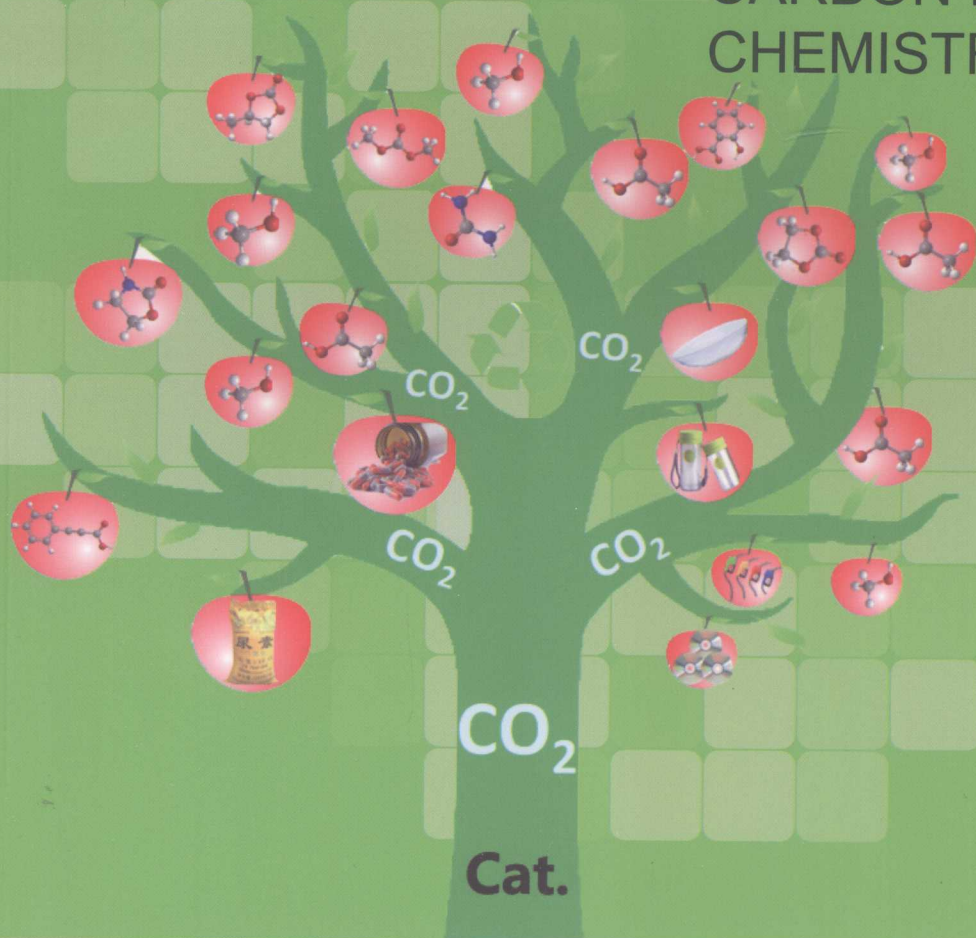


# CARBON DIOXIDE CHEMISTRY



# 二氧化碳化学

何良年 等 编著



科学出版社

013066800

0613.71  
07

# 二氧化碳化学

## CARBON DIOXIDE CHEMISTRY

何良年等 编著



科学出版社

北京



0613.71

07

008330310

## 内 容 简 介

二氧化碳化学转化与利用是当前绿色化学的前沿与热点之一。本书以二氧化碳资源化利用的前沿科学研究为主线,从二氧化碳分子活化—反应机理—催化剂设计—二氧化碳的功能化转化方法学到工业应用,系统地介绍基于二氧化碳分子活化原理的化学转化领域的研究成果和进展,力图涵盖二氧化碳化学研究所涉及的理论知识和实验技术。重点介绍采用环境友好催化技术,以二氧化碳为合成子构筑 C—C、C—O 以及 C—N 键,制备具有重要应用价值的各类化工产品、可生物降解的高分子材料以及能源产品。本书不仅反映 21 世纪以来该领域的最新成就和科学前沿,而且以作者 15 年的研究积累为基础,着重介绍对二氧化碳化学转化利用的理解和研究体会。本书力图从不同层面反映当今二氧化碳领域的发展前沿,为二氧化碳化学描绘出一幅完整的图像,准确把握二氧化碳化学研究领域的关键科学问题以及发展趋势。希望对这一领域的理论探索、技术创新、开发应用以及学生的学习有所启迪。

本书可供化学、化工、资源、环境等领域的专业研究人员及相关专业高等院校的师生研究与学习参考,也可作为绿色化学课程学习的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

二氧化碳化学/何良年等编著. —北京:科学出版社,2013  
ISBN 978-7-03-038333-4

I. ①二… II. ①何… III. ①二氧化碳 IV. ①O613.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 189643 号

责任编辑:贾超 / 责任校对:朱光兰 张凤琴  
责任印制:赵德静 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 8 月第一次印刷 印张:45

字数:1 034 000

定价:198.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 序 一

目前,由于人类大量使用化石燃料,每年碳排放量超过 240 亿 t,带来一系列环境和社会问题。这一问题已经引起了世界各国的广泛关注,各国纷纷开展二氧化碳减排的研究。我国是能源消耗大国,面临更加严峻的二氧化碳减排压力。科学、有效地应对二氧化碳问题,是我国社会、经济可持续发展的必然之路。

二氧化碳既是主要的温室气体,又是可再生的碳资源。利用绿色化学技术变废为宝,把二氧化碳清洁高效地转化为能源产品和化学品既有利于保护环境,又可以解决碳资源短缺的问题。因此,将二氧化碳作为原料用于有机合成,不仅具有理论意义,而且具有重要的经济和社会效益。

减少碳排放的途径主要包括三个方面:一是尽量采用可再生能源(如太阳能、风能、生物质能等),减少二氧化碳的生成;二是对二氧化碳进行捕集与封存(如地下封存等);三是对二氧化碳进行资源化利用(如用作溶剂、作为碳资源合成各种化学品等)。相对于封存,将二氧化碳转化为能源产品和化学品是减少碳排放、实现碳循环的理想途径。人们在二氧化碳转化利用方面已经开展了大量工作,并取得了重要进展。已经可以用二氧化碳合成丰富多样的化学品,如尿素、碳酸酯、聚碳酸酯、甲酸、甲醇、二甲醚、氨基甲酸酯、异氰酸酯、聚氨酯、噁唑烷酮等。目前,作为化工原料全球每年利用二氧化碳已达 1 亿多吨。

何良年教授长期开展二氧化碳化学的研究,在二氧化碳催化转化方法、反应机理和中间体研究方面成绩卓著。在该书中,他系统地介绍了二氧化碳转化方法,利用二氧化碳生产能源产品、可降解高分子材料和化工产品,以及二氧化碳作为反应介质参与的催化反应等方面的最新研究成果。内容安排以二氧化碳分子活化—反应机理—催化剂设计—二氧化碳转化方法—工业应用为线索,这样有利于读者了解二氧化碳分子从活化原理到生产应用的全过程。

该书是一部系统介绍二氧化碳化学及其最新研究进展的著作,它的出版将会进一步促进二氧化碳化学领域的理论探索、技术创新与应用开发。



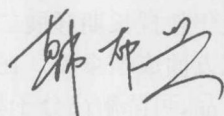
南开大学教授、中国科学院院士

## 序 二

二氧化碳是主要的温室气体,同时是丰富、无毒、廉价易得、可再生的碳资源。将二氧化碳化学转化为高附加值的化学品、能源产品和材料符合可持续发展的要求,具有十分重要的意义,引起了世界各国的普遍关注。然而,由于二氧化碳热力学上的稳定性、动力学上的惰性,将其有效转化与利用是当前化学领域中具有挑战性的重要难题,也是一项长期的工作。

近年来,在政府、学术界和企业界的共同努力下,相关领域不断取得新的进展,对此方面进行系统归纳和总结十分必要。该书将介绍二氧化碳转化为具有重要应用价值的能源产品、可生物降解的高分子材料和化工产品等方面的重要研究成果,主要包括绿色化学概述、二氧化碳的分子结构与性质、二氧化碳的资源化利用、二氧化碳-金属络合物的合成与表征、二氧化碳的捕集与存储、超临界或高密度二氧化碳介质中的化学反应等。

多年来,该书作者一直从事二氧化碳化学转化利用和绿色化学方面的研究,取得了一系列重要创新成果,在国内外重要学术刊物上发表系列学术论文,具有很高的学术水平和大量的相关工作积累。该书是一部全面介绍二氧化碳资源化利用方面的高水平专著,对相关领域的科技工作者、教师、研究生等具有重要的参考价值。



中国科学院化学研究所研究员

## 前 言

鉴于生态环境急剧恶化及资源短缺日趋严重,有效利用资源和能源、保护环境、发展绿色化学成为大势所趋。二氧化碳作为储量丰富、安全、特殊的可再生资源,通过化学转化可实现其资源化利用,不仅可以固定二氧化碳,还可以获得高附加值的能源、材料及化工产品。从绿色化学与可持续发展的角度考虑,设计二氧化碳既作为反应介质又作为一种反应物,实现了二氧化碳的化学转化与利用,是当前绿色化学研究领域中具有挑战性的课题。

二氧化碳作为可再生资源具有广阔的应用前景及重要意义。2008年,何良年教授在第二届国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)绿色化学会议上正式提出“二氧化碳化学”的概念(The 2<sup>nd</sup> International IUPAC Conference on Green Chemistry, Moscow-Petersburg, Sept. 14-20, 2008),涵盖了二氧化碳应用于有机合成的各个层面,得到了同行认可。主要内容包括基于二氧化碳化学的基础研究,开发环境友好的催化技术,将二氧化碳应用于有机合成,作为合成子构筑C—C、C—O以及C—N键,制备具有重要意义与应用价值的各类化工产品、生物可降解的功能材料以及能源产品。2009年何良年教授受邀在IUPAC官方刊物*Pure Applied Chemistry*上阐明二氧化碳化学的基本原理、范畴、应用实例及其挑战[Carbon dioxide chemistry: Examples and challenges in chemical utilization of carbon dioxide. *Pure Appl. Chem.*, 2009, 81(11):2069-2080]。2010年何良年教授受邀在美国化学会系列丛书中系统总结南开大学课题组在二氧化碳化学领域,即二氧化碳经过催化反应转化为高附加值化工产品的研究成果(CO<sub>2</sub> Chemistry at Nankai Group: Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> into Value-Added Chemicals in *Advances in CO<sub>2</sub> Conversion and Utilization*//Hu Y H. ACS Symposium Series 1056. American Chemical Society, Washington DC, 2010, 1056:77-101)。2012年9月何良年教授就二氧化碳化学以及绿色化学的热点问题、面临的挑战接受英国皇家化学会*Green Chemistry*刊物访谈(<http://blogs.rsc.org/gc/2012/09/14/meet-our-authors-liang-nian-he/>)。

由于二氧化碳热力学上的低能态,因此能量是其转化利用的基础;此外,二氧化碳分子动力学上的惰性决定了有效进行二氧化碳的转化反应必须进行活化,而活化二氧化碳分子的关键在于发展高效的催化剂体系。金属络合物及亲核性有机小分子或Lewis酸碱对双功能基提供了二氧化碳强有力的活化方式,因此,对活化机理的认识有利于从分子层面探讨反应机理,也有助于深入理解光合作用的固碳途径,从而设计出高效催化剂以实现温和条件下二氧化碳的催化转化反应。二氧化碳分子中C—O键的极性和 $\pi$ 电子使其易于受亲核试剂进攻或发生氧化加成反应,这是二氧化碳化学转化的分子科学基础。

以二氧化碳为羰基化试剂,替代光气和一氧化碳制备系列碳酸酯、羧酸酯、噁唑啉酮、脲、氨基甲酸酯、异氰酸酯、氨基甲酸衍生物的绿色合成方法(Organic synthesis using carbon dioxide as phosgene-free carbonyl reagent. *Pure Appl. Chem.*, 2012, 84: 518-

602)是二氧化碳化学的重要研究内容。

二氧化碳的捕集、分离对于工业用气体(如水煤气等)的净化具有很高的应用价值。针对现有碳收集、储存方法中二氧化碳压缩、脱附过程中的高能耗问题,将二氧化碳的捕集、活化与原位转化利用相结合,避免了能耗高的脱附过程,从而实现了低压、温和条件下二氧化碳的原位转化利用(CO<sub>2</sub> chemistry; Task-specific ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture/activation and subsequent conversion. RSC Adv., 2011, 1:545-567)。

超临界二氧化碳在绿色反应介质与清洁工艺方面的应用已经引起了广泛关注,特别是在萃取、食品、药物与材料加工、聚合物制备、石油开采中作为驱油剂等领域已经实现工业化生产。超临界二氧化碳具有气体的扩散性和液体的流动性,作为反应介质时,具有良好的传质速率和溶解度;而且在临界点附近,压力稍微改变,体系的密度、黏度、扩散系数和极性等物理性质就会发生变化。因此,可以通过温度或压力来调节反应体系的扩散系数、相态等理化性质,从而调控反应选择性。

高密度二氧化碳作为一种环境友好的反应介质已经在催化反应及有机合成中得到广泛应用,尤其适用于氢气、氧气、一氧化碳、甲烷等气体参加的反应。以氧化反应为例,具有如下优点:①二氧化碳在自然界中储量丰富、安全、价廉易得;②为反应提供安全的环境(也特别适用于聚四氟乙烯的可控聚合);③避免传统溶剂被氧化的副反应干扰;④超临界二氧化碳与氧气混溶性好,从而能减少传质阻力,提高反应速率,还可以降低氧气的操作压力;⑤可通过温度或压力来调控反应选择性,有利于提高非均相催化剂的使用寿命;⑥反应完成后可以方便地减压释放二氧化碳,简化了产品的分离工艺,并且消除了溶剂对产品的污染;⑦避免挥发性有机溶剂对大气环境造成的污染。

此外,二氧化碳还有其他方面的应用,主要包括二氧化碳参与的两相催化反应、膨胀体系、反应选择性的调控、均相催化剂的回收与循环利用方法、二氧化碳诱导的开关型溶剂及其应用、二氧化碳/水原位酸催化反应、二氧化碳作为保护试剂、二氧化碳作为弱氧化剂、高密度二氧化碳介质的聚乙二醇自由基化学等。

二氧化碳化学是目前绿色化学领域的前沿和热点之一。近五年来,二氧化碳化学的基础研究和应用研究取得了高速发展,展现了其重要的科学价值与巨大的应用潜力。迄今为止,理论研究难度大,高压条件下检测反应过程的手段还很有限;常温、常压、温和条件下的二氧化碳转化反应为数不多。虽然许多二氧化碳的转化反应在实验室小试和中试示范规模研发方面已经取得了可喜进展,展示了二氧化碳资源化潜力;但是不少反应离产业化应用尚有一步之遥。因此,以大规模产业化为目标的二氧化碳化学的发展有赖于这一领域基础研究的突破,有赖于基于活化机理的高效催化剂设计、制备以及环境友好工艺的开发。另外,尽管2012年全球范围内,二氧化碳工业应用已经达到年产1.58亿t的规模(主要产品包括尿素、甲醇、系列碳酸酯、聚碳酸酯、水杨酸等),但对温室气体的排放量影响有限,远未达到人们的期待。二氧化碳的还原反应尤其是催化加氢反应以获取能源,是对碳能源的循环使用,具有非常重要的意义和应用前景。但是能源、氢源等问题严重制约了大规模利用二氧化碳产业化的应用。开发清洁利用技术以及碳中性利用过程,如何在实现二氧化碳资源化转化的过程中不产生净排放,不引起新的污染;如何做到二氧化碳转化过程中能量有利(使用可再生能源,利用水或生物质作为氢源)、经济有利、环境

有益;如何实现二氧化碳资源化利用的共性科学规律和关键技术突破,成为当前共同关注的问题。

本书由南开大学元素有机化学国家重点实验室绿色化学课题组何良年教授团队编写,何良年教授负责修改并定稿,於兵博士为本书的定稿做了卓有成效的贡献,兰州大学化学与化工学院的何颖同学参与了本书的校对工作。本书以二氧化碳资源化利用的前沿科学研究为主线,从二氧化碳分子活化—反应机理—催化剂设计—二氧化碳的功能化转化方法学到工业应用,系统地介绍二氧化碳化学转化领域在基础和应用开发方面的研究现状、进展和发展趋势。重点介绍采用绿色催化技术,以二氧化碳为合成子构筑 C—C、C—O 以及 C—N、C—H 键,制备具有重要意义与应用价值的各类化工产品(如丙烯酸酯)、可生物降解的功能材料以及能源产品。本书不仅反映 21 世纪以来该领域的最新进展,而且以作者 15 年的研究积累为基础,着重介绍对二氧化碳化学转化利用的理解、研究体会。本书侧重于介绍二氧化碳化学的内涵及其研究方法,收集国内外该领域的最新进展,使读者及时了解 and 把握二氧化碳化学领域的科学前沿。以科学的视角、多层面、客观分析二氧化碳研究领域的科学意义与应用前景,为全面了解二氧化碳的性质、应用与利用途径提供更多层次的关注。

本书共分 13 章,第 1 章由窦晓勇博士、宋清文博士共同编写,主要介绍绿色化学基本原理、绿色化工技术、二氧化碳资源化利用中的绿色化学,并简要介绍美国“总统绿色化学挑战奖”。第 2 章由汪靖伦博士、李雨浓博士共同编写,简要介绍二氧化碳的分子结构特点、活化方法及其转化利用途径,并介绍高压化学反应的研究手段。第 3 章由王金泉博士、苗成霞博士、李斌和赵亚楠共同编写,详细阐述了超临界二氧化碳作为溶剂的独特性质,系统论述超临界二氧化碳中的系列基础有机反应、生物酶催化反应、聚合反应以及二氧化碳作为溶剂的最新研究进展;并介绍二氧化碳参与的两相催化反应、膨胀体系、反应选择性的调控、均相催化剂的回收与循环利用方法、二氧化碳诱导的开关型溶剂及其应用、二氧化碳/水原位酸催化反应、二氧化碳作为保护试剂、二氧化碳作为弱氧化剂的应用。第 4 章由李斌、於兵博士共同编写,高密度二氧化碳是氧化反应的理想反应介质,主要介绍高密度二氧化碳中的氧化反应,系统地阐述高密度二氧化碳介质中的聚乙二醇自由基化学。第 5 章由苗成霞博士、马然、刘安华博士共同编写,重点介绍高密度二氧化碳中的选择性催化氢化、不对称催化氢化和二氧化碳的自身氢化反应。第 6 章由高健博士编写,从二氧化碳的分子结构出发,着重阐述二氧化碳分子与金属的配位化学,并以此为基础探讨金属对二氧化碳的络合活化作用、催化反应机理和催化转化方法;此外,介绍有机小分子如氮杂环卡宾、大位阻 Lewis 酸碱对二氧化碳的活化及其转化反应。第 7 章由刘安华博士编写,以二氧化碳分子催化活化与固定为主线,重点介绍近 50 年来以二氧化碳为羰基源的羧化反应,并分类详述这些方法涉及的反应机理、研究进展以及发展趋势。第 8 章由於兵博士编写,主要介绍有关二氧化碳的光化学、电化学还原反应领域的研究进展。可以预期光电催化还原二氧化碳的研究,尤其是利用太阳能、生物质能以及光解水提供氢源是温室气体减排和资源化利用非常重要、最具挑战与应用前景的领域与热点之一。第 9 章由孔德林博士、宋清文博士共同编写,介绍以二氧化碳作为合成子构建 C—H 键合成咪唑啉酮、脲、氨基甲酸酯、异氰酸酯、氨基甲酸衍生物的方法。第 10 章由杜亚

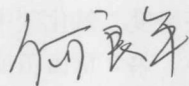


博士、汪靖伦博士、吴芳、高健博士、刁振凤共同编写,系统介绍以二氧化碳为羰基化试剂替代光气或一氧化碳制备系列碳酸酯的方法。第 11 章由杨珍珍博士、高健博士共同编写,系统介绍生物可降解高分子材料聚碳酸酯和聚氨酯的合成方法、催化机理及发展趋势,并讨论二硫化碳与环氧化物/环硫化物的共聚反应。第 12 章由杨珍珍博士编写,系统介绍基于催化活化原理、离子液体催化的二氧化碳资源化转化反应,包括环状碳酸酯、碳酸二甲酯、聚碳酸酯、噁唑啉酮、脲类衍生物和氨基甲酸酯的合成以及二氧化碳的还原反应。第 13 章由李雨浓博士编写,介绍二氧化碳的捕集与固定方法,结合实例重点介绍胺吸收、固体碱吸收剂、离子液体吸收法、水热转化法等。

本书的出版是本课题组研究生(包括已经毕业、分布于世界各地的博士、硕士研究生以及在读研究生)共同努力的结晶,在此谨向他们表示诚挚谢意! 特别感谢在本课题组从事二氧化碳化学领域研究的田杰生博士、赵元博士、Sebastien Chanfreau 博士、吴颖、华芳、汤红英博士、郎咸东和郭春祥。非常感谢在本课题组学习、工作的所有研究生、本科生。他们怀抱理想、满腔热情、勤奋努力致力于二氧化碳化学研究,用自己的聪明才智创造性地发展了二氧化碳化学转化理论,建立了二氧化碳清洁高效利用工艺。他们顺利完成学业,5 年获得博士学位,3 年取得硕士学位,用自己的言行书写了无悔青春的壮丽篇章! 借本书出版之际,庆贺南开大学绿色化学课题组成立十周年!

特别感谢南开大学周其林院士、中国科学院化学研究所韩布兴研究员为本书作序。感谢南开大学蓖麻工程中心(国家科技支撑计划课题 2012BAD32B00)的大力资助!

本书力图涵盖二氧化碳化学研究所涉及的理论知识和实验技术,从不同层面完整地反映现今二氧化碳领域的发展前沿,试图为二氧化碳化学描绘出一幅完整的图像,准确把握二氧化碳化学研究领域的关键科学问题以及发展趋势,以便对这一领域的理论探索、技术创新、应用开发以及学生的学习有所启迪与帮助。当前,二氧化碳问题备受关注。二氧化碳资源化利用方面的研究日新月异,涉及多学科交叉,挑战与机遇并存。由于知识、认识和经历有限,有些观点和结论有待商讨,不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。



2013 年 1 月 26 日于南开园

## 作者一览



何良年教授



杜亚博士



王金泉博士



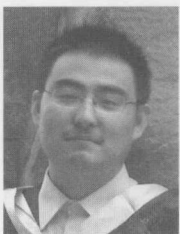
苗成霞博士



汪靖伦博士



杨珍珍博士



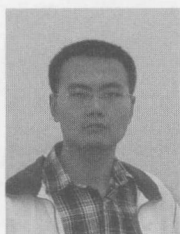
刘安华博士



於兵博士



李雨浓博士



孔德林博士



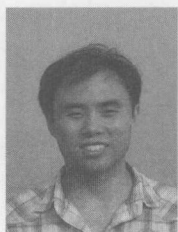
高健博士



窦晓勇博士



李斌博士



宋清文博士



马然



赵亚楠



刁振风



吴芳

# 目 录

序一	1
序二	1
前言	1
第 1 章 绿色化学概述	1
1.1 绿色化学起源	1
1.2 原子经济性	5
1.3 绿色化学十二条原则	8
1.4 绿色化学内容	16
1.4.1 绿色原材料	16
1.4.2 绿色化学品	19
1.4.3 绿色催化技术	22
1.4.4 绿色反应介质	24
1.4.5 绿色合成工艺	33
1.5 美国总统绿色化学挑战奖	36
1.6 二氧化碳资源化利用中的绿色化学	38
参考文献	39
第 2 章 二氧化碳概述	42
2.1 二氧化碳的结构与性质	42
2.1.1 分子结构	42
2.1.2 来源及性质	42
2.2 二氧化碳分子的活化方法	44
2.2.1 金属参与的活化方式	44
2.2.2 Lewis 酸碱对的协同活化	46
2.2.3 光电活化	46
2.2.4 生物酶催化	47
2.2.5 甲烷重整	48
2.3 二氧化碳活化与转化利用	49
2.3.1 还原途径	49
2.3.2 二氧化碳作为羰基化、羧基化试剂	51
2.3.3 生物固定	56
2.3.4 无机固定	57
2.3.5 超临界二氧化碳的应用	57
2.4 二氧化碳化学转化的驱动力与途径	58

2.5	二氧化碳减排与化学利用实践进程	59
2.5.1	温室效应与二氧化碳排放	59
2.5.2	二氧化碳的减排途径	60
2.5.3	二氧化碳的化学利用	61
2.6	高压化学反应的研究手段	63
2.6.1	可视窗高压反应器	63
2.6.2	高压红外光谱	63
2.6.3	高压核磁共振技术	64
2.7	二氧化碳资源化转化与绿色化学	65
2.7.1	绿色化学概述及其研究内容	65
2.7.2	绿色合成路线	66
2.7.3	绿色原料	67
2.7.4	绿色溶剂	67
2.7.5	绿色催化过程	68
2.7.6	绿色产品	68
	参考文献	68
<b>第3章</b>	<b>超临界二氧化碳介质中的化学反应</b>	<b>73</b>
3.1	绿色反应介质与清洁工艺	73
3.1.1	超临界二氧化碳是一种性能独特的绿色反应介质	73
3.1.2	超临界二氧化碳在清洁生产工艺中的应用	75
3.1.3	小结及展望	77
3.2	超临界二氧化碳的溶解性研究	78
3.2.1	超临界二氧化碳的溶解能力	78
3.2.2	小结	79
3.3	超临界二氧化碳介质中的有机化学反应	79
3.3.1	超临界二氧化碳中的均相催化反应	80
3.3.2	超临界二氧化碳扩展溶剂体系的有机反应	82
3.3.3	超临界二氧化碳两相体系参与的有机反应	83
3.3.4	小结	85
3.4	超临界二氧化碳介质中的生物酶催化反应	85
3.4.1	超临界二氧化碳中酶的稳定性	86
3.4.2	超临界流体中酶催化的影响因素	87
3.4.3	超临界二氧化碳介质中酶催化反应	87
3.4.4	小结	89
3.5	超临界二氧化碳介质中的聚合反应:多氟/全氟高聚物的合成	89
3.5.1	侧链含氟聚合物	90
3.5.2	主链含氟聚合物	91
3.5.3	超临界二氧化碳参与两相体系中的聚合反应	93

3.6 超临界二氧化碳参与的两相体系与膨胀体系	93
3.6.1 超临界二氧化碳/水(scCO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O)	94
3.6.2 超临界二氧化碳/离子液体(scCO <sub>2</sub> /IL)	96
3.6.3 超临界二氧化碳/聚乙二醇(scCO <sub>2</sub> /PEG)	101
3.6.4 小结	104
3.7 利用超临界二氧化碳调控反应选择性	105
3.7.1 利用超临界二氧化碳调控化学选择性	105
3.7.2 利用超临界二氧化碳调控区域选择性	106
3.7.3 利用超临界二氧化碳调控立体选择性	107
3.8 均相催化剂的回收与循环使用	108
3.8.1 超临界二氧化碳/离子液体两相体系	109
3.8.2 超临界二氧化碳/聚乙二醇两相体系	111
3.8.3 其他体系	112
3.9 二氧化碳诱导的开关型溶剂及其应用	114
3.9.1 超强碱和醇/水体系	115
3.9.2 超强碱和胺体系	122
3.9.3 胺体系	124
3.10 二氧化碳/水原位酸催化反应	127
3.10.1 重氮化反应	128
3.10.2 多元醇的脱水反应	128
3.10.3 香茅醛的环化反应	130
3.10.4 脱羧反应	130
3.10.5 溴化反应	130
3.10.6 氧化反应	131
3.11 二氧化碳作为保护试剂的应用	132
3.12 小结	138
参考文献	138
<b>第4章 高密度二氧化碳中的氧化反应</b>	<b>150</b>
4.1 概述	150
4.2 醇的催化氧化反应	150
4.2.1 均相体系中的醇氧化反应	151
4.2.2 多相体系中的醇氧化反应	151
4.3 酚的氧化反应	158
4.4 烯烃的氧化反应	159
4.4.1 均相金属催化剂	159
4.4.2 负载型金属催化剂	162
4.5 sp <sup>3</sup> 碳氢键的氧化反应	164
4.5.1 烷烃的氧化反应	164

4.5.2	甲苯的氧化反应	167
4.6	其他类型化合物的氧化反应	167
4.6.1	硫化物的氧化反应	167
4.6.2	吡啶的氧化反应	169
4.7	高密度二氧化碳介质中聚乙二醇自由基化学	169
4.7.1	聚乙二醇/二氧化碳两相体系及其相态	169
4.7.2	聚乙二醇/二氧化碳两相体系中的氧化反应	170
4.8	小结	172
	参考文献	173
<b>第5章</b>	<b>高密度二氧化碳介质中的催化氢化反应</b>	<b>176</b>
5.1	简介	176
5.2	选择性催化氢化反应	176
5.2.1	C—C键的选择性催化氢化反应	176
5.2.2	C=C/O键的选择性催化氢化反应	179
5.2.3	C—N键的选择性催化氢化反应	187
5.3	不对称催化氢化反应	188
5.3.1	C=C键的不对称催化氢化反应	188
5.3.2	C=N键的不对称催化氢化反应	195
5.3.3	C=O键的不对称催化氢化反应	196
5.4	二氧化碳自身的催化氢化反应	197
5.4.1	二氧化碳催化还原至甲酸	197
5.4.2	二氧化碳还原至甲醇	200
5.4.3	二氧化碳被还原为甲烷	203
5.4.4	二氧化碳还原为二甲醚	205
5.5	催化剂	206
5.5.1	均相催化剂	206
5.5.2	非均相催化剂	210
5.6	工业应用实例	210
5.7	小结	211
	参考文献	212
<b>第6章</b>	<b>二氧化碳的络合活化及化学转化方法</b>	<b>220</b>
6.1	引言	220
6.2	二氧化碳与金属的配位化学	220
6.2.1	二氧化碳的分子结构及其光谱性质	220
6.2.2	二氧化碳与金属中心的相互作用	221
6.3	稳定金属-CO <sub>2</sub> 络合物的合成与表征	222
6.3.1	常用的表征方法和手段	222
6.3.2	稳定“金属-CO <sub>2</sub> 络合物”的合成	223

6.3.3 稳定的“金属-CO <sub>2</sub> 络合物”类型及结构特征	224
6.4 金属-CO <sub>2</sub> 络合物的反应性	227
6.4.1 C—O键断裂和氧原子转移	228
6.4.2 与亲电试剂的反应	230
6.4.3 与亲核试剂的反应	230
6.5 金属-CO <sub>2</sub> 络合物作为反应中间体	232
6.5.1 二氧化碳与不饱和底物的氧化偶联反应	233
6.5.2 还原反应	235
6.5.3 催化过程	237
6.5.4 仿生反应	239
6.5.5 C—O键形成反应: 环内酯的合成	239
6.5.6 C—N键形成反应	244
6.5.7 C—H键形成反应	245
6.6 双金属体系	246
6.6.1 Pd/Sn体系	246
6.6.2 Rh/B和Cu/B体系	248
6.6.3 Ni/Zn体系	249
6.7 氮杂环卡宾活化二氧化碳分子及其催化性能	251
6.7.1 氮杂环卡宾介绍	251
6.7.2 氮杂环卡宾催化的二氧化碳转化反应	252
6.8 路易斯酸碱对对CO <sub>2</sub> 的活化及其应用	264
6.8.1 路易斯酸碱对介绍	264
6.8.2 路易斯酸碱对催化的二氧化碳转化反应	266
6.9 小结	269
参考文献	270
<b>第7章 以二氧化碳为羰基源的羧化反应</b>	<b>282</b>
7.1 引言	282
7.2 二氧化碳与烯烃的羧化反应	282
7.2.1 乙烯及其衍生物的羧化反应	283
7.2.2 共轭二烯的羧化反应	293
7.2.3 联烯的羧化反应	299
7.3 炔烃的羧化反应	304
7.3.1 乙炔及其衍生物的羧化反应	304
7.3.2 联二炔的羧化反应	313
7.3.3 烯炔的羧化反应	316
7.4 活性碳氢键化合物的羧化反应	317
7.4.1 羰基邻位sp <sup>3</sup> 碳氢键的羧化反应	317
7.4.2 芳环sp <sup>2</sup> 碳氢键的羧化反应	319

7.5 C—X 键的羧化反应 .....	325
7.5.1 C—Br/Cl 键的羧化反应 .....	325
7.5.2 C—B 键的羧化反应 .....	327
7.5.3 C—M(M=Sn, Pd, Zn) 键的羧化反应 .....	330
7.6 小结 .....	337
参考文献 .....	337
<b>第 8 章 二氧化碳的光化学、电化学还原反应 .....</b>	<b>347</b>
8.1 简介 .....	347
8.2 二氧化碳的光化学还原反应 .....	347
8.2.1 金属络合物催化体系 .....	348
8.2.2 大环金属络合物催化的二氧化碳还原反应 .....	355
8.3 电化学还原反应 .....	356
8.3.1 金属电极上的还原反应 .....	357
8.3.2 金属络合物催化的还原反应 .....	361
8.3.3 大环金属络合物催化的还原反应 .....	362
8.3.4 金属辅酶催化的还原反应 .....	364
8.4 以二氧化碳作为羧基源的电羧化反应 .....	365
8.4.1 烯烃的电羧化反应 .....	366
8.4.2 炔烃的电羧化反应 .....	369
8.4.3 酮的电羧化反应 .....	370
8.4.4 卤代物的电羧化反应 .....	372
8.5 小结 .....	375
参考文献 .....	376
<b>第 9 章 以二氧化碳为合成子的 C—N 键形成方法学 .....</b>	<b>383</b>
9.1 概述 .....	383
9.2 嘧啶酮的合成 .....	385
9.2.1 二氧化碳与氮杂环丙烷反应 .....	385
9.2.2 二氧化碳与邻氨基醇反应 .....	390
9.2.3 二氧化碳与炔丙胺反应 .....	391
9.2.4 碳酸酯作为二氧化碳替代物合成嘧啶酮 .....	393
9.3 脲/咪唑啉酮的合成 .....	394
9.3.1 环状碳酸酯/嘧啶酮与胺反应 .....	394
9.3.2 碳酸二甲酯/碳酸二乙酯与胺反应 .....	395
9.3.3 二氧化碳直接与胺反应生成脲 .....	396
9.4 氨基甲酸酯的合成 .....	401
9.4.1 胺、二氧化碳与卤代物反应 .....	402
9.4.2 胺、二氧化碳与醇反应 .....	404
9.4.3 胺、二氧化碳与炔反应 .....	406



9.4.4 胺、二氧化碳与碳酸二甲酯反应	406
9.4.5 胺、二氧化碳与其他亲电试剂反应	407
9.5 异氰酸酯的合成	407
9.5.1 胺与二氧化碳脱水反应	407
9.5.2 氨基甲酸酯热分解	408
9.6 二氧化碳对胺基的原位保护	409
9.6.1 二氧化碳对原料的保护	409
9.6.2 二氧化碳对产物的保护	411
9.7 小结	412
参考文献	412
<b>第 10 章 碳酸酯的合成与应用</b>	<b>419</b>
10.1 引言	419
10.2 链状碳酸酯的合成	420
10.2.1 醇、卤代烷与二氧化碳反应	420
10.2.2 醇、光延试剂与二氧化碳反应	420
10.2.3 醇、碱金属或碱性化合物、磺酰卤化物与二氧化碳反应	421
10.2.4 碳酸二甲酯的制备工艺	421
10.2.5 碳酸二苯酯的合成	429
10.3 五元环状碳酸酯的合成	431
10.3.1 环氧化物与二氧化碳环加成反应	431
10.3.2 环氧化物与二氧化碳的不对称加成反应	441
10.3.3 烯烃的氧化羧化反应	443
10.3.4 邻二醇与二氧化碳反应	449
10.3.5 缩醛/酮与二氧化碳反应	452
10.3.6 卤代醇与二氧化碳反应	453
10.3.7 二氧化碳与炔丙醇反应	456
10.3.8 酯交换反应	457
10.4 甘油碳酸酯的合成	458
10.4.1 概述	458
10.4.2 二氧化碳与甘油反应	458
10.4.3 脲与甘油反应	461
10.4.4 碳酸酯与甘油反应	463
10.5 小结	464
参考文献	464
<b>第 11 章 聚碳酸酯、聚氨基甲酸酯的合成</b>	<b>479</b>
11.1 生物可降解高分子材料	479
11.2 聚碳酸酯的合成	480
11.2.1 锌催化体系	480