

二乙基三胺五乙酸催化CO₂与环氧化物耦合反应研究

原雪芯,周棋棋,陈宇,杨海健*

(中南民族大学 化学与材料科学学院,武汉 430074)

摘要 采用价廉易得的二乙基三胺五乙酸(DTPA)作为催化剂,四丁基溴化铵(TBAB)为助催化剂,在无溶剂条件下,高效率地催化CO₂与环氧丙烷的耦合反应,高选择性地生成环状碳酸酯.通过对反应条件的系统研究,得到最佳反应条件为:1% DTPA(摩尔比,相对于底物)、1% TBAB(摩尔比,相对于底物)、1 MPa CO₂、100 °C下反应2 h.在最佳反应条件下,该催化体系显示出了较好的底物适用性,可催化多种带有不同基团的环氧化物与CO₂反应生成相应的环状碳酸酯(16种底物).进一步研究表明:该催化体系在常压下也可催化CO₂与不同类型的环氧化物反应(9种底物),显示出了中等至优异的催化效果.随后,以CO₂与正丁基缩水甘油醚(BGE)作为模型反应,对环加成的反应动力学进行了研究,计算得到该反应活化能 E_a 为26.5 kJ·mol⁻¹.最后,提出了一个可能存在的反应机理.

关键词 CO₂催化转化;二乙基三胺五乙酸;环状碳酸酯

中图分类号 O621.3;O658.2 文献标志码 A 文章编号 1672-4321(2025)03-0289-06

doi:10.20056/j.cnki.ZNMDZK.20240720

Coupling of CO₂ with epoxides catalyzed by DTPA

YUAN Xuexin, ZHOU Qiqi, CHEN Yu, YANG Haijian*

(College of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China)

Abstract The cheap and readily available diethyltriaminepentaacetic acid (DTPA) was chosen as a catalyst and tetrabutylammonium bromide (TBAB) as a co-catalyst to efficiently catalyze the coupling reaction between CO₂ and propylene oxide to form cyclic carbonate under solvent-free conditions with high selectivity. Through systematic study of reaction conditions, the optimal reaction conditions were as follows: 1% DTPA (molar ratio relative to substrate), 1% TBAB (molar ratio relative to substrate), 1 MPa CO₂, 100 °C and 2 h. Under the optimal reaction conditions, the catalytic system showed good substrate adaptability, and could catalyze the reaction of a variety of epoxides containing different functional groups with CO₂ to form the corresponding cyclic carbonates (16 cases). Further studies showed that the catalytic system could also catalyze the reaction of CO₂ with different types of epoxides at atmospheric pressure with moderate to excellent catalytic efficiency (9 cases). Subsequently, the reaction kinetics of the cycloaddition was investigated using CO₂ and *n*-butyl glycidyl ether (BGE) as a model reaction, and the activation energy E_a of the reaction was calculated to be 26.5 kJ·mol⁻¹. Finally, a possible reaction mechanism was proposed.

Keywords catalytic conversion of carbon dioxide; diethylenetriaminepentaacetic acid; cyclic carbonate

近年来,化石燃料的燃烧造成CO₂的不当排放,引发了严重的生态环境问题,如温室效应、气候变化和酸雨,对人类的生存构成威胁^[1].因此,减少CO₂的排放量以及对CO₂的利用,成为急需解决的问题.作为价廉易得且来源丰富的C1资源,CO₂可以与多种物质发生化学反应制备高值化学品如环状碳酸酯、苯并噻唑、甲酰化物等,因此,CO₂化学转化已经

成为一个重要的研究课题.其中,CO₂与环氧化物的耦合生成环状碳酸酯,是一种100%原子经济的反应,受到科学家和工业界人士的广泛关注.环状碳酸酯因其高溶解性、高沸点、可降解以及低毒等优异性能,被广泛应用于有机合成中间体、非质子极性溶剂、锂电池的电解质^[2]、生物医学应用的绿色试剂等^[3].基于上述优点,CO₂与环氧化物的耦合技术

收稿日期 2024-05-17

* 通信作者 杨海健(1974-),男,教授,博士,研究方向:二氧化碳转化与利用,E-mail: yanghaijian@vip.sina.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51073175);中南民族大学创新团队基金资助项目(XTZ24016)

自 20 世纪 60 年代以来已开始投入工业规模生产^[4]. CO_2 是一个热力学稳定的分子, 而 CO_2 和环氧化物的偶联不能自发发生, 即反应需要高压、高热. 因此, 高效的催化剂是驱动 CO_2 化学转化所必不可少的. 常见的催化 CO_2 构筑 C—O 键代表性的催化体系有离子液体^[5-6]、金属-有机框架(MOFs)材料^[7]、金属络合物、有机化合物等^[8-9]. 已报道的催化体系大多存在合成复杂、价格高昂或者催化条件苛刻等问题. 因此, 现阶段研究者的兴趣主要集中在寻找价廉得的催化体系方面.

本文选用价廉易得的二乙基三胺五乙酸(DTPA)为主催化剂, 季铵盐为助催化剂, 在无溶剂的条件下, 实现了 CO_2 与环氧化物反应构筑 C—O 键合成环状碳酸酯.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N,N-二甲基甘氨酸、氧化苯乙烯、环氧环己烷、正丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚(上海达瑞精细化学品); 四丁基氯化铵(TBAC)、四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基碘化铵(TBAI)、环氧丙烷、环氧氯丙烷、2,2-二甲基环氧乙烷、环氧环戊烷、2-(叔丁氧基甲基)环氧乙烷(北京百灵威); 2-丁基环氧乙烷、1,2-环氧己烷、异丙基缩水甘油醚(东京化成); 乙二胺四乙酸(国药); 所有试剂均为分析纯; CO_2 (纯度 99.99%, 四川天一); 核磁共振仪(400 MHz, 瑞士布鲁拜厄斯宾).

1.2 环状碳酸酯的制备

1.2.1 高压反应操作步骤

将清洗干净的磁子和称量好的试剂, 全部一起加入干燥且洁净且已被 CO_2 气体置换 3 次的高压反应釜中. 连接进气阀, 将出气阀打开, 缓慢通入 CO_2 气体, 10 min 后将出气阀关闭, 确保高压阀中气体排出. 将高压反应釜压力调至所需的 CO_2 压力, 搅拌 ($600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 加热至所需的温度, 预热 20 min 后, 计时开始反应. 达到设定的反应时间后, 停止反应, 将反应器置于水浴中冷却至室温并缓慢释放压力至常压, 随后吸取少量反应混合液, 用于核磁检测及分析, 计算反应产率.

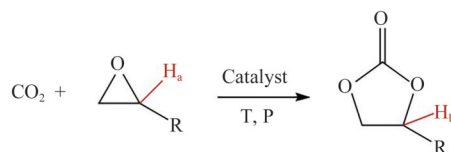
1.2.2 常压反应操作步骤

在 50 mL 干燥的 Schlenk 瓶中加入称量好的固

体药品以及磁子, 使用 CO_2 置换反应瓶中空气 3 次, 使反应瓶中充满 CO_2 气体, 再将其与充满 CO_2 的气球相连. 随后, 使用一次性针管向反应瓶中加入定量的液体试剂, 用真空封口膜对针孔及橡胶塞瓶口进行密封后, 将反应瓶置于已事先加热好的油浴锅中, 搅拌 ($600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 开始反应. 反应结束后, 取少量混合液进行核磁测试, 计算反应产率.

1.2.3 产率计算

环氧化物底物的产率计算过程如下:



$$\text{Yield}(\%) = \frac{I_{\text{H}_b}}{I_{\text{H}_a} + I_{\text{H}_b}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂及助催化剂的筛选以及用量优化

以 CO_2 与环氧丙烷的耦合反应为模版反应, 通过对反应参数的系统研究, 找到最佳催化条件.

如表 1 所示, 首先, 探究羧基的数量对产物产量的影响(条目 1-3). 随着催化剂上羧基团数量的增加, 产率从 57.5% 增加到 93.5%. DTPA 作为 Lewis 酸中心通过氢键与环氧化物的氧原子相互作用, 实现环氧化物的活化, 因此羧基官能团越多, 对反应的催化活性越高^[10].

表 1 催化剂及助催化剂的筛选

Tab. 1 Screening of catalysts and co-catalysts

Entry	Catalyst	Co-catalyst	Yield/% ^①
1	<i>N,N</i> -二甲基甘氨酸	TBAB	57.5%
2	乙二胺四乙酸	TBAB	80.0%
3	DTPA	TBAB	93.5%
4	DTPA	—	—
5	DTPA	TBAI	91.7%
6	DTPA	TBAC	23.5%
7 ^②	DTPA	TBAB	13.0%
8 ^③	DTPA	TBAB	73.0%

① 环氧丙烷(5 mL, 71.45 mmol), 1% 催化剂用量, 1% 助催化剂用量, 1 MPa CO_2 , 100 °C, 2 h; 以 TMS 为内标, 通过 ^1H NMR 谱分析确定产物的产率.

② 2% TBAB.

③ 2% DTPA.

其次, 筛选了不同亲核试剂的催化活性. 没有助催化剂时(条目 4), 没有产物生成, 说明助催化剂是非常重要的. 当 DTPA 和 TBAB 同时存在时, 反应

2 h后,环状碳酸酯的产率达到93.5%.这表明DTPA作为Lewis酸和TBAB作为亲核试剂的协同作用对于CO₂与环氧化物反应是必不可少的.将助催化剂改为TBAI和TBAC后(条目5-6),发现催化活性的顺序为TBAB(93.5%)>TBAI(91.7%)>TBAC(23.5%),这可能是由于卤素负离子的亲核能力与离去能力协同作用的结果,相关文献也有类似的报道^[11-12].TBAB因其价格便宜且相对活性较高,而被选用为代表性助催化剂进一步研究.

最后,调整催化剂和助催化剂的用量,将TBAB的用量增加到2%(摩尔浓度,下同)时,产率急剧下降到13.0%(条目7).将DTPA用量增加到2%(摩尔浓度,下同)时,产率下降到73.0%(条目8).而DTPA和TBAB用量相等的情况下,可使环状碳酸酯的产率达到93.5%.这可能是由于较高的DTPA和TBAB的负载量会在底物和催化剂之间引入更多的空间位阻,并引发羧酸和环氧化物的副反应,导致产率较低^[13].

2.2 高压反应条件优化

2.2.1 CO₂压力对产率的影响

压力是影响产物产率的重要因素之一.在5 mL环氧丙烷(71.45 mmol),1% DTPA,1% TBAB,100 °C下,反应2 h,压力对催化活性的影响结果见图1.

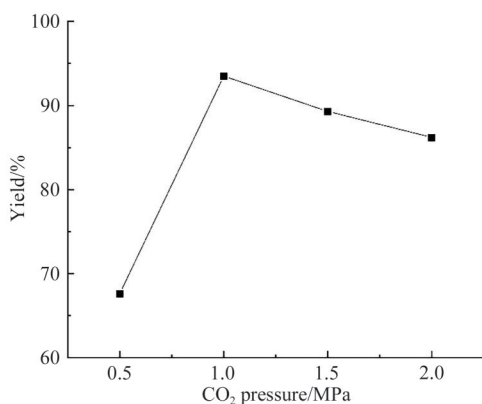


图1 压力对PC产率的影响

Fig. 1 Effect of pressure on PC yield

由图1可知:CO₂压力为0.5 MPa时,环状碳酸酯(PC)的产率可达67.6%;将压力提升至1 MPa时,产率提高到93.5%.进一步分别提高反应压力至1.5 MPa和2 MPa时,产物产率不再增加反而降低至86.2%.有相关文献也报道过类似情况^[14],原因可能是在压力过高的情况下,酸性的CO₂与碱性的环氧化物之间会形成配合物.低压下的适度络合促进环加成反应,而高压导致络合增强,从而抑制反应.因此,选择1 MPa CO₂压力作为该体系最佳反应压力.

2.2.2 时间对产率的影响

时间对催化活性的影响结果见图2.由图2可知:当反应时间为1 h时,产率为73.0%.反应时间从2 h延长至3 h时,产率从93.5%下降到89.3%,而且PC选择性降低.因此将2 h作为最佳的反应时间.

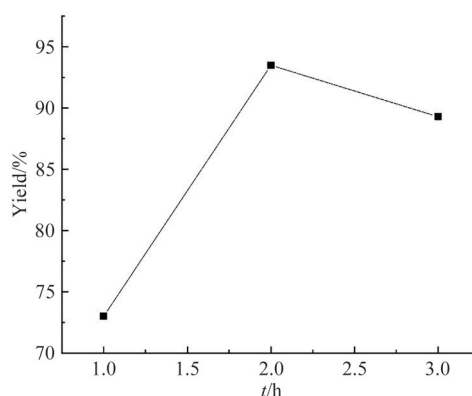


图2 时间对PC产率的影响

Fig. 2 Effect of time on PC yield

2.2.3 反应温度对产率的影响

反应温度对催化活性的影响结果见图3.由图3可知:PC产率随着温度的升高(60~100 °C)而增长.但是当温度进一步升至120 °C时,环状碳酸酯产率却下降到54.1%,且PC选择性显著降低,有大量副产物1,2-丙二醇的生成.

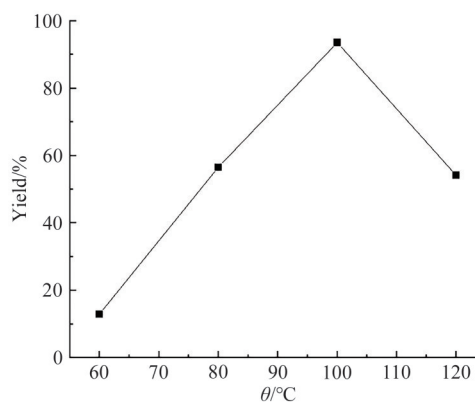


图3 反应温度对PC产率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on PC yield

2.3 常压反应条件优化

常压反应具有低能耗的绿色特征,为此,进一步研究了DTPA-TBAB催化体系在常压条件下催化CO₂与环氧烷耦合反应的可能性.结果表明,该催化体系在常压下也可以有良好的催化效率,并对其进行了反应条件的优化.由于环氧丙烷的沸点过低,选择5 mL苯基缩水甘油醚(43.7 mmol)为底物与CO₂反应24 h,最终得出常压下,最佳反应条件为:n(DTPA):n(TBAB)=1:1,100 °C(表2).

表 2 常压反应条件优化
Tab. 2 Screening of catalysts and co-catalysts

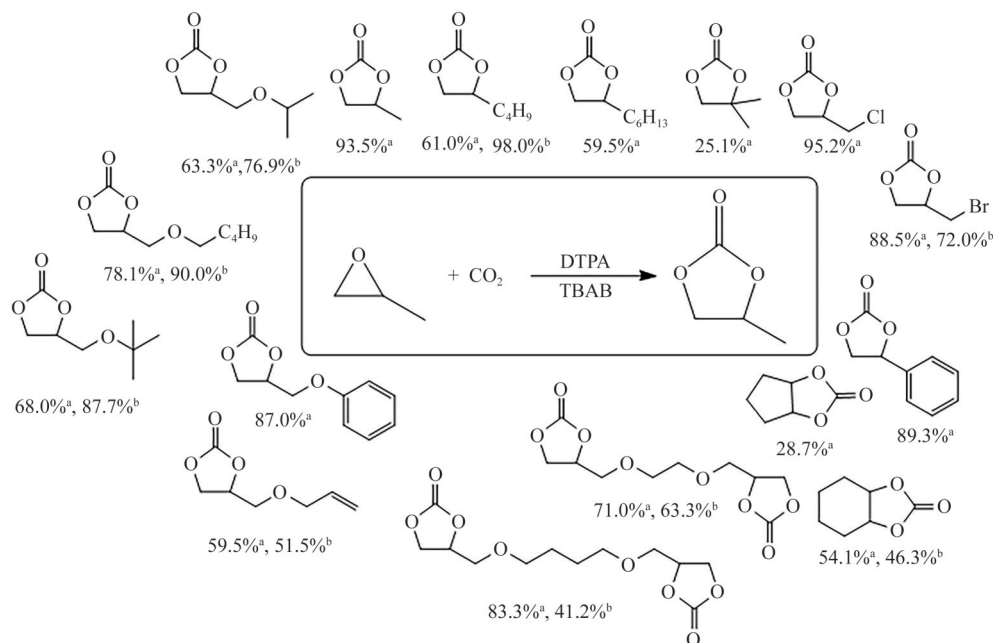
Entry	$\theta/^\circ\text{C}$	$n(\text{DTPA}):n(\text{TBAB})$	Yield/%
1	60	1:1	67.6
2	80	1:1	89.3
3	100	1:1	93.5
4	120	1:1	86.2
5	100	1:2	73.0
6	100	1:1	89.3
7	100	2:1	54.1

2.4 环加成反应底物扩展

高压反应条件下(1 mol% DTPA、1 mol% TBAB、1 MPa CO_2 、100 $^\circ\text{C}$ 、2 h), CO_2 与 16 种常见的环氧化物进行环加成反应见图 4. 由图 4 可知: 具有脂肪族长链取代基的环氧化物, 收率较为中等. 环氧氯丙烷和环氧溴丙烷分别以 95.2% 和 88.5% 转化为相应的环状碳酸酯. 由于 2, 2-二甲基环氧乙烷、环氧环

戊烷和环氧环己烷的空间位阻较大, 所以收率较低. 另外, 缩水甘油醚系列的环氧化物是一种具有挑战性的底物, 易于聚合和水解. 但在优化的反应条件下, 它们也与 CO_2 的耦合反应以较高的产率成功得到相应的五元环状碳酸酯(60%-87%). 对于带有两个环氧烷基团的环氧化物, 也显示出了很好的催化活性, 分别以 71.0% 和 83.3% 的产率得到相应的二元环的环状碳酸酯.

其次, 在常压的最佳反应条件下(1% DTPA, 1% TBAB, 100 $^\circ\text{C}$, 24 h), 也实现了 CO_2 与 9 种常见的环氧化物进行环加成反应. 与高压反应相似, 无论是具有长碳链的给电子基团、带有溴甲基的吸电子基团或是缩水甘油醚一系列的环氧化物, 均可以 50%~98% 的收率, 得到相应产物. 对于二元环氧化物, 常压下也有一定的催化能力.



a. 高压反应条件下产率; b. 常压反应条件下产率.

图 4 与不同环氧化物反应扩展

Fig. 4 Reaction extension with different epoxides

2.5 环加成反应动力学研究

为了进一步研究催化反应机理, 使用 DTPA 作为催化剂, 以 CO_2 与正丁基缩水甘油醚(BGE)作为模型反应, 在 363~393 K 温度范围内和 5~9 h 时间范围内, 进行了反应动力学研究(表 3-6). 由表 3-6 可知: BGE 环加成的一般速率公式如式(1)所示, k 表示反应速率常数^[15-16]. 在反应进行过程中, 在每个反应过程中存在大量的 CO_2 , 因此 CO_2 浓度可被认为是常数. 如果催化剂浓度可看作常数, 那么式(1)可简

化为式(2). 假设一级反应取决于 BGE 的浓度($\alpha=1$), x 为反应时间 t 后的产率, 式(2)便可表示为式(3)或式(4). 实验结果确定反应速率与式(4)中的反应速率相符, 并且反应速率与 BGE 浓度呈线性关系, 说明 CO_2 与 BGE 反应是一级反应, 见图 5.

$$r = dx/dt = k'' [\text{BGE}]^\alpha [\text{CO}_2]^\beta [\text{Cat.}] \quad (1)$$

$$r = dx/dt = k' [\text{BGE}]^\alpha \quad (2)$$

$$r = dx/dt = k [\text{BGE}] = k(1-x) \quad (3)$$

$$\ln(1-x) = -kt + C \quad (4)$$

$$\ln k = -E_a/RT + C. \quad (5)$$

表3 363 K常压条件下DTPA催化CO₂和BGE反应产率与时间关系Tab. 3 Yield versus time of DTPA-catalyzed reaction of CO₂ and BGE at atmospheric pressure at 363 K

Entry	t/h	Yield/% ^①
1	5	25.2
2	6	30.5
3	7	35.2
4	8	39.4
5	9	43.5

① 5 mL BGE, 1% DTPA, 1% TBAB, 90 °C; 以TMS为内标, 通过¹H NMR谱分析确定产物的产率.

表4 373 K常压条件下DTPA催化CO₂和BGE反应产率与时间关系Tab. 4 Yield versus time of DTPA-catalyzed reaction of CO₂ and BGE at atmospheric pressure at 373 K

Entry	t/h	Yield/% ^①
1	5	34.1
2	6	39.0
3	7	46.3
4	8	51.4
5	9	54.0

① 5 mL BGE, 1% DTPA, 1% TBAB, 100 °C; 以TMS为内标, 通过¹H NMR谱分析确定产物的产率.

表5 383 K常压条件下DTPA催化CO₂和BGE反应产率与时间关系Tab. 5 Yield versus time of DTPA-catalyzed reaction of CO₂ and BGE at atmospheric pressure at 383 K

Entry	t/h	Yield/% ^①
1	5	37.2
2	6	42.6
3	7	48.8
4	8	55.2
5	9	58.8

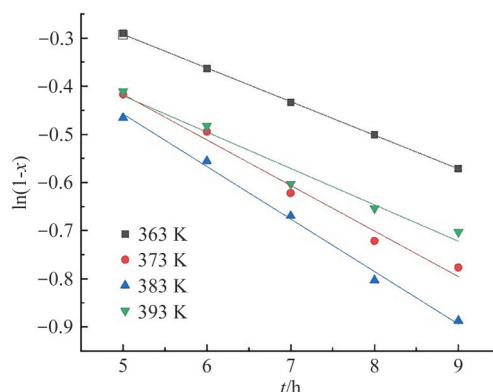
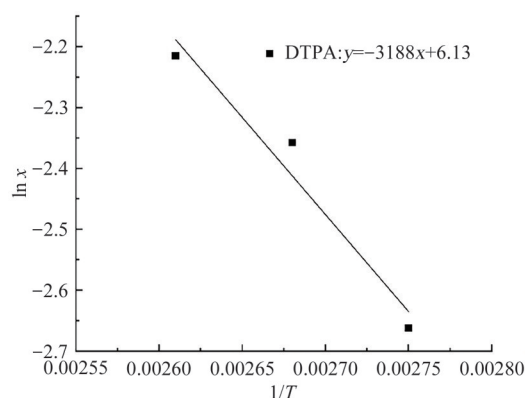
① 5 mL BGE, 1% DTPA, 1% TBAB, 110 °C; 以TMS为内标, 通过¹H NMR谱分析确定产物的产率.

表6 393 K常压条件下DTPA催化CO₂和BGE反应产率与时间关系Tab. 6 Yield versus time of DTPA-catalyzed reaction of CO₂ and BGE at atmospheric pressure at 393 K

Entry	t/h	Yield/% ^①
1	5	33.7
2	6	38.3
3	7	45.3
4	8	48.0
5	9	50.5

① 5 mL BGE, 1% DTPA, 1% TBAB, 120 °C; 以TMS为内标, 通过¹H NMR谱分析确定产物的产率.

DTPA催化CO₂与BGE在不同反应温度下的线性关系, 见图6. 由图6可知: 由Arrhenius经验公式, 反应活化能 E_a 可根据式(5)计算, 得出 E_a 为26.5 kJ·mol⁻¹.

图5 DTPA在363~393 K时催化CO₂环加成反应ln(1-x)与反应时间t关系图Fig. 5 DTPA catalyzed CO₂ cycloaddition reaction ln(1-x) versus reaction time t at 363~393 K图6 DTPA催化CO₂与BGE的Arrhenius线性关系Fig. 6 Arrhenius linear relationship between DTPA-catalyzed CO₂ and BGE

2.6 二氧化碳环加成反应机理

依据实验数据并结合文献报道^[17], 提出了CO₂与环氧丙烷反应可能存在的催化机理, 见图7. 由图7可知: 首先, DTPA作为Lewis酸中心通过氢键与环氧化物的氧原子相互作用, 实现环氧化物的活化. 其次, TBAB中的Br⁻作为亲核试剂攻击环氧化物空间位阻较小的β-碳原子, 导致环氧化物开环, 形成中间体I. 然后, CO₂插入中间体I, 形成中间体II. 最后, 环化闭环生成环状碳酸酯, 并脱去DTPA和TBAB.

3 结语

选用廉价易得、环保无毒、安全的DTPA作为催化剂, TBAB作为助催化剂, 在无溶剂条件下, 实现了CO₂高效催化转化为环状碳酸酯, 且该催化体系在高压和常压下均具有较好的底物适用性. 该催化体系没有复杂合成过程, 对环境友好, 无毒, 具有一定的工业应用潜力.

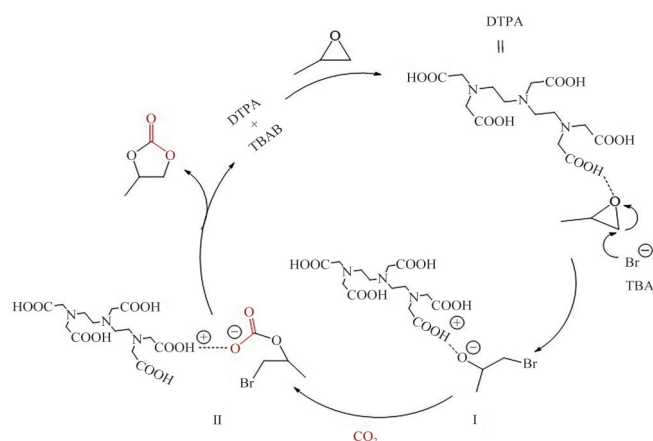


图 7 可能的环加成反应机理

Fig. 7 Possible cycloaddition reaction mechanisms

参 考 文 献

- [1] 杨海健, 白宇鸚, 周露, 等. *N,N,N',N'*-四(2-羟乙基)乙二胺常压催化 CO_2 与环氧烷耦合反应研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2019, 38(4): 487-491.
- [2] ZHAO C, LUO X, CHEN C, et al. Sandwich electrode designed for high performance lithium-ion battery [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(18): 9511-9516.
- [3] TUNDO P, SELVA M. The chemistry of dimethyl carbonate [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35(9): 706-716.
- [4] ALVES M, GRIGNARD B, MEREAU R, et al. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: Catalyst design and mechanistic studies [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(13): 2651-2684.
- [5] DHANKHAR S S, NAGARAJA C M. Construction of a 3D porous $\text{Co}(\text{II})$ metal-organic framework (MOF) with Lewis acidic metal sites exhibiting selective CO_2 capture and conversion under mild conditions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(5): 2163-2170.
- [6] ZHU J, DIAO T, WANG W, et al. Boron doped graphitic carbon nitride with acid-base duality for cycloaddition of carbon dioxide to epoxide under solvent-free condition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 92-100.
- [7] YUE S, WANG P, HAO X. Synthesis of cyclic carbonate from CO_2 and epoxide using bifunctional imidazolium ionic liquid under mild conditions [J]. *Fuel*, 2019, 251: 233-241.
- [8] 杨海健, 黄海丽, 彭静, 等. 卤化锌/ $\text{PPh}_3/n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 催化体系催化二氧化碳的化学固定(英文) [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2014, 33(4): 1-5.
- [9] 余鹏, 宋念念, 聂亨, 等. 咪唑功能化铁配合物催化 CO_2 与环氧烷耦合反应 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2021, 40(1): 9-14.
- [10] ROSTAMI A, EBRAHIMI A, AL-JASSASI M, et al. 2-Picolinic acid as a naturally occurring hydrogen bond donor for the preparation of cyclic carbonates from terminal/internal epoxides and CO_2 [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(23): 9069-9083.
- [11] GE Y, LIU W, ZOU Y, et al. A solid Zn complex catalyst for efficient transformation of CO_2 to cyclic carbonates at mild conditions [J]. *Tetrahedron*, 2022, 119: 132857.
- [12] LI C, LIU F, ZHAO T, et al. Highly efficient CO_2 fixation into cyclic carbonate by hydroxyl-functionalized protic ionic liquids at atmospheric pressure [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 511: 111756.
- [13] WANG Z, WANG Y, XIE Q, et al. Aliphatic carboxylic acid as a hydrogen-bond donor for converting CO_2 and epoxide into cyclic carbonate under mild conditions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(21): 9403-9408.
- [14] WANG Y, DUAN J. Urea and thiourea-functionalized, pyridinium-based ionic polymers convert CO_2 to cyclic carbonate under mild conditions [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(8): 5851-5860.
- [15] LIU M, LIANG L, LI X, et al. Novel urea derivative-based ionic liquids with dual-functions: CO_2 capture and conversion under metal- and solvent-free conditions [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(9): 2851-2863.
- [16] SUPASITMONGKOL S, STYRING P. A single centre aluminium (III) catalyst and TBAB as an ionic organo-catalyst for the homogeneous catalytic synthesis of styrene carbonate [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(6): 1622-1630.
- [17] LIU M, ZHAO P, ZHANG W, et al. Rational self-assembly of triazine- and urea-functionalized periodic mesoporous organosilicas for efficient CO_2 adsorption and conversion into cyclic carbonates [J]. *Fuel*, 2022, 315: 123230.

(责编&校对 刘钊)