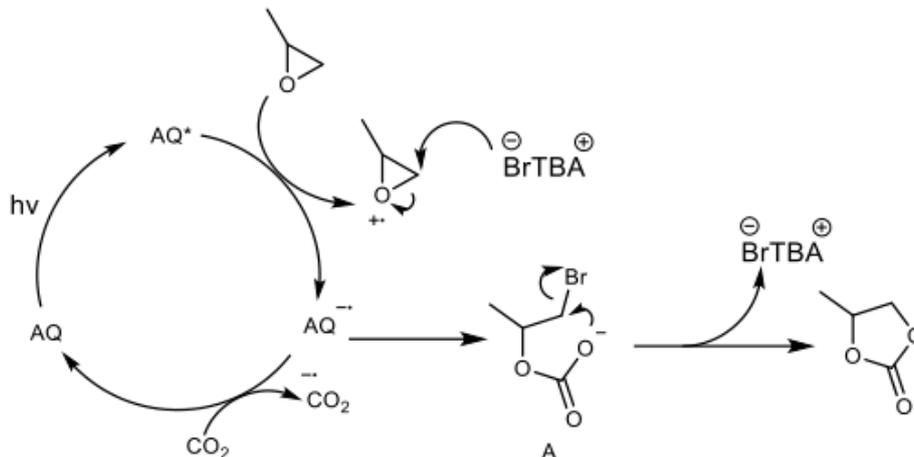


图 10 9,10-蒽醌光催化制备环状碳酸酯

3.2 电驱动环状碳酸酯的合成

以不锈钢材料 Ss 为阴极、Mg 为牺牲阳极、TEAI 为电解质，在室温常压电催化手性环氧化物与 CO_2 ，环氧化物的转化率达到 59%、环状碳酸酯的选择性达到 93%，(R)-碳酸苯乙烯酯的对映选择性 (ee 值) 达到 91%。推测在电解条件下， CO_2 在阴极被还原形成 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 并通过氧原子与 Mg^{2+} 和 Br^- 配位，形成稳定阴离子自由

基中间体 I；该中间体进一步与 (R)-氧化苯乙烯 II 作用生成中间体 III。由于 $\text{C}\beta\text{-O}$ 键能 ($1816.63 \text{ kJ mol}^{-1}$) 比 $\text{C}\alpha\text{-O}$ 键能 ($1839.40 \text{ kJ mol}^{-1}$) 低，溴负离子更易进攻 $\text{C}\beta$ 导致 $\text{C}\beta\text{-O}$ 键断裂，因而能够保留环氧化物的 $\text{C}\alpha$ 构型，随后经历中间体 IV, V 和 VI，生成手性环状碳酸酯产物 VII (如图 11 电催化 CO_2 和 (R)-氧化苯乙烯环加成反应机理所示)。

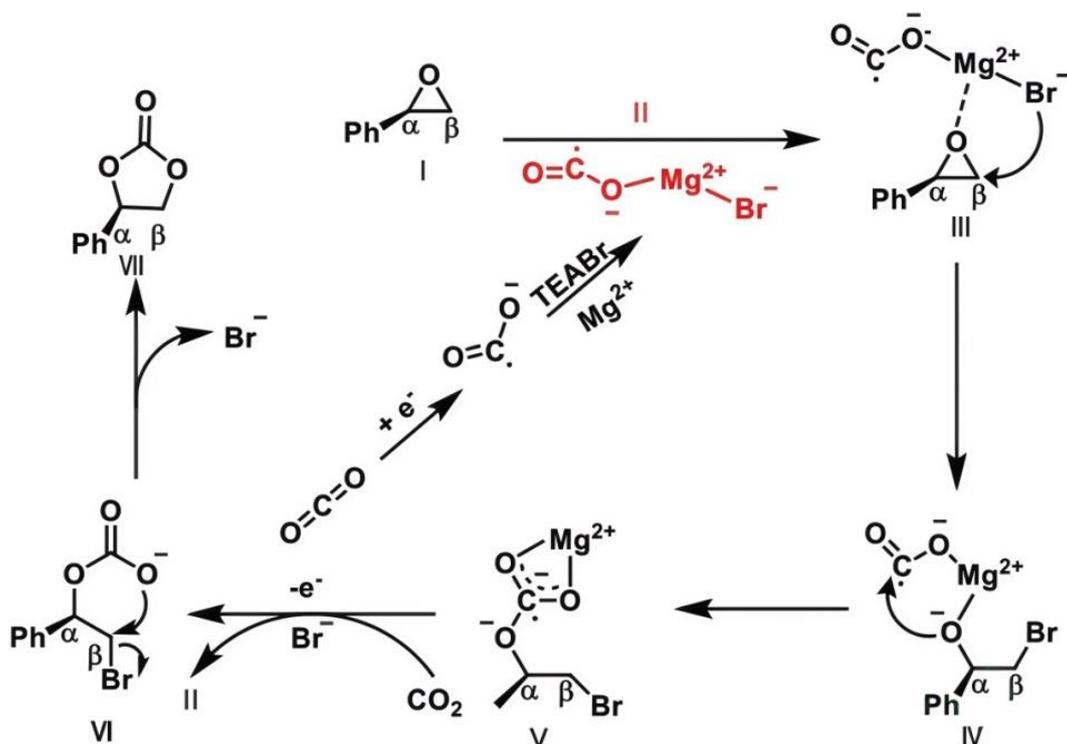


图 11 电催化 CO_2 和 (R)-氧化苯乙烯环加成反应机理

3.3 离子液体催化合成环状碳酸酯

挥发性有机化合物 (VOC) 是传统的工业溶剂和主要的环境污染物，ILs 由于其具有极低的饱和蒸汽压，已经被用作 VOC 的替代溶剂。相较于传统溶剂中只有氢键作用力、偶极-偶极力和范德华力的存在，ILs 中还存在强大的离子间静电作用力，这使得 ILs 可以与更多种类的不同极性的有机溶液或无机溶液完美互溶。而且，ILs 的低挥发性、高化学稳定性和电化学稳定性使其成为理想的溶剂和电解质，在电化学装置中也有广泛应用。例如，将 ILs 代替有毒的有机溶剂引入现有的传感器和太阳能电池中，这为拓展性能更为优良的电器件提供可能。除此之外，ILs 显著的导热性和不可燃性使其对一些气体也有很强的亲和力，可用于气体的

固定和吸收。因此，离子液体是可用于化学反应、萃取、电化学设备 (如电池、燃料电池、太阳能电池和电容器) 和气体吸收等不同领域中的绿色试剂。[5]

ILs 根据酸碱性可以分为三类：酸性 ILs、碱性 ILs 和中性 ILs，酸性 ILs 和碱性 ILs 因其酸性和碱性位点，常作为催化剂。其中，碱性 ILs 由于其具有较强的亲核能力，可作为激活 CO_2 和含有醇羟基、环氧基等活性基团的活化剂，在 CO_2 化学转化中发挥着重要作用。特别是在 CO_2 和环氧化物/烯丙醇反应合成高附加值的环状碳酸酯中，ILs 不仅可以代替 DBU、DMAP、TBD、 PPh_3 、 Et_3N 等有机强碱作为助催化剂提供碱性环境促进碳酸盐中间体的生成，还可以通过设计其官能化直接达到催化反应的效果。图 12 是常见碱性 ILs 的结构。

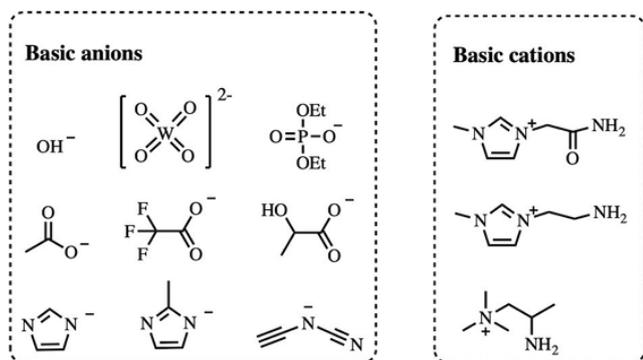
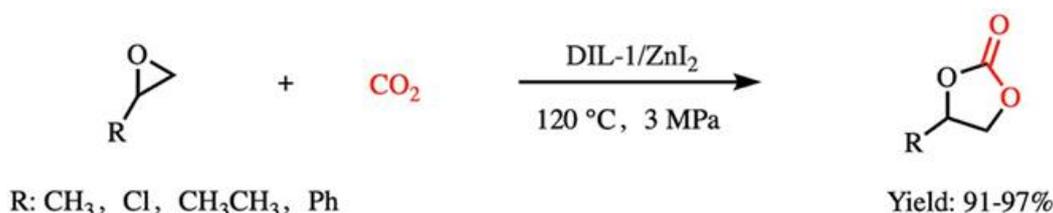


图 12 常见碱性 ILs 的结构

2018 年, Yang 等人合成了一系列 DBU 基多功能离子液体(DILs), 利用 DIL-1/ZnI₂ 催化剂体系在 80 °C, 3 MPa, 无溶剂的条件下反应 5 h, 高效催化了 CO₂ 和环氧化合物的环加成反应, 产物产率为可达到 97% (图 13 DIL-1/ZnI₂ 催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应)。研究发现催化体系中的 Zn²⁺、氨基、羟基协同活化了环氧化物, 同时催化剂中的碱性 N 原子有利于 CO₂ 的活化。该催化体系在循环使用 3 次后催化活性无明显降低。

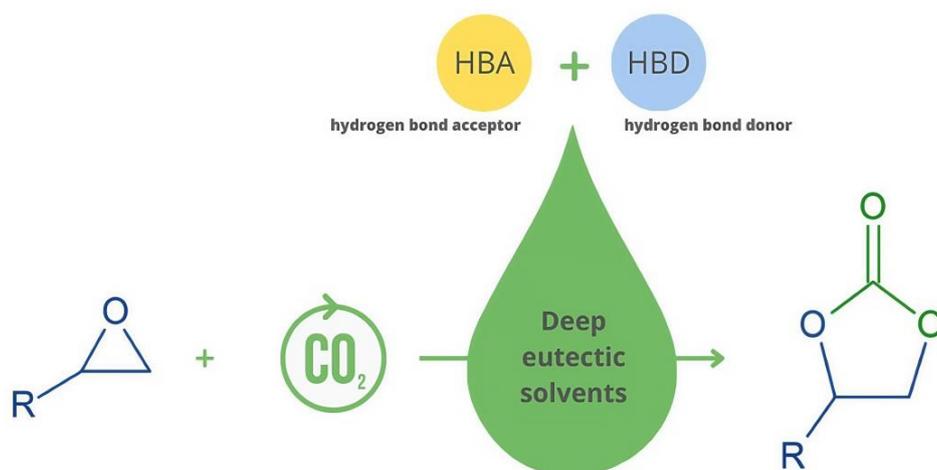
图 13 DIL-1/ZnI₂ 催化 CO₂ 和环氧化物环加成反应

2021 年, Ribeiro 小组发现在 IL [Bmim][N(CN)₂] 介质中使用 Fe(II)配合物 [FeCl₂{k₃-HC(pz)₃}]可以在 80 °C, 0.1-0.8 MPa 的压力下催化 CO₂ 和环氧化物选择性生成产率高达 98%的相应环状碳酸酯。反应中 Fe(II)作为 Lewis 酸用于环氧化合物的配位活化, 而 IL 会激活 CO₂ 并与助催化剂 TBAB 一起促进环氧化合物的开环。特别是该催化剂除了具有显著的催化活性外, 还表现出优越的稳定性, 在连续 10 个催化循环中保持催化效果。Gong 等人合成了一种新型、易于制备且稳定的 IL[DBUH]₂[Cys]用于催化 CO₂ 和环氧化合物的反应。该离子液体可以在温和的条件下催化反应并获得高产率的环状碳酸酯, 与常见的氨基酸衍生的 IL 相比,

-S- 阴离子有效地促进了反应的发生。此外, [DBUH]₂[Cys]可以重复使用 5 次后催化活性没有明显降低, 具有较高的催化性能和可重复利用性。

3.4 低共熔溶剂催化合成环状碳酸酯

低共熔溶剂是一种新型、有效的催化剂, 使这一反应能够在温和的条件下高效率、高选择性地进行。低共熔溶剂(DES)是该工艺潜在的有效、廉价和可生物降解的催化剂(如图 14 低共熔溶剂催化 CO₂ 与环氧化物反应示意图所示)。

图 14 低共熔溶剂催化 CO₂ 与环氧化物反应示意图

由于低共熔溶剂的特性和高催化活性,将其用作二氧化碳与环氧化物进行环加成反应的催化剂及其有效。它们具有与离子液体相似的特性,如室温下为液体、低挥发性、可调节性、不可燃性、化学和热稳定性以及良好的溶剂性。不过,与离子液体相比,它们具有更多优点,如价格低(因为基质更便宜,而且易于制备和储存)、毒性低、生物降解性和生物相容性好,从而减少了废物处理问题。低共熔溶剂是指熔点明显低于其成分熔点的混合物。它们通常由两种成分组成--氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA),但也有三元混合物。它们通常很容易从天然和丰富的成分中制备,如二羧酸、尿素、氯化胆碱(ChCl)、多元醇、糖或氨基酸。

低共熔溶剂通常由两种化合物组成--氢键供体和氢键受体。它们通过氢键以及静电力和范德华力相互

作用。不过,氢键是最主要的相互作用,对DES的性质影响最大。根据DES所含成分的特性,可将DES区分为几种类型:类型 I:季盐+金属卤化物;类型 II:季盐+金属卤化物水合物;类型 III:季盐+HBD;类型 IV:金属卤化物水合物+HBD;类型 V:非离子分子HBAs+HBDs。

以氯化胆碱(ChCl)为基础的DES为例,图15描述了在低共熔溶剂作为催化剂存在下CO₂环加成环氧化物的机理。氢键供体与环氧化物的氧之间形成氢键,从而激活分子并促进环的打开。接着,亲核剂的攻击导致氧化烷中间体的形成。然后,二氧化碳分子加入,环重新闭合,形成环状碳酸盐,催化剂再生。由于形成了氢键,这里的HBD有助于稳定参与反应的中间产物。

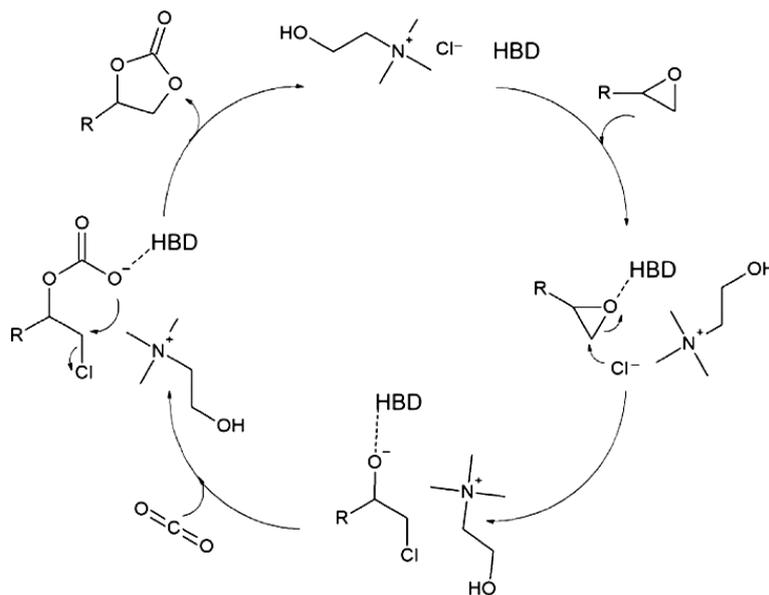


图15 基于ChCl的低共熔溶剂催化环状碳酸盐合成的拟议机理

许多已开发的DES都在以二氧化碳和各种环氧化物为原料合成各种环状碳酸盐的过程中进行了测试。例如,Liu等人使用环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、环氧氯丙烷、环溴丙烷、氧化苯乙烯和氧化环己烯合成相应的环碳酸盐。环氧氯丙烷(99%)、环溴海德林(97%)和环氧丙烷(96%)的产率最高,而环氧己烯(19%)的产率最低[10]。相比之下,碳酸苯乙烯的产率为87%。同样,在Lü等人的研究中,环氧丙烷相应环状碳酸盐的产率最高(98.6%),环氧己烯的产率最低(2.5%)。根据这些研究,可以得出结论:无立体阻碍的末端线性脂肪族环氧化物和具有电子撤

回取代基的环氧化物(如环氧氯丙烷)可以获得高产率的环状碳酸盐。环氧氯丙烷的结构中含有一个氯原子,这使得环氧化物环上暴露的碳原子更容易受到亲核体的攻击。相反,1,2-环氧环己烷分子中存在两个环,会产生立体阻碍,从而降低其反应活性[9]。

4 环状碳酸酯的应用

环状碳酸盐(如碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯)是化学工业中的重要化合物,在过去几十年中引起了广泛关注(如图16过去30年中有关环状碳酸盐的论文数

量)。这主要是因为它们具有独特的特性：热稳定性、低毒性和易生物降解性。因此，它们的应用范围非常广泛，主要用作各种产品的溶剂，例如锂离子电池、清洁剂和脱脂剂、工业润滑剂和燃料添加剂。它们还可用于生产单体和聚合物，如聚碳酸酯、聚酯树脂和

聚氨酯。环状碳酸盐可用于生产药品、农用化学品和其他精细化学品。它们还可用作许多化学工艺的中间体，如生产线性二烷基碳酸盐，并可发生氢化、酯交换和取代等化学反应。

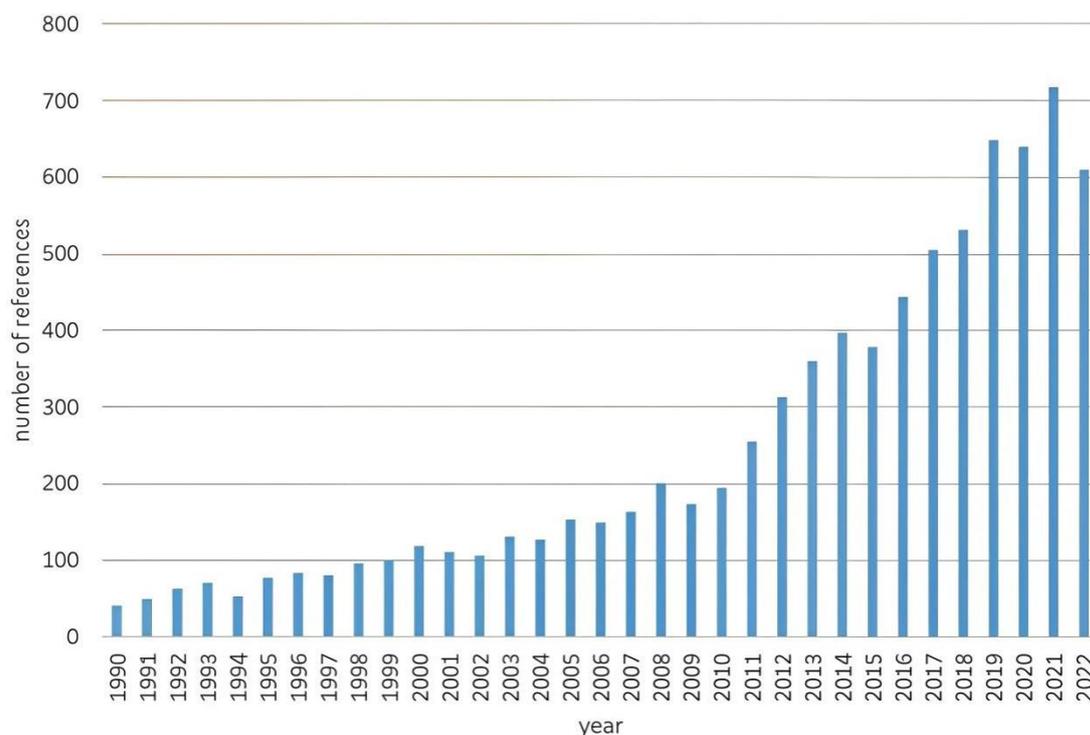


图 16 过去 30 年中有关环状碳酸盐的论文数量

4.1 生物材料

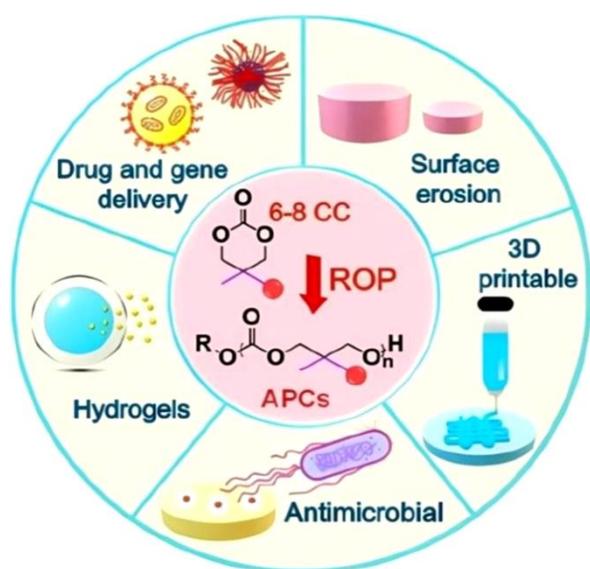


图 17 环状碳酸酯制生物材料

脂肪族聚碳酸酯作为生物材料越来越受到关注，这主要是由于生物相容性和可调降解性。通过精心设计环状碳酸酯单体或与其他可生物降解聚合物共聚，在聚合物主链中引入功能手柄的能力极大地促进了对将此类材料在生物医学的应用。此类研究使它们的实用性扩展到生物医学领域的各种应用，从药物递送到组织再生和血管移植物的设计（如图 17 环状碳酸酯制生物材料所示）[11]。

4.2 聚氨酯 (PU) 泡沫

聚氨酯 (PU) 是当今世界上使用最多的聚合物之一，其用途从木材的胶水到油漆的粘合剂，最近生产出一种泡沫，由于 PU 单体的安全问题。这种新的化学方法利用环状碳酸盐，这些碳酸盐经过水解进行发泡过程吹气。聚氨酯 (PU) 是一类通常由异氰酸酯、二醇和水合成的材料。水对于产生二氧化碳 (CO₂) 用于泡沫的自吹。由于对异氰酸酯生产的安全问题，已

经评估了替代化学成分，环状碳酸盐系统显示出巨大的前景。在 Bourguignon、Grignard 和 Detrembleur 的最新进展中，环状碳酸盐和二胺系统能够产生 CO_2 用于碳酸盐基单体的水解自吹（如图 18 聚氨酯泡沫制作反应所示）[12]。

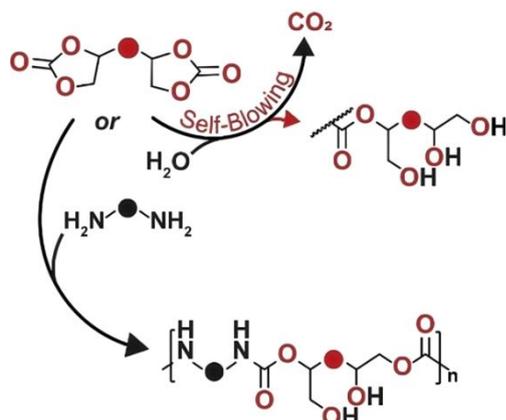


图 18 聚氨酯泡沫制作反应所示

如今，为了应对 PU 这一挑战，人们开发了其他途径，在温和条件下使用氯甲酸乙酯和 1,3-二醇生产 C_6 -碳酸酯。Matsuo 等人开发的合成已被广泛用于制备各种单官能团或双官能团的 C_6 -碳酸酯。因此，快速获得 PHU 的最有前途的改进方法之一是使用 C_6 元环状碳酸酯，因为它们的合成比 C_7 或 C_8 环状碳酸酯更容易。 C_6 碳酸酯对形成 PHU 的比反应性被用来生产新的泡沫。为此，合成了一种新的四官能团 C_6 -碳酸酯（TC6），并在羟基硅氧烷低聚物作为发泡剂存在下与不同的二胺反应。利用 C_6 环状碳酸酯的较高反应性，在无催化剂条件和温和条件（4 h, 50°C ）下用不同的胺进行泡沫合成[14]。

4.3 羟基聚氨酯

含有活性官能团的聚合物和低聚物在聚合物科学中至关重要，尤其是在制备热固性体系方面。含有环氧基、羟基、异氰酸酯、胺和羧酸基团的聚合物被广泛应用于保护涂料、粘合剂和复合材料等商业领域。官能团还可用于改变聚合物的特性，如粘附性。环状碳酸酯基团可以存在于聚合物骨架中，也可以悬挂在聚合物链上。含有末端环状碳酸酯基团的低聚物也很容易从环氧树脂中制备出来。环状碳酸酯基团的使用有多种原因。环状碳酸酯基团极性很强。环状碳酸酯与胺反应可生成羟基聚氨酯，而无需使用相对危险的异氰酸酯，这也是引起重视的主要原因。根据环状碳

酸盐和含胺材料的官能度，可以生产出线型或交联型聚氨酯。虽然这些聚合物尚未达到商业意义，但人们正在致力于研究制备含有环状碳酸酯基团的聚合物或低聚物的方法，以及研究它们在热塑性和热固性体系中的应用。

含有环状碳酸酯基团的各种聚合物和低聚物可以使用多种合成方法和制备起始材料。这些材料的一个主要用途是通过环状碳酸酯功能材料与多功能胺的反应形成线性或交联聚（羟基氨基甲酸酯）。这是一种独特的聚氨酯生产工艺，可生产出具有独特性能的系统[13]。

5 结论

CO_2 是主要的温室气体，也是廉价丰富的 C1 资源。以 CO_2 作为原料合成环状碳酸酯是资源化利用最有前景的途径之一。这也有利于我国实现碳达峰、碳中和目标。环状碳酸酯是高附加值的精细化工产品，具有沸点高，低毒，结构稳定和生物可降解性等特点，从而广泛的用于精细化学品的制作[15]。二氧化碳和环氧化物合成环状碳酸酯不仅消耗了 CO_2 为处理温室效应贡献，同时生成了高附加值的精细化工产品——环状碳酸酯。同时本文中阐述了多种催化剂，催化剂在反应中起到了至关重要的作用，如今绿色、高效的催化剂成为研究重点。环状碳酸酯在精细化学中有着重要的作用，可以做多种工业材料的原料。在未来，环状碳酸酯的研究会继续深入。

参考文献

- [1] Bobbink F D, van Muyden A P, Dyson P J. En route to CO_2 -containing renewable materials: catalytic synthesis of polycarbonates and non-isocyanate polyhydroxyurethanes derived from cyclic carbonates [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(10): 1360-1373. <https://doi.org/10.1039/C8CC07907B>
- [2] Blažek K, Beneš H, Walterová Z, et al. Synthesis and structural characterization of bio-based bis (cyclic carbonate) s for the preparation of non-isocyanate polyurethanes [J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(11): 1643-1652. <https://doi.org/10.1039/D0PY01576H>
- [3] 毕云帅. 基于非均相催化剂对 CO_2 合成环状碳酸酯的研究 [D]. 青海师范大学, 2024. <https://doi.org/10.27778/d.cnki.gqhzy.2024.000522>

- [4] 许立锋, 武安国, 于芳羽, 等. 可再生能源驱动的 CO₂ 基环状碳酸酯合成研究进展 [J/OL]. 有机化学, 1-21 [2024-10-24].
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1321.O6.20240830.1526.012.html>
- [5] 李一凡. 金属—离子液体体系催化二氧化碳合成环状碳酸酯研究 [D]. 天津科技大学, 2023.
<https://doi.org/10.27359/d.cnki.gtqgu.2023.000713>
- [6] Yang C, Liu M, Zhang J, et al. Facile synthesis of DBU-based ionic liquids cooperated with ZnI₂ as catalysts for efficient cycloaddition of CO₂ to epoxides under mild and solvent-free conditions [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 450: 39-45.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.02.018>
- [7] Ribeiro A P, Goodrich P, Martins L M, et al. Efficient and Reusable Iron Catalyst to Convert CO₂ into Valuable Cyclic Carbonates [J]. *Molecules*, 2021, 26(4): 1089.
<https://doi.org/10.3390/molecules26041089>
- [8] Gong Y, Li Y, Hu J, et al. Sulfur-containing amino acid-derived ionic liquid as a halogen-free catalyst for CO₂ mild transformation into cyclic carbonates [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(41): 19215-19218.
<https://doi.org/10.1039/d1nj03332h>
- [9] Mańka D, Siewniak A. Deep Eutectic Solvents as Catalysts for Cyclic Carbonates Synthesis from CO₂ and Epoxides [J]. *Molecules*, 2022, 27(24): 9006.
<https://doi.org/10.3390/molecules27249006>
- [10] Liu, Fusheng, et al. "Multifunctional phosphonium-based deep eutectic ionic liquids: insights into simultaneous activation of CO₂ and epoxide and their subsequent cycloaddition." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7. 19 (2019): 16674-16681.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04090>
- [11] Yu W, Maynard E, Chiaradia V, et al. Aliphatic polycarbonates from cyclic carbonate monomers and their application as biomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 10865-10907. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00883>
- [12] Easley A D, Mangano A, Fors B P. Safer polyurethane foams with cyclic carbonates [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(20): e202218062.
<https://doi.org/10.1002/anie.202218062>
- [13] Webster D C. Cyclic carbonate functional polymers and their applications [J]. *Progress in organic coatings*, 2003, 47(1): 77-86. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(03\)00074-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00074-2)
- [14] Coste G, Berne D, Ladmiraal V, et al. Non-isocyanate polyurethane foams based on six-membered cyclic carbonates [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 176: 111392.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111392>
- [15] 王松. CO₂ 绿色合成环状碳酸酯的研究 [D]. 烟台大学, 2021. <https://doi.org/10.27437/d.cnki.gytd.2021.000320>