中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 3 期: 479 ~ 484
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

超临界二氧化碳中组氨酸催化合成环状碳酸酯

戚朝荣, 江焕峰*

华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640
*通讯作者, E-mail: jianghf@scut.edu.cn

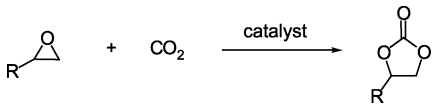
收稿日期: 2010-04-12; 接受日期: 2010-05-10; 网络版发布日期: 2010-09-14
doi: 10.1007/s11426-010-4019-7

摘要 研究了超临界二氧化碳中 α-氨基酸催化二氧化碳与环氧化物环加成反应合成环状碳酸酯, 发现组氨酸的催化活性最高. 在二氧化碳压力为 8 MPa、反应温度 130 ℃、反应时间 48 h、组氨酸加入量为 0.8 mol% 的条件下, 二氧化物可以顺利的与各种环氧化物反应, 以高的选择性和产率生成相应的环状碳酸酯.

关键词
超临界二氧化碳
氨基酸
环氧化合物
环状碳酸酯

1 引言

随着石油资源的匮缺, 人类面临着寻找新的碳资源以改变对石油的依赖. 另一方面, 化石燃料的燃烧产生大量二氧化碳排放所带来的"温室效应", 也迫切需要开发出高效的二氧化碳捕捉、固定及转化技术. 因此, 将这种地球上储量极为丰富和最廉价的一碳资源——二氧化碳, 化学固定为高附加值的化学化工产品已经受到包括各国政府、学术界和工业界的广泛关注[1~4]. 其中, 催化二氧化碳和高活性的环氧化合物反应合成环状碳酸酯(反应(1)), 是二氧化碳利用的有效途径, 也是目前利用二氧化碳为原料实现工业化生产应用不多的实例之一. 环状碳酸酯应用非常广泛, 可用作非质子极性溶剂、高能密度电池(如锂电池)和电容的电解液, 还用于合成聚碳酸酯、热硬化性树脂、合成热记录材料等[5~7].



(1)

由于该方法与传统的光气法和酯交换法相比, 更绿色、原子经济, 优势明显, 因此, 自 1956 年 Lichtenwalter 和 Cooper[8]首先报道利用二氧化碳和环氧化物直接合成环状碳酸酯以来, 多个国家的研究人员相继在这方面展开了研究. 已报道的均相催化剂包括金属配合物[9~17]、离子液体[18~21]、碱金属盐[22, 23]等, 非均相催化剂包括金属氧化物[24, 25]、硅胶或聚苯乙烯负载的金属 Salen 配合物[26~28]、负载的膦盐或铵盐[29~31]、离子交换树脂[32]及离子交换树脂负载的纳米金[33]等.

我们曾报道在二氯甲烷中, 很多自然存在的 α-氨基酸可以有效地催化二氧化碳与环氧化物反应, 高产率和高选择性地生成相应的环状碳酸酯[34]. 为了使反应更加绿色化, 本文进一步研究了超临界二氧化碳条件下氨基酸的催化合成环状碳酸酯的活性. 发现在超临界二氧化碳中, 只有碱性氨基酸——组氨酸具有高的催化活性; 而其他 α-氨基酸的催化活性较低或没有催化活性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有氨基酸均为分析纯生化试剂. CO_2(纯度大于 99.9%), 广州气体公司, 直接用于反应. 环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧苯乙烯、正丁基环氧乙烷、苯基缩水甘油醚、正己基环氧乙烷、环氧环己烷和烯丙基缩水甘油醚均为分析纯试剂, 使用没有经过纯化.

IR 测试使用德国 Bruker 公司 Tensor 27 型 FT-IR

光谱仪; GC 分析使用上海天美分析仪器公司的 GC709 型气相色谱仪, 色谱柱: FFAP 0.25 mm × 0.33 μm × 30 m; 质谱使用美国 Frinnigan 公司 Trace DSQ GC-MS 色质联用仪; ^{1}H NMR 谱使用德国 Bruker 公司 400 MHz DRX-400 核磁共振仪, 内标为 TMS, $CDCl_3$ 为溶剂.

2.2 环状碳酸酯的合成

典型的实验操作如下: 向干燥洁净的 15 mL 带电磁搅拌的不锈钢高压釜中加入 1.16 g (20 mmol)环氧丙烷, 25.1 mg(0.16 mmol)组氨酸, 在室温下充入一定压力的 CO_2, 加热至 130 ℃, 使压力保持在 8 MPa, 搅拌反应 48 h. 停止加热及搅拌, 冷却至 0 ℃, 缓慢放空未反应的 CO_2. 碳酸丙烯酯纯品可通过减压蒸馏得到, 其结构用 IR、GC-MS 及 ^{1}H NMR 进行鉴定. 4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮 (**2a**): ^{1}H NMR (400 Hz, TMS, $CDCl_3$) δ: 1.48 (d, J = 3.6 Hz, 3 H, CH_3), 4.01 (t, J = 8.4 Hz, 1 H, CH), 4.53 (t, J = 8.0 Hz, 1 H, CH), 4.81~ 4.86 (m, 1 H, CH); IR (film) ν: 2898, 2931, 1795, 1481, 1391, 1180, 1120, 1054, cm^{-1}; MS (70 eV) *m/z* (%):102[M$^+$], 87, 58, 57, 43 , 29.

3 结果与讨论

3.1 各种氨基酸在超临界条件下的活性比较

在二氧化碳压力为 8 MPa, 130 ℃, 反应时间 48 h 的条件下, 分别以二十种常见的氨基酸为催化剂, 对二氧化碳与环氧丙烷反应进行了研究, 实验结果如表 1 所示.

从表中的数据可知, 在超临界二氧化碳中, 组氨酸表现出高的催化活性, 可以催化二氧化碳与环氧丙烷反应定量得到碳酸丙烯酯(表 1, 编号 19). 而其他氨基酸的活性较低, 这与在 CH_2Cl_2 中反应的结果不同, 在 CH_2Cl_2 中大部分氨基酸都可以高效催化二氧化碳与环氧化物反应高产率得到相应的环状碳酸酯[34]. 这可能和超临界二氧化碳与 CH_2Cl_2 的极性、溶解能力等性质不同有关.

3.2 压力的影响

在组氨酸用量为 0.8 mol%, 温度为 130 ℃, 反应时间为 48 h 的条件下, 考察了不同压力对二氧化碳与环氧丙烷反应的影响, 结果如图 1 所示. 随压力的增大, 碳酸丙烯酯的产率上升, 在 8 MPa 达到一个最大值; 继续增大压力, 产率却急剧下降.

表 1 超临界二氧化碳中不同氨基酸催化二氧化碳与环氧丙烷反应 a)

编号	氨基酸	收率 (%)
1	glycine	20
2	L-alanine	19
3	L-leucine	63
4	L-isoleucine	62
5	L-valine	40
6	L-proline	51
7	L-phenylalanine	67
8	L-tryptophan	27
9	L-methionine	45
10	L-asparagine	7
11	L-glutamine	5
12	L-cysteine	10
13	L-serine	14
14	L-threonine	36
15	L-tyrosine	44
16	L-aspartic acid	18
17	L-glutamic acid	15
18	L-arginine	44
19	L-histidine	100
20	L-lysine	78

a) 反应条件: 环氧丙烷 (20 mmol), 氨基酸 (0.8 mol%), CO_2 压力 (8 MPa), 130 °C, 48 h.

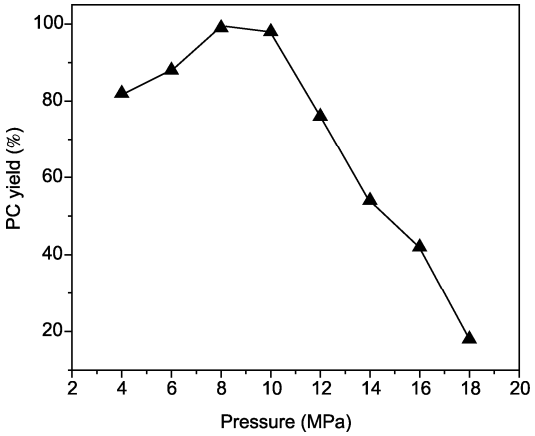


图 1 碳酸丙烯酯(PC)的产率与反应压力关系图

Kawanami 等[35]用 DMF 为催化剂在超临界二氧化碳中合成环状碳酸酯时, 也发现压力在 7.9 MPa(接近二氧化碳的超临界压力)时产物的产率达到最大值, 然后产率随压力的增大大幅度下降. 这与我们的实验结果极其相似. Kawanami 等通过对反应的相态观测认为, 在压力低于 7.9 MPa 时, DMF 没有溶解到反

应体系中导致产率较低; 在接近超临界压力时, 由于 DMF 的溶解, 加速了反应的速率而得到高产率的碳酸酯. 而对压力高于 7.9 MPa 时产率下降的现象, 他们认为这是由于催化剂的浓度随二氧化碳压力的增加而下降引起的, 即产生了一个稀释的效应. 因此我们推断, 组氨酸在 8 MPa 时能很好地与反应物相溶使产率增大; 而压力继续增大时, 由于催化剂的浓度下降导致产率迅速下降.

3.3　反应时间的影响

考察了反应时间对二氧化碳与环氧丙烷反应的影响, 在组氨酸用量为 0.8 mol%, 温度为 130 ℃, 二氧化碳压力为 8 MPa 的条件下, 结果如图 2 所示. 由时间与碳酸丙烯酯产率的关系曲线可看出, 在不同时期反应的速率是不一样的, 在前 18 h 反应较慢; 在 18~24 h 内反应速率较快; 24 h 后, 反应速率又逐渐变慢. 在 48 h 时环氧丙烷完全转化为碳酸丙烯酯.

3.4　反应温度的影响

在组氨酸用量为 0.8 mol%, 二氧化碳压力为 8 MPa, 反应时间为 48 h 的条件下, 考察了反应温度对二氧化碳与环氧丙烷反应的影响, 结果如图 3 所示. 由温度与碳酸丙烯酯产率的关系曲线可看出, 催化剂的活性对反应温度很敏感, 在温度较低催化剂的活性较低. 如在温度为 90 ℃时, 碳酸丙烯酯的收率仅为 15%. 随温度的提高催化剂的活性提高, 产物的产率上升. 在 130 ℃时, 组氨酸催化活性最高, 能催化环氧丙烷完全转化为碳酸丙烯酯.

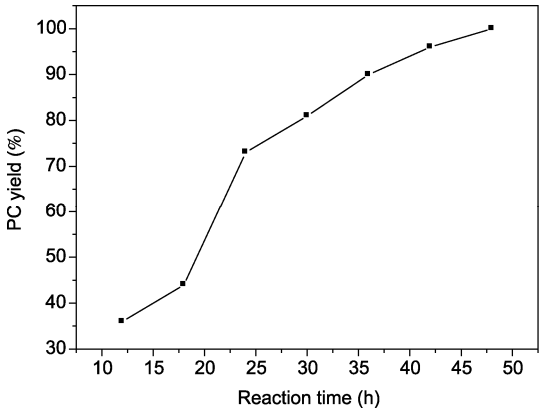


图 2　碳酸丙烯酯(PC)的产率与反应时间关系图

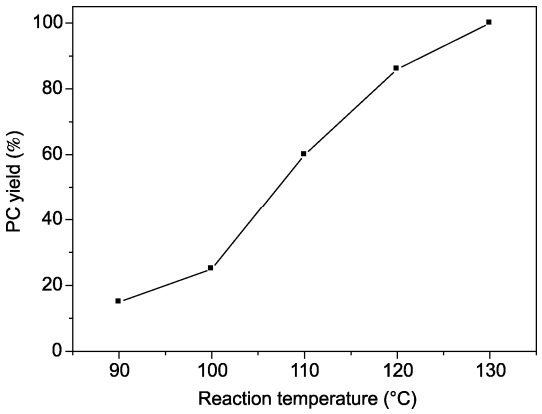


图 3　碳酸丙烯酯(PC)的产率与反应温度关系图

3.5　催化剂的用量的影响

在二氧化碳压力为 8 MPa, 反应温度为 130 ℃, 反应时间为 48 h 的条件下, 考察了添加不同用量的组氨酸对二氧化碳与环氧丙烷反应的影响, 结果如图 4 所示. 没有加入组氨酸时, 反应不能进行. 随着组氨酸用量的增加, 碳酸丙烯酯的产率提高. 在添加量为 0.8 mol%时, 碳酸丙烯酯的产率达到 100%.

3.6　合成其他环状碳酸酯

在二氧化碳压力为 8 MPa, 反应温度为 130 ℃, 反应时间为 48 h, 组氨酸加入量为 0.8 mol% 的条件下, 利用超临界二氧化碳与各种环氧化物反应, 结果如表 2 所示. 由表中的数据可看出, 在超临界条件下, 以组氨酸为催化剂, 不需要加入其他有机溶剂, 二氧化物可以顺利的与各种环氧化物反应, 以高的选择性和较好的产率生成相应的环状碳酸酯. 其中末端

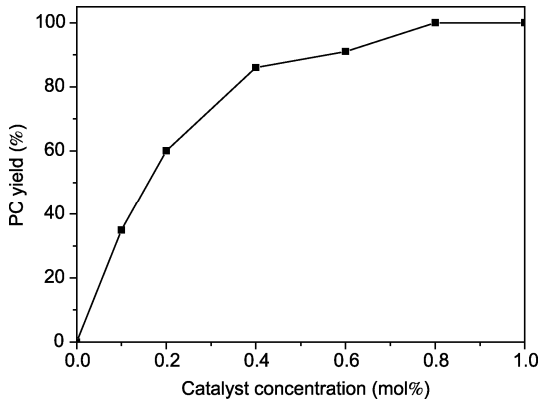
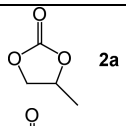
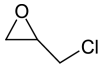
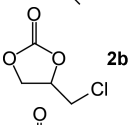
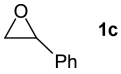
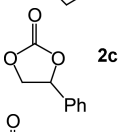
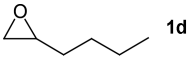
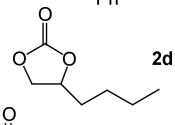
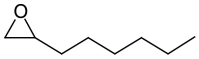
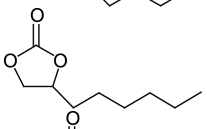
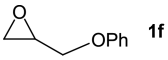
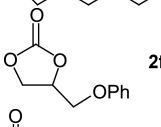
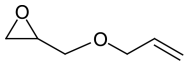
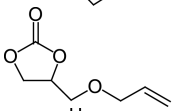
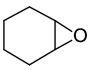
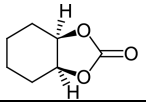


图 4　碳酸丙烯酯(PC)的产率与催化剂用量关系图

表 2 超临界二氧化碳中组氨酸酸催化二氧化碳与各种环氧化物反应 [a)]

编号	环氧化物	产物	选择性 (%) [b)]	收率 (%) [c)]
1	 **1a**	 **2a**	100	100
2	 **1b**	 **2b**	99	95
3	 **1c**	 **2c**	99	86
4	 **1d**	 **2d**	99	75
5	 **1e**	 **2e**	98	77
6	 **1f**	 **2f**	100	100
7	 **1g**	 **2g**	100	92
8	 **1h**	 **2h**	99	44

a) 反应条件: 环氧化物 20 mmol, 组氨酸 0.8 mol%, CO_2 压力 8 MPa, 130 °C, 48 h; b) 通过 GC 测定; c) 分离收率.

单取代的环氧化物 (**1a~1g**) 的收率在 75%~100%, 选择性都大于或等于 98%. 环氧环己烷 (**1h**) 转化为相应的产物收率较低, 为 44%, 但选择性为 99%. 产率较低的原因可能与其位阻较大有关. 根据 **2h** 的 ^{1}H, ^{13}C 及 NOESY NMR 谱图确定其为顺式构型.

另外, 虽然氨基酸是手性催化剂, 但是得到的产物并没有旋光性, 这可能是跟反应需要较高的温度有关 (大于 90 ℃).

4 结论

氨基酸在超临界二氧化碳中和在常规的有机溶剂二氯甲烷中催化二氧化碳与环氧丙烷反应生成碳酸丙烯酯时有不同的特点. 在有机溶剂二氯甲烷存在下, 大多数氨基酸都表现出较高的催化活性; 而在超临界二氧化碳条件下, 只有组氨酸才显示了高的催化活性, 而其他氨基酸的催化活性较低. 超临界二氧化碳与二氯甲烷在极性上的不同从而导致对催化剂、反应物的溶解性有较大的差异可能是出现这种现象的原因.

以活性最高的组氨酸为催化剂, 在超临界条件下对二氧化碳与环氧丙烷反应的研究表明, 反应的温度、时间、压力和催化剂的用量对反应都有重要的影响. 在优化的反应条件下, 组氨酸能催化二氧化碳与许多环氧化物反应, 高选择性和高产率地生成相应的环状碳酸酯.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20625205, 20772034 & 20932002), 国家重点基础研究发展计划(2010CB732206), 国家教育部博士点基金(20090172110014)及广东省自然科学基金(8451064101000236)资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Beckman EJ. Green chemical processing using CO_2. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42: 1598–1602
2 Shi M, Shen YM. Recent progresses on the fixation of carbon dioxide. *Curr Org Chem*, 2003, 7: 737–745
3 Sakakura T, Choi JC, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide. *Chem Rev*, 2007, 107: 2365–2387
4 Coates GW, Moore DR. Discrete metal- based catalysts for the copolymerization of CO_2 and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism. *Angew Chem Int Ed*. 2004, 43: 6618–6639
5 Shaikh AAG, Sivaram S. Organic carbonates. *Chem Rev*, 1996, 96: 951–976
6 Biggadike K, Angell RM, Burgess CM, Farrell RM, Hancock AP, Harker AndJ., Irving WR, Ioannou C, Procopiou PA, Shaw RE, Solanke YE, Singh OMP, Snowden MA, Stubbs RJ, Walton S, Weston HE. Selective plasma hydrolysis of glucocorticoid γ-lactones and cyclic carbonates by the enzyme paraoxanase: An ideal plasma inactivation mechanism. *J Med Chem*, 2000, 43: 19–21
7 Xiaoding X, Moulijn JA. Mitigation of CO_2 by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products. *Energy & Fuels*, 1996, 10: 305–325
8 Lichtenwalter M, Cooper JF. Producing alkylene carbonates. U.S. Patent 2773070, 1956
9 Paddock RL, Hiyama Y, Mckay JM, Nguyen ST. Co(III) porphyrin/DMAP: An efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO_2 and epoxides. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 2023—2026
10 Paddock RL, Nguyen ST. Chemical CO_2 fixation: Cr(III) Salen complexes as highly efficient catalysts for the coupling of CO_2 and epoxides. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11498–11499
11 Jing H, Edulji SK, Gibbs JM, Stern CL, Zhou HY, Nguyen ST. (Salen)Tin complexes: Syntheses, catalytic activity in the formation of propylene carbonate form CO_2 and propylene oxide. *Inorg Chem*, 2004, 43: 4315–4327
12 Meléndez J, North M, Pasquale R. Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active aluminium(salen) complexes as catalysts. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 3323–3326
13 Ji D, Lu X, He R. Syntheses of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides with metal phthalocyanines as catalyst. *Appl Catal A: Gen*, 2000, 203: 329–333
14 Li F, Xia C, Xu L, Sun W, Chen G. A novel and effective Ni complex catalyst system for the coupling reactions of carbon dioxide and epoxides. *Chem Commun*, 2003, 2042–2043
15 Shen YM, Duan WL, Shi M. Chemical fixation of carbon dioxide catalyzed by binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co salen-type complexes. *J Org Chem*, 2003, 68: 1559–1562
16 Jiang JL, Gao F, Hua R, Qiu XJ. $Re(CO)_5Br$-catalyzed coupling of epoxides with CO_2 affording cyclic carbonates under solvent-free conditions. *J Org Chem*, 2005, 70: 381–383
17 Lu XB, Liang B, Zhang YJ, Tian YZ, Wang YM, Bai CX, Wang H, Zhang RJ. Asymmetric catalysis with CO_2: Direct synthesis of optically active propylene carbonate from racemic epoxides. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3732–3733
18 Kawanami H, Sasaki A, Matsui K, Ikushima Y. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO_2-ionic liquid system. *Chem Common*, 2003, 896–897
19 Peng J, Deng Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New J Chem*, 2001, 25: 639–641
20 Kim YJ, Varma RS. Tetrahaloindate(III)-based ionic liquids in the coupling reaction of carbon dioxide and epoxides to generate cyclic carbonates: H-bonding and mechanistic studies. *J Org Chem*, 2005, 70: 7882–7891
21 Caló V, Nacci A, Monopoli A, Fanizzi A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. *Org Lett*, 2002, 4: 2561–2563
22 Ako T, Fukai T, Sahashi R. Cycloaddition of oxirane group with carbon dioxide in the supercritical homogeneous state. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 5353–5358
23 Song J, Zhang Z, Huan B, Hu S, Li W, Xie Y. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO_2 catalyzed by potassium halide in the presence of β-cyclodextrin. *Green Chem*, 2008, 10: 1337–1341
24 Yano T, Matsui H, Koike T, Ishigure H, Fujihara H, Yoshihara M, Maeshima T. Magnsium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry. *Chem Commun*, 1997, 1129–1130
25 Yamaguchi K, Ebitani K, Yoshida T, Yoshida H, Kaneda K. Mg-Al mixed oxides as highly active acid-base catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 4526–4527
26 Alvaro M, Baleizao C, Das D, Carbonell E, Garcia H. CO_2 fixation using recoverable chromium salen catalysts: use of ionic liquids as cosolvent or high-surface-area silicates as supports. *J Catal*, 2004, 228: 252–258
27 Alvaro M, Baleizao C, Carbonell E, Ghoul ME, García H, Gigante B. Polymer-bound aluminium salen complex as reusable catalysts for

CO_2 insertion into epoxides. *Tetrahedron*, 2005, 61: 12131–12139
28 Lu XB, Xiu JH, He R, Jin K, Luo LM, Feng XJ. Chemical fixation of CO_2 to ethylene carbonate under supercritical conditions: continuous and selective. *Appl Catal, A: Gen*, 2004, 275: 73–78
29 Takahashi T, Watahiki T, Kitazume S, Yasuda H, Sakakura T. Synergistic hybrid catalyst for cyclic carbonate synthesis: Remarkable acceleration caused by immobilization of homogeneous catalyst on silica. *Chem Commun*, 2006, 1664–1666
30 Sakai T, Tsutsumi Y, Ema T. Highly active and robust organic-inorganic hybrid catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides. *Green Chem*, 2008, 10: 337–341
31 Du Y, Wang JQ, Chen JY, Cai F, Tian JS, Kong DL, He LN. A poly(ethylene glycol)-supported quaternary ammonium salt for highly efficient and environmentally friendly chemical fixation of CO_2 with epoxides under supercritical conditions. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 1271–1275
32 Du Y, Cai F, Kong DL, He LN. Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins. *Green Chem*, 2005, 7: 518–523
33 Shi F, Zhang Q, Ma Y, He Y, Deng Y. From CO oxidation to CO_2 activation: an unexpected catalytic activity of polymer-supported nanogold. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4182–4183
34 Qi C, Jiang H, Wang Z, Zou B, Yang S. Naturally occurring α-amino acids catalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides to afford cyclic carbonates. *Synlett*, 2007, 255–258
35 Kawanami H., Ikushima Y. Chemical fixation of carbon dioxide to styrene carbonate under supercritical conditions with DMF in the absenece of any additional catalysts. *Chem Commun*, 2000, 2089–2090

Histidine-catalyzed synthesis of cyclic carbonates in supercritical carbon dioxide

QI ChaoRong & JIANG HuanFeng

School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Abstract: The coupling reaction of carbon dioxide with epoxides were investigated using naturally occurring α-amino acids as catalyst in supercritical carbon dioxide and it was found that L-histidine is the most active catalyst. In the presence of 0.8 mol% of histidine at 130 °C under 8 MPa of CO_2, the reaction of carbon dioxide with epoxides proceeded effectively and afford corresponding cyclic carbonates in good to excellent yields.

Keywords: supercritical carbon dioxide, amino acids, epoxides, cyclic carbonates