

温和条件下电催化 CO₂ 与环氧丙烷合成碳酸丙烯酯

张 丽, 罗仪文, 钮东方, 虞新迪, 陆嘉星

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学及化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 在常温常压下研究了 CO₂ 的电化学活化及其与环氧丙烷反应合成碳酸丙烯酯, 考察了支持电解质对碳酸丙烯酯产率的影响。结果表明, 含有 Br⁻ 的支持电解质对合成碳酸丙烯酯起到明显的催化效果。在实验研究基础上, 对反应机理进行了初步推测, 认为 Mg²⁺ 起到路易斯酸的作用并与环氧丙烷的氧原子配位, 同时 Br⁻ 作为亲核试剂进攻环氧丙烷的 C-O 键使其断裂开环, 形成的中间物与 CO₂ 还原产生的活化物质结合形成碳酸丙烯酯。

关键词: 二氧化碳; 环氧丙烷; 电催化合成; 碳酸丙烯酯; 支持电解质

中图分类号: O643

文献标识码: A

环状碳酸酯类化合物是重要的化工产品, 其中碳酸丙烯酯(简称 PC)既是一种用途广泛的有机原料, 也是一种性能优良的有机溶剂, 在有机合成、气体分离、电化学及金属萃取等领域得到了广泛应用。近年来, 从环境保护的角度出发, 光气法制碳酸二甲酯的方法正被其它环境友好且经济的方法取代, 其中将碳酸丙烯酯用于酯交换反应制碳酸二甲酯被认为是较有前途的方法之一, 而对碳酸丙烯酯的大量需求推动了其合成方法的研究。

CO₂ 是最主要的温室气体, 同时也是最廉价的碳资源。将丰富的 CO₂ 资源固定化, 不仅可以合成重要的化工产品, 同时还可以提高能源利用效率, 减少环境污染, 达到能源利用的良性循环。利用 CO₂ 与环氧化合物通过插入反应制备碳酸丙烯酯等环状碳酸酯类化合物通常是在各种催化剂(如碱金属卤化物^[1]、有机碱^[2]、金属配合物^[3]和离子液体^[4])的作用下进行的, 但其普遍存在着催化剂活性不高、反应所需温度高和 CO₂ 压力高等缺点。目前以电化学方法合成此类化合物的研究很少, Tascedda 等^[5]研究了利用 Ni(II)配合物催化剂活化 CO₂ 合成环状碳酸酯, 但催化剂的存在使该反应体系与产物的分离相对复杂。因此, 寻找简单而且有效的催化剂催化合成环状碳酸酯(例如碳酸丙烯酯)仍然是具有挑战性的研究课题。

本文在常温常压下, 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(简称 DMF)为溶剂, 研究了 CO₂ 的电化学活化, 考察

了六种不同的支持电解质对 CO₂ 与环氧丙烷电合成碳酸丙烯酯的影响, 并在此基础上对合成机理进行了初步推测。

溴化 1-正丁基-3-甲基咪唑([bmim]Br)、1-正丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim]BF₄)、1-正丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim]PF₆)和四乙基铵四氟硼酸盐(Et₄NBF₄)按文献[6,7]的方法合成, 其它化学原料均为分析纯试剂。

循环伏安实验在 CHI650A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)控制下进行。一室型玻璃电解池(配有气体进出口)中, Pt 电极(工作电极)、螺旋铂丝电极(辅助电极)和银电极(参比电极)构成三电极体系, 采用循环伏安法进行电化学行为研究。

电解合成实验采用一室型玻璃电解池(配有气体进出口), 铜片为阴极(厚 0.1 cm, 几何面积 12.5 cm²), Mg 棒为消耗性阳极。铜片打磨后依次在稀 HCl、丙酮和蒸馏水中超声洗涤, 晾干备用; Mg 棒打磨光亮后用丙酮和蒸馏水超声洗涤, 晾干备用。电化学反应在 HY3002D 型直流稳压电源(杭州华谊电子实业有限公司)控制下进行。反应前, 将 10 ml 新蒸的 DMF-0.1 mol/L 支持电解质和 2 mmol 环氧丙烷置于反应池中, 通入常压 CO₂, 30 min 后开始反应, 恒电流($I = 20$ mA)电解到电量为 1.5 F/mol, 反应后混合物经萃取、分离和干燥后, 在 HP 6890/5973N 型气质谱联用仪(GC-MS, 美国 Agilent 公司)和 HP 6890 型气相色谱仪(美国 Agilent

公司)上分别进行定性和定量分析。

室温下,在以四乙基溴化铵(Et₄NBr)作为支持电解质的 DMF 溶液中得到的环氧丙烷与 CO₂ 的循环伏安曲线见图 1。如图所示,DMF-0.1 mol/L Et₄NBr 溶液和加入底物环氧丙烷后的溶液在扫描电势范围内都没有还原峰(图 1(1)和(2))。在常压下饱和了 CO₂ 后,该溶液在 $E = -2.1$ V vs Ag(银电极为参比电极)左右出现了一个明显的还原峰(图 1(3))。这是由于 CO₂ 被还原产生了活化物种,而后者可能易与反应的中间物结合生成碳酸丙烯酯^[8]。

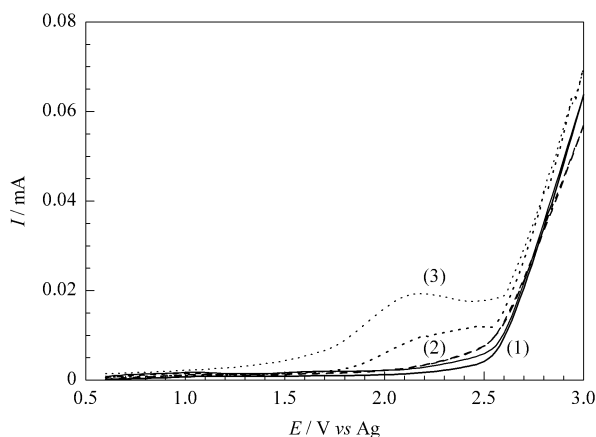


图 1 DMF-Et₄NBr 溶液中 CO₂ 的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of CO₂ on the Pt electrode ($\varphi = 0.5$ mm) in dimethylformamide (DMF)-tetraethylammonium bromide (Et₄NBr) at 100 mV/s with reference electrode Ag

(1) DMF-0.1 mol/L Et₄NBr, (2) After addition of 10 mmol propylene oxide, (3) After saturation with CO₂ at 101 kPa

实验中采用六种不同支持电解质 [bmim]Br, Et₄NBr, KBr, Et₄NBF₄, [bmim]BF₄ 和 [bmim]PF₆, 考察了不同的阴、阳离子对碳酸丙烯酯合成的影响,结果见表 1。从表中可以看出 [bmim]Br, Et₄NBr 和 KBr 起到双重作用,既作为支持电解质,又对合成碳酸丙烯酯具有明显的催化效果,碳酸丙烯酯的选择性为 100%;而 Et₄NBF₄, [bmim]BF₄

和 [bmim]PF₆ 则没有催化效果,经 GC-MS 检测没有目标产物生成。

表 1 不同的支持电解质对合成碳酸丙烯酯产率的影响

Table 1 Influence of supporting electrolytes (0.1 mol/L) on the yield of propylene carbonate (PC) from propylene oxide and CO₂ in DMF^a

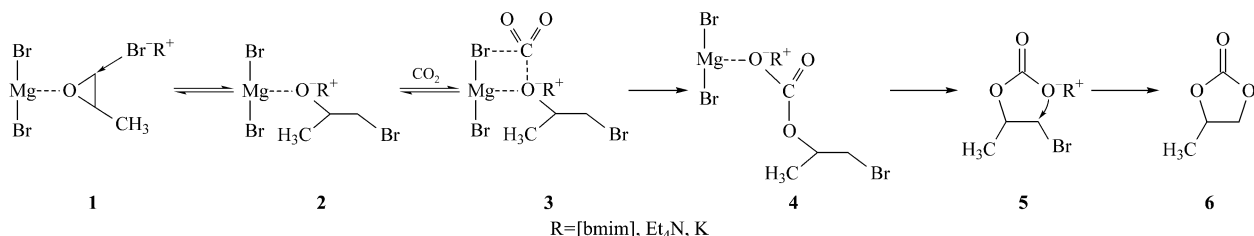
Entry	Supporting electrolyte	PC yield ^b (%)	PC selectivity (%)
1	[bmim]Br	5.8	100
2	Et ₄ NBr	6.1	100
3	KBr	10.0	100
4	Et ₄ NBF ₄	—	—
5	[bmim]BF ₄	—	—
6	[bmim]PF ₆	—	—

^a Electrochemical synthesis was carried out under galvanostatic control in single cell fitted with cathode Cu and anode Mg. Current 20 mA, propylene oxide 2 mmol, electricity 1.5 F/mol.

^b Yield based on starting propylene oxide.

以上结果说明,支持电解质的阴、阳离子对合成碳酸丙烯酯均有影响,其中阴离子对碳酸丙烯酯的合成起主要作用,Br⁻ 的存在是合成的关键。其原因可能是 BF₄⁻ 和 PF₆⁻ 没有亲核性^[9],而 Br⁻ 的亲核性较强,Br⁻ 作为亲核试剂进攻环氧丙烷的 C-O 键^[4];另一方面,Br⁻ 能与消耗性阳极溶解在溶液中的 Mg²⁺ 结合形成稳定的 MgBr₂,其中 Mg²⁺ 能起到路易斯酸的作用,与环氧丙烷的氧原子配位。上述两方面的作用使环氧丙烷的环打开形成中间产物。在该反应中,阳离子的作用不明显,产物产率按 K⁺ > Et₄N⁺ > [bmim]⁺ 递减,其中以不同的离子液体为支持电解质时目标产物的产率相差不大。其原因是,与四面体结构的 Et₄N⁺ 相比,平面结构的 [bmim]⁺ 与 Br⁻ 结合更为紧密,从而降低了 Br⁻ 作为亲核试剂与环氧丙烷反应的能力^[4],导致其催化效果不佳。

根据以上结果可以推测碳酸丙烯酯的合成机理为(见图式 1):Mg²⁺ 在溶液中与 Br⁻ 结合为稳定的 MgBr₂,Mg²⁺ 起到路易斯酸的作用,与环氧丙烷的氧原子配位,同时,Br⁻ 作为亲核试剂进攻环氧丙烷



图式 1 环氧丙烷与 CO₂ 电合成碳酸丙烯酯的反应机理推测

Scheme 1 A proposed mechanism for electrosynthesis of propylene carbonate from propylene oxide and CO₂ in DMF

的 C-O 键,开环后形成了配合物 2;然后配合物 2 的 O⁻ 和 Br⁻ 与活化的 CO₂ 结合,形成中间物 4;之后 O⁻ 进攻 C-Br 键,同时 Mg-O 键断裂,经过分子内的环化形成碳酸丙烯酯。

参 考 文 献

- Iwasaki T, Kihara N, Endo T. *Bull Chem Soc Jpn*, 2000, **73**(3):713
- Shen Y M, Duah W L, Shi M. *Adv Synth Catal*, 2003, **345**(3):337
- Paddock R L, Hiyama Y, McKay J M, Nguyen S T. *Tetrahedron Lett*, 2004, **45**(9):2023
- 杨宏洲, 顾彦龙, 邓友全. 有机化学(Yang H Zh, Gu Y L, Deng Y Q. *Chin J Org Chem*), 2002, **22**(12):995
- Tascedda P, Weidmann M, Dinjus E, Duñach E. *Appl Organomet Chem*, 2001, **15**(2):141
- Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. *Inorg Chem*, 1996, **35**(5):1168
- Sawyer D T, Roberts Jr J L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. New York: Wiley-Intersciences, 1974. 210
- Yang H Zh, Gu Y L, Deng Y Q, Shi F. *Chem Commun*, 2002, (3):274
- Sun J M, Fujita S, Zhao F Y, Arai M. *Green Chem*, 2004, **6**(12):613

Electrocatalytic Synthesis of Propylene Carbonate from CO₂ and Propylene Oxide under Mild Conditions

ZHANG Li, LUO Yiwen, NIU Dongfang, YU Xindi, LU Jiaying*

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The electroreduction of CO₂ and electrocatalytic synthesis of propylene carbonate (PC) were studied in dimethylformamide (DMF) solvent under mild conditions ($p(\text{CO}_2) = 101 \text{ kPa}$, room temperature). CO₂ can be electroreduced in DMF-0.1 mol/L tetraethylammonium bromide by cyclic voltammetry. An irreversible one-electron reduction peak of CO₂ appeared at -2.1 V vs Ag , indicating that an activated species may be generated. The electrocatalytic synthesis of propylene carbonate from CO₂ and propylene oxide in DMF was studied using six different supporting electrolytes. The results showed that supporting electrolytes including Br⁻ acted as both a supporting electrolyte and a catalyst to synthesize propylene carbonate. The selectivity for propylene carbonate was 100%. A proposed mechanism involved the opening of the epoxide ring through a nucleophilic attack by Br⁻ and Mg²⁺, which formed an intermediate affording propylene carbonate after reaction with the activated CO₂.

Key words: carbon dioxide; propylene oxide; electrocatalytic synthesis; propylene carbonate; supporting electrolyte

(Ed LYX)