



绿色化学前沿丛书

二氧化碳化学转化

刘志敏 编著



科学出版社

绿色化学前沿丛书

二氧化碳化学转化

刘志敏 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

作为自然界碳循环的有力补充, CO₂ 的化学转化对可持续发展意义重大。本书针对温和条件下 CO₂ 的资源化利用, 以其化学转化中化学键活化和转化为基础, 围绕其转化为能源产品、化学品和功能材料展开论述, 主要内容涉及 CO₂ 催化加氢转化为低碳醇、低碳烃等能源产品, 催化转化为酯类、酰胺类、羧酸类、氮杂环化合物等化学品, 以及催化转化制备聚合物材料和矿化材料等。着重介绍了 CO₂ 活化的催化基础, 催化体系包括金属纳米催化体系、离子液体无金属催化体系、介质与催化剂耦合催化体系等, 揭示了 CO₂ 化学转化的反应机制和化学键转化规律。

本书层次清晰, 集科学性、应用性、时效性于一体, 注重引入最新科研成果, 跟踪本领域的发展动态, 旨在为从事相关研究的科学工作者提供参考, 也可以作为高等学校化学、化工、制药、环境、材料等相关专业本科生或研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化碳化学转化/ 刘志敏编著. —北京: 科学出版社, 2018.10

(绿色化学前沿丛书/ 韩布兴总主编)

ISBN 978-7-03-058522-6

I. ①二… II. ①刘… III. ①二氧化碳-转化 IV. ①O613.71

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第187048号

责任编辑: 翁靖一 / 责任校对: 杜子昂
责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华

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

*

2018年10月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2018年10月第一次印刷 印张: 23

字数: 448 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

绿色化学前沿丛书

编 委 会

顾 问：何鸣元_{院士} 朱清时_{院士}

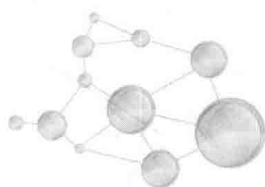
总 主 编：韩布兴_{院士}

副总主编：丁奎岭_{院士} 张锁江_{院士}

丛书编委(按姓氏汉语拼音排序)：

邓友全	丁奎岭 _{院士}	韩布兴 _{院士}	何良年
何鸣元 _{院士}	胡常伟	李小年	刘海超
刘志敏	任其龙	佘远斌	王键吉
闫立峰	张锁江 _{院士}	朱清时 _{院士}	

总 序



化学工业生产人类所需的各种能源产品、化学品和材料，为人类社会进步作出了巨大贡献。无论是现在还是将来，化学工业都具有不可替代的作用。然而，许多传统的化学工业造成严重的资源浪费和环境污染，甚至存在安全隐患。资源与环境是人类生存和发展的基础，目前资源短缺和环境问题日趋严重。如何使化学工业在创造物质财富的同时，不破坏人类赖以生存的环境，并充分节省资源和能源，实现可持续发展，是人类面临的重大挑战。

绿色化学是在保护生态环境、实现可持续发展的背景下发展起来的重要前沿领域，其核心是在生产和使用化工产品的过程中，从源头上防止污染，节约能源和资源。主体思想是采用无毒无害和可再生的原料、采用原子利用率高的反应，通过高效绿色的生产过程，制备对环境友好的产品，并且经济合理。绿色化学旨在实现原料绿色化、生产过程绿色化和产品绿色化，以提高经济效益和社会效益。它是对传统化学思维方式的更新和发展，是与生态环境协调发展、符合经济可持续发展要求的化学。绿色化学仅有二十多年的历史，其内涵、原理、内容和目标在不断充实和完善。它不仅涉及对现有化学化工过程的改进，更要求发展新原理、新理论、新方法、新工艺、新技术和新产业。绿色化学涉及化学、化工和相关产业的融合，并与生态环境、物理、材料、生物、信息等领域交叉渗透。

绿色化学是未来最重要的领域之一，是化学工业可持续发展的科学和技术基础，是提高效益、节约资源和能源、保护环境的有效途径。绿色化学的发展将带来化学及相关学科的发展和生产方式的变革。在解决经济、资源、环境三者矛盾的过程中，绿色化学具有举足轻重的地位和作用。由于来自社会需求和学科自身发展需求两方面的巨大推动力，学术界、工业界和政府部门对绿色化学都十分重视。发展绿色化学必须解决一系列重大科学和技术问题，需要不断创造和创新，这是一项长期而艰巨的任务。通过化学工作者与社会各界的共同努力，未来的化学工业一定是无污染、可持续、与生态环境协调的产业。



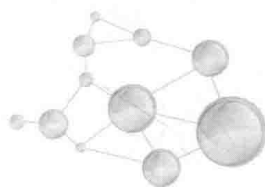
为了推动绿色化学的学科发展和优秀科研成果的总结与传播，科学出版社邀请我组织编写了“绿色化学前沿丛书”，包括《绿色化学与可持续发展》、《绿色化学基本原理》、《绿色溶剂》、《绿色催化》、《二氧化碳化学转化》、《生物质转化利用》、《绿色化学产品》、《绿色精细化工》、《绿色分离科学与技术》、《绿色介质与过程工程》十册。丛书具有综合系统性强、学术水平高、引领性强等特点，对相关领域的广大科技工作者、企业家、教师、学生、政府管理部门都有参考价值。相信本套丛书的出版对绿色化学和相关产业的发展具有积极的推动作用。

最后，衷心感谢丛书编委会成员、作者、出版社领导和编辑等对此丛书出版所作出的贡献。

中国科学院院士

2018年3月于北京

前 言



自工业革命以来，二氧化碳大量排放导致空气中其浓度逐年升高，目前已达到约 400ppm(400mg/L, 0.04%)，由此带来一系列严重的环境和社会问题，因此二氧化碳减排和资源化利用引起了全球的广泛关注。二氧化碳作为一种廉价易得、环境友好的可再生碳一资源，其资源化利用不仅可减少二氧化碳排放，而且可提供绿色的技术路线，因此对绿色与可持续发展意义重大。迄今，二氧化碳尤其是超临界二氧化碳已经广泛应用于化工、电子、食品等行业，在萃取分离、印染、清洗、化学反应、材料制备与加工等诸多领域发挥了重要作用。目前，全球范围内 CO₂ 的年资源化利用量已经达到 1 亿多吨，主要用于生产尿素、水杨酸、碳酸酯系列产品，以及作为溶剂等，但其利用量远远小于其排放量。

无论是从资源利用还是从环境保护的角度考虑，将二氧化碳转化为能源产品、化学品和材料，符合绿色与可持续发展的要求，因此相关科学和技术研究引起了人们的广泛兴趣，各国政府纷纷投入人力、物力开展相关研究工作。二氧化碳热力学稳定、动力学惰性，其活化与化学转化通常需要较高的能量输入，如高温高压、高活性催化剂或反应底物等。通过热催化化学方法，将二氧化碳加氢制一氧化碳、甲酸、甲醇、烷烃、烯烃等能源产品是二氧化碳资源化利用的重要方面。随着科学技术的发展，尤其是新型催化材料的涌现，这方面的研究不断取得新突破，正在向产业化迈进，如二氧化碳加氢制甲醇技术已经进入工业放大阶段。二氧化碳用作羧化、羰化、甲酰化和甲基化试剂制取高附加值化学品是二氧化碳化学转化研究中最活跃的部分。通过构筑碳-氧、碳-氮和碳-碳等化学键，二氧化碳在羧酸/酯、碳酸酯、甲酰胺/酯、脲等化学品合成中得到广泛应用，基于二氧化碳的化学品合成新路线不断增加，尤其是高效催化体系和新合成路线的不断发展，使二氧化碳的化学转化在相对温和条件下得以实现。并且，随着新型表征技术和理论化学的发展，相关机理研究更加深入，在揭示二氧化碳中碳-氧键活化和转化及反应机理方面取得重要进展。近年来，光/电催化领域不断取得新进展，给二氧化碳的光/电催化转化带来了发展机遇，成为二氧化碳转化研究的热点，并且不断取得突破。利用光/电催化进行二氧化碳还原制能源产品，可以解决二氧化碳加氢反应中氢的来源问题。但目前，其光/电还原普遍存在效率低等问题，因此开发高效光/电催化材料是亟须解决的问题。



近二十年来,二氧化碳化学转化研究发展迅速,尤其是纳米材料、离子液体等新型功能材料为二氧化碳的化学转化提供了新的发展契机,不断取得新的重大进展。二氧化碳化学转化是绿色与可持续化学的重要组成部分,系统归纳和总结其原理、方法、成果,展望未来方向对该领域发展具有重要意义。本书针对二氧化碳的资源化利用,以其化学转化中化学键活化和转化为基础,围绕其转化为能源产品、化学品和功能材料展开论述,内容主要涉及二氧化碳催化加氢转化为低碳醇、低碳烃等能源产品,催化转化为酯类、酰胺类、羧酸类、氮杂环化合物等化学品,以及催化转化制备聚合物材料和矿化材料等。着重介绍二氧化碳活化的催化基础,揭示二氧化碳化学转化的反应机制和化学键转化规律。

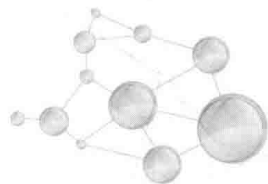
全书共分为七章。第1章绪论介绍了二氧化碳的结构、性质和活化方法;第2章主要介绍二氧化碳热催化转化制能源产品;第3章介绍二氧化碳参与合成化学品;第4章介绍二氧化碳电催化还原制备能源产品和电催化合成化学品;第5章介绍二氧化碳光催化还原制备能源产品和光催化合成化学品;第6章介绍二氧化碳制备聚合物的研究进展;第7章介绍二氧化碳矿化制备无机材料。本书在对本领域二氧化碳化学转化的前沿进展进行系统总结的同时,对编著者团队的相关工作进行了重点介绍。团队成员杨珍珍、赵燕飞、罗小颖、张宏晔、于博、郭世恩、张峰涛等在文献收集、文字整理、图片绘制等方面做了大量工作。在此对他们付出的努力和所做的贡献一并表示感谢。同时,非常感谢丛书总主编韩布兴院士给予的支持,感谢科学出版社翁靖一编辑的帮助。

在本书编写过程中,参阅了大量的文献资料和学术著作,借此机会谨向原文献作者表示衷心的感谢。由于二氧化碳资源化利用发展迅速,二氧化碳化学转化的研究成果很多,相关文献浩如烟海,仅选取部分代表性工作编写在本书中。鉴于编著者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

最后,诚挚感谢国家自然科学基金委重点基金项目(离子液体催化体系中二氧化碳转化的物理化学问题研究;编号:21533011)对本书出版的支持。

2018年8月于北京中关村

目 录



总序

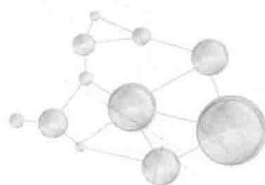
前言

第1章 绪论	1
1.1 二氧化碳的结构与性质	1
1.2 二氧化碳的活化方法	3
参考文献	6
第2章 二氧化碳催化转化制备能源产品	7
2.1 二氧化碳加氢制备能源产品	7
2.1.1 一氧化碳	7
2.1.2 甲烷及长链烃	14
2.1.3 甲醇及C ₂₊ 醇	25
2.1.4 甲酸及低碳有机酸	40
2.2 二氧化碳与甲烷重整反应	48
2.3 二氧化碳与甲醇反应制乙酸	55
2.4 小结与展望	57
参考文献	58
第3章 二氧化碳催化转化合成化学品	71
3.1 CO ₂ 参与合成酯类化合物	71
3.1.1 氨基甲酸酯	71
3.1.2 异氰酸酯	75
3.1.3 链状碳酸酯	76
3.1.4 环状碳酸酯	81
3.1.5 甲酸硅酯	101
3.2 CO ₂ 参与合成N-甲(酰)胺化合物	103
3.2.1 甲酰胺	103
3.2.2 甲基胺	111
3.3 CO ₂ 参与合成氮杂环化合物	120

3.3.1	噁唑啉酮	120
3.3.2	喹唑啉酮	131
3.3.3	脲/咪唑啉酮	133
3.3.4	其他氮杂环化合物	138
3.4	CO ₂ 参与合成羧化产品	141
3.4.1	CO ₂ 与烯烃的反应	142
3.4.2	CO ₂ 与炔烃的反应	149
3.4.3	CO ₂ 与活泼碳氢键的反应	159
3.4.4	CO ₂ 与卤化物的羧化反应	171
3.5	小结与展望	175
	参考文献	175
第 4 章	电催化二氧化碳化学转化	193
4.1	电化学还原 CO ₂ 制备能源产品	193
4.1.1	电化学还原 CO ₂ 的基本原理	193
4.1.2	电解液	196
4.1.3	电催化材料	200
4.2	电催化 CO ₂ 合成化学品	237
4.2.1	有机碳酸酯	237
4.2.2	有机羧酸或羧酸酯	239
4.3	小结与展望	243
	参考文献	243
第 5 章	光催化二氧化碳化学转化	254
5.1	光催化 CO ₂ 还原生成能源产品	254
5.1.1	光催化 CO ₂ 还原的基本原理	254
5.1.2	光催化材料及其应用	256
5.1.3	人工光合作用	283
5.1.4	光电催化 CO ₂ 还原	285
5.2	CO ₂ 参与合成有机化学品	288
5.2.1	烯烃羧化	288
5.2.2	CO ₂ 与叔胺反应合成 α -氨基酸	290
5.2.3	邻烷基二苯甲酮羧化反应	293
5.2.4	卤代芳烃羧化反应	294
5.2.5	烯胺/醇羧化环化合成环状酯化合物	296
5.3	小结与展望	297
	参考文献	298

第 6 章 二氧化碳合成聚合物	304
6.1 聚碳酸酯	304
6.1.1 CO ₂ 与环氧乙/丙/己烷共聚	305
6.1.2 CO ₂ 与其他环氧化物共聚	319
6.2 聚氨酯	321
6.2.1 链状二碳酸二酯与二胺缩聚反应	321
6.2.2 二环状碳酸酯与二胺加聚反应	322
6.2.3 氨基甲酸酯与二醇的缩聚反应	323
6.3 聚脲	323
6.3.1 CO ₂ 直接法合成 CPUA	324
6.3.2 二氧化碳间接法合成聚脲	329
6.4 其他含氮聚合物	332
6.5 其他共聚物	336
6.5.1 二氧化碳与环硫化物共聚反应	336
6.5.2 二氧化碳与炔烃、二卤代物的缩聚反应	336
6.5.3 二氧化碳与二炔类化合物的共聚反应	336
6.5.4 二氧化碳与烯炔化合物的共聚反应	337
6.6 小结与展望	338
参考文献	338
第 7 章 二氧化碳矿化制备无机材料和化学品	342
7.1 CO ₂ 矿化制备碳酸盐	342
7.1.1 原料选择	342
7.1.2 反应热力学研究	343
7.1.3 CO ₂ 矿化反应动力学和机理	344
7.1.4 矿物碳酸化固定工艺路线	345
7.2 CO ₂ 矿化磷石膏联产硫酸铵和碳酸钙	349
7.2.1 CO ₂ 矿化磷石膏的影响因素	349
7.2.2 CO ₂ 矿化磷石膏工艺	351
7.3 CO ₂ 铵化矿化制备三聚氰酸和碳酸氢铵	353
7.3.1 CO ₂ 铵化矿化制备三聚氰酸	353
7.3.2 CO ₂ 铵化制备碳酸氢铵	355
7.4 小结与展望	356
参考文献	356

第 1 章 绪 论



在自然界中 CO_2 通过光合作用实现碳的自然循环, 为人类提供了赖以生存的食物和可再生碳资源, 在人类文明发展进程中发挥了不可替代的作用。但自工业革命以来, 大量 CO_2 排放导致空气中 CO_2 浓度逐年升高, 目前空气中 CO_2 浓度已达到约 400ppm (1ppm=1mg/L), 由此带来一系列严重的环境和社会问题, 引起了全球广泛关注。无论是从资源利用还是从环境保护的角度考虑, 将 CO_2 转化为能源产品、化学品和材料, 符合可持续发展的要求, 其相关科学和技术研究具有重要意义^[1]。

1.1 二氧化碳的结构与性质

CO_2 分子中, 碳原子的两个 sp 杂化轨道分别与两个氧原子生成 σ 键。碳原子上两个未参与杂化的 p 轨道与 sp 杂化轨道呈直角, 并且在侧面同氧原子的 p 轨道分别肩并肩地发生重叠, 生成两个三中心四电子的离域 π 键(图 1.1)。正常 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}\equiv\text{O}$ 的键长分别为 122pm 和 110pm, 而 CO_2 中 $\text{C}=\text{O}$ 键长为 116.3pm, 即碳氧原子间的距离缩短, 因此 CO_2 中 $\text{C}=\text{O}$ 具有一定程度的三键特征。 CO_2 为典型的直线型三原子分子, 决定分子形状的是 sp 杂化轨道, 其基态电子构型为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(2\pi_u)^0$, 其中, $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ 为成键轨道, $(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_g)^4$ 为非键轨道。 CO_2 羰基不对称伸缩振动的红外吸收在 2349cm^{-1} ; 弯曲振动在 666cm^{-1} ; 拉曼光谱信号在 1388cm^{-1} ; 其溶解状态的核磁共振碳谱信号位于 126ppm。

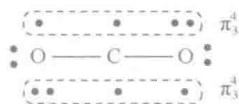


图 1.1 CO_2 电荷排布示意图

CO_2 的标准生成吉布斯自由能 ($\Delta_f G_m^\ominus$) 为 $-394.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分子中的碳原子处于最高氧化价态, 整个分子处于最低能量态, 化学性质稳定, 是一种惰性分子。因此, CO_2 活化需要克服热力学能垒, 通常需要催化剂、高温和高压等条件。

CO_2 的第一电离能 (13.97eV) 较大, 难以提供电子; 而 CO_2 分子具有较低能级

的空轨道和较高的电子亲和能(38eV),相对而言更容易接受电子。因此,活化 CO_2 分子最有效的手段是采用合适的方式输入电子,即外界提供富电子物质与 CO_2 作用,这也是有机合成中最常见活化分子的方法。

CO_2 熔点为 -78°C ,沸点为 -56.6°C ,密度为 $1.977\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (0°C , $1\times 10^5\text{Pa}$, 气态),黏度为 0.07cP (-78°C , $1\text{cP}=10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$),水中溶解度为 1.45g/mL (25°C , $1\times 10^5\text{Pa}$)。它无色,无味,无毒,不可燃,性质稳定,在灭火、制冷、制造充气饮料、金属保护焊接和油田驱油等方面得到广泛应用。

CO_2 的临界温度(T_c)为 31.1°C ,临界压力(P_c)*为 7.38MPa ,临界密度为 $0.466\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。当温度和压力高于临界温度和临界压力时, CO_2 处于超临界状态^[2],如图1.2所示。超临界 CO_2 (sc CO_2)具有独特的物化性质。首先,它具有超临界流体的共性,既有类似液体的密度、溶解能力和传热系数,又有气体的低黏度和高扩散性,并且性质(如密度等)在很大范围内可调。同时,sc CO_2 又有自身特性,其介电常数随着压力的升高而增大,这种变化趋势在临界点附近更加明显。在一定的相对温度(T_r , $T_r=T/T_c$)和相对压力(P_r , $P_r=P/P_c$)范围内($1.00<T_r<1.10$, $1.00<P_r<2.00$),sc CO_2 显示非极性溶剂性质,适于溶解非极性物质,其溶解性能与正己烷类似。特别地,sc CO_2 与一些非晶态有机高分子具有较强的相互作用,尽管它只溶解极少数聚合物(主要是含氟和含硅的聚合物),而它在聚合物中却有较高的溶解度,并能使大多数聚合物溶胀。目前,sc CO_2 已广泛应用于萃取分离、化学反应、材料加工/合成等领域^[3]。尤其,sc CO_2 作为反应介质,可实现反应分离一体化,显示了广阔的应用前景。

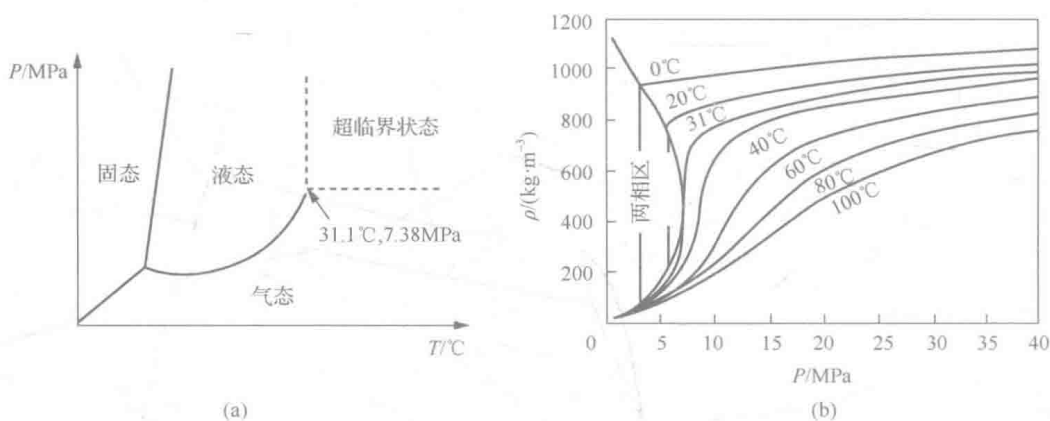


图1.2 (a) CO_2 压力-温度相图; (b) CO_2 密度随温度和压力的变化曲线

在 CO_2 的化学转化中,体系处于超临界状态可高效促进反应进行,提高目标产物收率。例如,以均相 $\text{RuCl}(\text{dppe})_2$ 为催化剂,在反应温度为 120°C 、气体压力为 15MPa (CO_2 与 H_2 摩尔比大约为3:2)条件下,邻苯二胺、 CO_2 和 H_2 三组分环

* 本书的压力均指单位面积的压力。

化反应得到苯并咪唑的收率(87%)远远大于其在相同温度、气体压力为 5MPa 时的收率(4%)^[4]。这是由于一方面 CO₂ 本身就是反应原料, 另一方面 scCO₂ 对 H₂ 的溶解度较大, 可以降低传质阻力, 增加反应相中反应物的溶解度, 从而促进反应进行。

1.2 二氧化碳的活化方法

CO₂ 是十六电子的直线型分子, 具有 D_h 对称形式。尽管 CO₂ 具有两个极性 C=O 双键, 但其分子整体呈非极性。早期研究认为 CO₂ 是配位能力较弱的配体, 很难通过配位活化。随着 CO₂ 化学研究的深入, 人们逐渐发现 CO₂ 分子也具有一定配位能力, 能够与某些过渡金属和有机分子以多种方式络合。总体来说, CO₂ 分子具有两个活性位点, 其碳原子[最低未占分子轨道(LUMO)]具有 Lewis 酸性, 可以作为亲电试剂; 而其两个氧原子[最高占据分子轨道(HOMO)]则显示弱 Lewis 碱性, 可以作为亲核试剂。绝大多数 CO₂ 化学转化需要至少一种形式的 CO₂ 配位活化, 或者是亲电络合(与其氧原子配位), 或者是亲核络合(与其碳原子配位), 也可以是二者兼有(与其氧原子和碳原子同时配位)。另外, CO₂ 的 π 电子还可以与过渡金属空 d 轨道发生 Dewar-Chatt-Duncanson 络合作用。一旦 CO₂ 的 LUMO 通过电子转移被占据(与过渡金属配位或受激发而得失电子), 那么直线型的 CO₂ 分子将转变为弯曲结构。例如, CO₂ 负电子自由基 CO₂^{-·} 就处于弯曲状态, 键角为 134°。

在 CO₂ 配位研究基础上, 主要发展了以下四种化学活化方法(图 1.3), 以及光电活化策略:

(1) 胺活化: CO₂ 能够与碱性基团发生酸碱作用, 生成酸碱加合物, 而被活化, 其分子构型由直线型变为弯曲线。例如, CO₂ 与仲胺反应, 生成氨基甲酸铵盐形式的活化结构[图 1.3(a)]。叔胺和 CO₂ 形成的氨基甲酸铵内盐可被看作是 CO₂ 的活化载体, 用以合成氨基甲酸酯、噁唑啉酮、环状碳酸酯和甲酰胺等。此外, 一些具备强亲核性阴离子(如钨酸根、氟离子、唑类阴离子、酚羟基阴离子等)的季铵盐、季磷盐和离子液体等, 也可以通过形成氨基甲酸盐的形式实现 CO₂ 的有效活化。例如, 含有三氟乙醇阴离子的功能型离子液体, 通过对 CO₂ 的有效吸附和活化, 能够在室温室压的条件下催化 CO₂ 和邻氨基苯腈反应^[5]。

(2) 受阻的 Lewis 酸碱对(frustrated Lewis pairs, FLPs)试剂活化: FLPs 通过酸碱作用与具有 Lewis 酸碱两性的 CO₂ 发生络合作用, 实现 CO₂ 活化[图 1.3(b)]^[6-9]。例如, 2,2,6,6-四甲基哌啶/B(C₆F₅)₃ 组成的 FLP 体系, 能够活化 CO₂, 催化其氢化制备甲醇^[7]。

(3) 氮杂卡宾(N-heterocyclic carbenes, NHCs)活化: NHCs 可与 CO₂ 发生更强的亲核配位作用, 生成的卡宾羧酸盐可作为羧基化试剂参与许多化学转化

[图 1.3(c)]^[10]。例如,以氢硅烷为还原剂,NHCs 能够催化 CO_2 还原制备甲醇。在反应体系中引入芳香醛作为氧受体,NHCs 能催化 CO_2 裂分生成 CO 。NHCs- CO_2 可以作为 CO_2 载体,与甲醇反应得到单甲基碳酸盐,或与其他具有活泼氢的底物(如酮类、苯乙腈等)发生羧化反应。NHCs 还可以催化炔醇和 CO_2 的羧环化反应得到相应的 α -亚甲基环状碳酸酯。

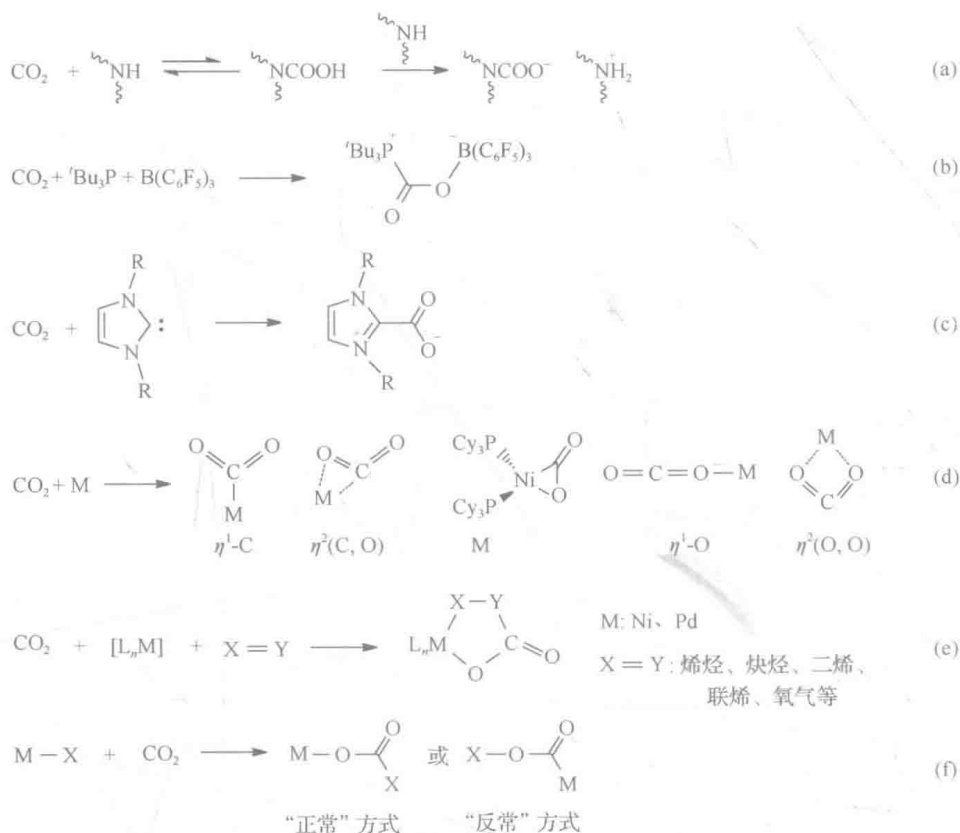


图 1.3 CO_2 的化学活化策略

(4) 过渡金属活化: 过渡金属能以其空 d 轨道与 CO_2 分子的 π 电子作用, 活化 CO_2 ^[11]。常见金属有铜、锌、铝、钛、钨、锡、铈、镍等, 配体主要是羧酸、醚、酯、胺、膦等。在很多情况下, 引入位阻大的配位基团能够有效改善其活化性能。过渡金属与 CO_2 有四种络合形式, 包括 $\eta^1\text{-C}$ 、 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 、 $\eta^1\text{-O}$ 和 $\eta^2(\text{O}, \text{O})$ [图 1.3(d)]。 $\eta^1\text{-C}$ 络合, 过渡金属的空 d_{z^2} 轨道与 CO_2 反键 π^* 轨道发生较强的电荷迁移, 富电子金属一般容易与 CO_2 以此种形式络合。 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 络合, 过渡金属的空 d_{z^2} 轨道与 CO_2 分子的 π 轨道形成 σ 键, 同时过渡金属被占据的 d_{xy} 轨道与 CO_2 分子的 π^* 轨道形成反馈键。Aresta 配合物 (Aresta's complex) 是典型的以 $\eta^2(\text{C}, \text{O})$ 络合形式活化 CO_2 的策略 [图 1.3(d)]^[12]。 $\eta^1\text{-O}$ 模式一般出现在缺电子过渡

金属与 CO_2 的络合过程中, 此时 CO_2 仍处于直线型或稍显弯曲。而 $\eta^2(\text{O}, \text{O})$ 结构则类似于羧酸盐 (M^+CO_2^-), 该络合形式广泛存在于碱金属阳离子与 CO_2 的络合过程中。

金属配位活化 CO_2 的另一有效方式是与烯烃、炔烃、二烯、联烯或氧气等不饱和化合物、金属络合物通过氧化偶联方式, 形成五元环状中间体, 然后, 在还原剂存在条件下将五元环状中间体转化为相应的目标产物。该类型催化转化的金属主要有 $\text{Ni}(0)$ 和 $\text{Pd}(0)$ [图 1.3(e)]。

在一定条件下, CO_2 可以顺利插入 $\text{M}-\text{C}$ 、 $\text{M}-\text{H}$ 、 $\text{M}-\text{O}$ 、 $\text{M}-\text{N}$ 、 $\text{M}-\text{P}$ 、 $\text{M}-\text{S}$ 、 $\text{M}-\text{Si}$ 等化学键中^[13]。这类插入反应主要有两种方式, 一种是 CO_2 的碳原子与富电子端成键, 形成类似 $\text{M}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的羧酸酯, 此为“正常”方式; 另一种是 CO_2 的碳与缺电子端连接, 形成具有 $\text{M}-\text{C}$ 键、含有羧酸的络合物, 此为“反常”方式[图 1.3(f)]。

(5) 光电活化: 利用光能或电能将 CO_2 转化为燃料或基本化学原料是 CO_2 利用的理想途径。从能量转换的角度考虑, 光电条件下催化还原 CO_2 是将 CO_2 还原的同时, 将光能或电能转变成化学能的过程。在 CO_2 的光化学活化中, 各种无机/有机半导体、过渡金属络合物、大环络合物或芳香烃用作光敏剂或共催化剂, CO_2 接受光生电子生成 CO_2^- , 进一步参与化学反应, 生成多电子还原产物(包括 CO 、甲酸盐、 CH_4 、甲醇等)。在电化学活化中, CO_2 在阴极表面接受电子生成 CO_2^- , 进一步被还原^[14-17]。电极材料和电解液均对 CO_2 的还原反应有重要影响。

在对 CO_2 分子结构和化学活化手段深入研究基础上, 日本产业技术综合研究所 Sakakura 教授提出的 CO_2 活化转化策略被广为接受^[18]。首先, 设计合适的催化剂以较低的活化能活化 CO_2 , 如过渡金属催化剂、FLPs 试剂、NHCs 和胺类等; 然后, 使用高能起始原料, 将 CO_2 固定为低能产物。例如, 使用胺类、不饱和烃类、环氧(氮)化物和金属有机试剂等与 CO_2 反应。另外, 借助可再生能源(如太阳能)产生高能光电等物理激发, 以实现 CO_2 活化转化。例如, 等离子体可促进 CO_2 还原为 CO 。

综上所述, 虽然 CO_2 具有很高的热力学稳定性和动力学惰性, 其化学活化转化需要大量能量, 但通过建立适当的催化体系或活化转化策略, 可实现 CO_2 转化为化学品、能源产品或高分子材料。迄今, 在发展 CO_2 化学转化新方法和相关技术基础上, 研究获得了一系列高附加值化学品, 包括氨基甲酸酯、环状碳酸酯、碳酸二甲酯、芳香/脂肪羧酸、异氰酸酯、甲醇、甲酸等, 以及基于 CO_2 的聚合物材料(如聚碳酸酯、聚氨酯、聚脲等)。虽然 CO_2 的化学转化途径和产物多种多样, 但目前实现工业生产的仅限于尿素、水杨酸、环状碳酸酯等几种产品, 其中尿素生产占最大份额。当前正处于实验室研发阶段、有工业化前途的转化路线包括 CO_2 与环氧化物反应生产环状碳酸酯、加氢制甲酸和甲醇, 以及 CO_2 和乙烯反应合成工业原料丙烯酸等。目前, CO_2 的年资源化利用量仅有 1 亿多吨, 远远小于其排

放量(>300 亿吨), CO₂ 化学利用还面临产品结构单一和转化效率不高等问题, 更大规模 CO₂ 资源化利用技术的发展取决于相关科学和技术的突破。将 CO₂ 高效转化为能源产品、重要化学品和材料, 拓展 CO₂ 的转化利用途径, 开发 CO₂ 转化新技术, 将是一项长期的重要工作。

参 考 文 献

- [1] He M Y, Sun Y H, Han B X. Green carbon science: scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(37): 9620-9633.
- [2] Leitner W. Supercritical carbon dioxide as a green reaction medium for catalysis. *Acc Chem Res*, 2002, 35 (9): 746-756.
- [3] 韩布兴, 等. 超临界流体科学与技术. 北京: 中国石化出版社. 2004.
- [4] Yu B, Zhang H Y, Zhao Y F, et al. Cyclization of *o*-phenylenediamines by CO₂ in the presence of H₂ for the synthesis of benzimidazoles. *Green Chem*, 2013, 15 (1): 95-99.
- [5] Zhao Y F, Yu B, Yang Z Z, et al. A protic ionic liquid catalyzes CO₂ conversion at atmospheric pressure and room temperature: synthesis of quinazoline-2,4(1*H*,3*H*)-diones. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53 (23): 5922-5925.
- [6] Mömning C M, Otten E, Kehr G, et al. Reversible metal-free carbon dioxide binding by frustrated lewis pairs. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48 (36): 6643-6646.
- [7] Ashley A E, Thompson A L, O'Hare D. Non-metal-mediated homogeneous hydrogenation of CO₂ to CH₃OH. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48 (52): 9839-9843.
- [8] Ménard G, Stephan D W. Room temperature reduction of CO₂ to methanol by Al-based frustrated lewis pairs and ammonia borane. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (6): 1796-1797.
- [9] Wang T, Stephan D W. Carbene-9-BBN ring expansions as a route to intramolecular frustrated lewis pairs for CO₂ reduction. *Chem Eur J*, 2014, 20 (11): 3036-3039.
- [10] Duong H A, Tekavec T N, Arif A M, et al. Reversible carboxylation of *N*-heterocyclic carbenes. *Chem Commun*, 2004, (1): 112-113.
- [11] Yin X, Moss J R. Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes. *Coord Chem Rev*, 1999, 181 (1): 27-59.
- [12] Aresta M, Nobile C F, Albano V G, et al. New nickel-carbon dioxide complex: synthesis, properties, and crystallographic characterization of (carbon dioxide)-bis(tricyclohexylphosphine) nickel. *Chem Commun*, 1975, (15): 636-637.
- [13] 杨瑞娜, 侯益民, 胡晓院, 等. 过渡金属配合物催化的二氧化碳的固定. *化学进展*, 2000, 12 (1): 41-50.
- [14] Fujita E. Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes. *Coord Chem Rev*, 1999, 185-186 (Supplement C): 373-384.
- [15] Indrakanti V P, Kubicki J D, Schobert H H. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy Environ Sci*, 2009, 2 (7): 745-758.
- [16] Benson E E, Kubiak C P, Sathrum A J, et al. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chem Soc Rev*, 2009, 38 (1): 89-99.
- [17] Savéant J M. Molecular catalysis of electrochemical reactions. Mechanistic aspects. *Chem Rev*, 2008, 108 (7): 2348-2378.
- [18] Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. *Chem Rev*, 2007, 107 (6): 2365-2387.