

水合碱金属卤化物催化 CO₂ 与环氧化物合成环状碳酸酯周喜^{1,2}, 张毅^{1,2}, 杨先贵^{1,2}, 姚洁¹, 王公应¹¹中国科学院成都有机化学研究所, 四川成都 610041²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 在不添加任何助剂及溶剂的条件下, 考察了水合碱金属卤化物催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯的反应性能. 结果表明, 水合碱金属卤化物表现出远高于无水碱金属卤化物的催化活性, 其中, 以 NaI·2H₂O 的催化性能最好, 在 120 °C, 1 MPa 的条件下反应 1.5 h, 碳酸丙烯酯收率达 97%. 此外, NaI·2H₂O 在 CO₂ 与其它环氧化物合成相应环状碳酸酯反应中也表现出较高的催化活性.

关键词: 二氧化碳; 环氧丙烷; 碳酸丙烯酯; 环状碳酸酯; 水合碱金属卤化物

中图分类号: O643

文献标识码: A

Hydrated Alkali Metal Halides as Efficient Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from CO₂ and EpoxidesZHOU Xi^{1,2}, ZHANG Yi^{1,2}, YANG Xiangui¹, YAO Jie¹, WANG Gongying^{1,*}¹Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The synthesis of propylene carbonate from carbon dioxide and propylene oxide using hydrated alkali metal halides as catalysts in the absence of a co-catalyst and a solvent was investigated. The hydrated alkali metal halides showed much higher catalytic activity than the anhydrous alkali metal halides. Sodium iodide dihydrate was found to be the most efficient among them and it gave a 97% yield of propylene carbonate at 120 °C under 1 MPa within 1.5 h. The corresponding cyclic carbonates from CO₂ and other epoxides using sodium iodide dihydrate as catalyst were also successfully synthesized.

Key words: carbon dioxide; propylene oxide; propylene carbonate; cyclic carbonate; hydrated alkali metal halide

CO₂ 既是主要的温室气体, 又是储量丰富、廉价、无毒的 C₁ 资源, 因此 CO₂ 的化学固定受到广泛关注. 以 CO₂ 与环氧化物为原料合成相应环状碳酸酯是极少数以 CO₂ 为原料而得以实现工业化的路线之一^[1,2]. 以碳酸丙烯酯(PC) 等为代表的环状碳酸酯是一种性能优良的极性有机溶剂, 也是合成碳酸二甲酯和聚碳酸酯等的中间体^[3]. 近年来, 用于 CO₂ 与环氧化物反应生成环状碳酸酯的催化体系较多^[1~4], 如碱金属卤化物^[5~8]、季铵盐^[9]、季磷盐^[10]、金属氧

化物^[11]、过渡金属配合物^[12~14]、分子筛^[15]、蒙脱土^[16]、离子交换树脂^[17]、功能化的聚合物^[18]和离子液体等^[19].

在上述催化剂中, 碱金属卤化物是一种重要且经典的催化剂, 人们对其进行了大量的研究, 如 Kihara 等^[5]报道了以冠醚为助催化剂时碱金属卤化物对合成 PC 反应表现出较高的催化活性; Huang 等^[6]发现在 NaI/PPh₃/PhOH 催化体系的作用下, 环氧丙烷(PO) 基本可以定量地转化为 PC, 但三者缺

收稿日期: 2010-01-29.

联系人: 王公应. Tel: (028)85215405; Fax: (028)85220713; E-mail: gywang@cioc.ac.cn

基金来源: 国家“十一五”科技支撑计划重大项目(2006BAE02803).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

一不可; Song 等^[7]报道了在 KI 与 β -环糊精的协同作用下, 所得 PC 收率较高等. 然而, 上述催化体系均使用了有毒或高浓度的有机助剂. Sun 等^[8]最近发现在含水体系中, 无需添加任何有机助剂, 碱金属卤化物就可表现出很高的催化活性, 但由于大量水的存在, 反应生成了较多的 1,2-丙二醇 (PG), 导致 PC 选择性较低.

本文以水合碱金属卤化物为催化剂, 在不添加任何有机助剂及溶剂的条件下, 进行了 CO₂ 与环氧氧化物合成相应环状碳酸酯的反应.

1 实验部分

所有试剂均为购买后直接使用. 合成 PC 反应在带有温控和磁力搅拌的 250 ml 高压釜中进行. 典型过程如下: 将 0.93 g NaI·2H₂O (0.005 mol) 和 29 g PO (0.5 mol) 加入反应釜中, 密封反应釜, 将反应釜加热至指定温度后, 通入 CO₂ 至指定压力, 通过将反应釜与 CO₂ 钢瓶相连接, 使釜内压力为恒定值. 反应一定时间后, 将反应釜冷却至室温, 缓慢泄压, 并收集产物进行分析. 在 HP 6890/5973 型 GC-MS 上进行定性分析; 在 GC-112A 型气相色谱仪 (上海分析仪器厂) 上进行定量分析, Supelco WAXTM-10 (30 m × 0.32 mm × 0.5 μ m) 色谱柱, FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的影响

在不添加任何助剂及有机溶剂的条件下, 考察了各种水合或无水碱金属卤化物在合成 PC 反应中的催化性能, 结果见表 1. 由表可见, 由于缺少助剂的协同作用, 无水碱金属卤化物 (NaI, LiCl, LiBr, LiI) 的催化活性非常低 (实验 1~4), 其中以 LiI 的活性最高, 但 PC 的收率仅为 13% (实验 4). 然而, 以相应的水合碱金属卤化物为催化剂时, PC 收率显著增加 (实验 5~8), 其中, 以 NaI·2H₂O 和 LiI·3H₂O 的催化效果最好, PC 收率高于 94%. 虽然 LiI·3H₂O 的催化活性略高于 NaI·2H₂O, 但其 PC 选择性略低, 且价格更高. 因此, NaI·2H₂O 更适宜用作 CO₂ 与 PO 反应的催化剂.

Sun 等^[8]认为, 在含水体系中碱金属卤化物具有较高催化合成 PC 反应活性的原因是其与水发生了协同作用. 即 H₂O 分子中的 H 原子与 PO 分子上的

表 1 不同催化剂对合成 PC 反应的影响

Table 1 Effect of catalysts during propylene carbonate synthesis

Entry	Catalyst	Yield ^a (%)	Selectivity (%)
1	NaI	8	> 99
2	LiCl	2	> 99
3	LiBr	3	> 99
4	LiI	13	> 99
5	NaI·2H ₂ O	94	> 99
6	LiCl·H ₂ O	12	> 99
7	LiBr·2H ₂ O	76	> 99
8	LiI·3H ₂ O	96	99
9 ^b	NaI	29	99
10 ^c	NaI	87	96
11 ^d	NaI·2H ₂ O	23	> 99
12 ^e	NaI·2H ₂ O	94	> 99

Reaction conditions: PO 29 g (0.5 mol), catalyst 1 mol% (calculated using PO), temperature 120 °C, reaction pressure 2.0 MPa, time 1 h.

PO—propylene oxide.

^aCalculated from GC analysis.

^bAdding 2 equivalents of H₂O (calculated by NaI).

^cAdding 10 equivalents of H₂O (calculated by NaI).

^d0.5 mol% NaI·2H₂O.

^e2.0 mol% NaI·2H₂O.

O 原子配位形成氢键, 导致 PO 环上的 C—O 键极化, 从而有利于卤离子进攻 PO 中位阻较小的 C 原子而进行开环反应. 由于 NaI·2H₂O 溶于 PO 之后, 结晶水成为“自由”水, 1 当量 NaI·2H₂O 实际上成为 1 当量 NaI 与 2 当量 H₂O. 为了比较, 在无水 NaI 催化 CO₂ 与 PO 合成 PC 的反应体系中加入 2 当量水 (相对于 NaI) 进行反应. 结果表明, 加入 2 当量水后, PC 的收率增加至 29%, 几乎是加入水之前的 4 倍, 但仍远低于以 NaI·2H₂O 为催化剂时的 94% (实验 1, 5 和 9). 这可能是由于 NaI·2H₂O 比 NaI 更易溶解于 PO 中 (NaI·2H₂O: 9.5 g/100 g PO, NaI: 2.1 g/100 g PO). 如果在无水 NaI 催化合成 PC 的反应体系中, 将加水量由原来的 2 当量增加至 10 当量, PC 收率即增加至 87% 左右, 但此时副产物 PG 的量增加较多, PC 选择性下降为 96% (实验 10). 此外, 将 NaI·2H₂O 用量减少至 0.5 mol% 时, 反应诱导期较长, 使 PC 收率快速下降为 23% (实验 11), 而将 NaI·2H₂O 的用量增加至 2.0 mol% 时, PC 收率基本没有变化 (实验 12). NaI·2H₂O 催化 CO₂ 与 PO 合成 PC 的反应机理与 Sun 等^[8]报道的含水体系中碱金属卤化物催化反应机理基本类似.

2.2 反应压力、温度与时间的影响

以 NaI·2H₂O 为催化剂, 在 120 °C 反应 1 h, 考

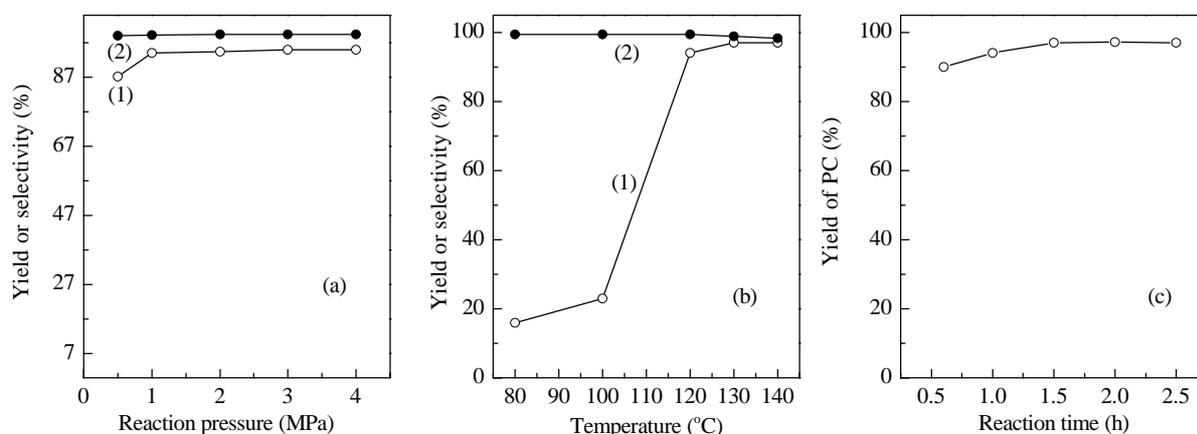


图 1 反应压力、温度与时间对 CO₂ 与 PO 反应合成 PC 的影响

Fig. 1. Effect of reaction pressure (a), temperature (b), and time (c) on the synthesis of PC. Reaction conditions: PO 29 g (0.5 mol), NaI·2H₂O 1 mol%; (a) 120 °C, 1 h; (b) 1.0 MPa, 1 h; (c) 120 °C, 1.0 MPa. (1) Yield of PC; (2) Selectivity for PC.

察了反应压力对 PC 收率的影响, 结果见图 1(a). 由图可见, 反应压力在 0.5~3.0 MPa 范围内, PC 收率随着压力的升高而逐渐增加. 这可能是由于反应体系分为气-液两相^[7], 而催化剂 NaI·2H₂O 溶解于 PO 中, 导致反应主要在液相中进行; 随着 CO₂ 压力的增加, 液相中 CO₂ 浓度逐渐增加, 气-液两相界面 CO₂ 与 PO 接触的几率也增加, 因此 PC 收率随之增加. 值得注意的是, 当反应压力低于 1.0 MPa 时, PC 收率增加较快, 当反应压力由 1.0 MPa 增加至 3.0 MPa 时, PC 收率仅增长了约 1%. 当进一步增加反应压力时, PC 收率基本保持不变. 综合考虑, 适宜的反应压力为 1.0 MPa.

温度对 CO₂ 与 PO 反应生成 PC 的影响见图 1(b). 正如预期, 反应对温度比较敏感, PC 收率随着温度的升高而增加. 当反应温度为 80~100 °C 时, PC 收率非常低 (约 20%). 随着反应温度升至 120 °C, PC 收率快速增至 94%. 但当进一步提高温度时, PC 收率不再增加, 而副产物 PG 的量略有增加 (约 0.5%). 这可能是由于随着温度的升高, 原料 PO 的水解反应加剧. 值得注意的是, 当初始反应温度为 80~100 °C 时, 反应过程中温度基本保持不变; 而当初始反应温度高于 120 °C 时, 反应过程中存在升温现象 (见图 2), 这是因为 CO₂ 与 PO 合成 PC 是一个强放热反应.

在催化剂 NaI·2H₂O 用量 1.0 mol%, 120 °C 和 1.0 MPa 的条件下, 考察了反应时间对合成 PC 性能

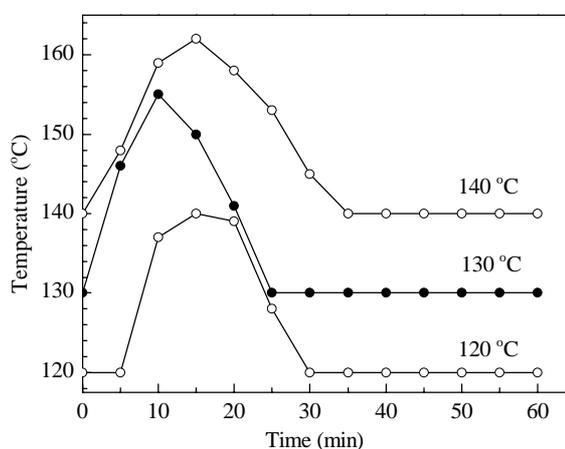


图 2 不同初始反应温度时反应体系温度随时间的变化

Fig. 2. The change of the reaction system temperature with reaction time at different initial temperatures.

的影响, 结果见图 1(c). 由图可见, 反应 0.6 h 后, PC 收率即达到 90% 以上, 随着反应时间的延长, PC 收率缓慢增加, 至 1.5 h 时达到最大值 97%, 随后基本保持不变. 因此, 适宜反应时间为 1.5 h.

2.3 CO₂ 与其它环氧化物的反应

在 120 °C, 1.0 MPa 的条件下, 考察了 NaI·2H₂O 催化 CO₂ 与其它环氧化物合成相应环状碳酸酯的反应性能, 结果见表 2. 可以看出, 在无溶剂及助剂的条件下, 所得大部分环状碳酸酯收率较高. 然而, 以环氧环己烷 (**1d**) 为原料时, 即使将反应时间延长至 6 h, 相应环状碳酸酯 (**2d**) 的收率也仅为 19%, 这与其它催化体系的结果类似^[7,8]. 这可能是由于 **1d** 的

表 2 CO₂ 与其它环氧化物合成相应环状碳酸酯Table 2 Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and other epoxides

Entry	Epoxide	Cyclic carbonate	Time (h)	Yield (%)
1	1b	2b	1.5	91
2	1c	2c	1.5	95
3	1d	2d	6.0	19
4	1e	2e	2.0	92

Reaction conditions: epoxides 0.2 mol, NaI·2H₂O 0.002 mol, 120 °C, 1.0 MPa.

β 碳原子受到两个环的高化学位阻, 使 I⁻ 进攻 β 碳原子的开环反应变得困难, 从而导致产物 **2d** 收率较低^[8].

3 结论

水合碱金属卤化物是一种有效的催化 CO₂ 与环氧化物反应合成相应环状碳酸酯的催化剂. 该催化体系无需添加任何有机助剂及溶剂, 它的高催化活性主要源自卤离子与结晶水的协同作用. 总之, 本文提供了一种简单、绿色、有效的由 CO₂ 与环氧化物合成相应环状碳酸酯的方法.

参 考 文 献

- Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2365
- Sakakura T, Kohnno K. *Chem Commun*, 2009: 1312
- Shaikh A A G, Sivaram S. *Chem Rev*, 1996, **96**: 951
- 高志文, 肖林飞, 陈静, 夏春谷. 催化学报 (Gao Zh W, Xiao L F, Chen J, Xia Ch G. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 831
- Kihare N, Hara N, Endo T. *J Org Chem*, 1993, **58**: 6198
- Huang J W, Shi M. *J Org Chem*, 2003, **68**: 6705
- Song J L, Zhang Z F, Han B X, Hu S Q, Li W J, Xie Y. *Green Chem*, 2008, **10**: 1337
- Sun J, Ren J Y, Zhang S J, Cheng W G. *Tetrahedron Lett*, 2009, **50**: 423
- Calo V, Nacci A, Monopoli A, Fanizzi A. *Org Lett*, 2002, **4**: 2561
- Sun J, Wang L, Zhang S J, Li Z X, Zhang X P, Dai W B, Mori R. *J Mol Catal A*, 2006, **256**: 295
- Yamaguchi K, Ebitani K, Yoshida T, Yoshida H, Kaneda K. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 4526
- Melendez J, North M, Pasquale R. *Eur J Inorg Chem*, 2007: 3323
- North M, Pasquale R. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, **48**: 2946
- 靳丽丽, 常涛, 景欢旺. 催化学报 (Jin L L, Chang T, Jing H W. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 287
- Udayakumar S, Lee M K, Shim H L, Park S W, Park D W. *Catal Commun*, 2009, **10**: 659
- Bhanage B M, Fujita S, Ikushima Y, Torii K, Arai M. *Green Chem*, 2003, **5**: 71
- Du Y, Cai F, Kong D L, He L N. *Green Chem*, 2005, **7**: 518
- Zhao Y, Tian H S, Qi X H, Han Z N, Zhuang Y Y, He L N. *J Mol Catal A*, 2007, **271**: 284
- Wang J Q, Yue X D, Cai F, He L N. *Catal Commun*, 2007, **8**: 167