



## Recent advances in catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub>

Qilu HU<sup>1,2</sup>, Guoying ZHAO<sup>2\*</sup>, Caihong YU<sup>1\*</sup>

1. College of Chemistry and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

2. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquid Cleaning Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** The valorization of CO<sub>2</sub> into value-added chemical compounds via economically viable process could be one of effective strategies to reduce CO<sub>2</sub> emission and therefore the climate change impact. The cyclic carbonates are industrially produced by cycloadditions between CO<sub>2</sub> and epoxides. However, there are safety risks in this technology due to the need to handle the flammable and explosive epoxides. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> could provide a safer, more economic and environment-friendly alternative technology. Herein, the latest research progress in catalysts for synthesis of cyclic carbonates via one-step oxidative carboxylation, sequential oxidative carboxylation and hydroxyl bromide carboxylation of olefins is summarized. The reported catalysts for oxidative carboxylation approach are mainly multi-component composite catalysts, of which include at least both catalytic components for epoxidation of olefins and carboxylation with CO<sub>2</sub>. Single component catalysts with catalytic active function or site for both epoxidation of olefins and carboxylation with CO<sub>2</sub>, have been rarely reported in the literature and are also described here. The catalysts for hydroxyl bromide carboxylation of olefins typically consist of a halogenating reagent and an inorganic/organic base deprotonating reagent. The effects of reaction approach, catalyst structure/components, catalytic mechanism and reaction conditions on the yields and selectivity of CC are also systematically summarized and explored. In the view of green chemistry, oxidation carboxylation of olefin is of higher atom-economy and environmental benefits while hydroxyl bromide carboxylation is always accompanied by the formation of a large number of side-products. An efficient heterogeneous single component catalyst with integrated cooperative catalytic active sites for epoxidation, carboxylation, CO<sub>2</sub> adsorption concentration, etc., which simplify the separation and recovery of catalysts and products, will be the future research trend of catalyst development for oxidative carboxylation of olefin with CO<sub>2</sub> to produce cyclic carbonates.

### Key learning points:

- (1) Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> include three reaction approaches: one-step oxidative carboxylation, sequential oxidative carboxylation and hydroxyl bromide carboxylation.
- (2) The state art of the catalysts for the direct synthesis cyclic carbonates from olefins are systematically summarized.
- (3) The future research trends of catalysts and processes for direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> are also prospected.

**Key words:** olefin; epoxidation; hydroxy bromide; carbon dioxide; carboxylation; cyclic carbonate

收稿: 2020-06-19, 修回: 2020-08-28, 网络发表: 2020-09-08; Received: 2020-06-19, Revised: 2020-08-28, Published online: 2020-09-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21878303; 21676278); 国家重点基础研究发展基金资助项目(编号: 2016YFB0601303)

作者简介: 胡启鲁(1995-), 女, 山东省茌平县人, 硕士研究生, 研究方向为离子材料与 CO<sub>2</sub> 催化转化, E-mail: 2251125219@qq.com; 通讯联系人, 赵国英, E-mail: gyzhao@ipe.ac.cn; 于彩虹, E-mail: caihongyu2013@126.com.

**引用格式:** 胡启鲁, 赵国英, 于彩虹. 烯烃和 CO<sub>2</sub> 直接合成环状碳酸酯的催化剂研究进展. 过程工程学报, 2021, 21(7): 762-773.

Hu Q L, Zhao G Y, Yu C H. Recent advances in catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(7): 762-773, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220195.

# 烯烃和CO<sub>2</sub>直接合成环状碳酸酯的催化剂研究进展

胡启鲁<sup>1,2</sup>, 赵国英<sup>2\*</sup>, 于彩虹<sup>1\*</sup>

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院过程工程研究所离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

**摘要:** 利用丰富且价廉易得的烯烃和CO<sub>2</sub>直接反应可提供一种经济安全环保的高附加值环状碳酸酯生产工艺, 具有减少CO<sub>2</sub>排放、缓解温室效应等优点。本工作以一步氧化羧化、顺序氧化羧化以及羟溴化羧化三种方法为主线, 综述了近年来烯烃和CO<sub>2</sub>直接制备环状碳酸酯相关催化剂的研究进展, 包括用于氧化羧化反应的催化剂, 主要是同时具有烯烃环氧化催化功能和CO<sub>2</sub>羧化功能的多组分组合催化剂和多活性位点的单一催化剂, 如金属氧化物、金属配合物、离子液体、改性分子筛、金属有机骨架化合物等; 以及作用于羟溴化羧化反应的含Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>阴离子的卤代试剂-无机/有机碱脱质子试剂组合催化剂。同时对未来烯烃和CO<sub>2</sub>制备环状碳酸酯反应的催化剂的设计及工艺开发进行了展望。

**要点:**

- (1) 介绍了利用烯烃和CO<sub>2</sub>直接合成环状碳酸酯的三种方法: 一步氧化羧化法、顺序氧化羧化法、羟溴化羧化法。
- (2) 总结了直接合成环状碳酸酯的组合催化剂和单组分催化剂的研究进展。
- (3) 展望了烯烃和CO<sub>2</sub>直接合成环状碳酸酯的催化剂及工艺的未来研究趋势。

**关键词:** 烯烃; 环氧化; 羟溴化; 二氧化碳; 羧化; 环状碳酸酯

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)07-0762-12

## 1 前言

环状碳酸酯(CC)具有沸点高、毒性低、溶解性能好、可生物降解等优良特性, 被广泛用作极性非质子溶剂、锂离子电池电解质、有机合成及高分子合成中间体等<sup>[1-6]</sup>。现阶段工业上非光气法制备环状碳酸酯的主导技术主要是利用环氧化合物为原料和CO<sub>2</sub>环加成反应制得。但由于环氧烷烃易燃易爆, 该技术存在严重的安全隐患。以价格低廉、更绿色稳定的烯烃作为替代原料和CO<sub>2</sub>直接合成环状碳酸酯可提供一种更加安全、经济、环保的先进技术<sup>[7-10]</sup>。此外, 该反应利用CO<sub>2</sub>制备大宗工业产品环状碳酸酯, 有助于减少CO<sub>2</sub>排放, 缓解温室效应带来的负面影响<sup>[11-14]</sup>。

以烯烃和CO<sub>2</sub>为原料直接制备CC的研究始于1962年, 但CC的产率(<20%)和选择性(<50%)非常低<sup>[15-17]</sup>。近年来随着社会对CO<sub>2</sub>资源高值化利用的高度关注及环状碳酸酯应用的推广, 利用烯烃和CO<sub>2</sub>直接制备CC引起学术界和工业界广泛的研究兴趣<sup>[18-21]</sup>。烯烃和CO<sub>2</sub>直接制备CC主要采用以下三种方法(见图1): (1) 一步氧化羧化法, 即将反应物料(烯烃、环氧化试剂和CO<sub>2</sub>)一次性加入反应装置, 一锅直接氧化羧化合成CC; (2) 顺序氧化羧化法, 即在反应器中先加入烯烃和环氧化试剂进行环氧化反应, 然后和CO<sub>2</sub>进行羧化反应, 两步制得

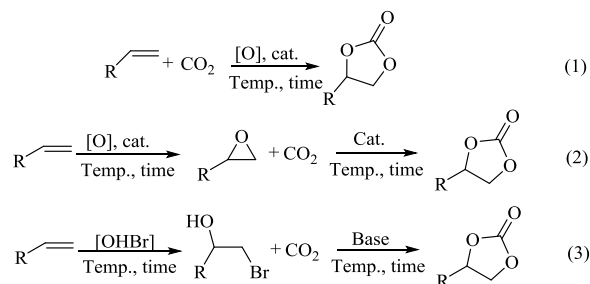


图1 烯烃直接制备环状碳酸酯的三种方法  
Fig.1 Three ways for the direct preparation of cyclic carbonate from olefins

CC; (3) 羟溴化羧化法, 即通过烯烃的羟溴化反应合成溴代醇中间体, 随后和CO<sub>2</sub>羧化反应制备CC。围绕不同的反应方法开发了许多催化剂, 包括由环氧化(或羟溴化)催化剂和羧化(脱质子)催化剂共同构成的组合催化剂, 以及同时具备环氧化和羧化催化功能的单一催化剂。根据采用反应方式和催化剂组成的不同, 本工作对以烯烃和CO<sub>2</sub>为原料直接制备环状碳酸酯的催化剂研究现状进行了系统总结与展望, 探究了反应方式、催化剂结构组成与作用机制/结构及反应条件对CC收率和选择性的影响规律, 对烯烃直接高效合成环状碳酸酯的催化剂设计合成及工艺开发进行了展望。

## 2 一步氧化羧化法合成环状碳酸酯

## 2.1 组合催化剂

由环氧化催化剂和羧化催化剂共同组成的复合催化剂协同作用于烯烃和  $\text{CO}_2$  一锅直接氧化羧化制备环状碳酸酯。

### 2.1.1 金属配合物-路易斯酸碱共催化

Mn, Ru 等金属卟啉、Salen、席夫碱类配合物和路易斯酸碱催化剂组合在烯烃氧化羧化反应中表现出了良好的催化活性<sup>[22-24]</sup>。

Bai 等<sup>[22]</sup>将二氧(四苯基卟啉)钌(VI)[Ru(TPP)(O)<sub>2</sub>]-四丁基碘化铵(TBAI)/四丁基溴化铵(TBAB)组合催化剂用于烯烃的氧化羧化反应,以  $\text{O}_2$  为氧化剂,在  $30^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  压力为 1.1 MPa 的条件下,仅使用 4 mol/mol 的催化剂即可获得高产率的 CC。其中溶剂和季铵盐的种类对反应条件及 CC 产率和选择性有很大影响,无溶剂条件下, TBAB 是最好的羧化催化剂,反应 48 h 后产物收率仅为 19.7%;当以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  为溶剂、TBAI 为羧化催化剂时,反应 60 h,苯乙烯碳酸酯(SC)的选择性可达 100%,收率达 76%。作者认为含氧钌卟啉和烯烃相互作用首先形成高活性的环氧中间体,在卤素离子的协助下和  $\text{CO}_2$  形成五元环中间体,最后含氧钌卟啉脱除,生成目标产物 CC(图2)。

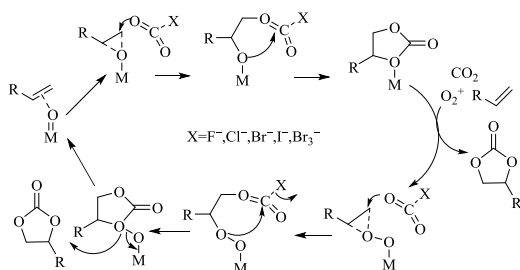


图2 [Ru(TPP)(O)<sub>2</sub>]/季铵盐催化烯烃和  $\text{CO}_2$  制备 CC<sup>[22]</sup>  
Fig.2 Synthesis of CC from olefin and  $\text{CO}_2$  catalyzed by [Ru(TPP)(O)<sub>2</sub>]/quaternary ammonium salt<sup>[22]</sup>

Ramidi 等<sup>[23]</sup>合成了一种新型六配位锰(III)配合物 **1** (图3),以 TBAB 为羧化催化剂、过氧化氢叔丁醇(TBHP)为氧化剂,用于多种烯烃和  $\text{CO}_2$  的直接氧化羧化反应,在温和条件(如  $\text{CO}_2$  压力为 1.72 MPa、温度  $100^\circ\text{C}$ ,反应 6 h)下,多种 CC 均获得较好的产率(约 40%)。作者认为,催化剂 **1** 通过生成活性高价锰氧化物中间体 **2** 传递氧原子,使烯烃转化为环氧化物,然后, TBAB 的阴离子  $\text{Br}^-$  的亲核进攻促进环氧化物的开环,生成环状碳酸酯。

### 2.1.2 金属氧化物-路易斯酸碱共催化

金属氧化物(如  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  等)和路易斯酸碱催化剂组合也可有效催化烯烃的直接氧化羧化反应<sup>[25]</sup>。Zhang 等<sup>[25]</sup>以含受挫路易斯酸碱对(FLPs,独立的

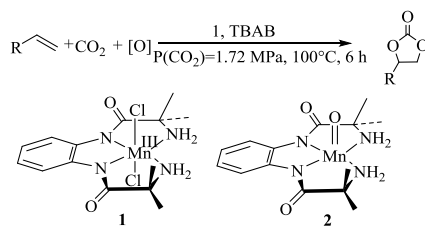


图3 新型锰(III)配合物 **1** 和锰氧化物中间物 **2** 的结构和反应条件<sup>[23]</sup>

Fig.3 Structure of a new manganese (III) complex **1** and intermediate of manganese oxide compounds **2** and reaction conditions<sup>[23]</sup>

$\text{Ce}^3$  和  $\text{O}^{2-}$  位点)的  $\text{CeO}_2$  为催化剂、TBAB 为引发剂、TBHP 为氧化剂,在温度  $80^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  压力为 2 MPa、24 h 的条件下,可将苯乙烯一步氧化羧化获得高达 94% 产率的 SC。通过实验和密度泛函理论计算(DFT)得出,路易斯酸位点  $\text{Ce}^{3+}$  起到活化过氧化物催化烯烃环氧化的作用。 $\text{CO}_2$  的活化则是通过  $\text{CeO}_2$  中的  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{CO}_2$  的 C 原子结合,  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{CO}_2$  的两个 O 原子结合来实现的。活化的  $\text{CO}_2$  受到原位生成和释放的环氧化物的亲电攻击,生成最终产物 CC。含 FLPs 的  $\text{CeO}_2$  减弱了环氧化物与  $\text{Ce}^{3+}$  的相互作用,促进了环氧化物的释放,抑制环氧化物在酸性位点的水解,进而提高了 CC 的选择性。催化剂具有良好的催化性能和结构稳定性,至少循环使用 3 次而不失活。

### 2.1.3 负载型贵金属-路易斯酸碱共催化

贵金属外层 d 轨道电子易与氧原子共价键结合形成含氧供体而用于催化各类氧化反应,其中负载型的 Au 催化剂对烯烃环氧化反应具有很好的催化效果<sup>[26]</sup>。负载型贵金属-路易斯酸碱组合催化剂也用于烯烃氧化羧化制备环状碳酸酯的研究<sup>[27,28]</sup>。Sun 等<sup>[27]</sup>将  $\text{SiO}_2$  负载的 Au 催化剂与  $\text{ZnBr}_2$ /TBAB 组合(Au/ $\text{SiO}_2$ - $\text{ZnBr}_2$ /TBAB),用于将苯乙烯和  $\text{CO}_2$  一步氧化羧化合成 SC。研究表明,对于此催化体系,反应所采用氧化剂的种类对反应转化率和 SC 产率有较大影响。在温和的反应条件( $\text{CO}_2$  压力为 1 MPa、温度  $80^\circ\text{C}$ 、反应 4 h)下,无水 TBHP 为氧化剂时,苯乙烯转化率达到 90%,SC 产率为 36%;使用水性 TBHP 代替无水 TBHP 时,SC 产率降至 21%,这是由于环氧化物水解为二醇副产物,减少了第二步合成 SC 的原料量;当氧化剂进一步调整为过氧化氢异丙苯(CHP)时,苯乙烯转化率达 75%,SC 产率则可提高到 45%。此外,升高反应压力反而不利于苯乙烯转化和 SC 的形成,这是由于当  $\text{CO}_2$  压力升高时,反应体积增加及  $\text{CO}_2$ -苯乙烯络合物的形成降低了苯乙烯和催化剂的相互作用从而促进低聚物的形成。作者认为, Au/ $\text{SiO}_2$  在苯乙烯环



氧化反应步骤中起主导作用, ZnBr<sub>2</sub>和TBAB协同催化随后的第二步CO<sub>2</sub>羧化反应(图4)。随后同课题组的Wang等<sup>[28]</sup>以氢氧化铁为载体制备了[Au/Fe(OH)<sub>3</sub>]-ZnBr<sub>2</sub>/TBAB组合催化剂, 在80℃、CO<sub>2</sub>压力为4 MPa、反应10 h的条件下, TBHP为氧化剂, 获得了53%的SC收率和60%的选择性。实验结果表明, Au<sup>3+</sup>与Fe(OH)<sub>3</sub>载体的协同作用对催化苯乙烯的环氧化具有重要意义。

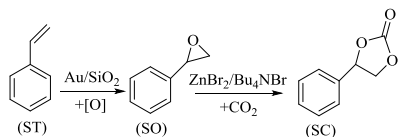


图4 从苯乙烯一步合成SC的反应过程<sup>[27]</sup>

Fig.4 One step synthesis of SC from styrene<sup>[27]</sup>

#### 2.1.4 分子筛-路易斯酸碱共催化

金属Ti, Al分子筛是催化烯烃环氧化反应的有效非均相催化剂, 因此分子筛也经常和路易斯酸碱催化剂组合用于烯烃氧化羧化制备环状碳酸酯的反应<sup>[29,30]</sup>。

Maksimchuk等<sup>[29]</sup>以介孔钛硅分子筛和TBAB为组合催化剂, TBHP为氧化剂, 在温和、无溶剂条件(50~70℃、CO<sub>2</sub>压力为0.8 MPa、反应48 h)下, 用于苯乙烯和4-甲基苯乙烯的氧化羧化反应, 其中苯乙烯和4-甲基苯乙烯的转化率分别为92.0%和98.5%, 相对应CC的选择性均达到约70%。实验表明, 分子筛中钛的存在形态影响其催化活性。与孤立的钛原子相比, 二(低聚)聚钛物种更适合作为反应的活性中心, 介孔钛硅酸盐催化剂Ti-MMM-E为钛催化剂中活性和选择性最高。催化剂中的路易斯酸(Ti中心)能够促进氧化苯乙烯(SO)向副产物苯甲醛(BA)的转化; 对于氧化羧化反应, TBAB的Br<sup>-</sup>占据了SO转化为BA所必需的路易斯酸中心, 从而提高了SC的选择性。在无溶剂条件下, 活性金属不会浸出到溶液中, Ti-MMM-E催化剂重复使用7次后催化剂的结构和钛的活性中心状态仍没有改变, SC的体积收率为1.1 kg/L。

Gu等<sup>[30]</sup>采用类核桃结构的硅铝分子筛LZ-276/KI体系催化苯乙烯和CO<sub>2</sub>制备SC, 在CO<sub>2</sub>压力为0.5 MPa、温度140℃、反应10 h的条件下, 产物收率达到77%。催化反应中, 首先烯烃在TBHP和I<sup>-</sup>的作用下生成碘醇, 后者在碱性条件下脱碘得到中间产物SO。随后, 亲核I<sup>-</sup>阴离子和分子筛骨架中的铝原子协同攻击空间位阻较小的SO的β-碳原子, SO开环形成氧阴离子中间体。同时, 分子筛骨架中的Si原子作为路易斯碱基活化CO<sub>2</sub>分子。骨架大的分子筛的孔径和比表面积为反应物的吸附和产物的脱附提供了足够的空间, 催化剂具有良好的稳定性, 经4个循环后其催化活性仍保持良好。

#### 2.1.5 金属有机骨架化合物-路易斯酸碱共催化

金属有机骨架化合物(MOF)能够在较温和的反应条件下催化烯烃的环氧化反应, 将其与路易斯酸碱组合用于烯烃氧化羧化直接制备环状碳酸酯的反应<sup>[31-34]</sup>。

Zalomaeva等<sup>[31]</sup>采用热稳定和水解稳定的MOF(Cr-MIL-101)与TBAB为组合催化剂、TBHP为氧化剂, 在25℃、CO<sub>2</sub>压力为0.8 MPa、反应5 h条件下, 以烯烃和CO<sub>2</sub>为原料成功制备了CC, 其选择性为25%, 但产生了大量苯甲醛等副产物。Nguyen等<sup>[32]</sup>以1',2',3',4',5',6'-六(4-羧基苯基)苯(H<sub>6</sub>CPB)为连接剂, 合成了新型钎基金属有机骨架化合物MOF-892 [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>CPB)<sub>1.5</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], 由于MOF-892中Zr的Lewis酸中心和质子化羧酸部分的Brønsted酸位点协同作用激活环氧基, 促进了羧化催化剂TBAB的Br<sup>-</sup>对环氧化化合物的亲核开环, 进而有效催化苯乙烯和CO<sub>2</sub>一锅制备SC。以TBHP为氧化剂, 在反应温度80℃、CO<sub>2</sub>压力为0.1 MPa、反应9 h条件下, 苯乙烯的转化率可达到100%, SC的产率为80%。Nguyen等<sup>[33]</sup>以苯甲酰亚胺-邻菲咯啉-四羧酸键合物为原料合成了新型钕系金属有机骨架化合物MOF-590 ([Nd<sub>2</sub>(BIPA-TC)<sub>1.5</sub>]·8H<sub>2</sub>O), 以TBAB为羧化催化剂, 在温和条件下(0.18 mol/mol MOF-590催化剂、CO<sub>2</sub>压力为0.101 MPa、80℃、反应12 h), SC产率为91%, 选择性为95%。其中, MOF-590的Nd<sup>3+</sup>簇作为路易斯酸位点激活TBHP, 形成Nd<sup>4+</sup>过氧化物。然后, Nd<sup>4+</sup>过氧化物通过释放t-丁氧基自由基, 向苯乙烯传递氧原子, 生成苯乙烯环氧化物。Nd<sup>3+</sup>和TBAB的Br<sup>-</sup>协同催化CO<sub>2</sub>的羧化。MOF-590催化剂在不显著降低催化活性的情况下至少可以重复使用5次, 颗粒形态仍保持完整性。

卟啉基MOFs具有碱性吡咯大环空腔, 可作为纳米反应器用于选择性捕获CO<sub>2</sub>。此外, 将作为路易斯酸催化中心的过渡金属离子植入卟啉基MOFs的非金属化卟啉环, 用于催化烯烃的环氧化反应。Sharma等<sup>[34]</sup>以Fe(III)离子植入非金属卟啉环的Mn<sup>II</sup>-MOF后得到的Fe(III)@MOF为环氧化催化剂、TBAB为羧化催化剂、氧化碘苯(PhIO)为氧化剂, 在50℃、CO<sub>2</sub>压力为0.8 MPa, 反应24 h的条件下, 将苯乙烯和CO<sub>2</sub>一锅法合成了SC, 得到98.6%的苯乙烯转化率和65%的SC选择性。如将反应时间延长至48 h, SC的选择性提高至90.1%。反应包括在氧化剂PhIO存在下, Fe(III)@MOF1催化剂形成区域活性的Fe(IV)-氧自由基中间体, 然后插入苯乙烯生成苯乙烯环氧化物。

#### 2.2 单一催化剂

一种组分同时具备环氧化和羧化催化功能的催化剂在此划分为单一催化剂。

### 2.2.1 金属配合物/氧化物

金属催化剂能够向烯烃传递氧原子生成金属氧中间体,进而促进烯烃的氧化羧化反应。其中Rh, Nb等金属配合物/氧化物能有效催化烯烃和CO<sub>2</sub>直接制备环状碳酸酯<sup>[35-37]</sup>。

1987年, Aresta等<sup>[35]</sup>发现铌金属配合物RhClP<sub>3</sub> (P=PEt<sub>2</sub>Ph, PEtPh<sub>2</sub>)和RhClL<sub>2</sub> (L<sub>2</sub>=diphos, dipy)能够催化苯乙烯氧化羧化反应,在优化的实验条件(温度40℃、CO<sub>2</sub>压力为5 MPa、O<sub>2</sub>压力为0.3 MPa)下,得到SC的收率仅为20.5%~30%,且反应过程中出现苯甲醛、苯甲酸等大量的副产物。均相的铌配合物催化剂的使用寿命很少超过几个小时。Aresta等<sup>[36]</sup>又在非均相条件下进一步探索该反应,期望得到更长寿命的催化剂。他们测试了大量氧化物,得出二氧化硅、氧化铝和分子筛5A对合成CC具有一定的催化性能,其中Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>可提供最高的CC选择性,且在几个循环后仍具有催化活性。催化剂引发的自由基反应促进了第一步氧化过程。动力学研究表明,在实验条件相同的情况下,通过烯烃氧化羧化直接生成CC的速度比通过环氧化物和CO<sub>2</sub>的羧化反应生成CC的速度快,因为反应生成了一种类似金属氧的中间体(图5)直接与CO<sub>2</sub>反应生成最终产物CC,可以避免环氧化物的生成和随后的开环反应步骤。

Aresta等<sup>[37]</sup>在之前对金属氧化物的筛选结果的基础上,深入研究了Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>对苯乙烯氧化羧化反应的影响。结果表明,反应时间、外醛、卤化物离子对催化效果有较大影响。在最初的30 min内苯甲醛生成量较高,1 h后环氧化物为主要产物。向反应中加入异丁醛作为外醛,CC的产率和选择性受到负面影响,这是因为醛类虽然可以作为一氧转移到烯烃生成环氧化物的促进剂(图6),但也由于与CO<sub>2</sub>竞争环氧化物生成酯而对反应不利。实验观察到反应介质中含有的氯离子增加了CC的产率,因此他们认为卤化物离子可以稳定图5所示的阳离子,催化环氧化物的羧化反应(图7)。

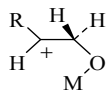


图5 金属氧中间体<sup>[36]</sup>

Fig.5 Metal oxygen intermediate<sup>[36]</sup>

### 2.2.2 单一离子液体

离子液体(ILs)可通过改变阴阳离子的种类而获得同时具有催化环氧化和羧化反应的功能和性质,从而作为单一催化剂应用于烯烃的氧化羧化反应<sup>[38]</sup>。Liu等<sup>[38]</sup>以无金属咪唑碳酸氢盐离子液体[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][HCO<sub>3</sub>]为催化

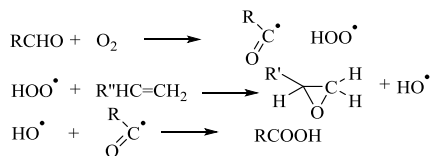


图6 苯甲醛作为一氧转移促进剂<sup>[37]</sup>

Fig.6 Benzaldehyde as an oxy transfer promoter<sup>[37]</sup>

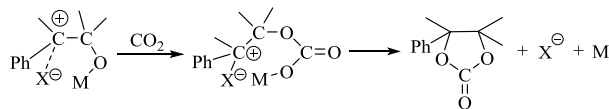


图7 卤化物离子稳定金属氧中间体并催化环氧化物羧化<sup>[37]</sup>

Fig.7 Halide ion stabilizes metal oxygen intermediate and catalyzes the carboxylation of epoxide<sup>[37]</sup>

剂,在温度65℃、CO<sub>2</sub>压力为2 MPa、反应30 h的条件下,苯乙烯的转化率为91.2%,SC的选择性为82.3%。当底物为3-甲基苯乙烯和4-甲基苯乙烯时,由于甲基的供电子作用,其转化率(>91%)和CC选择性(分别为89.0%和84.7%)均很高。其中,碳酸氢盐可以与过氧化物反应生成单过氧碳酸酯,后者被称为烯烃环氧化的活性中间体,而[C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>Im][HCO<sub>3</sub>]能快速转化为卡宾-CO<sub>2</sub>加合物(C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>-CO<sub>2</sub>),对CO<sub>2</sub>羧化反应具有催化作用(图8)。催化剂通过萃取就可以分离,可使用至少5个循环而不会明显丧失其催化活性。

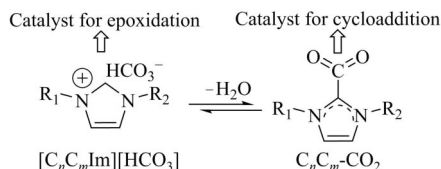


图8 催化剂[C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>Im][HCO<sub>3</sub>]的结构和由此衍生的卡宾-CO<sub>2</sub> (C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>-CO<sub>2</sub>)之间的平衡<sup>[38]</sup>

Fig.8 The equilibrium between the structure of catalyst [C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>Im][HCO<sub>3</sub>] and its derived carbene-CO<sub>2</sub> (C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>-CO<sub>2</sub>)<sup>[38]</sup>

### 2.2.3 负载型离子液体

负载型离子液体能够解决均相离子液体面临的分离回收问题,也可作为单一催化剂用于烯烃氧化羧化反应的研究<sup>[39]</sup>。Kumar等<sup>[39]</sup>通过共价连接将乙酰丙酮钴(II)复合物[Co(acac)<sub>3</sub>]和季三苯基溴化磷[P<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>]锚定到磁性壳聚糖上,制备了一种磁性可分离的非均相催化剂(见图9),用于催化以烯烃和CO<sub>2</sub>为原料制备CC的反应。结果表明,以O<sub>2</sub>为氧化剂、异丁醛为牺牲还原剂,在100℃、CO<sub>2</sub>压力为3 MPa、O<sub>2</sub>压力0.5 MPa、反应10 h的条件下,对含给电子或吸电子基团的底物几乎均具有相同的反应性,产物产率均大于65%。作者推测,在催化

反应过程中,异丁醛通过电子转移到钴(II)络合物,生成过氧化物-金属络合物自由基,这些活性过氧金属中间体对生成环氧化物和环状碳酸酯具有重要作用。

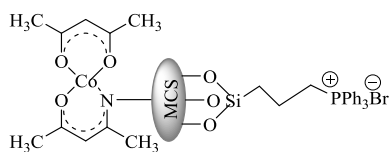


图9 催化剂结构<sup>[39]</sup>

Fig.9 Structure of catalyst<sup>[39]</sup>

## 2.2.4 改性分子筛

通过对分子筛掺杂、负载等手段将具有催化环氧化和羧化功能的活性位点同时引入得到改性分子筛,作为烯烃氧化羧化反应的有效单一催化剂<sup>[40]</sup>。Huang等<sup>[40]</sup>将不同过渡金属离子掺杂到介孔分子筛(SBA-15)负载的类石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)纳米相中,由于g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>富含氮元素,所得材料的边缘低配位点具有部分凝聚态氮原子,可诱导CO<sub>2</sub>活化,同时作为路易斯酸中心的金属离子保持良好的均匀分散状态,可以激活环氧化物。其中将Fe<sup>3+</sup>掺杂的催化剂用于烯烃的氧化羧化反应,O<sub>2</sub>为氧化剂,在150℃、CO<sub>2</sub>压力为3 MPa、反应5 h的条件下,得到的CC产率约为25%。循环使用5次后催化剂活性仍没有明显降低,反应过程中没有观察到严重的金属浸出。

## 2.2.5 金属有机骨架化合物

金属有机骨架化合物可以同时多种反应基团结合到一起,能够用于设计成烯烃氧化羧化反应的单一催化剂<sup>[41,42]</sup>。Han等<sup>[41]</sup>通过将多金属氧酸盐阴离子[ZnW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>、锌(II)离子、NH<sub>2</sub>官能化桥键、NH<sub>2</sub>-联吡啶(NH<sub>2</sub>-BPY)和不对称有机催化基团-吡咯烷-2-基咪唑(PYIs)与金属有机骨架化合物结合,合成了两种新的POMOFs对映体ZnW-PYI<sub>1</sub>和ZnW-PYI<sub>2</sub>,用于催化烯烃的一锅不对称制备CC的反应。其中,使用ZnW-PYI<sub>1</sub>为催化剂用于苯乙烯制备SC的反应,TBHP为氧化剂,在CO<sub>2</sub>压力为0.5 MPa、50℃的温和条件下,产物CC的收率为92%,手性选择性为80%。作者认为可能的催化机理(图10):PYIs和氧化催化剂ZnW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>6-</sup>之间的氢键相互作用,以及氧化苯乙烯苯环和PYIs咪唑环之间的潜在π-π相互作用,保证了烯烃的立体选择性转化为环氧化物。NH<sub>2</sub>基团作为CO<sub>2</sub>分子的活化和浓缩位点,手性胺基N(12)和氨基N(3)之间的弱氢键相互作用使活化的CO<sub>2</sub>和环氧化物相互靠近。锌(II)离子作为Lewis酸催化中心用于活化环氧化物与CO<sub>2</sub>协同作用,确保反应中间产物之间的相容性及多个催化循环的协同作用。

POMOFs的三维开放式结构,使多个催化位点有序分布和空间匹配,避免了各催化位点的交叉干扰。

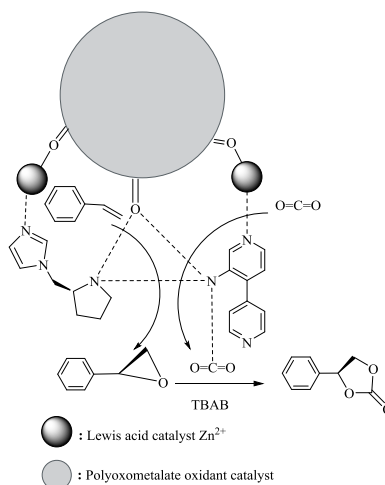


图10 催化机理图<sup>[41]</sup>

Fig.10 Catalytic mechanism diagram<sup>[41]</sup>

## 3 顺序氧化羧化法合成环状碳酸酯

### 3.1 组合催化剂

由于以烯烃为原料制备CC包含两个完全不同的反应,考虑到它们各自的反应条件和所使用试剂的相容性,开发了一系列顺序氧化羧化组合催化剂。

#### 3.1.1 金属配合物-路易斯酸碱共催化

金属钼配合物催化TBHP作氧化剂的烯烃环氧化的能力早在1956年被发现。Chen等<sup>[43]</sup>以乙酰丙酮钼[MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>]和TBAB为组合催化剂,以1-辛烯和CO<sub>2</sub>为原料进行了一锅法合成1-辛烯环碳酸酯的研究。结果表明,TBAB对MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>/TBHP体系中环氧化反应具有负面影响,原因是溴离子可以催化TBHP和MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>分解生成O<sub>2</sub>、叔丁醇和MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>。因此采用一锅顺序氧化羧化合成法,在进行1 h的烯烃环氧化反应之后,再将CO<sub>2</sub>和TBAB添加到同一反应器中,得到的CC产率约为83%。其中,卤代季铵盐阳离子的结构影响卤素阴离子的亲核性及其催化活性,与具有平面阳离子的离子液体相比,季铵盐的大体积阳离子导致卤素阴离子的远离,从而使阴离子更亲核,活性更高。TBHP的远端氧原子通过与金属配位形成M-OOR中间体来激活氧化剂,M-OOR中间体与烯烃作用生成环氧化物。羧化反应中,TBAB的阳离子与环氧化物的O原子配位,促进Br<sup>-</sup>对环氧化物的位阻较小碳原子的亲核攻击,生成能够被CO<sub>2</sub>攻击的氧阴离子中间体(图11)。

Siewniak等<sup>[44]</sup>则是以MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>为环氧化催化剂,固定化季铵盐(二乙烯基苯交联聚苯乙烯固定化三丁基



甲基氯化铵, PS-TBMAC) 和  $\text{ZnBr}_2$  为羧化催化剂, 以烯烃和  $\text{CO}_2$  为反应原料、TBHP 为氧化剂直接合成 CC。在  $100^\circ\text{C}$  下, 先进行 1 h 的环氧化, 再加入压力 0.9 MPa 的  $\text{CO}_2$  进行羧化反应, 得到不同烯烃对应的 CC 产率为 50%~77%。相比于先前报道的可溶性季铵盐, 固定化季铵盐更易从反应混合物中脱除, 催化剂更稳定。PS-TBMAC 催化剂在 5 个反应循环中都表现出高活性。

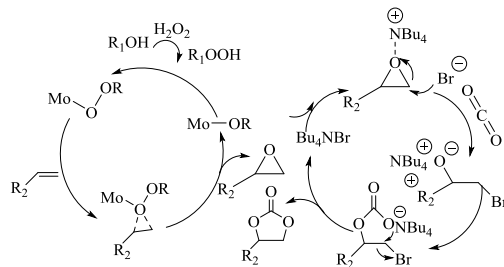


图 11 乙酐丙酮钼  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  和 TBAB 催化过程<sup>[43]</sup>  
Fig.11 Catalytic process of molybdenum acetylacetonate  $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$  and TBAB<sup>[43]</sup>

Dias 等<sup>[45]</sup>制备了锰、铬金属卟啉及其杂化磁性纳米复合材料  $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-8Mn}$ ,  $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-4Cr}$  (图 12), 将其与二(三苯基膦)氯化亚铵 (PPNCl) 作为组合催化剂, 用于直接从烯烃中制备 CC 的反应。在以  $\text{O}_2$  为氧化剂、异丁醛为共还原剂、 $25^\circ\text{C}$  的条件下, 先进行 140 min 的环氧化反应, 然后在  $\text{CO}_2$  压力为 1 MPa、 $80^\circ\text{C}$  条件下进行 24 h 的羧化反应, 得到苯乙烯的转化率为 98%, SC 的产率为 52%。 $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-8Mn}$  生成的氧化物种  $\text{Mn(V)=O}$  在环氧化反应中起重要作用, 由铬(III)卟啉(更强的路易斯酸)和亲核 PPNCl 协同催化  $\text{CO}_2$  和环氧化物的羧化反应。该组合催化剂可在至少使用 3 个循环的情况下无明显活性损失。

### 3.1.2 负载型贵金属-路易斯酸碱共催化

Engel 等<sup>[46]</sup>以  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  为环氧化催化剂, TBAB 和

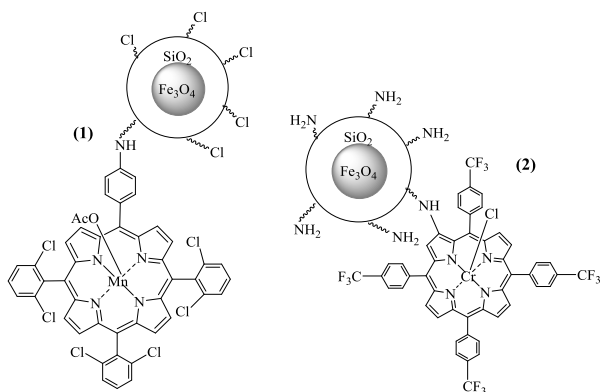


图 12  $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-8Mn}$  (1) 和  $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-4Cr}$  (2)<sup>[45]</sup>  
Fig.12  $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-8Mn}$  (1) and  $\text{MNP}@\text{SiO}_2\text{-4Cr}$  (2)<sup>[45]</sup>

$\text{ZnBr}_2$  为羧化催化剂, 一锅两步将 1-癸烯直接合成 CC。实验表明, TBAB 可以分解  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 而  $\text{ZnBr}_2$  促使环氧化物过度氧化为二醇, 形成壬酸、3-壬烯-1-醇和辛酸等裂解产物, 降低环氧化反应的选择性。以  $\text{O}_2$  为氧化剂, 温度  $90^\circ\text{C}$  的条件下, 先进行 24 h 的环氧化反应, 然后在  $\text{CO}_2$  压力为 2 MPa 的条件下进行 4 h 的羧化反应, 得到 1-癸烯碳酸酯的选择性为 24%。此处的 1-癸烯含有烯丙基氢, 导致经过过氧化氢中间体生成的环氧化物和烯丙醇以等摩尔的量生成。

Xiang 等<sup>[47]</sup>报道了使用季铵功能化的碱性树脂负载纳米金-R201 为催化剂、无水 TBHP 为氧化剂, 催化苯乙烯和  $\text{CO}_2$  直接制备 SC。由于  $\text{CO}_2$  对  $\text{Au}/\text{R201}$  催化剂上的环氧化反应有负面影响, 因此通过一步合成法所得的苯乙烯转化率极低, 几乎没有 SC 生成。改为一锅顺序反应后, 苯乙烯转化率为 98%, SC 收率增加至 51%。纳米金颗粒与季铵盐的协同作用促进烯烃的氧化羧化反应: 苯乙烯在纳米金颗粒上进行环氧化,  $\text{CO}_2$  被载体 R201 表面的季铵盐活化。该催化剂的非均相性质使其容易从反应过程中分离出来, 便于重复使用。

### 3.1.3 分子筛-路易斯酸碱共催化

Srivastava 等<sup>[48]</sup>使用钛硅分子筛 (TS-1 或 TiMCM-41) 和  $N,N$ -二甲基氨基吡啶 (DMAP) 组合催化剂, 分两步分别催化烯烃环氧化和随后的羧化反应。氧化剂和钛硅分子筛的种类对反应有很大影响: 当以苯乙烯为原料, 选取  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂、TS-1 为催化剂时, SC 的收率为 26%, 由于使用含水的氧化剂而生成了一定的环水解产物; 而当改用无水 TBHP 为氧化剂、以 Ti-MCM-41 为催化剂, 得到的 SC 产率增加至 33%。原因是  $\text{Ti}^{4+}$  离子与环氧化物的亲电相互作用生成活性配合物, 增强了助催化剂中氮或磷原子的亲核性 (图 13), 具有较大孔径的 Ti-MCM-41 使反应过程中形成的活性配合物更易于进入分子筛孔内, 从而表现出更强的活性和选择性。

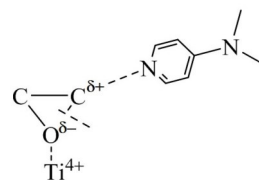


图 13 钛硅分子筛和助催化剂协同作用<sup>[48]</sup>  
Fig.13 Synergistic effect of titanium silicalite and cocatalyst<sup>[48]</sup>

### 3.1.4 金属有机骨架化合物-路易斯酸碱共催化

Shi 等<sup>[49]</sup>将  $\text{MoO}_4^{2-}$ 、铜(II)离子和 4,4'-联吡啶 (BPY) 桥结合起来制备的 MOF 材料 ( $\text{CuMo-BPY}$ ) 为环氧化催化

剂, TBAB为羧化催化剂, 用于烯烃一锅顺序反应合成CC。首先进行环氧化反应(50℃、48 h), 然后在50℃、CO<sub>2</sub>压力为0.5 MPa的条件下进行羧化反应。由于MOF中氧化催化位点MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的适当分布, 碱性位点μ-OH三铜(II)对CO<sub>2</sub>的固定活化, 同时有n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>阳离子和Br<sup>-</sup>阴离子的协同活化环氧化物, 使该催化体系能将多种烯烃原料转化为CC, 产率为85%~90%。Ke等<sup>[50]</sup>将咪唑基ILs和金纳米粒子(Au-NPs)通过离子交换和浸渍法掺入磺酸基接枝MOF[MIL-101(Cr)]中, 制备了一种多功能催化剂Au@[IM<sup>+</sup>]/[MIL-101-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]。催化剂中咪唑阳离子、阴离子骨架和金纳米粒子之间的强静电相互作用使催化位点高度有序排列, 催化剂结构更稳定, 促进氧化羧化反应的进行。在苯乙烯、0.30wt% Au@[IM<sup>+</sup>]/[MIL-101-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]催化剂、TBHP、O<sub>2</sub>存在下, 反应温度80℃时, 先进行一段时间的环氧化, 再添加TBAB羧化催化剂, 在CO<sub>2</sub>压力为1 MPa的条件下进行原位羧化反应, 得到苯乙烯转化率高99%, SC收率为74.5%。TBHP作为引发剂活化分子O<sub>2</sub>, 提高环氧化反应的活性。Au位点在催化选择性环氧化反应中发挥作用, MOF中的磺酸基和Cr<sup>3+</sup>作为酸中心激活环氧化物的环氧环, Br<sup>-</sup>促进环氧化物开环, ILs体系中的咪唑阳离子可为CO<sub>2</sub>提供高活性, 同时作为促进羧化反应的碱性活性位点。Au@[IM<sup>+</sup>]/[MIL-101-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>]在至少8个循环后仍保持良好的催化活性, 且产物产率没有明显下降。

### 3.1.5 离子液体-路易斯酸碱共催化

具有环氧化反应催化活性的离子液体和路易斯酸碱组合催化剂, 用于烯烃顺序氧化羧化制备环状碳酸酯的反应<sup>[51]</sup>。如Zhao等<sup>[51]</sup>将季铵杂多磷钨酸盐([(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>+C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>[WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>])-TBAB组合催化体系用于烯烃的环氧化及原位羧化反应。结果表明, TBAB会催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>快速分解, 影响环氧化反应进行。首先将丙烯、氧化剂(无水过氧化氢)、季铵杂多酸盐加入反应器, 在75℃、反应3.5 h条件下完成环氧化, 再加入TBAB、CO<sub>2</sub>, 140℃下进行4 h的羧化反应, 顺序反应所得CC产率可达99%。环氧化过程中产生的水与重要中间产物环氧化合物形成羟基, 促进TBAB对环氧化合物中空间位阻较小碳原子的亲核攻击(图14)。

### 3.1.6 甲基三氧化铯-路易斯酸碱共催化

甲基三氧化铯可以与氧化剂反应生成能够释放较高活性氧原子的中间过渡态, 从而有效催化烯烃环氧化反应<sup>[52]</sup>。甲基三氧化铯和路易斯酸碱组合催化剂可用于烯烃顺序氧化羧化制备CC<sup>[53]</sup>。Ono等<sup>[53]</sup>将MTO/UHP/Zn[EMIm]<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>/[BMIm]BF<sub>4</sub> (MTO: 甲基三氧化铯, UHP: 过氧化脲, EMIm: 1-乙基-3-甲基咪唑, BMIm: 1-丁

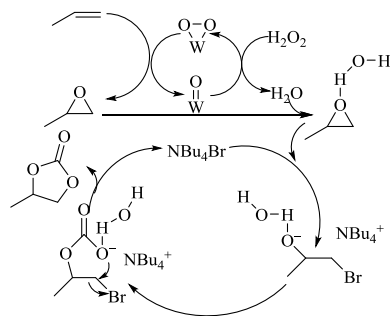


图14 季铵杂多磷钨酸盐和TBAB催化机理示意图<sup>[51]</sup>

Fig.14 Schematic diagram of catalytic mechanism of quaternary ammonium heteropolyphosphate tungstate and TBAB<sup>[51]</sup>

基-3-甲基咪唑)体系应用于一锅法合成CC的反应。氧化剂UHP的使用可避免含水氧化剂(如过氧化氢)所导致的非常复杂的产品混合物。实验表明, Zn[EMIm]<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>在过氧化物存在下具有化学不稳定性, 这是因为Br<sup>-</sup>与过氧化物反应生成OBr<sup>-</sup>, MTO对这一反应有较强的催化作用。以UHP为氧化剂, 将MTO和[BMIm]BF<sub>4</sub>用于催化环氧化反应, 反应完成后, 加入Zn[EMIm]<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>进行羧化反应, 在同一反应器中顺序反应合成环状碳酸酯。在110℃、CO<sub>2</sub>压力为3 MPa的条件下反应2 h, 最终得到SC收率为83%。用间二甲苯几乎可以提取出所有产物, 水相中残留的[BMIm]BF<sub>4</sub>能够用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>提取, 并用与制备它相同的方法回收。

多步连续流动系统是多组分反应的理想平台。Sathe等<sup>[54]</sup>利用串联的填充床流动反应器将MTO催化的烯烃环氧化反应和氨基三苯甲酸盐复合铝-TBAI共催化的羧化反应按顺序模式耦合运行。在相对温和的实验条件下(环氧化反应: 40℃、反应30 min; 羧化反应: 100℃、CO<sub>2</sub>压力为0.76 MPa、反应40 min), 用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>直接实现多种烯烃的氧化羧化转化为环状碳酸酯, SC产率达88%。其中具有低分子量或高极性取代基的烯烃由于与水自由混溶, 不能使用膜分离器分离, 不是可行底物。流动反应器的高比表面积和体积比, 增加了相接触面积; 易于控制反应过程中所需气体的数量和压力; 允许在不同的时间和空间点顺序引入试剂, 实现互不相容试剂的多组分反应。

### 3.2 单一催化剂

同样, 学者们还开发了同时具备环氧化和羧化功能的单一催化剂, 由于两个反应条件的差异而采取了一锅顺序氧化羧化的方法。

Zhang等<sup>[55]</sup>采用相分层法制备了分层的钛硅酸盐Del-Ti-MWW, 将季铵卤化物接枝到Del-Ti-MWW上, 得到季铵接枝双功能催化材料(Del-Ti-MWW-N<sup>+</sup>Bu<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>)。



结果表明,外表面积较大的硅酸钛氧化活性高,且能容纳大量的羧化活性中心—季铵基团。因此,与 Ti-MWW, TS-1 和 Ti- $\beta$  的季铵官能化材料相比,以分层的钛硅酸盐 Del-Ti-MWW 制备的季铵官能化材料的催化活性最高,先选取  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂,  $40^\circ\text{C}$  下进行 1 h 的环氧化反应,然后在  $140^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  压力为 2 MPa, 反应 6 h 的条件下进行羧化反应, CC 产率达到 48%。然而,由于催化剂在高温( $140^\circ\text{C}$ )下形成的副产物堵塞,催化活性和产品收率在第二次运行中急剧下降。

## 4 羟溴化羧化法合成环状碳酸酯

由羟溴化催化剂和羧化催化剂共同组成的复合催化剂协同作用于烯烃和  $\text{CO}_2$  直接制备环状碳酸酯的反应。

### 4.1 卤化试剂-脱质子试剂(无机碱)共催化

将 TBAB、N-溴代丁二酰亚胺(NBS)、NaBr 等以  $\text{Br}^-$  为阴离子的卤化试剂与无机碱脱质子试剂组合,协同作用促进以烯烃为原料一锅合成碳酸酯的反应,表现出良好的效果<sup>[56-61]</sup>。Sun 等<sup>[56]</sup>以 TBHP 为氧化剂,用 TBAB 催化苯乙烯和  $\text{CO}_2$  直接制 SC。  $\text{CO}_2$  压力对反应有很大影响:在较低  $\text{CO}_2$  压力下,  $\text{CO}_2$  的加入显著地促进了苯乙烯的羟溴化和随后的羧化反应;但在较高的  $\text{CO}_2$  压力下,相变导致反应体积增加,同时形成一定的低聚物,不利于  $\text{CO}_2$  与环氧化物合成 CC。作者优化了反应条件,在  $80^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  压力为 1 MPa、反应 6 h 的条件下,可获得 38% 的 SC 产率。在水的存在下,催化剂中的  $\text{Br}^-$  对烯烃转化成溴代醇反应起重要作用,而  $\text{OH}^-$  起到脱质子试剂的作用,促进溴代醇脱氢产生氧阴离子,后者与  $\text{CO}_2$  反应生成最终产物。随后 Sun 等<sup>[57]</sup>还发现,卤化试剂的阴离子也对反应有显著影响,含不同阴离子卤化试剂的活性顺序为: TBAB > TBAI > TBACl, 尽管 I $^-$  的亲核性能较强,但 I $^-$  的还原性较强而被氧化剂消耗,最终  $\text{Br}^-$  的催化效果最好。Wang 等<sup>[58]</sup>报道了以磷钨酸钠/TBAB 为催化剂、 $\text{NaHCO}_3$  为“ $\text{CO}_2$  活化剂”或“脱质子试剂”,用于以苯乙烯和  $\text{CO}_2$  为原料一步合成 SC 的反应。在  $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  压力为 2.4 MPa、反应 12 h 的条件下, SC 的产率达到 65%。多金属氧酸盐能够催化苯乙烯在 TBAB 和  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在下进行的溴羟基化反应,生成关键中间体 2-溴-1-苯乙醇(图 15)。该催化剂可在重复使用至少 3 次的情况下仍保持其良好的催化活性。

Girard 等<sup>[59]</sup>合成了一系列的咪唑鎓盐离子液体,用于催化苯乙烯和  $\text{CO}_2$  直接制备 SC 的反应。其中,1-丁基-3-甲基咪唑溴盐离子液体([Bmim]Br)具有最好的催化效果,以 TBHP 作氧化剂,在  $\text{CO}_2$  压力为 0.5 MPa、 $150^\circ\text{C}$ 、反

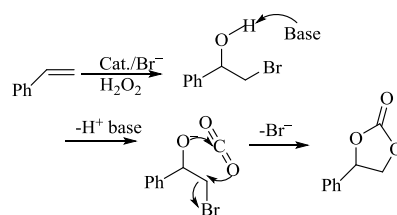


图 15 苯乙烯和  $\text{CO}_2$  直接合成环状碳酸酯<sup>[58]</sup>  
Fig.15 Direct synthesis of cyclic carbonate from styrene and  $\text{CO}_2$ <sup>[58]</sup>

应 6 h 的实验条件下,所得苯乙烯的转化率是 90%,产物的选择性是 40%。如果先进行羟溴化反应,再通入压力为 0.5 MPa 的  $\text{CO}_2$  进行羧化反应,分两步合成 CC,则产率接近 63%。Yang 等<sup>[60]</sup>以  $\text{NaHCO}_3$  为碳源,以丙酮-水混合溶液为溶剂,使用 NBS/ $\text{NaHCO}_3$  系统催化苯乙烯一锅合成 SC。在微波辅助加热  $60^\circ\text{C}$ 、反应 18 h 的条件下,产物收率达 86%。实验表明,反应的关键中间体溴醇化合物由化学计量的 NBS 和烯烃生成,在脱质子试剂  $\text{NaHCO}_3$  存在下,这些中间体被转化为环氧化物和环状碳酸酯,同时环氧化物本身也转化为 CC。值得注意的是,  $\text{NaHCO}_3$  用作压缩  $\text{CO}_2$  气体的替代品,避免高压灭菌器的使用和多余  $\text{CO}_2$  的回收。微波加热代替常规加热,加速了环氧化物向碳酸酯的转变,提高了产物的选择性和收率。Xie 等<sup>[61]</sup>用 NaBr 作为卤化试剂,与无机氧化剂  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  共同促进苯乙烯的溴羟基化,在  $60^\circ\text{C}$ 、反应 5 h 的条件下生成 2-溴-1-苯基乙醇,然后添加无机碱  $\text{K}_2\text{CO}_3$  作为脱质子试剂,在  $\text{CO}_2$  压力为 3 MPa、实验温度为  $60^\circ\text{C}$  的条件下反应 5 h,得到最终产物 SC 的产率为 79%。实验表明氧化剂对溴化物阴离子的氧化是催化过程的关键(图 16)。

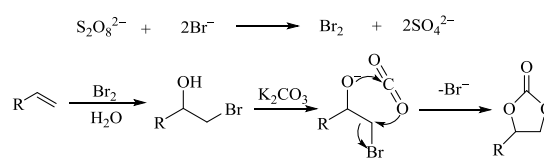


图 16 烯烃和  $\text{CO}_2$  一步制备 CC 的可能机理<sup>[61]</sup>  
Fig.16 Possible mechanism of one step synthesis of CC from olefin and  $\text{CO}_2$ <sup>[61]</sup>

以 I $^-$  为阴离子的卤化试剂与无机碱脱质子试剂组合催化烯烃和  $\text{CO}_2$  制备环状碳酸酯<sup>[62]</sup>。Gao 等<sup>[62]</sup>采用了电化学方法在水相中实现了烯烃直接合成环状碳酸酯,电子替代了以往危险的氧化剂和昂贵的高活性催化剂,可在温和的实验条件下获得良好的产率。结果表明,使用惰性石墨阳极/Ni 阴极,  $\text{NH}_4\text{I}$  为电解质,在  $70^\circ\text{C}$ 、反应 3 h 的条件下,得到 SC 的产率为 94%。其中,阳极( $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ )原位生成的  $\text{I}_2$  可以与烯烃和水反应生成关键中间

产物碘代醇, 阴极( $2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ )生成的 $\text{NH}_3$ 作为脱质子试剂发挥作用。

#### 4.2 卤化试剂-脱质子试剂(有机碱)共催化

TBAB, NBS等卤化试剂与有机碱脱质子试剂组合, 用于催化烯烃和CO<sub>2</sub>制备环状碳酸酯的反应<sup>[63-65]</sup>。

Eghbali等<sup>[63]</sup>开发了溴离子源(TBAB)和“CO<sub>2</sub>活化剂”二氮杂二环(DBU)组合的无过渡金属催化体系。实验表明, 使用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氧化剂, H<sub>2</sub>O作为溶剂, 在温和实验条件(CO<sub>2</sub>压力约为2 MPa, 温度低于55℃, 反应15 h)下, SC的收率显著提高至70%, 选择性为79%。结果表明, 卤化试剂和氧化剂的种类影响催化反应活性。在相同实验条件下, 使用NBS作为溴离子源的催化活性较低, 这是因为NBS对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的高反应性, Br<sup>-</sup>可以催化H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。而使用含水的氧化剂, 会产生二醇水解产物, 因此反应过程中使用过量的DBU对于去除弱酸性醇及中和反应过程中生成的氢溴酸是必要的。Br<sup>-</sup>很容易被氧化成溴或次溴酸, 后者能与水中的烯烃反应生成溴代醇。溴代醇中间体与二氧化碳反应, 溴离子再生, 水成为反应的唯一副产品。但这一催化体系对直链烯烃的催化效果则较差, 如1-己烯和1-辛烯对应产物的收率仅有47%和27%。Davies等<sup>[64]</sup>选取间氯过氧苯甲酸(m-CPBA)作为氧化剂, 以烯丙基苯为底物, 将其氧化为环氧化物, 然后加入羧基供体Br<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub>H, 随后加入DBU作为碱和牺牲还原剂, 生成环状碳酸酯(图17)。实验表明, 这一催化体系在室温下对多种不同的烯烃具有催化活性, 最终产物CC的选择具有立体专一性, 产率达到60%~80%。

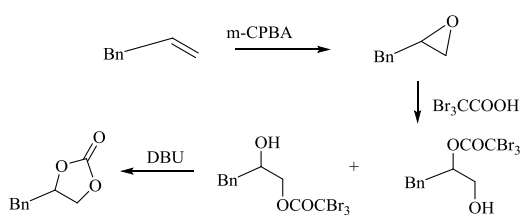


图17 m-CPBA/Br<sub>3</sub>CCOOH/DBU系统催化作用示意图<sup>[64]</sup>

Fig.17 Catalytic action diagram of m-CPBA/Br<sub>3</sub>CCOOH/DBU system<sup>[64]</sup>

Wu等<sup>[65]</sup>则以NBS/DBU为催化剂, 设计了基于溴羟基化和羧化两步反应的高效气液连续流动合成CC系统, 可实时调整反应条件, 确保反应相的稳定混合和流动。该系统对多种脂肪族、芳香族烯烃具有很高的活性, 都能够在40 min内转化为相应的CC。经过8 h的稳定流动, 可分离得到苯乙烯碳酸酯的产率为79%。

## 5 结语与展望

利用烯烃和CO<sub>2</sub>直接合成环状碳酸酯反应具有原料(烯烃和CO<sub>2</sub>)丰富价廉易得、工艺路线经济安全环保且可减少CO<sub>2</sub>的排放等优点。现阶段烯烃直接合成环状碳酸酯的研究主要采用一步氧化羧化、顺序氧化羧化和羟溴化羧化三种方法。从绿色化学的角度考虑, 与羟溴化羧化法(由于使用卤化试剂、脱质子试剂而产生大量副产物)相比, 氧化羧化法具有更高的原子经济性和环境效益。一步氧化羧化法操作简单, 但顺序氧化羧化法可避免反应体系各组分相互干扰的问题, 结合连续流动反应器将会提升顺序氧化羧化法的整体工艺安全性和反应性能。氧化羧化法所采用的氧化剂要逐渐从TBHP等有机氧化剂转向绿色氧化剂, 如H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 或者借助电化学方法中的电子替代危险的氧化剂。

迄今为止, 氧化羧化法大部分采用组合催化剂, 而且烯烃环氧化催化剂和羧化催化剂两种催化剂中有一种采用均相催化剂, 存在着催化剂/产物分离回收问题。同时包含高效催化烯烃环氧化、羧化、CO<sub>2</sub>吸附浓缩等多种活性位点且在空间和功能上互不干扰的新型非均相单一组分催化剂, 能够在温和条件下催化烯烃和CO<sub>2</sub>直接制备环状碳酸酯的研究目前报道很少, 是未来研究的热点和趋势。

## 参考文献

- [1] Lu X B, Darensbourg D J. Cobalt catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(4): 1462-1484.
- [2] Liang J, Huang Y B, Cao R, et al. Metal-organic frameworks and porous organic polymers for sustainable fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2017, 378(SI): 32-65.
- [3] Sun J, Fujita S I, Zhao F, et al. A direct synthesis of styrene carbonate from styrene with the Au/SiO<sub>2</sub>-ZnBr<sub>2</sub>/Bu<sub>4</sub>NBr catalyst system [J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(2): 398-405.
- [4] North M, Pasquale R, Young C, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> [J]. Green Chemistry, 2010, 12(9): 1514-1539.
- [5] Cheng W G, Su Q, Wang J Q, et al. Ionic liquids: the synergistic catalytic effect in the synthesis of cyclic carbonates [J]. Catalyst, 2013, 3(4): 878-901.
- [6] Liu J H, Zhao G Y, Cheung O, et al. Highly porous metalloporphyrin covalent ionic frameworks with well-defined cooperative functional groups as excellent catalysts for CO<sub>2</sub> cycloaddition [J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25(38): 9052-9059.
- [7] Sun J, Liang L, Sun J, et al. Direct synthetic processes for cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> [J]. Catalysis Surveys from Asia, 2011, 15(1): 49-54.
- [8] Xia Q, Ge H, Ye C, et al. Advances in homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric epoxidation [J]. Chemical Reviews, 2005, 105(5): 1603-1662.

- [9] Amarajothi D, Hermenegildo G. Cascade reactions catalyzed by metal organic frameworks [J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(9): 2392–2410.
- [10] 李享. 以CO<sub>2</sub>与烯烃为原料合成丁二酸和环状碳酸酯的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019: 10.  
Li H. Study on the synthesis of succinic acid and cyclic carbonate from CO<sub>2</sub> and olefins [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019: 10.
- [11] 刘宝航, 王伟建. 二氧化碳加氢合成低碳烯烃催化剂的研究进展[J]. *安徽化工*, 2019, 45(5): 11–14, 17.  
Liu B H, Wang W J. Research progress of catalysts for hydrogenation of carbon dioxide to low olefins [J]. *Anhui Chemical Industry*, 2019, 45(5): 11–14, 17.
- [12] Bajracharya S, Srikanth S, Mohanakrishna G, et al. Biotransformation of carbon dioxide in bioelectrochemical systems: state of the art and future prospects [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356(15): 256–273.
- [13] Wang J, Petit C, Zhang X, et al. Simultaneous measurement of CO<sub>2</sub> sorption and swelling of phosphate-based ionic liquid [J]. *Green Energy & Environment*, 2016, 1(3): 258–265.
- [14] 刘佳慧, 刘会婷, 赵国英, 等. 离子液体自模板合成多孔碳氮材料及其对二氧化碳的吸附[J]. *过程工程学报*, 2020, 20(1): 108–115.  
Liu J H, Liu H T, Zhao G Y, et al. Ionic liquids self-templating to synthesize nitrogen-doped porous carbon materials for CO<sub>2</sub> adsorption [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2020, 20(1): 108–115.
- [15] Tebandeke E, Coman C, Guillois K, et al. Epoxidation of olefins with molecular oxygen as the oxidant using gold catalysts supported on polyoxometalates [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3): 1586–1593.
- [16] Suttikul T, Paosombat B, Santikunaporn M, et al. Improvement of ethylene epoxidation in a parallel plate dielectric barrier discharge system by ethylene/oxygen separate feed and Ag catalyst [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 3778–3786.
- [17] 邹波. 从烯烃出发合成环状碳酸酯研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016: 15.  
Zou B. Study on the synthesis of cyclic carbonate from olefin [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2016: 15.
- [18] Kohno K, Sakakura T. Catalytic transformation of carbon dioxide to organic carbonates [J]. *ChemInform*, 2009, 67(9): 921–933.
- [19] Song Q W, Zhou Z H, He L N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(16): 3707–3728.
- [20] Liu Q, Wu L, Jackstell R, et al. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis [J]. *Nature Communications*, 2015, 47(13): 5933.
- [21] Sankar M, Tarte N H, Manikandan P. Effective catalytic system of zinc-substituted polyoxometalate for cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 276(1/2): 217–222.
- [22] Bai D S, Jing H Q. Aerobic oxidative carboxylation of olefins with metalloporphyrin catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2009, 12(1): 39–41.
- [23] Ramidi P, Felton C M, Subedi B P, et al. Synthesis and characterization of manganese(III) and high-valent manganese-oxo complexes and their roles in conversion of alkenes to cyclic carbonates [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2015, 9: 48–57.
- [24] Abassian M, Zhiani R, Motavalizadehkakhky A, et al. A new class of organoplatinum-based DFNS for the production of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> [J]. *RSC Advances*, 2020, 10, 15044–15051.
- [25] Zhang S, Xia Z M, Zou Y, et al. Interfacial frustrated lewis pairs of CeO<sub>2</sub> activate CO<sub>2</sub> for selective tandem transformation of olefins and CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(29): 11353–11357.
- [26] Dumbre D K, Choudhary V R, Patil N S, et al. Calcium oxide supported gold nanoparticles as catalysts for the selective epoxidation of styrene by t-butyl hydroperoxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 415: 111–116.
- [27] Sun J M, Fujita S I, Zhao F Y, et al. A direct synthesis of styrene carbonate from styrene with the Au/SiO<sub>2</sub>-ZnBr<sub>2</sub>/Bu<sub>4</sub>NBr catalyst system [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230(2): 398–405.
- [28] Wang Y L, Sun J H, Xiang D, et al. A facile, direct synthesis of styrene carbonate from styrene and CO<sub>2</sub> catalyzed by Au/Fe(OH)<sub>3</sub>-ZnBr<sub>2</sub>/Bu<sub>4</sub>NBr system [J]. *Catalysis Letters*, 2009, 129(3/4): 437–443.
- [29] Maksimchuk N V, Ivanchikova I D, Ayupov A B, et al. One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 181: 363–370.
- [30] Gu B B, Xu T, Xu G R, et al. Synthesis of styrene carbonate from styrene and CO<sub>2</sub> catalyzed by walnut-like zeolite LZ-276 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109779.
- [31] Zalomaeva O V, Maksimchuk N V, Chibiryayev A M, et al. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides or olefins and CO<sub>2</sub> catalyzed by metal-organic frameworks and quaternary ammonium salts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(1): 130–135.
- [32] Nguyen P T K, Nguyen H T D, Nguyen H N, et al. New metal-organic frameworks for chemical fixation of CO<sub>2</sub> [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 733–744.
- [33] Nguyen H T D, Tran Y B N, Nguyen H N, et al. A series of metal-organic frameworks for selective CO<sub>2</sub> capture and catalytic oxidative carboxylation of olefins [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(21): 13772–13782.
- [34] Sharma N, Dhankhar S S, Kumar S, et al. Rational design of 3D Mn(II)-metal organic framework based on non-metallated porphyrin linker for selective capture of CO<sub>2</sub> and one-pot synthesis of styrene carbonates [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(62): 16662–16669.
- [35] Aresta M, Quaranta E, Ciccacese A, et al. Direct synthesis of 1,3-benzodioxol-2-one from styrene, dioxygen and carbon-dioxide promoted by Rh(I) [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1987, 41(3): 355–359.
- [36] Aresta M, Dibenedetto A, Tommasi I, et al. Direct synthesis of organic carbonates by oxidative carboxylation of olefins catalyzed by metal oxides: developing green chemistry based on carbon dioxide [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000, 14(12): 799–802.
- [37] Aresta M, Dibenedetto A. Carbon dioxide as building block for the synthesis of organic carbonates [J]. *Molecular Catalysis*, 2002, 182(1): 399–409.
- [38] Liu J, Yang G Q, Liu Y, et al. Metal-free imidazolium hydrogen carbonate ionic liquids as bifunctional catalysts for the one-pot synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(14): 3834–3838.



- [39] Kumar S, Singhal N, Singh R K, et al. Dual catalysis with magnetic chitosan: direct synthesis of cyclic carbonates from olefins with carbon dioxide using isobutyraldehyde as the sacrificial reductant [J]. Dalton Transactions, 2015, 44(26): 11860–11866.
- [40] Huang Z J, Li F B, Chen B F, et al. Well-dispersed g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 136: 269–277.
- [41] Han Q X, Qi B, Ren W M, et al. Polyoxometalate-based homochiral metal-organic frameworks for tandem asymmetric transformation of cyclic carbonates from olefins [J]. Nature Communications, 2015, 6: 10007.
- [42] Yu K, Puthiaraj P, Ahn W S. One-pot catalytic transformation of olefins into cyclic carbonates over an imidazolium bromide-functionalized Mn(III)-porphyrin metal-organic framework [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 273: 119059.
- [43] Chen F W, Dong T, Xu T G, et al. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO<sub>2</sub> catalyzed by a MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>-quaternary ammonium salt system [J]. Green Chemistry, 2011, 13(9): 2518–2524.
- [44] Siewniak A, Jasiak-Jaron K, Kotyba L, et al. Efficient catalytic system involving molybdenyl acetylacetonate and immobilized tributylammonium chloride for the direct synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and olefins [J]. Catalysis Letters, 2017, 147(6): 1567–1573.
- [45] Dias L D, Carrilho R M B, Henriques C A, et al. Hybrid-metalloporphyrin magnetic nanoparticles as catalysts for sequential transformation of alkenes and CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates [J]. ChemCatChem, 2018, 10(13): 2792–2803.
- [46] Engel R V, Alsaieri R, Nowicka E, et al. Oxidative carboxylation of 1-decene to 1,2-decylene carbonate [J]. Topics in Catalysis, 2018, 61(5/6): 509–518.
- [47] Xiang D, Liu X F, Sun J S, et al. A novel route for synthesis of styrene carbonate using styrene and CO<sub>2</sub> as substrates over basic resin R201 supported Au catalyst [J]. Catalysis Today, 2009, 148(3/4): 383–388.
- [48] Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P. Synthesis of polycarbonate precursors over titanasilicate molecular sieves [J]. Catalysis Letters, 2003, 91(1/2): 133–139.
- [49] Shi Z L, Niu G Q, Han Q X, et al. A molybdate-incorporated cooperative catalyst: high efficiency in the assisted tandem catalytic synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and olefins [J]. Molecular Catalysis, 2018, 461: 10–18.
- [50] Ke S C, Luo T T, Chang G G, et al. Spatially ordered arrangement of multifunctional sites at molecule level in a single catalyst for tandem synthesis of cyclic carbonates [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(3): 1736–1745.
- [51] Zhao G D, Zhang Y, Zhang H Y, et al. Direct synthesis of propylene carbonate from propylene and carbon dioxide catalyzed by quaternary ammonium heteropolyphosphatetungstate-TBAB system [J]. Journal of Energy Chemistry, 2015, 24(3): 353–358.
- [52] 刘伟, 钱静怡, 曹新宇, 等. 用于烯烃环氧化反应的甲基三氧化铼催化体系的研究进展 [J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2018, 39(4): 30–35.
- [53] Liu W, Qian J Y, Cao X Y, et al. The research progress in catalytic system of methyltrioxorhenium for olefin epoxidation [J]. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition), 2018, 39(4): 30–35.
- [54] Ono F, Qiao K, Tomida D, et al. Direct preparation of styrene carbonates from styrene using an ionic liquid-based one-pot multistep synthetic process [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 333(1): 107–113.
- [55] Sathe A A, Nambiar A M K, Rioux R M, et al. Synthesis of cyclic organic carbonates via catalytic oxidative carboxylation of olefins in flow reactors [J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 7(1): 84–89.
- [56] Zhang J, Liu Y M, Li N N, et al. Synthesis of propylene carbonate on a bifunctional titanasilicate modified with quaternary ammonium halides [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(7): 589–591.
- [57] Sun J M, Fujita S I, Bhanage B M, et al. One-pot synthesis of styrene carbonate from styrene in tetrabutylammonium bromide [J]. Catalysis Today, 2004, 93/94/95: 383–388.
- [58] 孙建敏, 王亚丽, 屈学俭, 等. 溴化四丁铵催化苯乙烯一步合成苯乙烯环状碳酸酯 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 4(8): 1522–1525.
- [59] Sun J M, Wang Y L, Qu X J, et al. New route to direct synthesis of styrene carbonate from styrene catalyzed by quaternary ammonium bromide [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 4(8): 1522–1525.
- [60] Wang J L, Wang J Q, He L N, et al. A CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-tunable reaction: direct conversion of styrene into styrene carbonate catalyzed by sodium phosphotungstate/n-Bu<sub>4</sub>NBr [J]. Green Chemistry, 2008, 10(11): 1218–1223.
- [61] Girard A L, Simon N, Zanatta M, et al. Insights on recyclable catalytic system composed of task-specific ionic liquids for the chemical fixation of carbon dioxide [J]. Green Chemistry, 2014, 16(5): 2815–2825.
- [62] Yang X Q, Wu J, Mao X W, et al. Microwave assisted synthesis of cyclic carbonates from olefins with sodium bicarbonates as the C1 source [J]. Chemical Communications, 2014, 50(24): 3245–3248.
- [63] Xie J N, Diao Z F, Qiao C, et al. One-pot stepwise synthesis of cyclic carbonates directly from olefins with CO<sub>2</sub> promoted by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaBr [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2016, 16: 313–317.
- [64] Gao X F, Yuan G Q, Chen H J, et al. Efficient conversion of CO<sub>2</sub> with olefins into cyclic carbonates via a synergistic action of I<sub>2</sub> and base electrochemically generated *in situ* [J]. Electrochemistry Communications, 2013, 34: 242–245.
- [65] Eghbali N, Li C J. Conversion of carbon dioxide and olefins into cyclic carbonates in water [J]. Green Chemistry, 2007, 9(3): 213–215.
- [66] Davies S G, Fletcher A M, Kurosawa W, et al. One-pot conversions of olefins to cyclic carbonates and secondary allylic and homoallylic amines to cyclic carbamates [J]. Journal of Organic Chemistry, 2010, 75(22): 7745–7756.
- [67] Wu J, Kozak J A, Simeon F, et al. Mechanism-guided design of flow systems for multicomponent reactions: conversion of CO<sub>2</sub> and olefins to cyclic carbonates [J]. Chemical Science, 2014, 5(3): 1227–1231.