



大连理工大学学术文库

超临界条件下 环状碳酸酯的催化合成

Catalytic Synthesis of
Cyclic Carbonates under
Supercritical Conditions

吕小兵◇著



大连理工大学出版社 Dalian University of Technology Press

大连理工大学学术文库

超临界条件下环状碳酸酯的 催化合成

吕小兵 著

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

超临界条件下环状碳酸酯的催化合成 / 吕小兵著.
大连: 大连理工大学出版社, 2013. 10
(大连理工大学学术文库)
ISBN 978-7-5611-8163-8

I. ①超… II. ①吕… III. ①超临界—环状结构—聚碳酸酯—催化②超临界—环状结构—聚碳酸酯—合成
IV. ①0633.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 196516 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市软件园路 80 号 邮政编码: 116023

发行: 0411-84708842 邮购: 0411-84708943 传真: 0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连金华光彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 155mm×230mm	印张: 10.75	字数: 145 千字
2013 年 10 月第 1 版	2013 年 10 月第 1 次印刷	

责任编辑: 遆东敏 邵 青

责任校对: 姜丽丽

封面设计: 陈佳靖

ISBN 978-7-5611-8163-8

定 价: 45.00 元

Dalian University of Technology Academic Series

**Catalytic Synthesis of Cyclic Carbonates
under Supercritical Conditions**

Lü Xiao-bing

Dalian University of Technology Press

《大连理工大学学术文库》

编委会

主 任:申长雨

副主任:李俊杰 曲景平

委 员:胡祥培 宋永臣 金英伟

序

教育是国家和民族振兴发展的根本事业。决定中国未来发展的关键在人才,基础在教育。大学是培育创新人才的高地,是新知识、新思想、新科技诞生的摇篮,是人类生存与发展的精神家园。改革开放三十多年,我们国家积累了强大的发展力量,取得了举世瞩目的各项成就,教育也因此迎来了前所未有的发展机遇。国内很多高校都因此趁势而上,高等教育在全国呈现出欣欣向荣的发展态势。

在这大好形势下,我校本着“海纳百川、自强不息、厚德笃学、知行合一”的精神,长期以来在培养精英人才、促进科技进步、传承优秀文化等方面进行着孜孜不倦的追求。特别是在人才培养方面,学校上下同心协力,下足功夫,坚持不懈地认真抓好培养质量工作,营造创新型人才成长环境,全面提高学生的创新能力、创新意识和创新思维,一批批优秀人才脱颖而出,其成果令人欣慰。

优秀的学术成果需要传播。出版社作为文化生产者,一直肩负着“传播知识,传承文明”的历史使命,积极推进大学文化建设和大学学术文化传播是出版社的责任。我非常高兴地看到,我校出版社能够始终抱有这种高度的使命感,积极挖掘学校的学术出版资源,以充分展示学校的学术活力和学术实力。

在我校研究生院的积极支持和配合下,出版社精心策划和编辑出版的“大连理工大学学术文库”即将付梓面市,该套丛书也获得了大连市政府的重点资助。第一批出版的是获得“全国百优博士论文”称号的6篇博士论文。这6篇论文体现了化工、土木、计算力学等几个专业的学术培养成果,有学术创新,反映出我校近几年博士生培养的水平。

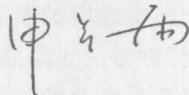
评选优秀学位论文是教育部贯彻落实《国家中长期教育改革和规划纲要》、实施辽宁省“研究生教育创新计划”的重要内

容,是提高研究生培养和学位授予质量,鼓励创新,促进高层次人才脱颖而出的重要举措。国务院学位办和省学位办从1999年开始首次评选,至今已开展14次。截至目前,我校已有7篇博士学位论文荣获全国优秀博士学位论文,30篇博士学位论文获全国优秀博士学位论文提名论文,82篇博士学位论文获辽宁省优秀博士学位论文。所有这些优秀博士论文都已经列入了“大连理工大学学术文库”出版工程之中,在不久的将来这些优秀论文会陆续出版。我相信,这些优秀论文的出版在传播学术文化和展示研究生培养成果的同时,一定会在全校范围内营造出一个在学术上争先创优的良好氛围,为进一步提高学校的人才培养质量做出重要贡献。

博士生是我们国家学术发展最重要的力量,在某种程度上代表了国家学术发展的未来。因此,这套丛书的出版必然会有助于孵化我校未来的学术精英,有效推动我校学术队伍的快速成长,意义极其深远。

高等学校承担着人才培养、科学研究、服务社会、文化传承创新四大职能任务,人才培养作为高等教育的根本使命一直是重中之重。2012年辽宁省又启动了“大连理工大学领军大学建设工程”,明确要求我们要大力实施“顶尖学科建设计划”和“高端人才支撑计划”,这给我校的人才培养提供了新的机遇。我相信,在全校师生的共同努力下,立足于持续,立足于内涵,立足于创新,进一步凝心聚力,推动学校的内涵式发展;改革创新,攻坚克难,追求卓越,我校一定会迎来美好的学术明天。

大连理工大学校长



2013年10月

摘 要

本书从 CO_2 的催化活化着手,研究超临界状态下 CO_2 和环氧烷烃的环加成反应,探索超临界化学反应中, CO_2 既作反应溶剂又作反应底物的优势。

为了解超临界状态下均相催化 CO_2 和环氧乙烷生成碳酸乙烯酯反应过程中的相变化,研究了恒定组成的 CO_2 /环氧乙烷二元体系在不同温度下和 CO_2 /环氧乙烷/碳酸乙烯酯三元体系在反应温度下的相平衡,发现了 CO_2 /环氧乙烷二元体系的混合临界性质,推测出超临界状态下 CO_2 和环氧烷烃的环加成反应过程中必将发生相分离。

实现了超临界条件下均相催化 CO_2 和环氧乙烷生成碳酸乙烯酯,探讨了反应过程中的相变及其对环加成反应速率的影响。

设计合成了一系列四齿席夫碱铝配合物,它们可以溶解在超临界 CO_2 /环氧乙烷混合物中,是 CO_2 和环氧烷烃环加成反应的有效催化剂。席夫碱铝配合物轴向基团、苯环上的取代基团以及助催化剂等对其催化性能有很大影响。其中, $\text{SalenAl}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}/n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ 双组分催化剂在 110°C 时的催化活性高达 2 340 转化数/小时。同样的催化体系和反应温度下,超临界条件下 CO_2 与环氧乙烷的环加成反应速率约是 4.0 MPa- CO_2 恒压下的 2 倍。

用 NMR 光谱方法,证实了环氧乙烷对四齿席夫碱铝配合物 (SalenAlX) 中心金属离子的配位作用,提出了环氧乙烷是按碱式催化机理开环并插入 SalenAlX 的 $\text{Al}-\text{X}$ 键。用 FT-IR 光谱方法,研究了 CO_2 的活化及对铝配合物 $\text{Al}-\text{O}$ 键的插入反应,提出了碳酸乙烯酯是由形成的线形碳酸酯中间体经分子内环消除而产生的。阐明了碱性配体对铝配合物催化性能的促进作用机理,以及四齿席夫碱金属配合物/季铵盐或季膦盐双功能催化剂对环氧烷

烃和 CO_2 环加成反应的协同作用。

将可溶性氯铝酞菁和席夫碱铝、钴等配合物化学负载在一维有序 SiO_2 型介孔材料上,并用 FT-IR、XRD、UV-Vis、TGA 等光谱仪器表征了它们的性质。负载后的这些配合物主要是以单分子态存在,并呈现较高催化性能。

用负载化的席夫碱钴配合物作为主催化剂填充在固定床反应器中,将助催化剂季铵盐溶解在环氧乙烷中,实现了超临界条件下由 CO_2 和环氧乙烷反应高效率得到碳酸乙烯酯,环氧乙烷的转化率高达 85.6%。这是迄今第一例超临界 CO_2 兼具溶剂和反应物双重功能用于连续化反应的成功报道。

甲醇/二氯甲烷混合物改性的超临界 CO_2 是 MCM-41 介孔材料模板剂的良好萃取剂,萃取率超过 92%;且萃取出的模板剂仍保持其基本结构,可以重复用于 MCM-41 的合成。较之高温烧结方法,用超临界流体萃取方法获得 MCM-41 材料的介孔未发生收缩,且孔径分布均匀、材料骨架结晶性亦更高。

在以上工作的基础上,以乙二胺基硅烷偶联剂与无水 CuCl_2 形成的铜-乙二胺配合物 $[(\text{TPED})_2\text{CuCl}_2]$ 作为模式配合物,利用其硅氧烷基团与 MCM-41 材料表面的自由羟基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 之间醇解缩合反应,将铜配合物化学键合到 MCM-41 材料的表面,初步实现了 MCM-41 介孔材料中模板剂的移走和材料表面的同时改性,所获得材料仍然保持 MCM-41 基本性质,且孔径分布较均匀。

关键词:超临界 CO_2 ; 环加成反应; 四齿席夫碱铝配合物; 协同效应; MCM-41

Abstract

The present thesis originates from catalytic activation of CO_2 , and studies the cycloaddition of CO_2 with epoxides to produce corresponding cyclic carbonates under supercritical conditions. Some advantages for the utilization of supercritical CO_2 as both a solvent and a reactant will be discussed in catalytic syntheses of some organic compounds.

For understanding the phase behavior during homogeneous catalytic reaction of CO_2 and ethylene oxide to form ethylene carbonate under supercritical conditions, vapour-liquid equilibria in the system CO_2 /ethylene oxide at various temperatures and in the system CO_2 /ethylene oxide/ethylene carbonate at 110 °C have been studied in detail. It can be confirmed that the binary system of CO_2 and ethylene oxide has a continuous critical locus between both critical points of the pure components. The results also indicate that phase change must occur during the cycloaddition reaction of CO_2 and ethylene oxide under supercritical conditions.

Homogeneous catalytic formation of ethylene carbonate from supercritical CO_2 /ethylene oxide mixture was realized by using tetradentate Schiff-base aluminum complexes as catalysts. The effect of phase change during the reaction on the rate was also explored.

Various tetradentate Schiff-base aluminum complexes, which can be dissolved in supercritical CO_2 /ethylene oxide mixture, are effective catalysts for the cycloadditions of CO_2 and epoxides. Axial group, substitution on the aromatic rings of SalenAlX, and co-catalyst all affect catalytic properties of these aluminum complexes.

Among them, the binary catalyst consisted of SalenAl—(OCH₂CH₂)₃Cl and *n*-Bu₄NBr was found to be most effective and exhibited a catalytic activity of up to 2 340 turnovers/h at 110 °C, which was one of the highest for the cycloaddition of CO₂ to epoxides amongst the reported catalysts. With the same binary catalyst, the formation rate of ethylene carbonate under supercritical condition was about 2 times of that under 4.0 MPa CO₂ pressure at same temperature.

The interactions between ethylene oxide and tetradentate Schiff-base aluminum complexes (SalenAlX) were confirmed by means of NMR method. It was proposed that ethylene oxide was ring-opened according to base-catalyzed cleavage, and then inserted the Al—X bond of SalenAlX. Activation of CO₂ and its insertion towards Al—O bond of aluminum complexes to form intermediate—linear carbonates, which formed cyclic carbonate by intermolecular substitution, were studied by using FT-IR methods. The plausible mechanisms for cycloaddition of CO₂ and ethylene oxide are proposed with aluminum complex alone, or combined with a Lewis base as co-catalyst. The synergistic effect of SalenAlX/*n*-Bu₄NBr bifunctional catalyst for the cycloaddition reaction was discussed in detail.

Soluble aluminum phthalocyanine and Schiff-base aluminum, cobalt complexes were covalently bonded to the silica surface of ordered mesoporous MCM-41 molecular sieve. The anchoring resulted complexes were characterized by means of FT-IR, XRD, UV-Vis and TGA methods, and all exhibited high catalytic activities towards the cycloaddition of CO₂ and ethylene oxide, when a quaternary ammonium salt was used as co-catalyst.

In the presence of *n*-Bu₄NBr, the cobalt complex anchored onto MCM-41 was used as catalyst for the cycloaddition of CO₂ and ethylene oxide to continuously produce ethylene carbonate in a

fixed bed reactor. The conversion of ethylene oxide is up to 85.6%. This is first successful example that supercritical CO₂ was used as both a solvent and a reactant for continuous catalytic syntheses of organic compound.

The removal of up to 92% of the template from mesopores has been successfully achieved by treating as-synthesized pure siliceous MCM-41 with supercritical CO₂ modified with CH₂Cl₂/MeOH mixture. The extracted template retained its structure and property, and thus could be reused for preparation of MCM-41 material. Compared to high temperature calcination, the proposed method can avoid structure shrinkage, and retain highly uniform pore structure as well as high crystallinity.

On the basis of supercritical extraction, with di-N-[3-(trimethoxysilyl)-propylethylene]diamine Copper(II) dichloride [(TPED)₂CuCl₂] as model complex, simultaneous removal of the template and chemical implantation of transition metal complexes into mesopores by the condensation between the ethoxy groups of the silane chain and the silanol groups of MCM-41 was initially achieved by treating as-synthesized MCM-41 with supercritical CO₂ modified with CH₂Cl₂/MeOH mixture, resulting in the formation of functionalized material with uniform pore structure.

Keywords: supercritical CO₂; cycloaddition; tetradentate Schiff-base aluminum complex; synergistic effect; MCM-41

目 录

1 绪论	1
2 文献综述	2
2.1 引言	2
2.2 超临界流体及其性质	4
2.3 超临界流体作为化学反应溶剂的优势	8
2.4 超临界化学反应装置	10
2.5 超临界化学反应的研究现状	11
2.5.1 超临界流体中的均相催化反应	11
2.5.2 超临界流体中的多相催化反应	21
2.5.3 超临界流体中的酶催化反应	25
2.5.4 超临界流体中的高分子合成	26
2.5.5 超临界化学反应新的发展方向	30
2.6 小结	31
2.7 本书研究工作	32
3 超临界条件下二氧化碳/环氧乙烷二元体系以及它们与碳酸 乙烯酯三元体系相行为调查	34
3.1 引言	34
3.2 实验部分	35
3.2.1 原料及其提纯	35
3.2.2 实验设备	35
3.2.3 分析及数据处理	36
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 超临界二氧化碳/环氧乙烷二元体系中相行为的调查 ...	38
3.3.2 CO ₂ /环氧乙烷混合物的虚拟临界性质	39
3.3.3 超临界二氧化碳/环氧乙烷/碳酸乙烯酯三元体系 的相平衡	41

3.3.4	超临界条件下均相催化 CO_2 和环氧乙烷环加成反应过程中相行为的推测	42
3.4	小结	42
4	超临界条件下碳酸乙烯酯的均相催化合成	43
4.1	引言	43
4.2	实验部分	44
4.2.1	原料及其提纯	44
4.2.2	四齿席夫碱配体的合成	45
4.2.3	四齿席夫碱金属配合物的合成	46
4.2.4	仪器	49
4.2.5	环加成反应	49
4.3	结果与讨论	50
4.3.1	超临界二氧化碳/环氧乙烷混合物的性质	50
4.3.2	四齿席夫碱铝配合物的催化性能	50
4.3.3	路易斯碱对席夫碱铝配合物催化性能的促进效应	51
4.3.4	席夫碱铝配合物/季铵盐或季膦盐双功能催化剂的协同效应	52
4.3.5	SalenAlX 中苯环上取代基对其催化性能的影响	54
4.3.6	反应时间的影响	54
4.3.7	影响 CO_2 与环氧乙烷环加成反应的其他因素	56
4.3.8	其他四齿席夫碱金属配合物的催化性能	57
4.3.9	超临界条件下碳酸丙烯酯的催化合成	58
4.4	小结	58
5	四齿席夫碱铝配合物催化 CO_2 与环氧烷烃环加成反应机理的研究	60
5.1	引言	60
5.2	四齿席夫碱铝配合物催化的反应体系	60
5.2.1	环氧乙烷的开环	60
5.2.2	CO_2 的活化及活化 CO_2 对 Al—O 键的插入	65

5.3	Lewis 碱性配体对席夫碱铝配合物催化 CO_2 和环氧乙烷环加成反应的促进效应	69
5.4	四齿席夫碱铝配合物/季铵盐或季膦盐双功能催化剂的协同效应	70
5.5	小结	75
6	环加成反应催化剂的负载化研究	76
6.1	引言	76
6.2	实验部分	77
6.2.1	原料	77
6.2.2	合成	77
6.2.3	环加成反应	79
6.2.4	化学分析	80
6.2.5	仪器	80
6.3	结果与讨论	81
6.3.1	MCM-41 介孔材料负载可溶性氯铝酞菁	81
6.3.2	MCM-41 负载席夫碱铝、钴配合物	88
6.4	小结	90
7	超临界条件下由 CO_2 和环氧乙烷连续化合成碳酸乙烯酯	92
7.1	引言	92
7.2	实验部分	93
7.2.1	席夫碱钴配合物的负载化	93
7.2.2	仪器设备	95
7.2.3	连续化反应装置(图 7.2.2)	95
7.3	结果与讨论	96
7.4	小结	99
8	超临界流体用于萃取母体 MCM-41 介孔材料中的模板剂	100
8.1	引言	100
8.2	实验部分	101
8.2.1	原料	101
8.2.2	萃取工艺	101

8.3 结果与讨论	102
8.3.1 搅拌式反应釜中的超临界流体萃取	102
8.3.2 连续流动超临界流体萃取 MCM-41 介孔材料中的 模板剂	107
8.4 小结	108
9 MCM-41 介孔材料中模板剂的超临界萃取和材料表面的同 时改性	109
9.1 引言	109
9.2 实验部分	110
9.2.1 原料	110
9.2.2 铜配合物 $[(TPED)_2CuCl_2]$ 的合成	110
9.2.3 MCM-41 材料的改性	110
9.2.4 铜含量分析	111
9.3 结果与讨论	111
9.4 小结	116
10 结论	117
附录	119
参考文献	120
创新点摘要	135
作者学术成果索引	136
致谢	144

Table of Contents

1 Preface	1
2 Literature review	2
2.1 Introduction	2
2.2 Properties of supercritical fluids	4
2.3 Advantages of supercritical fluid as reaction solvent	8
2.4 Reactors suitable for supercritical reactions	10
2.5 Progress in supercritical reactions	11
2.5.1 Homogeneous catalysis in supercritical fluid	11
2.5.2 Heterogeneous catalysis in supercritical fluid	21
2.5.3 Enzyme-catalyzed reactions in supercritical fluid	25
2.5.4 Polymer synthesis in supercritical fluid	26
2.5.5 New focuses of supercritical reaction	30
2.6 Conclusion	31
2.7 Focuses of the present thesis	32
3 Study on phase behavior of binary CO₂/ethylene oxide system, and their ternary system with ethylene carbonate in supercritical condition	34
3.1 Introduction	34
3.2 Experimental section	35
3.2.1 Reagents and their purification	35
3.2.2 Instruments	35
3.2.3 Data analysis	36