多组分串联策略固定CO₂制碳酸二甲酯和 α -羟基酮

张乾霞, 刘平, 张侃, 韩丽华, 宋清文*

中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001

* 联系人, E-mail: songqingwen@sxicc.ac.cn

2020-04-01 收稿, 2020-05-16 修回, 2020-06-11 接受, 2020-06-29 网络版发表

国家自然科学基金(21602232)和山西省自然科学基金(201701D221057)资助

摘要 碳酸二甲酯(dimethylcarbonate, DMC)是一种绿色化工产品, 可用做汽油添加剂、锂电池电解液以及替代剧毒的合成试剂如光气和硫酸二甲酯。使用储量丰富、无毒、廉价易得且可再生的CO₂作为羰基源制备DMC得到广泛关注。然而, 理想的甲醇和CO₂反应路线受到热力学限制, 反应转化率非常低, 如何提高催化反应效率面临巨大挑战。本文设计并验证了热力学有利的CO₂、炔丙醇和甲醇三组分串联反应制备DMC和 α -羟基酮的路线。使用廉价ZnI₂/DBU协同催化体系, 对该串联反应进行了系统研究。详细考察了金属催化剂、温度、压力、原料配比以及溶剂等对反应的影响。结果显示, 在140°C和6 MPa CO₂条件下, DMC收率达到37.3%。最后, 结合实验结果和文献报道提出该新路线可能的反应机理。

关键词 二氧化碳, 锌催化, 串联反应, 碳酸二甲酯, α -羟基酮

CO₂具有储量丰富、无毒、廉价易得和可再生等优点, 在有机合成中可作为碳一结构单元替代传统的CO和光气等, 制备高附加值化学品和清洁燃料^[1-4]。

碳酸二甲酯(dimethylcarbonate, DMC)作为绿色合成和环境友好型中间体能够在羰基化、甲基化和酯交换等诸多领域替代剧毒的合成试剂(如光气和硫酸二甲酯)^[5,6]。同时, DMC在燃料和油品添加剂等方面获得广泛应用^[7], 且其生产过程具有安全、方便和污染小等特点, 我国在“八五”和“九五”期间将其列为重点项目^[8,9]。

以CO₂为原料合成DMC, “变废为宝”, 符合绿色化学的基本原则, 同时还能够潜在促进碳减排^[8,10]。目前, 通过CO₂制备DMC主要有酯交换法、尿素醇解法和甲醇直接合成法。其中, 酯交换法和尿素醇解法均是基于CO₂为原料间接合成DMC。尿素醇解法对环境没有污染, 符合绿色工艺, 但还有很多配套工程问题亟须解

决。另外, 酯交换法是目前工业生产路线, 工艺投资大且成本高。而直接合成法中甲醇和CO₂价格低廉, 受到越来越多的关注, 但该反应在热力学上不利。通过一般催化脱水策略, 收率普遍很低^[11]。另外, 甲醇和CO₂的反应是可逆反应, 除去反应过程中生成的水可以促进反应向生成产物的方向进行。为使平衡正向移动, 研究中常常使用脱水剂^[12-15]。但脱水剂的使用, 引入了更多更复杂的副反应, 反而降低了目标产物的选择性。

有多种高效方法报道了通过炔丙醇和CO₂反应制备 α -亚甲基环状碳酸酯以及不对称的 β -羰基烷氧基酯^[16-18]。此外, α -羟基酮可通过炔丙醇和水分子的水合反应^[19,20]以及其他合成路径获得^[21,22]。基于此, 本研究设计炔丙醇、甲醇和CO₂三组分热力学有利串联新反应(表S1)。该反应经过羧化环化、醇解反应和 β -羰基烷氧基酯交换等步骤, 通过“一锅”反应直接合成DMC和 α -羟基酮^[23,24]。反应中CO₂作为双羰基化试剂, 原子利

引用格式: 张乾霞, 刘平, 张侃, 等. 多组分串联策略固定CO₂制碳酸二甲酯和 α -羟基酮. 科学通报, 2020, 65: 3429-3437

Zhang Q X, Liu P, Zhang K, et al. Multicomponent cascade strategy of CO₂ fixation for synthesis of dimethyl carbonate and α -hydroxy ketone (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3429-3437, doi: 10.1360/TB-2020-0351

用率为100%, 实现了CO₂的高值化利用.

1 实验

(i) 主要试剂及仪器. CO₂购自济宁协力特种气体有限公司(纯度99.99%). 实验中所有原材料均没有经过进一步纯化, 直接用于实验. Ag₂CO₃(99.9%)、AgBr(99.9%)、AgI(99%)、乙酸银(99.5%)、磷酸银(Ag₃PO₄, 77%)、CoC₂O₄·2H₂O(Co≥31%)、CoCl₂·6H₂O(AR)、乙酰丙酮钴(Co(C₅H₇O₂)₃, 97%)、ZnCl₂(99.95%)、ZnBr₂(99.9%)、ZnI₂(99.99%)、乙酸锌(99.99%)、CuCl、CuBr、NiBr₂等催化剂, 2-甲基-3-丁炔-2-醇(98%)、1-辛炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)、1,1,3,3-四甲基胍(TMG)等购自阿拉丁试剂有限公司. 甲醇(AR)购自天津市风船化学试剂科技有限公司. 乙腈(分析纯)购自福晨化学试剂有限公司. 乙酸乙酯(分析纯)购自天津市光复科技发展有限公司. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和甲苯(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司. 石油醚购自天津市科密欧试剂有限公司. 气相色谱分析(GC)使用配有火焰离子化检测器和毛细管柱(KB-17, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)的BEIFEN 3420A色谱仪进行. ¹H和¹³C NMR光谱由Bruker AVANCE III 400 MHz光谱仪分别在400和100.6 MHz测试记录, 其中¹H NMR光谱测试使用CDCl₃(7.26 ppm)或DMSO-*d*₆(2.50 ppm)作溶剂, ¹³C NMR光谱测试使用CDCl₃(77.00 ppm)作溶剂.

(ii) CO₂的催化转化反应. 向加有磁子的不锈钢高压反应釜中依次加入定量的催化剂、反应底物、溶剂等(在空气氛围下操作); 密封后, 通入CO₂, 在一定温度和压力下反应.

(iii) 产物收率分析. 反应结束后, 冷水浴冷却至室温, 释放出多余的气体, 尾气使用高沸点溶剂吸收并回收检测, 移出反应液和产物, 用溶剂洗涤反应釜, 合并有机相后离心分离, 通过旋转蒸发器除去有机溶剂后, 经过柱层析(使用石油醚和乙酸乙酯混合液为洗脱剂, 体积比100:1~10:1)方法分离出目标产物, 称量质量并计算收率. 产物经核磁共振光谱确认. 部分低沸点化合物通过气相色谱定性和定量. 气相色谱升温程序: 40℃恒温保持4 min, 以10℃/min升温至200℃并保持10 min, 然后以5℃/min升温至230℃, 在此温度下保持30 min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

首先, 以2-甲基-3-丁炔-2-醇(**1a**)、甲醇(**2a**)和CO₂三组分反应作为模板反应进行后续研究. 以DBU作为共催化剂(表S2), 在2 MPa、100℃和1 mL DMF条件下合成DMC(**3a**)和3-羟基-3-甲基-2-丁酮(**4a**). 随后选择考察了一系列钴盐、银盐和锌盐的催化活性(表1). 当不使用任何催化剂时, 反应不发生(表1, 序号1). 另外, CoCl₂·6H₂O没有表现出催化活性(表1, 序号2). 以CoC₂O₄·2H₂O、Co(C₅H₇O₂)₃、Ag₂CO₃、CH₃COOAg或NiBr₂为催化剂时, 得到较低收率的目标产物**3a**, 但同时得到了较高收率的**4a**(表1, 序号3~5, 8, 18). 从实验结果来看, **1a**转化率高于90%, 但**2a**转化率较低, 说明α-亚甲基环状碳酸酯(**IM-1**)合成是快速反应步骤, 甲醇醇解反应速度相对较慢. 另外, α-羟基酮收率远高于DMC, 证明在强碱性条件下α-羟基酮也会来源于α-亚甲基环状碳酸酯水解^[24]或其他路径, 即未按照既定路线进行. 之后又分别考察了AgBr、AgI、Ag₃PO₄、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂和Zn(CH₃COO)₂的催化活性(表1, 序号6, 7和9~13), 产物**3a**收率提高, 而**4a**收率有较大幅度降低. 其中, 碘化锌体系所对应的两种产物收率差距较小, 催化既定路线选择性较好, 产物**3a**和**4a**的收率分别为13.1%和16.2%. 以CuCl、CuBr、NiO或NiFe₂O₄为催化剂时, 产物收率有所提高, 但中间产物收率明显高于产物, 表明该催化条件下反应更多停留在中间产物阶段(表1, 序号14~17), 后续反应较慢. 基于以上结果分析, 锌盐更有利于该三组分反应的进行, ZnI₂为催化剂时, 产物收率最高. 随后, 我们对不同碱性共催化剂如DBN、TBD和TMG进行了考察(表1, 序号19~21), 发现ZnI₂/DBU体系下, 综合产物收率和选择性表现最好, 可见共催化剂碱性对反应有较大促进作用.

2.2 温度的影响

在筛选得到效果较优的金属催化体系之后, 进一步考察了温度对三组分反应的影响(图1). 实验数据显示温度低于60℃时, 反应主要停留在中间产物α-亚甲基环状碳酸酯**IM-1**阶段而未进一步进行后续串联反应, α-羟基酮的生成主要来自环状碳酸酯的水解. 随着温度升高, **3a**和**4a**收率总体趋势提高(图1(c)), 升温有利于链状碳酸酯和DMC生成, 也加快了反应速率. 当温度升至160℃时, DMC收率骤降. 另外, 原料转化率远远高

表 1 过渡金属催化剂及共催化剂催化炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应性能考察^{a)}

Table 1 Screening on three-component cascade reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂ catalyzed by various transition metal catalysts and co-catalysts

序号	催化剂	共催化剂	1a转化率(%)	2a转化率(%)	IM-1收率(%)	IM-2收率(%)	3a收率(%)	4a收率(%)
1	-	-	0	0	0	0	0	0
2	CoCl ₂ ·6H ₂ O	DBU	51.3	6.4	1.6	1.8	0	11
3	CoC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	DBU	96.4	15.8	9.2	11.8	1.5	74.1
4	Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	DBU	98.2	6.6	2.5	8.6	3.1	87
5	Ag ₂ CO ₃	DBU	101.5	37.5	6.1	21.5	1.9	42.0
6	AgBr	DBU	101.7	59.6	16.3	40.2	10.4	20.2
7	AgI	DBU	102.3	58.9	16.4	36.4	7.7	16.7
8	CH ₃ COOAg	DBU	99.2	29.2	3.8	10.0	1.1	62.3
9	Ag ₃ PO ₄	DBU	101.5	38.3	14.0	29.8	6.9	32.1
10	ZnCl ₂	DBU	101.7	52.4	34.0	27.5	6.1	27.4
11	ZnBr ₂	DBU	100.6	58.5	50.8	24.2	7.3	19.3
12	ZnI ₂	DBU	100.7	60.8	40.8	29.6	13.1	16.2
13	Zn(CH ₃ COO) ₂	DBU	100.8	57.2	35.4	26.9	10.4	21.8
14	CuCl	DBU	99.6	55.1	19.6	31.4	5.7	29.7
15	CuBr	DBU	99.2	57.4	23.8	33.0	6.0	25.0
16	NiO	DBU	99.7	52.1	28.4	33.5	7.1	15.9
17	NiFe ₂ O ₄	DBU	87.5	51.8	24.5	24.2	4.4	18.4
18	NiBr ₂	DBU	93.5	43.8	5.7	1.4	0.0	34.1
19	ZnI ₂	DBN	98.1	34.8	30.1	3.3	0.3	31.3
20	ZnI ₂	TBD	95.2	40.3	40.9	10.5	2.3	18.5
21	ZnI ₂	TMG	91.8	50.4	55.8	16.4	6.9	12.9

a) 反应条件: 1a(420.5 mg, 5 mmol), 2a(320.4 mg, 10 mmol), 催化剂(1 mmol), 共催化剂(2.5 mmol), DMF(1 mL), CO₂(2 MPa), 100°C, 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量

图 1 (网络版彩色)温度对炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应的影响. (a) 原料1a和2a的转化率; (b) 中间产物IM-1和IM-2收率; (c) 产物3a和4a收率
Figure 1 (Color online) Temperature effect on three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂. (a) Conversion of raw materials 1a and 2a; (b) yield of intermediate products IM-1 and IM-2; (c) yield of products 3a and 4a

于中间产物和目标产物收率之和, 显示未知副反应在加剧进行. 超过120°C时, 中间产物IM-1和IM-2也有大幅度的降低(图1(b)), 但原料转化率变化不大(图1(a)), 因此加剧的副反应可能发生在 α -亚甲基环状碳酸酯和炔醇原料之间. 反应条件如下: **1a**(420.5 mg, 5 mmol), **2a**(320.4 mg, 10 mmol), ZnI₂(319.2 mg, 1 mmol), DBU(380.5 mg, 2.5 mmol), DMF(1 mL), CO₂(2 MPa), 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量.

2.3 压力的影响

之后, 进一步考察了压力对该反应的影响(表2). 结果显示, 压力升高, 相应的中间产物和目标产物收率都有所提高. 压力高于6 MPa后, 目标产物收率增加不明显. 总体上, CO₂压力不高于6 MPa时, 提高压力能够加快反应速率.

2.4 原料配比的考察

DMC和 α -羟基酮收率随原料配比变化曲线如图2

所示. 从图2(b)中可以看出, 原料配比(**2a:1a**)在1~2范围内, 产物收率随着原料中甲醇含量增加而提高. 原料配比大于2时, α -羟基酮略有降低, 而DMC收率较大幅度递减. 图2(a)显示, 随着甲醇含量的增加, 一定程度上促进了反应的转化, DMC收率提高. 但是甲醇含量过高反而降低原料的转化率, 说明甲醇的促进效应受限. 甲醇浓度提高, 也可能稀释反应物或产生溶剂效应, 不利于第一步催化环化反应进行. 反应条件如下: **1a**(420.5 mg, 5 mmol), **2a**(5~20 mmol), ZnI₂(319.2 mg, 1 mmol), DBU(380.5 mg, 2.5 mmol), DMF(1 mL), CO₂(6 MPa), 140°C, 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量.

2.5 溶剂的筛选

在上述反应条件基础上, 进一步考查了溶剂对三组分反应的影响(表3). 可以看出溶剂对反应影响较大. 选择二氯甲烷、四氢呋喃或乙酸乙酯为溶剂时, DMC收率低于20%; 选择甲苯、1,4-二氧六环或乙腈为溶剂时, DMC收率低于30%; 而选择二甲亚砜或DMF为溶

表 2 压力对炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应的影响^{a)}

Table 2 Pressure effect on three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂

序号	压力(MPa)	1a 转化率(%)	2a 转化率(%)	IM-1收率(%)	IM-2收率(%)	3a 收率(%)	4a 收率(%)
1	1.5	99.2	69.0	2.8	4.5	22.3	52.7
2	3.0	98.6	71.0	3.1	7.9	23.3	63.5
3	4.5	96.1	69.5	4.4	16.9	29.5	61.9
4	6.0	95.2	69.0	5.6	17.3	32.5	61.5
5	8.0	95.9	69.6	4.7	19.7	32.7	63.8

a) 反应条件: **1a**(420.5 mg, 5 mmol), **2a**(320.4 mg, 10 mmol), ZnI₂(319.2 mg, 1 mmol), DBU(380.5 mg, 2.5 mmol), DMF(1 mL), 140°C, 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量

图 2 (网络版彩色)原料配比对炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应的影响. (a) 原料**1a**和**2a**转化率; (b) 产物**3a**和**4a**收率

Figure 2 (Color online) The effect of the raw material ratio on three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂. (a) Conversion of raw materials **1a** and **2a**; (b) yield of products **3a** and **4a**

表 3 溶剂对炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应的影响Table 3 Solvent effect on three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂

序号	溶剂	1a转化率(%)	2a转化率(%)	IM-1收率(%)	IM-2收率(%)	3a收率(%)	4a收率(%)
1	甲苯	94.2	69.1	8.6	23.3	23.2	63.0
2	二甲基亚砜	93.8	65.3	3.8	14.9	33.8	66.1
3	二氯甲烷	101.4	71.0	30.5	27.0	15.9	22.8
4	四氢呋喃	98.2	56.3	4.3	15.0	19.9	69.9
5	乙酸乙酯	100.3	85.6	24.6	29.6	10.2	38.7
6	1,4-二氧六环	100.4	69.1	13.7	24.8	20.7	41.4
7	乙腈	99.2	60.3	15.0	34.2	28.9	49.7
8	DMF	99.6	60.1	3.4	14.1	37.3	75.7

a) 反应条件: 1a(420.5 mg, 5 mmol), 2a(320.4 mg, 10 mmol), ZnI₂(319.2 mg, 1 mmol), DBU(380.5 mg, 2.5 mmol), 溶剂(1 mL), CO₂(6 MPa), 140°C, 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量

表 4 催化剂量对炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应的影响^{a)}Table 4 Effect of catalyst loading on three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂

序号	ZnI ₂ 含量(mol%)	1a转化率(%)	2a转化率(%)	IM-1收率(%)	IM-2收率(%)	3a收率(%)	4a收率(%)
1	5	37.6	15.5	20.5	2.5	2.6	13.3
2	10	99.6	62.2	4.5	17.7	31.8	63.8
3	20	99.6	60.1	3.4	14.1	37.3	75.7
4	30	95.8	58.9	2.4	13.2	28.4	71.1
5	40	99.7	62.6	5.3	19.6	26.3	57.4

a) 反应条件: 1a(420.5 mg, 5 mmol), 2a(320.4 mg, 10 mmol), DBU(380.5 mg, 2.5 mmol), DMF(1 mL), CO₂(6 MPa), 140°C, 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量

剂时, DMC收率大于30%. DBU和ZnI₂可能发生相互作用形成复合物, 在相对较高温度下, 不同溶剂极性大小会影响复合物的热稳定性和催化过程.

2.6 催化剂量的筛选

考察了催化剂量对反应的影响, 结果如表4所示. 当催化剂量低于20%时, 随着催化剂量的增加, 中间产物IM-1逐渐减少, IM-2先增加后减小, 当催化剂量为5%时, 反应主要停留在IM-1(第一步); 当催化剂量增

大到10%时, 反应进一步进行停留到IM-2(第二步); 当催化剂量增大到20%时, 反应进一步向目标产物转化. 而继续增大催化剂量, 产物收率反而降低, 这可能是由于锌盐和有机碱络合程度增加, 降低了体系的碱性, 而碱性在第二步和第三步反应中至关重要.

2.7 反应时间的考察

最后, 对时间变化情况进行了考察. 结果显示, 反应时间为10 h时, 3a收率最高; 继续延长时间, 3a收率反

表 5 反应时间对炔丙醇、甲醇和CO₂三组分反应的影响^{a)}Table 5 Effect of reaction time on three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂

序号	反应时间(h)	1a转化率(%)	2a转化率(%)	IM-1收率(%)	IM-2收率(%)	3a收率(%)	4a收率(%)
1	5	97.9	66.4	11.5	27.4	26.7	49.3
2	10	99.6	60.1	3.4	14.1	37.3	75.7
3	18	96.3	45.1	5.2	5.9	33.5	85.6
4	24	94.0	50.1	5.1	2.7	26.6	84.0

a) 反应条件: 1a(420.5 mg, 5 mmol), 2a(320.4 mg, 10 mmol), ZnI₂(319.2 mg, 1 mmol), DBU(380.5 mg, 2.5 mmol), DMF(1 mL), CO₂(6 MPa), 140°C. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量

表6 炔丙醇、甲醇和CO₂的三组分反应^{a)}Table 6 Three-component reaction of propargylic alcohol, methanol and CO₂

序号	3a收率(%)	产物4	4收率(%)
1	37.3		75.7
2	22.5		69.3
3	25.1		58.7
4	31.8		33.8

a) 反应条件: **1** (5 mmol), **2a** (320.4 mg, 10 mmol), ZnI₂ (319.2 mg, 1 mmol), DBU (380.5 mg, 2.5 mmol), DMF (1 mL), CO₂ (6 MPa), 140°C, 10 h. 以联苯作为内标物, 气相色谱分析定量

而略有降低, 中间体**IM-1**和**IM-2**也相应降低; 而**4a**随着时间延长收率有较大的增幅. 由此可见, 延长时间会加剧副反应进行(表5), 进而影响整个过程的选择性.

2.8 底物拓展

在较优反应条件下, 进一步研究了炔丙醇底物的适用范围(表6). 炔丙位有链状烷基和芳香基团都能够得到目标产物DMC(**3a**), 但比甲基取代时对应的**3a**收率略低, 这可能由于空间位阻效应降低了底物活性. 对于仲醇底物(**1d**), 该反应 α -羟基酮产物(**4d**)收率表现出了显著差异, 其数值接近**3a**的收率. 原因可能是该类底物形成的 α -亚甲基环状碳酸酯中间体不稳定, 快速发生醇解反应, 从而避免了其发生水解反应的过程.

2.9 机理研究

基于本研究工作结果和文献[16~19,23~25]报道, 提出了可能的反应机理(图3). 反应主要分为3步: (1) 炔丙醇二氧化碳羧化环化; (2) α -亚甲基环状碳酸酯**IM-1**醇解; (3) β -碳基烷氧基酯**IM-2**和甲醇酯交换. 首先,

图3 ZnI₂/DBU催化炔丙醇、甲醇和CO₂三组分串联反应机理Figure 3 Proposed mechanism for ZnI₂/DBU-catalyzed cascade reaction of propargylic alcohols, methanol and CO₂

图 4 可能的副反应
Figure 4 Possible side reaction

ZnI₂和DBU作用形成复合物,进而活化炔丙醇和CO₂得到过渡态I,而后I发生分子内环化(I-II-III),最后得到中间体IM-1。然后,在DBU催化下,由甲醇亲核进攻IM-1发生醇解反应,再经烯醇式互变异构为酮式,得到中间产物β-羰基烷氧基酯IM-2。最后,IM-2进一步和甲醇进行催化酯交换反应生成DMC和α-羟基酮。此外,中间体IM-1在碱性条件下会水解生成α-羟基酮,同时,也可能和炔丙醇底物发生醇解反应(图4)。基于实验结果,该体系还可能在高温强碱环境下发生诸如β-羰基烷氧基酯降解反应,同时也会生成α-羟基酮(图4)。

3 结论

本工作发展了廉价且环境友好的ZnI₂体系催化炔

丙醇、甲醇和CO₂的三组分串联反应合成DMC和α-羟基酮的方法。对金属组分、反应温度和压力、原料组成比例以及溶剂等关键参数进行了详细考察,同时分析了不同参数对反应结果产生的可能原因。以ZnI₂/DBU作为催化剂,目前DMC收率最高达到37.3%,对应α-羟基酮收率75.7%。通过探索反应中各组分包括中间体转化率或收率随反应条件的变化关系,认为中间体β-羰基烷氧基酯与甲醇的酯交换反应可能是该三组分反应的决速步骤。结合本工作实验结果和文献报道,我们提出了该串联反应的可能机理。该体系比较复杂,仍有副反应机理不清楚;串联反应中多个分步反应的动力学仍待进一步系统研究,为构建制备DMC和α-羟基酮更加高效的催化方法提供可靠的理论基础。

致谢 感谢中国科学院山西煤炭化学研究所夏铭博士和天津理工大学许良华博士为本工作提供模型化合物热力学数据和计算帮助。

参考文献

- 1 Otto A, Grube T, Schiebahn S, et al. Closing the loop: Captured CO₂ as a feedstock in the chemical industry. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3283–3297
- 2 Fiorani G, Guo W, Kleij A W. Sustainable conversion of carbon dioxide: The advent of organocatalysis. *Green Chem*, 2015, 17: 1375–1389
- 3 Lal R. Sequestration of atmospheric CO₂ in global carbon pools. *Energy Environ Sci*, 2008, 1: 89–99
- 4 Song Q W, Zhou Z H, He L N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide. *Green Chem*, 2017, 19: 3707–3728
- 5 Zhang X J, Cheng Y Q. Application of dimethyl carbonate, the green materials in the chemical process (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 2005, 26: 40–43 [张雪娇, 程永清. 化工生产中“绿色原料”: 碳酸二甲酯的应用. 化学工业与工程技术, 2005, 26: 40–43]
- 6 Prakoso N I, Pangestu P H, Wahyuningsih T D. O-methylation of natural phenolic compounds based on green chemistry using dimethyl carbonate. *IOP Conf Ser-Mater Sci Eng*, 2010, 107: 012065
- 7 Sharma S, Ameta S C, Sharma V K. Use of dimethyl carbonate (DMC) as methylating agent under microwave irradiation—A green chemical approach. *Lec Notes Eng Comput Sci*, 2010, 2187: 479–482
- 8 Yuan L T, Li X X, Zhou G W. Technology progress of dimethyl carbonate synthesised from CO₂ (in Chinese). *Henan Chem Ind*, 2013, 30: 17–19 [袁伦天, 李晓雪, 周广文. 由二氧化碳合成碳酸二甲酯技术进展. 河南化工, 2013, 30: 17–19]
- 9 Chen J B. Synthesis methods of dimethyl carbonate and development trend (in Chinese). *Liaoning Chem Ind*, 2011, 16: 138–147 [陈久标. 碳酸二甲酯的合成方法及发展趋势. 辽宁化工, 2011, 40: 1079–1083]

- 10 Cao Y, Cheng H, Ma L, et al. Research progress in the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol. *Catal Surv Asia*, 2012, 16: 138–147
- 11 Marin C M, Li L, Bhalkikar A, et al. Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts. *J Catal*, 2016, 340: 295–301
- 12 Honda M, Suzuki A, Noorjahan B, et al. Low pressure CO₂ to dimethyl carbonate by the reaction with methanol promoted by acetonitrile hydration. *Chem Commun*, 2009, (30): 4596–4598
- 13 Honda M, Tamura M, Nakagawa Y, et al. Ceria-catalyzed conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate with 2-cyanopyridine. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1341–1344
- 14 Zhao T, Hu X, Wu D, et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol at room temperature using imidazolium hydrogen carbonate ionic liquid as a recyclable catalyst and dehydrant. *ChemSusChem*, 2017, 10: 2046–2052
- 15 Zhang Z, Liu S, Zhang L, et al. Driving dimethyl carbonate synthesis from CO₂ and methanol and production of acetylene simultaneously using CaC₂. *Chem Commun*, 2018, 54: 4410–4412
- 16 Zhou Z, Xia S, He L. Green catalysis for three-component reaction of carbon dioxide, propargylic alcohols and nucleophiles. *Acta Phys Chim Sin*, 2018, 34: 838–844
- 17 Zhou Z H, Song Q W, Xie J N, et al. Silver(I)-catalyzed three-component reaction of propargylic alcohols, carbon dioxide and monohydric alcohols: Thermodynamically feasible access to β -oxopropyl carbonates. *Chem Asian J*, 2016, 11: 2065–2071
- 18 Hu J, Ma J, Lu L, et al. Synthesis of asymmetrical organic carbonates using CO₂ as a feedstock in AgCl/ionic liquid system at ambient conditions. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1292–1297
- 19 He H, Qi C, Hu X, et al. Efficient synthesis of tertiary α -hydroxy ketones through CO₂-promoted regioselective hydration of propargylic alcohols. *Green Chem*, 2014, 16: 3729–3733
- 20 Zhao Y, Yang Z, Yu B, et al. Task-specific ionic liquid and CO₂-cocatalysed efficient hydration of propargylic alcohols to α -hydroxy ketones. *Chem Sci*, 2015, 6: 2297–2301
- 21 Hoyos P, Sinisterra J V, Molinari F, et al. Biocatalytic strategies for the asymmetric synthesis of α -hydroxy ketones. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 288–299
- 22 Liang Y F, Jiao N. Highly efficient C–H hydroxylation of carbonyl compounds with oxygen under mild conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 548–552
- 23 Zhou Z H, Song Q W, He L N. Silver(I)-promoted cascade reaction of propargylic alcohols, carbon dioxide, and vicinal diols: Thermodynamically favorable route to cyclic carbonates. *ACS Omega*, 2017, 2: 337–345
- 24 Song Q W, Zhao Q N, Li J Y, et al. Selective conversion of CO₂ and switchable alcohols into linear or cyclic carbonates via versatile zinc catalysis. *Synthesis*, 2018, 50: 739–746
- 25 Hu J, Ma J, Zhu Q, et al. Zinc(II)-catalyzed reactions of carbon dioxide and propargylic alcohols to carbonates at room temperature. *Green Chem*, 2016, 18: 382–385

补充材料

表S1 模型反应DFT计算

表S2 空白对照实验

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “多组分串联策略固定CO₂制碳酸二甲酯和 α -羟基酮”

Multicomponent cascade strategy of CO₂ fixation for synthesis of dimethyl carbonate and α -hydroxy ketone

Qianxia Zhang, Ping Liu, Kan Zhang, Lihua Han & Qingwen Song^{*}

State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

^{*} Corresponding author, E-mail: songqingwen@sxicc.ac.cn

Much attention was paid to carbon dioxide (CO₂) utilized as green C₁ building block in organic synthesis due to its good features such as abundance, nontoxicity and renewability. However, the efficiency of many CO₂-involved transformations is very low due to the thermodynamic limitation, and the trouble hinders the industrial process. Dimethyl carbonate (DMC), being labeled as a green chemical, is widely applied in fuel additives, lithium battery electrolyte, and substitutes carbon monoxide and phosgene as carbonyl source in organic synthesis. Traditional routes to DMC were “two-step” indirect methods including urea/diols-methanol and epoxide/CO₂-methanol protocols through the cyclic carbonate intermediate. Nevertheless, the processes are complicated. During the past decade years, more and more attention was paid to direct synthesis of DMC from CO₂ and methanol because of its very simple process and easily available raw materials. However, the efficiency is very low due to the thermodynamic limitation. The removal of water generated in the process can effectively promote the reaction and increase the yield of DMC. Generally, the use of at least quantitative dehydrating agent was chosen along with the produce of much waste, and meanwhile side reactions was easily introduced which reduces the DMC selectivity. Till now, the field still faces great challenge. To solve the thermodynamic problem in the reaction of CO₂ and methanol, here, a novel favorable multicomponent cascade strategy namely three-component reaction of propargylic alcohols, methanol and CO₂ for the synthesis of DMC was proposed. In this scheme, the potential “water molecule” was transferred into propargylic alcohol with the avoidance of dehydration process. In the same time, the concurrent α -hydroxyl ketone traditionally synthesized through the hydration reaction of propargylic alcohol was also obtained. Herein, an efficient and atom-economical Zn(II)-catalyzed three-component reaction was developed, in which CO₂ was used as a dicarbonylation reagent with 100% atom economy. The influence of various parameters including metal species, co-catalysts, temperature, pressure, raw material ratio and solvents was carefully examined. Because the coupling reaction involved several steps in different types, the comprehensive effect was also displayed. After the detailed study, 37.3% DMC and 75.7% α -hydroxyl ketone were obtained under the optimal conditions (ZnI₂ 20mol%, DBU 50mol%, DMF as solvent, 6 MPa CO₂, 140°C, 10 h). Moreover, wide propargylic alcohol scope of the three-component reaction was demonstrated. In this work, the stable intermediate including α -methylene cyclic carbonate and chain carbonate was carefully analyzed and quantified. Finally, the plausible catalytic reaction mechanism was proposed. Based on the literature reports and our work, the compatible functional metal catalyst being able to effectively activate CO₂ and alcohol substrate was concluded. This project establishes robust catalytic schemes of CO₂ conversion and initiates new routes to dimethyl carbonate and α -hydroxyl ketones. These theories will provide new thoughts for the further study on CO₂ utilization.

carbon dioxide, zinc catalysis, cascade reaction, dimethyl carbonate, α -hydroxyl ketones

doi: [10.1360/TB-2020-0351](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0351)