

文章编号:1671-6833(2017)05-0071-05

功能离子液体催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物的加成反应

吴晶敏<sup>1</sup>,李伟杰<sup>2,3</sup>

(1. 鹤壁市质量技术监督检验检测中心, 河南 鹤壁 458030; 2. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 3. 国家镁及镁合金产品质量监督检验中心, 河南 鹤壁 458030)

**摘要:** 设计了系列羟基、羧基功能化离子液体作为催化剂催化环氧化合物与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应, 研究了催化剂结构与其催化性能的关系. 以环氧丙烷与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应为模型反应, 考察了环氧丙烷与催化剂的配比、反应压强、反应温度、反应时间对合成环状碳酸酯的影响, 探讨了功能化离子液体在催化过程中的可重复性.

**关键词:** 离子液体; 功能化; 羟基; 羧基; 环加成反应; CO<sub>2</sub>; 环氧化合物

**中图分类号:** O652.6      **文献标志码:** A      doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2017.05.019

0 引言

CO<sub>2</sub> 是最主要的温室气体<sup>[1]</sup>, 又是安全、廉价、易得的 C<sub>1</sub> 资源<sup>[2]</sup>, 对 CO<sub>2</sub> 进行行之有效的化学固定和资源化利用, 对于改善地球环境和解决日益紧迫的能源危机都具有重要意义, 因而受到研究者的广泛关注. 利用 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物的环加成反应合成环状碳酸酯是目前最有应用前景的 CO<sub>2</sub> 化学固定方法<sup>[3]</sup>, 反应方程式如图 1 所示. 环状碳酸酯(PC)是一种极性非质子溶剂, 广泛应用于纺织、印染、电化学以及高分子材料合成等方面, 在精细化工与药物中间体中也有着广泛的应用<sup>[4]</sup>. 同时, 随着利用环状碳酸酯制备碳酸二甲酯和邻二醇工艺的不断改进与完善, 环状碳酸酯的需求不断增大. 反应方程式如图 1 所示.

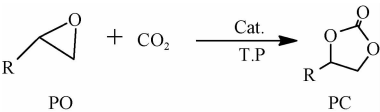


图 1 CO<sub>2</sub> 和环氧化合物合成环状碳酸酯

Fig. 1 Synthesis of cyclic carbonate from epoxide and CO<sub>2</sub>

近年来, 不同种类的催化剂相继被开发出来并应用于催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物的环加成反应, 包括金属氧化物<sup>[5]</sup>、改性分子筛<sup>[6]</sup>、有机金

属配合物<sup>[7]</sup>以及离子液体<sup>[8]</sup>等. 其中, 离子液体由于其良好的理化性能, 如: 热稳定性和化学稳定性高、蒸汽压低、结构可设计而受到广泛的关注. 作为催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物环加成反应的催化剂, 离子液体显示出了优良而独特的催化性能, 是目前化学固定 CO<sub>2</sub> 的研究热点. 随着离子液体催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物的环加成反应研究的深入, 人们发现功能化离子液体在催化 CO<sub>2</sub> 环加成反应方面性能更好, 催化活性更强, 因此成为离子液体催化剂研究方面最重要的课题之一<sup>[9]</sup>.

基于此, 作者设计了一系列分别含有羟基和羧基官能团的咪唑类离子液体作为催化剂, 催化环氧化合物与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应, 该催化反应不需要另加任何溶剂与助催化剂, 具有操作简单、后处理容易的特点. 以环氧丙烷与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应为模型反应, 考察了环氧丙烷与催化剂的配比、反应压强、反应温度、反应时间对合成环状碳酸酯的反应性能的影响以及功能化离子液体在催化过程中的可重复性.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

AVANCE400 型脉冲傅立叶变换核磁共振仪,

德国布鲁克公司; Bruker AmaZon SL(ESI)质谱仪, 德国布鲁克公司. 1-甲基咪唑、环氧丙烷、氧化苯乙烯、环氧氯丙烷、环氧环己烷、环氧乙烷、2-溴乙醇、3-溴-1-丙醇、4-氯-1-丁醇、溴乙酸乙酯、3-溴丙酸乙酯、4-溴丁酸乙酯及常用试剂均为市售试剂, 二氧化碳(99.99%)购自开封日新气体有限公司.

### 1.2 羟基和羧基功能化咪唑类离子液体的合成与表征

使用的羟基与羧基功能化离子液体催化剂的结构如图 2 所示. 6 种功能化离子液体均参考文献方法合成<sup>[10]</sup>, 并通过<sup>1</sup>H NMR、MS 和元素分析对所合成的离子液体催化剂进行了结构表征.

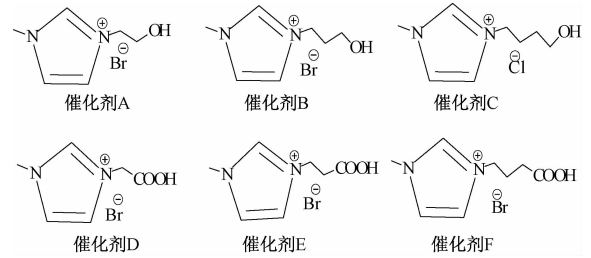


图 2 功能化离子液体催化剂的结构

Fig. 2 The structures of the TSIL catalysts

### 1.3 催化合成环状碳酸酯反应的试验步骤

环加成反应均是在 100 mL 的高压反应釜中进行. 操作过程如下: 将离子液体催化剂按计算量加入到装有磁子的反应釜中, 通入 CO<sub>2</sub> 扫气从而排出反应釜里存在的空气, 加入 0.143 mol 环氧化合物, 密闭高压反应釜, 通入 CO<sub>2</sub> 至所需压强, 加热到设定温度, 按照设定的时间完成反应后, 将反应釜自然冷却至室温, 缓慢释放剩余的 CO<sub>2</sub>, 通过减压蒸馏(液体产物)或柱色谱(固体产物)分离纯化, 得到目标产物, 计算环状碳酸酯的收率, 使用气相色谱分析反应的选择性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同碳链长度羟基和羧基功能化咪唑类离子液体的催化性能

6 种功能化离子液体作催化剂用于催化 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷的环加成反应, 催化实验结果见表 1. 试验结果表明在相同反应条件(催化剂用量 0.20mol%, CO<sub>2</sub> 初始压强 4.0 MPa, 反应温度 130 ℃, 反应时间 4 h)下, 6 种不同结构的离子液体催化剂均能够催化 CO<sub>2</sub> 与环氧丙烷的环加成反应, 并表现出较好的催化效果. 其中 C、F 的催化性能最好, PC 收率分别为 93.68%、94.64%(表 1); 无论是羟基功能化离子液体还是羧基功

能化离子液体, 催化剂的催化活性均随着官能团所连接碳链的增长而增强. 当连接官能团的碳链上碳原子数相同时, 羧基功能化离子液体的催化性能好于羟基功能化离子液体. 这是因为随着官能团所在碳链的增长, 阳离子体积增大, 阴、阳离子间的距离变大, 导致离子液体中阴、阳离子间的静电作用力减小, 阴离子离去能力增大, 有利环氧化合物的开环反应<sup>[11]</sup>; 另一方面, 随着官能团碳链的增长, 离子液体催化剂在环氧化合物中的溶解性增强, 有利于底物与离子液体催化剂之间氢键的形成和 CO<sub>2</sub> 的活化. 羧基比羟基酸性更强, 是一种比羟基活性更强的氢键供体, 更有利于与环氧化合物形成氢键, 故催化性能也更好.

表 1 不同催化剂合成碳酸丙烯酯

Tab. 1 Synthesis of PC catalyzed by different catalysts

编号	催化剂	转化数	转化频率/ (h <sup>-1</sup> )	收率/ %	选择性/ %
1	A	413.42	103.35	82.69	99.37
2	B	431.09	107.77	86.23	99.42
3	C	468.35	117.08	93.68	99.45
4	D	422.73	105.68	84.55	99.43
5	E	441.95	110.48	88.40	99.31
6	F	473.15	118.28	94.64	99.42

### 2.2 反应条件的优化

6 种不同羟基和羧基功能化咪唑类离子液体均显示出很好的催化活性, 我们从中选择了催化活性最好的 F([CPMIM]Br) 催化 CO<sub>2</sub> 和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯作为模板反应, 进一步优化反应条件.

#### 2.2.1 催化剂用量对反应的影响

在相同反应条件(环氧丙烷 143 mmol, 反应温度 130 ℃, 反应时间 4 h, CO<sub>2</sub> 初始压强 4.0 MPa)下, 催化剂用量对产物收率的影响如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 催化剂在非常低的用量水平(0.14mol%)下就表现出较高的催化活性(73.08%), 随着催化剂用量从 0.14mol% 增加到 0.20mol%, PC 的收率从 73.08% 增加到 94.64%, 继续增大催化剂的用量, 产物收率变化不大. 另一方面, 当催化剂用量从 0.14 mol% 增加到 0.5mol% 时, 反应的选择性一直大于 99%, 说明该催化反应的副反应很少. 其原因可能是催化剂使用量较少时, 能被催化剂活化的反应物分子有限, 因而催化效果较差, 致使 PC 收率不高; 伴随着催化剂使用量的增加, 反应体系中的反应速率会增大, 目标产物的收率也随之增加.

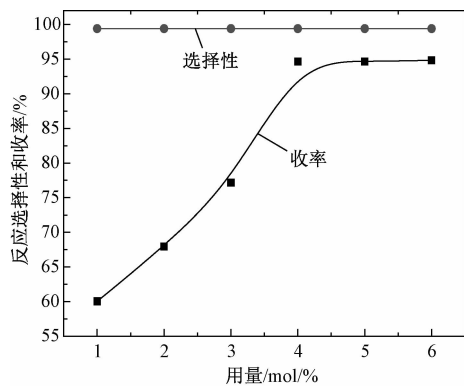


图3 [CPMIM]Br 用量对反应选择性和收率的影响

Fig.3 Effect of [CPMIM]Br dosage on PC yield and selectivity

由图3可知,催化剂最优用量为 0.20 mol% (相对于 PO)。

### 2.2.2 温度对反应的影响

在相同反应条件(环氧丙烷 143 mmol, F 0.20 mol%, 反应时间 4 h,  $\text{CO}_2$  初始压强 4.0 MPa)下,反应温度对 PC 收率和选择性的影响如图4所示。从图4可以看出,反应温度是影响 PC 收率和选择性的主要因素,当温度从 100  $^{\circ}\text{C}$  升高到 130  $^{\circ}\text{C}$  时,PC 收率从 27.02% 迅速上升到 94.64%, 温度进一步升高,PC 收率略有下降。因此,在 F([CPMIM]Br) 存在下,最佳反应温度为 130  $^{\circ}\text{C}$ 。这表明在一定温度范围内产物收率会随温度的升高而大幅度增加。目标产物的选择性在这个温度范围内不发生改变。主要原因可能是在一定温度范围内温度升高促使反应物与催化剂的有效碰撞增多,从而有利于反应向正方向移动。可以看出,温度高于 130  $^{\circ}\text{C}$ , 随着 PC 产量的降低选择性也略有下降,我们认为主要原因是副反应的增加,如:环氧丙烷异构化成酮或醛,碳酸丙烯酯进行聚合反应形成聚碳酸酯,PO 与残留的少量水反应生成丙二醇。当使用其他类型的催化剂时,也发现有类似的副反应发生。

### 2.2.3 $\text{CO}_2$ 初始压强对反应的影响

在选定的最佳配比和温度条件下探讨了  $\text{CO}_2$  的初始压强对反应收率的影响。发现  $\text{CO}_2$  的初始压强对该催化反应有很大的影响,如图5所示。随着低压区(1~4 MPa)  $\text{CO}_2$  压强的增加,PC 产量迅速增加,但高压区(4~6 MPa) PC 收率有所下降<sup>[12]</sup>。在其他催化体系中已经观察到这种  $\text{CO}_2$  压强对催化活性的影响。最可能的原因是 PO 和  $\text{CO}_2$  结合成 PO- $\text{CO}_2$  相而引起在体系中存在顶部气态富  $\text{CO}_2$  相和底部液态富 PO 相。当在低压

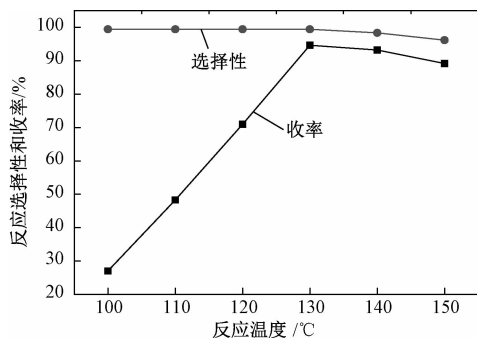


图4 反应温度对反应选择性和收率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on the selectivity and yield

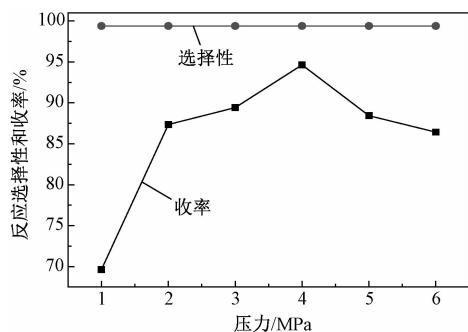


图5 初始压强对反应选择性和收率的影响

Fig.5 Effect of initial  $\text{CO}_2$  pressure on PC yield and selectivity

区反应时,底部的  $\text{CO}_2$  浓度随着压强的增加而增加,这有利于反应,PC 收率增加。过高的压强会降低底部的 PO 浓度,这不利于反应,PC 收率降低。因此,最佳  $\text{CO}_2$  压强为 4 MPa。同时,在不同的  $\text{CO}_2$  压强下,PC 的选择性一直保持在 99% 以上。

### 2.2.4 时间对反应的影响

反应时间对 PC 收率和选择性的影响如图6所示。图6可以看出,PC 收率随着反应时间的增加而增加,反应 4 h, PC 收率达到 94.64%。继续增加反应时间,PC 收率没有明显的增加。同时,

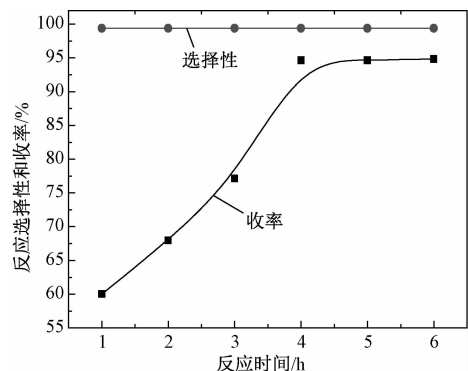


图6 反应时间对反应选择性和收率的影响

Fig.6 Effect of reaction time on PC yield and selectivity

PC 的选择性保持在 99% 以上.

结果表明,该催化反应的最优反应条件是:环氧丙烷 143 mmol, 催化剂用量为 0.20 mol% (相对于 PO), 反应温度 130 ℃, 反应时间 4 h, CO<sub>2</sub> 初始压强 4.0 MPa. 在优化的最佳条件下,碳酸丙烯酯的收率高达 94.64%.


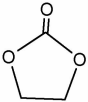
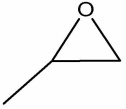
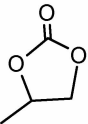
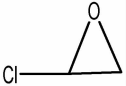
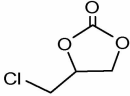
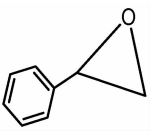
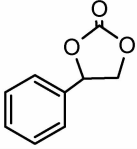
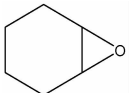
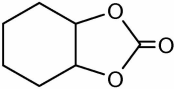
### 2.3 底物适用性研究

以[CPMIM]Br)为催化剂,在优化的反应条

件下,通过改变还原化合物的结构,探讨了该类功能化离子液体催化 CO<sub>2</sub> 环加成反应的适用性. 试验结果如表 2 所示. 催化剂对所有的单取代的末端环氧化物显示出很高的催化活性. 而 1,2-环氧环己烷的产物收率仅为 45.31%, 主要是由于底物高空间位阻和强供电能力,PC 选择性非常高 (> 99%), 表明环加成反应中副产物可忽略不计.

表 2 CO<sub>2</sub> 与不同环氧化合物的环加成反应

Tab.2 The cycloaddition reactions between carbon dioxide and various epoxides

编号	反应物	产物	转化数	转化频率/(h <sup>-1</sup> )	收率/%	选择性/%
1			491.24	122.81	98.25	> 99
2			473.15	118.28	94.64	> 99
3			457.78	114.45	91.56	> 99
4			407.1	101.78	81.42	> 99
5			226.55	56.64	45.31	> 99

### 2.4 催化剂的稳定性和重复使用情况

以环氧丙烷(PO)与 CO<sub>2</sub> 的环加成反应为模型反应,[CPMIM]Br 为催化剂,研究了催化剂的重复使用性能. 通过减压蒸馏将产物与剩余的底物分离出来后,剩下的物质为离子液体催化剂,在没有经过进一步纯化操作的前提下,将催化剂用于催化 CO<sub>2</sub> 的环加成反应,实验结果如图 7 所示. 图 7 表明,催化剂重复使用 5 次,PC 收率和选择性没有明显变化. 可见所合成的功能化离子液体催化剂经过简单处理以后重复使用,且性能稳定.

## 3 结论

设计一系列羟基与羧基功能化离子液体,将其作为催化剂催化 CO<sub>2</sub> 与环氧化合物的环加成反应,在不另加溶剂与任何助催化剂的情况下,表现出了良好的催化活性. 最优反应条件是:环氧丙

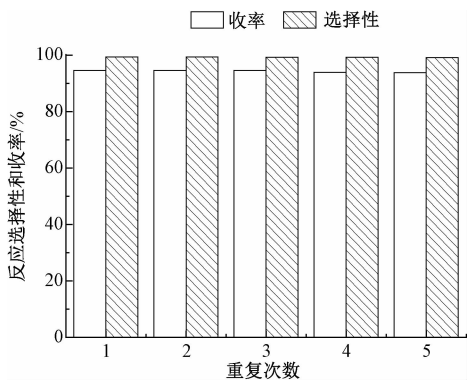


图 7 [CPMIM]Br 重复使用情况

Fig.7 Reusability of the [CPMIM]Br catalyst

烷 143 mmol, 催化剂用量为 0.20 mol% (相对于 PO), 反应温度 130 ℃, 反应时间 4 h, CO<sub>2</sub> 初始压强 4.0 MPa. 在最优反应条件下,碳酸丙烯酯的收率高达 94.64%. 催化剂具有高的热稳定性与化学稳定性,重复使用 5 次,催化活性没有明显的降低.

## 参考文献:

- [1] HENDRIK B, LARS L, JOHANNES S, et al. Recent developments in the synthesis of cyclic carbonates from epoxide and CO<sub>2</sub> [J]. Topics in Current Chemistry, 2017, 375(3): 50–56.
- [2] OMAE I. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals, Coordination [J]. Chemistry Reviews, 2012, 256(13/14): 1384–1405.
- [3] FIORANI G, GUO W, KLEIJ A. W. Sustainable conversion of carbon dioxide; the advent of organocatalysis. Green Chemistry. 2015, 17(3): 1375–1389.
- [4] 石晓华,颜少鸽,张炜婕.用于 uv 树脂改性的可溶性聚酰亚胺的制备工艺 [J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(5): 17–22.
- [5] DAI W L, YIN S F, GUO R, et al. Synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide using zn-mg-al composite oxide as high-efficiency catalyst [J]. Catalysis Letter, 2010, 136(1): 35–44.
- [6] WEI N, ZUO R X, ZHANG Y Y, et al. Robust high-connected rare-earth MOFs as efficient heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> conversion [J]. Chemical Communications, 2017(53): 3224–3227.
- [7] MONTOYA C A, GOMEZ C F, PANINHO A B, et al. Cyclic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and epoxides using zinc(II) complexes of arylhydrazones of β-diketones [J]. Journal of Catalysis, 2016(335): 135–140.
- [8] YUE S, HAO X J, WANG P P, et al. Amino acid-based ionic liquids for CO<sub>2</sub> conversion to form cyclic-carbonate under solvent-free conditions [J]. Molecular Catalysis, 2017(433): 420–429.
- [9] SUN J, CHENG W, WEI F, et al. Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO<sub>2</sub> [J]. Catalysis today, 2009, 148(3/4): 361–367.
- [10] XIAO L F, LV D W, SU D, et al. Influence of acidic strength on the catalytic activity of Brønsted acidic ionic liquids on synthesizing cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxide [J]. Journal of cleaner production, 2014, 67(67): 285–290.
- [11] HAN L, LI H, CHOI S J, et al. Ionic liquids grafted on carbon nanotubes as highly efficient heterogeneous catalysts for the synthesis of cyclic carbonates [J]. Applied catalysis a general, 2012(429/430): 67–72.
- [12] DU Y, CAI F, KONG D L, et al. Organic Solvent-free Process for the Synthesis of Propylene Carbonate from Supercritical Carbon Dioxide and Propylene Oxide Catalyzed by Insoluble Ion Exchange Resins [J]. Green chemistry, 2005, 7(7): 518–523.

## The Cycloaddition Reaction of CO<sub>2</sub> and Epoxy Compound Catalyzed by Hydroxyl and Carboxyl Functional Ionic Liquid

WU Jingmin<sup>1</sup>, LI Weijie<sup>2,3</sup>

(1. Hebi Quality and Technical Supervision and Testing Center, Hebi 458030, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. National Center for Quality Supervision and Inspection of Magnesium and Magnesium Alloy Products, Hebi 458030, China)

**Abstract:** A series of hydroxyl and carboxyl functionalized ionic liquids had been designed and used as catalyst for the cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> with epoxy compound. Meanwhile, the relationship between catalyst structure and catalytic performance was studied. The influence of the ratio of epoxy propane and catalyst, reaction pressure, reaction temperature, reaction time on the properties of catalyst had been inspected using cycloaddition of propylene oxide and CO<sub>2</sub> as model reaction. The repeatability of catalyst was discussed.

**Key words:** ionic liquids; functional; hydroxyl; carboxyl; cycloaddition; CO<sub>2</sub>; epoxy compound