

磺胺嘧啶银/超强碱协同催化 CO₂/醇耦合反应选择性制碳酸二甲酯

张福灿^{1,2}, 刘 平¹, 张 侃¹, 吉可明^{1,*}, 张建利³, 赵 亮², 宋清文^{1,*}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001;

2. 中国石油大学(北京) 重质油国家重点实验室, 北京 102249;

3. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 甲醇、CO₂ 和炔丙醇三组分耦合反应为合成绿色化学品碳酸二甲酯(DMC)提供了一种热力学有利新路径。本工作针对该方法中存在的 DMC 收率低、中间产物转化速率慢的问题, 研究了炔烃衍生物 α -单取代炔丙醇在耦合反应中对 DMC 收率及选择性的影响。发展了磺胺嘧啶银与超强碱协同催化串联反应策略, 进一步提升了反应效率。考察了催化剂、共催化剂、催化剂用量、溶剂、温度、原料比、压力和时间等因素的影响规律。最优的条件下, DMC 选择性达 89.5%, 收率 55.6%。研究表明, 炔丙醇的结构会显著影响反应进程, 同时, 磺胺嘧啶银与 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)的协同催化作用是高收率、高选择性获得 DMC 的关键因素。

关键词: 碳酸二甲酯; 二氧化碳转化; 耦合反应; 协同催化

中图分类号: O622.5

文献标识码: A

Selective synthesis of dimethyl carbonate via the coupling reaction of CO₂ and alcohols by the synergistic catalysis of silver sulfadiazine and superbase

ZHANG Fu-can^{1,2}, LIU Ping¹, ZHANG Kan¹, JI Ke-ming^{1,*},
ZHANG Jian-li³, ZHAO Liang², SONG Qing-wen^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Chinese University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China;

3. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The three-component coupling of methanol, CO₂ and propargyl alcohol to manufacture dimethyl carbonate (DMC) provides a new, thermodynamic favorable and green chemical synthesis route. In this work, to overcome the problems of low DMC yield and slow conversion rate of intermediates, the synergistic catalytic strategy of silver sulfadiazine and superbase is developed to improve the reaction efficiency. The effect of various parameters i.e. catalyst and cocatalyst types, catalyst loading, solvent, temperature, proportion of raw materials, pressure and time on the coupling reactions is investigated in detail. Under the optimal conditions, the selectivity of DMC is 89.5% with the yield of 55.6%. And the effect of alkyne derivative α -monosubstituted propargyl alcohol on the efficiency and selectivity of DMC are also studied. The mechanism study shows that propargyl alcohols with different structures apparently affect the reaction process, and the synergistic catalysis of silver sulfadiazine/1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) is the reason for the high yield and selectivity of DMC.

Key words: dimethyl carbonate; carbon dioxide conversion; coupling reaction; synergistic catalysis

CO₂ 是一种丰富、无毒的碳资源, 将其转化为化学品是绿色化学的一个重要目标。到目前为止, CO₂ 已成功转化为各种化学品, 例如有机碳酸酯、聚碳酸酯、含氮衍生物、甲酸和醇类等^[1-5]。但

由于 CO₂ 的化学惰性, 其转化过程面临很多问题, 其中, 高选择性合成化学品研究在学术界和工业界都备受关注。

DMC 分子中含有丰富的官能团, 可作为羰基

Received: 2022-05-19; Revised: 2022-07-07

* Corresponding author. E-mail: jikeming@sxicc.ac.cn, songqingwen@sxicc.ac.cn.

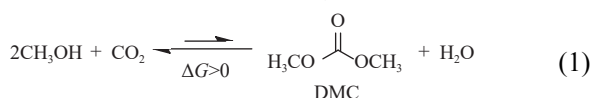
The project was supported by the Natural Science Foundation of Shanxi (20210302123002, 202103021223460), Technical research and development project from Lu'an Chemical Industry Group Co., Ltd. and the Foundation of State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering (2022-K20).

山西省自然科学基金(20210302123002, 202103021223460), 潞安化工集团有限公司研发基金和省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放基金(2022-K20)资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

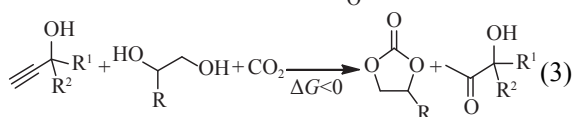
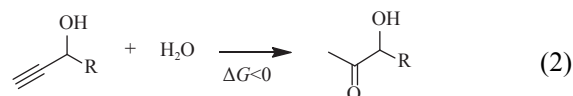
化或甲基化试剂,代替光气、氯甲烷等剧毒物,用于多种精细化学品的合成。DMC 也可作为电解液,保证低温下的锂电池具有高活性。DMC 分子中的氧含量为 53%,可以代替甲基叔丁基醚作为一种绿色汽油添加剂,使汽油得到更高的辛烷值。此外,DMC 还是一种性能优良的溶剂,在农药和涂料中有着广泛的应用^[6]。

目前,工业上合成 DMC 的主要方法是两步酯交换法和甲醇尿素法。两步酯交换法路线长且原料环氧化物价格高;甲醇尿素法过程中产生的氨气易与 DMC 发生副反应,导致产物选择性低^[7]。综合考虑,制备 DMC 最理想的方法是甲醇和 CO₂ 直接反应,其路线最短、原料廉价且副产物只有水,符合绿色化学生产要求(式(1))。然而,直接合成法在热力学上是不利的,一般的催化策略 DMC 收率往往在 5% 以下^[8]。另外,甲醇和 CO₂ 的反应为可逆反应,基于平衡移动原理,移除体系水分将促进平衡向右移动,因此,使用脱水剂将有助于提升反应效率,目标产物收率在很大程度上得到提高。其中,使用缩酮^[9]和 2-氰基吡啶^[10]作为脱水剂最有效,收率达到 90% 以上。但脱水剂的使用量很大,至少为当量试剂。因此,也相应得到大量的副产物。另外,脱水剂的使用,在很大程度上引进了更多更复杂的副反应,会进一步降低目标产物的选择性。总之,发展新的脱水策略与催化体系是工业界与学术界亟需解决的问题。

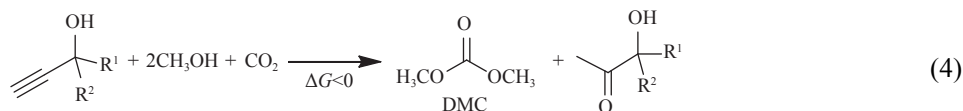


α -羟基酮是一类重要的精细化学品合成中间体,研究报道炔丙醇和水分子在 CO₂ 氛围下能够高效水合生成 α -羟基酮(式(2))^[11,12]。另外,通过炔丙醇、CO₂ 与亲核试剂三组分耦合反应的方式,

不经过脱水历程,而是间接地将“水分子”转移至炔丙醇分子中。基于此,Zhou 等^[13]设计了热力学有利的炔丙醇、邻二醇和 CO₂ 三组分反应,炔丙醇做为“间接脱水剂”,高收率得到环状碳酸酯和 α -羟基酮(式(3))。Zhou 等^[14]以生物质基多元醇作为亲核试剂,合成了手性多环碳酸酯和 α -羟基酮。Hu 等^[15]报道以一元醇作亲核试剂,定量得到多种非对称性链状碳酸酯。



发展新型高效催化方法以及提升催化效率是未来亟需研究的方向。醇类和 CO₂ 的多组分串联反应历程一般是炔丙醇首先与 CO₂ 羧化环化得到中间体 α -亚甲基环状碳酸酯,然后 α -亚甲基环状碳酸酯再与醇发生醇解反应得到目标产物。炔丙醇、一元醇和 CO₂ 三组分反应将耦合一元醇类和 CO₂ 羧化反应以及炔丙醇水合反应,但不经过水分子产生与再反应的历程。本团队^[16]报道了 α -位双烷基取代基的炔丙醇(2-甲基-3-丁炔-2-醇)、甲醇和 CO₂ 三组分耦合反应(式(4)),由于相当一部分原料停留到了中间产物,致使 DMC 合成效率较低。研究发现^[17],不同结构的炔丙醇对 CO₂ 和炔丙醇的羧化环化反应结果有很大影响。其中, α -位单取代的炔丙醇作底物时,所得单取代基的 α -亚烷基环状碳酸酯产物热力学不稳定,反应最终得到链状碳酸酯。基于此笔者猜想,使用 α -位单取代的炔丙醇做底物,不稳定的 α -亚烷基环状碳酸酯中间产物会与甲醇进行快速后续反应,同时因该中间体参与的副反应会更少,DMC 收率和选择性会同时得到提高。



近年来,银催化剂在炔丙醇与 CO₂ 参与的转化反应中表现出色,如 AgI/KOAc 协同催化的炔丙醇和 CO₂ 的环化羧化反应,在常压条件下 α -亚烷基环状碳酸酯收率最高为 99%^[18];磺胺嘧啶银/季铵盐协同催化的炔丙醇、邻二醇和 CO₂ 三组分反应,在常压和 80 °C 的条件下多种环状碳酸酯收率超过 90%^[19]。笔者推测,通过设计金属银协同催化体系,将会有效促进炔丙醇(α -单取代)、甲醇和

CO₂ 三组分反应。

1 实验部分

1.1 实验材料

CO₂ 购自山西宜虹气体有限公司(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。磺胺嘧啶银(98%)、碳酸银(99.9%)、AgCl(99.9%)、AgI(99%)、AgOAc(99.5%)、Ag₃PO₄

(Ag, 77%)、CoCO₃(99%)、ZnCl₂(99.95%)、ZnBr₂(99.9%)、ZnI₂(99.99%)、Zn(OAc)₂(99.99%)、CuBr(99%)、NiBr₂(99%)等金属化合物, 1-辛炔-3-醇(98%)、3-甲基-1-戊炔-3-醇(98%)、2-甲基-3-丁炔-2-醇(98%)、2-丁炔-1-醇(97%)、1-戊炔-3-醇(>97%)、3-丁炔-2-醇(98%)、2-甲基-3-壬炔-2-醇(97%)等炔丙醇, 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)、甲苯(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。

1.2 实验方法

1-辛炔-3-醇、甲醇和 CO₂ 的反应在装有磁子的 25 mL 的高压反应釜中进行。首先, 将 1-辛炔-3-醇(630 mg, 5.0 mmol)、甲醇(320 mg, 10.0 mmol)、DBU(228 mg, 1.5 mmol)和磺胺嘧啶银(358 mg, 1.0 mmol)依次加入高压反应釜。拧紧釜盖螺纹封闭反应釜, 通过充气口连接高压气瓶。室温下充入 5 MPa CO₂ 气体后, 将反应釜放在预热好的油浴锅中并开始计时。反应过程中无需补气, 记录初始压力。反应既定时间后, 冷却降温并小心释放出反应釜中的气体, 尾气使用 DMF 吸收并回收检测。用针式过滤器滤出产物中的催化剂, 与吸收尾气的溶液一同移至容量瓶中, 用 DMF 定容至 10 mL, 待分析(代表性谱图及分析见图 SI.1)。数据结果计算公式定义如下:

DMC 收率和 3-羟基-2-辛酮收率分别基于甲醇和 1-辛炔-3-醇计算:

$$\text{DMC收率(\%)} = \frac{\text{DMC摩尔数} \times 2}{\text{最初甲醇总摩尔数} \times 100\%} \quad (5)$$

$$\text{3-羟基-2-辛酮收率(\%)} = \frac{\text{3-羟基-2-辛酮摩尔数}}{\text{最初 1-辛炔-3-醇总摩尔数} \times 100\%} \quad (6)$$

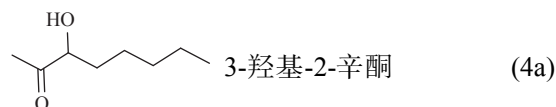
$$\text{3-羟基-2-辛酮选择性(\%)} = \frac{\text{3-羟基-2-辛酮收率}}{\text{1-辛炔-3-醇转化率} \times 100\%} \quad (7)$$

1.3 分析方法

产物的收率和底物的转化率使用气相色谱仪进行分析定量。使用定量注射器采样离线分析法, 用 FID 检测器检测, 色谱工作站记录分析数据。色谱型号为 BEIFEN 3420A, 毛细管柱(DB-17, 30 m ×

0.25 mm × 0.25 μm), 气相色谱升温程序: 50 °C 恒温保持 5 min, 以 10 °C / min 升温至 200 °C 并保持 10 min, 然后以 5 °C / min 升温至 280 °C, 在此温度下保持 30 min。NMR 光谱由 Bruker AVANCE III 400MHz 光谱仪测定并记录, 其中, ¹H NMR 在 400 MHz 使用 CDCl₃(7.26)作溶剂测得, ¹³C NMR 在 100.6 MHz 使用 CDCl₃(77.00)作溶剂进行测试。

1.4 α-羟基酮核磁表征



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.50 (s, 1H), 2.14 (t, *J* = 5.3 Hz, 3H), 1.79–1.73 (m, 2H), 1.39 (s, 1H), 1.26 (s, 6H), 0.84 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 210.3, 77.6, 33.7, 31.8, 25.4, 24.6, 22.7, 14.2。

2 结果与讨论

2.1 催化组分研究

首先, 以 1-辛炔-3-醇(**1a**)、甲醇(**2a**)和 CO₂ 三组分耦合反应为模板反应进行研究。以 DBU 为共催化剂, 在一定条件下合成 DMC(**3a**)和 3-羟基-2-辛酮(**4a**), 反应方程式见表 1。不使用任何催化剂时, 反应不发生(表 1, 序号 1)。随后, 考察了一系列过渡金属盐(银盐、锌盐等)对反应的影响(表 1)。从整体上看, 与 2-甲基-3-丁炔-2-醇、甲醇和 CO₂ 三组分反应相比^[16], 该三组分反应 DMC 的选择性更好, DMC 与 **4a** 的收率差距更小。

以 CoCO₃ 和 NiBr₂ 为催化剂时(表 1, 序号 3–4), DMC 和 **4a** 收率很低, 且 **1a** 的转化率均低于仅用 DBU 的催化体系(表 1, 序号 2), 这说明, CoCO₃ 和 NiBr₂ 对此反应体系几乎无活性。对一系列的锌盐作出考察发现, 锌盐对该三组分体系活性较差, ZnBr₂ 作为催化剂时 DMC 收率最高, 为 33.1%。另外, 使用锌盐作催化剂时, **1a** 的转化率均超过 98%, 但 DMC 选择性不高, 且收率与 **4a** 收率差异较大, 这说明, 大部分原料转化并停留在中间体阶段。

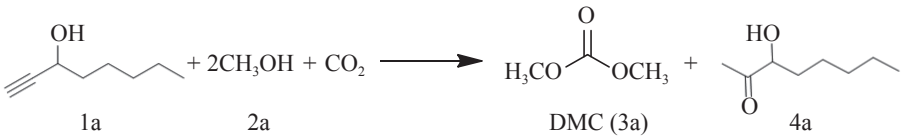
银化合物在炔丙醇和 CO₂ 合成环状碳酸酯和噁唑啉酮等^[1,20]反应中表现出优异的催化性能。基于此, 这里优先考察了 11 种银盐, 其中, 以偏酸性(强酸弱碱反应形成)银盐(AgCl、AgI、Ag₂SO₄、Ag₃PO₄、AgVO₃、CF₃SO₃Ag)为催化剂时, DMC 收率普遍不高, 使用偏酸性最强的 CF₃SO₃Ag 作催化剂时 DMC 收率仅为 10.1%。AgVO₃ 作催化剂时, 底物 **1a** 转化率仅为 53.6%, 说明 AgVO₃ 对碳碳三

键(C≡C)的活化效果较差,可能是 AgVO₃ 在体系中的溶解度低导致。Ag₂CO₃ 作催化剂时,DMC 的收率为 12.2%,而大空间位阻的磺胺嘧啶银和与碱性银氧化物 Ag₂O 作催化剂时,DMC 的收率超过 40%。但 Ag₂O 作催化剂时 DMC 与 4a 收率差距略大(6%),而以磺胺嘧啶银作催化剂时,DMC 收率

41.8% 且与 4a 收率基本一致,初步推断该体系反应更有利于中间体快速转化,副反应也更少。综合分析,银盐有利于该三组分反应的进行,其中,磺胺嘧啶银作催化剂时,目标产物收率与选择性相符性表现最好。

表 1 催化剂性能

Table 1 Catalysts investigation



Entry	Catalyst	1a conv./%	2a conv./%	DMC yield/%	4a yield/%	DMC sel./%	4a sel./%
1 ^a	—	0	0	0	0	—	—
2	—	62.9	50.0	15.6	25.2	31.2	50.4
3	CoCO ₃	14.1	10.2	3.7	5.6	36.3	54.9
4	NiBr ₂	33.7	32.3	3.3	8.0	10.2	24.8
5	CuBr	96.5	48.6	35.4	36.3	72.9	74.7
6	ZnCl ₂	99.9	80.3	29.6	34.7	36.9	43.2
7	ZnBr ₂	98.7	77.5	33.1	39.0	42.7	54.6
8	ZnI ₂	98.3	40.6	17.8	27.1	43.8	42.5
9	Zn(OAc) ₂	99.2	58.6	30.4	41.6	51.9	71.1
10	AgCl	98.1	39.2	30.5	35.1	77.7	89.6
11	AgI	99.5	38.1	16.7	23.7	43.8	62.1
12	AgOAc	99.0	44.0	34.8	41.5	79.1	94.2
13	Ag ₂ SO ₄	99.3	64.9	26.2	35.9	40.5	55.4
14	Ag ₃ PO ₄	96.3	41.9	27.7	36.9	66.2	88.1
15	AgVO ₃	53.6	35.8	20.0	27.7	56.1	77.5
16	CF ₃ SO ₃ Ag	95.7	62.8	10.1	23.1	16.0	36.9
17	C ₇ H ₅ AgO ₂	97.2	38.9	25.2	29.7	64.8	76.3
18	Ag ₂ CO ₃	76.8	61.9	12.2	46.9	19.7	75.9
19	Ag ₂ O	98.8	53.8	40.4	46.3	75.1	86.1
20	silver sulfadiazine	99.9	53.1	41.8	42.6	78.7	80.4

Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), catalyst (1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), CO₂ (5 MPa), 120 °C, 8 h.
^a: In the absence of any catalyst and cocatalyst, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard, conversion (conv.), selectivity (sel.)

共催化剂在该反应中也表现出关键的作用。在不使用共催化剂的条件下,DMC 的收率仅为 2.2%(表 2, 序号 1),仅使用 DBU 作催化剂时收率为 15.6%,而磺胺嘧啶银与 DBU 共同作用时 DMC 收率高达 41.8%,这说明磺胺嘧啶银与 DBU 有很好的协同催化作用,这种作用可能与底物和中间体的活化有关。常见的有机超强碱碱性大小排序为: TBD > TMG > DBN > DBU^[21],该次序与同等条件下 DMC 收率大小规律相反(表 2, 序号 2-5),这

可能是强碱影响了甲醇与中间产物链状碳酸酯的酯交换进而影响了 DMC 的收率。另外,随着共催化剂碱性的增强,DMC 和 4a 的选择性均呈现下降的趋势(表 2, 序号 2-5),这可能是因为体系中碱性的增强加剧了副反应。

季铵盐常作为共催化剂参与 CO₂ 的转化反应^[1]。在此,首先考察了四丁基溴化铵(TBAB)与四乙基氯化铵(TEAC)对反应的影响(表 2, 序号 6, 7),DMC 的收率均低于 5%,证明季铵盐对该三组分反应活

性表现较差。另外, TBAB 和 DBU 同作共催化剂时, DMC 收率为 22.8%, 这可能是因为 TBAB 的加入与 DBU 形成了竞争关系, 降低了磺胺嘧啶银与 DBU 的协同催化作用。这一点在加入三苯基膦 (PPh_3) 后也有体现, PPh_3 与银离子有很强的络合作用^[19], 因此, PPh_3 与 DBU 联合作共催化剂时 DMC 收率仅为 2.8%。

基于以上结果分析, 共催化剂碱性增强, DMC 的收率和选择性均呈现下降的趋势, 而磺胺嘧啶银与 DBU 的协同催化作用最好, DMC 收率 41.8%, 选择性 78.7%。

得到最优催化剂组合后, 考察了磺胺嘧啶银

用量对反应的影响, 结果如图 1 所示。磺胺嘧啶银的摩尔百分比是基于 1a, 当使用量为 1% 时, 1a 转化率为 85.8%, 催化剂用量过低导致反应不完全。当催化剂用量低于 20% 时, 随着催化剂量的增加, DMC 的收率增加; 而催化剂量大于 20% 时, 继续增大催化剂使用量, 1a 转化率几乎未变, 但 DMC 收率反而降低。强碱环境下 α -亚甲基环状碳酸酯的醇解反应更易进行^[22], 而随着银盐使用量增大, 磺胺嘧啶银和 DBU 的络合程度增加使得体系的碱性降低, 导致后续醇解反应受到一定程度的抑制, 部分原料停留在了中间产物阶段, 因此, DMC 收率降低。

表 2 共催化剂性能
Table 2 Co-catalyst investigation

Entry	Co-catalyst	1a conv./%	2a conv./%	DMC yield/%	4a yield/%	DMC sel./%	4a sel./%
1 ^a	—	87.6	42.3	2.2	4.4	5.2	10.4
2	DBU	99.9	53.1	41.8	42.6	78.7	80.2
3	DBN	98.5	72.7	21.9	34.8	30.1	47.9
4	TMG	99.7	65.0	17.5	18.5	26.9	28.5
5	TBD	98.7	72.6	2.2	3.5	3.0	4.8
6	TBAB	100.0	88.2	3.2	3.4	3.6	3.9
7	TEAC	99.5	78.7	4.7	7.2	6.0	9.1
8	TBAB/DBU	99.7	73.6	22.8	35.5	31.0	48.2
9	PPh_3 /DBU	100.0	49.2	2.8	6.4	5.7	13.0

Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), silver sulfadiazine (1 mmol), cocatalyst (1.5 mmol), CO_2 (5 MPa), 120 °C, 8 h, ^a: only silver sulfadiazine was used, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

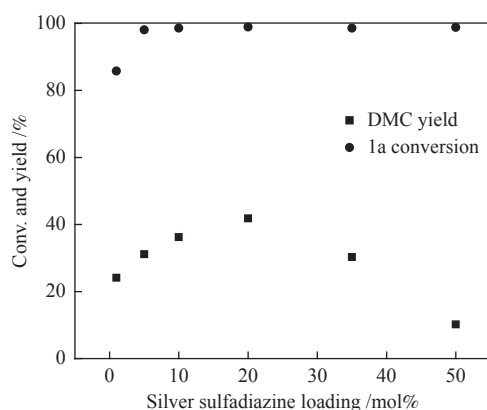


图 1 催化剂用量的影响

Figure 1 Catalyst loading investigation

Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), CO_2 (5 MPa), 120 °C, 8 h, the loading of silver sulfadiazine was calculated on the basis of 1a, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

2.2 条件参数影响规律研究

有机反应常在溶剂中进行, 不同物性的溶剂

对反应有较大影响, 同时影响因素也很多。在此考察了溶剂二甲基亚砜 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、乙腈、乙酸乙酯、甲苯和四氢呋喃对反应的影响, 结果如表 3 所示。可以看出, 与无溶剂体系相比, DMSO 对该三组分反应有较大的促进作用, DMC 的收率高达 55.6%, 选择性为 89.5%。然而, 使用乙酸乙酯和四氢呋喃作溶剂时, DMC 的收率均低于 30%, 这可能是因为体系稀释后, 物料浓度降低, 分子的碰撞频率变低。另外, 磺胺嘧啶银在较高的温度下会分解失活, 不同物性的溶剂可能会影响催化剂的热稳定性进而影响催化过程。总体分析, 溶剂本身具有的促进或抑制作用与稀释效应等综合效应导致了实际参差不齐的结果, DMSO 作溶剂时, 体系效率明显提升, 溶剂对体系推动作用占主导地位, 总体表现为促进作用。

系统研究溶剂效应的影响后, 进一步考察了温度对三组分反应的影响, 结果如图 2 所示。在

40 ℃ 时, 炔丙醇的转化率为 99%, 说明炔丙醇与 CO₂ 的环化反应在低温时就可以顺利进行, 但 DMC 和 4a 的收率都低于 4%, 说明此时产物多为中间产物。在 40–120 ℃, 随温度升高产物收率明显提高, 这可能是因为温度的升高使反应体系中活化

分子的数量增多从而加快了反应速率。DMC 和 4a 的收率在 120 ℃ 达到最高, 当温度超过 120 ℃ 时产物收率锐减。磺胺嘧啶银热稳定性较差, 在高温下发生了失活, 导致两种产物收率均降低。

表 3 溶剂对反应的影响

Table 3 Solvent effect on the reaction

Entry	Solvent	1a conv./%	2a conv./%	DMC yield/%	4a yield/%	DMC sel./%	4a sel./%
1	Blank	99.9	53.1	41.8	42.6	78.7	80.4
2	DMSO	99.6	62.1	55.6	59.4	89.5	95.7
3	DMF	99.5	53.9	35.7	39.0	66.3	72.4
4	CH ₃ CN	99.5	58.2	34.4	37.8	59.1	65.0
5	EtOAc	99.4	48.7	24.4	33.3	50.0	68.4
6	PhCH ₃	98.0	51.3	37.3	41.7	72.8	81.3
7	tetrahydrofuran	99.6	49.2	29.2	35.2	59.3	71.5

Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), silver sulfadiazine (357 mg, 1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), solvent (1 mL), CO₂ (5 MPa), 120 ℃, 8 h, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

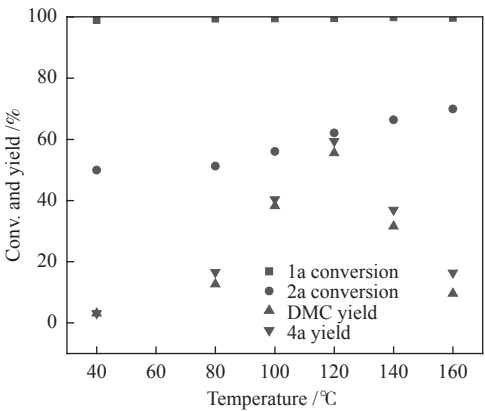


图 2 温度对反应的影响

Figure 2 Temperature effect on the reaction

Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), silver sulfadiazine (357 mg, 1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), DMSO (1 mL), CO₂ (5 MPa), 8 h, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

从图 2 还可以看出, 随着温度的升高, DMC 与 4a 收率的差距逐渐变大, 这可能是因为温度升高加剧了副反应。2a 的转化率同样随温度升高而变大, 而产物的收率却降低, 说明大部分原料转化到了中间态。

DMC 和羟基酮收率随甲醇与炔丙醇的用量比变化如图 3 所示。可以看出, 原料配比为 1 时, 4a 收率最高 (75.5%), 而原料配比为 2 时, DMC 收率最高 (55.6%), 说明可以通过调控原料配比高选择性地获取目标产物。当原料配比超过 2, 此时体系中甲醇过量, DMC 和羟基酮的收率都有所降

低, 可能是甲醇浓度的提高稀释了反应物或产生溶剂效应, 体系中的碱性降低, 影响了第二步和第三步的醇解。

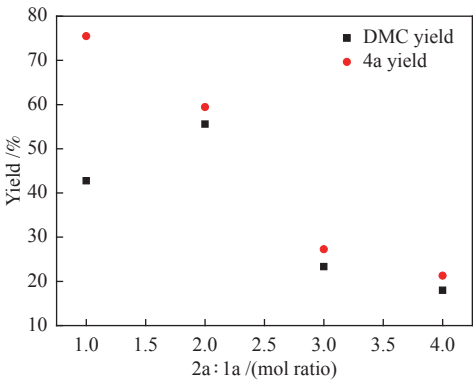


图 3 原料配比对反应的影响

Figure 3 Effect of raw material ratio on reaction

Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (160–640 mg, 10–40 mmol), silver sulfadiazine (357 mg, 1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), DMSO (1 mL), CO₂ (5 MPa), 120 ℃, 8 h, the yield was determined by GC using biphenyl as the internal standard

另外, 考察了压力对三组分反应的影响, 结果如图 4 所示。可以看出, 随着压力的升高, 反应向右移动, 2a 的转化率和 DMC 的收率均有提高。另外, 压力升高, 体系的 CO₂ 浓度增加, 传质增强, DMC 的选择性也随之变大。值得一提的是, 当 CO₂ 压力降至 0.2 MPa, DMC 的收率超过 15%, 进一步说明了磺胺嘧啶银/DBU 协同催化体系对该三组分反应有较强促进作用。

图 5 为时间对反应的影响, 从图 5(a)可以看

出,反应进行 1 h 时,底物炔丙醇转化率接近 100%,且随时间延长不发生变化,再次证明了该三组分反应第一步炔丙醇与 CO_2 的羧化环化反应较容易发生。

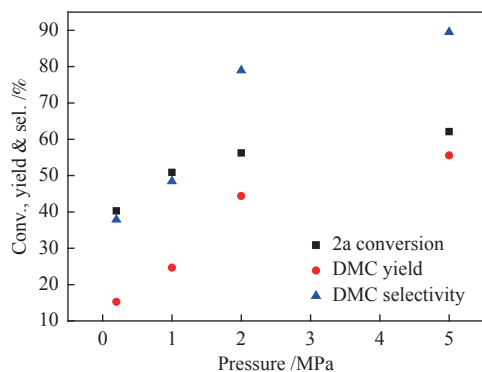


图 4 压力对三组分反应的影响

Figure 4 Pressure effect on the three-component reaction
Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), silver sulfadiazine (357 mg, 1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), DMSO (1 mL), 120 °C, 8 h, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

由图 5(b)知,反应在前 8 h 内,随时间的延长,DMC 和羟基酮的收率增加,而 8 h 后,DMC 和羟基酮的收率随时间延长有所下降,到 32 h 时 DMC 收率仅为 21.9%。结合图 5(c),时间过长可能导致逆反应程度增加,因此,2a 转化率、产物的选择性和收率均有降低。2011 年,Ca 等^[22]系统研究了胍类有机强碱催化的炔丙醇、 CO_2 和一元醇耦合反应,主要产物是 β -氧代丙基烷基碳酸酯,研究中并未检测到碳酸二烷基酯的产物。在碱性过渡金属如银^[15,23]催化方法中,也显示了同样的产物分布规律。这些研究也预示了 β -氧代丙基烷基碳酸酯和一元醇的酯交换反应对金属或非金属催化剂有更高的要求。2020 年,本团队发展了强路易斯酸性的锌盐和 DBU 协同活化催化体系^[16],实现了 CO_2 、炔丙醇和甲醇三组分串联反应制备 DMC 和 α -羟基酮路线,在 140 °C 和 6 MPa CO_2 条件下,DMC 收率达 37.3%,定量分析结果显示大部分原料停留在中间产物阶段。在本工作中,通过研究更优的炔丙醇底物结构,在磺胺嘧啶银与超强碱协同活化和催化下,DMC 收率和选择性得到了大幅度的提高(DMC 收率 55.6%,选择性高达 89.5%)。

炔丙醇结构对反应性以及 DMC 收率有很大的影响。鉴于此,考察了磺胺嘧啶银/DBU 催化体系对不同取代基的炔丙醇、甲醇和 CO_2 三组分反应的影响(图 6)。首先,对于 α -位双取代基的炔丙醇

(1c-1e),随着底物炔丙醇碳链的减小,DMC 的选择性和收率皆呈上升趋势。这可能是因为 α -位双取代基的炔丙醇做底物时,空间位阻效应占主导地位。炔丙醇空间位阻越大,其对应的中间产物 α -亚甲基环状碳酸酯空间位阻越大,亲核反应受到影响,因此,醇解反应的活性降低,导致中间反应速率变慢,DMC 的选择性和收率降低。1h 虽然空间位阻小,但由于炔丙醇末端有取代基,导致 $\text{C}\equiv\text{C}$ 更加稳定,不容易被活化^[20],因此,DMC 的选择性和收率较低。

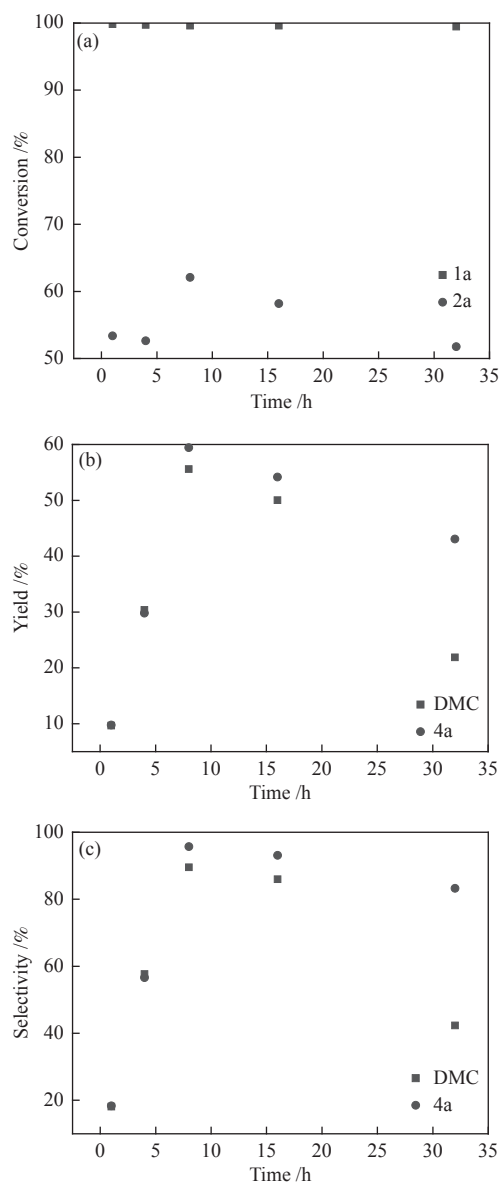


图 5 时间对反应的影响

Figure 5 Effect of the reaction time
Reaction condition: 1a (620 mg, 5 mmol), 2a (320 mg, 10 mmol), silver sulfadiazine (357 mg, 1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), DMSO (1 mL), CO_2 (5 MPa), 120 °C, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

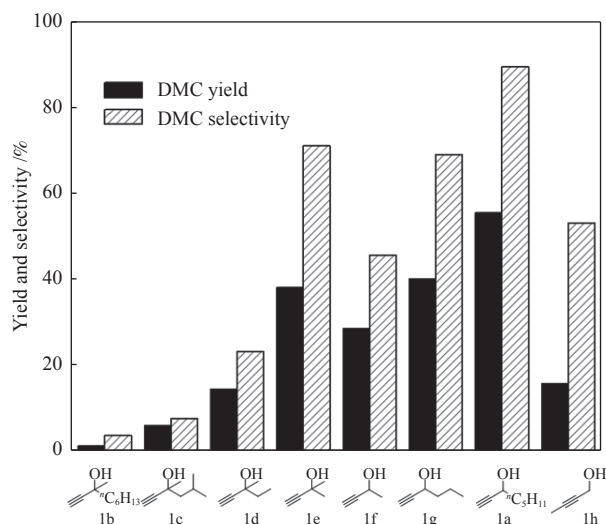


图 6 炔丙醇结构与 DMC 收率和选择性的关系

Figure 6 Relationship between propargyl alcohol structure and the yield/selectivity of DMC

Reaction condition: propargyl alcohol (5 mmol), methanol (320 mg, 10 mmol), silver sulfadiazine (357 mg, 1 mmol), DBU (228 mg, 1.5 mmol), DMSO (1 mL), CO₂ (5 MPa), 120 °C, 8 h, the results were determined by GC using biphenyl as the internal standard

然而, 对于 α -位单取代基的炔丙醇 (1f、1g、1a), 随着取代基碳链的增长, DMC 的选择性和收率上升。作者推测 α -位单取代基的炔丙醇做底物

时, 空间效应影响小, 电子效应可能占主导地位。随着底物的碳链的增长, 对应的中间产物 α -亚甲基环状碳酸酯 α -位碳键极性增大, 诱导效应增强, 使其与甲醇进行后续反应更加快速, 同时因该中间体参与的副反应会更少, 最终 DMC 收率和选择性同时得到较大提高。

另外, 尽管 1a 和 1b 都为长链炔丙醇, 但 α -位双取代基的 1b 作底物时, DMC 收率和选择性锐减。实验结果表明, α -位单取代基的炔丙醇更有利于该三组分快速反应。

2.3 机理分析

基于以上研究结果和文献报道^[12,16,18], 提出了炔丙醇、甲醇和 CO₂ 三组分可能的反应机理(图 7)。该反应主要分为三步: 第一步炔丙醇与 CO₂ 羧化环化生成 α -亚甲基环状碳酸酯 B; 第二步 B 与甲醇醇解后经互变异构生成 β -氧代丙基碳酸酯 C; 第三步 C 和甲醇经酯交换反应后得到 DMC 和 α -羟基酮。本工作中涉及的 α -亚甲基环状碳酸酯 B 不稳定, 在体系中直接分解转化。 β -氧代丙基碳酸酯 C 具有一定的稳定性, 在色谱分析时能够检测到(图 SI. 1)

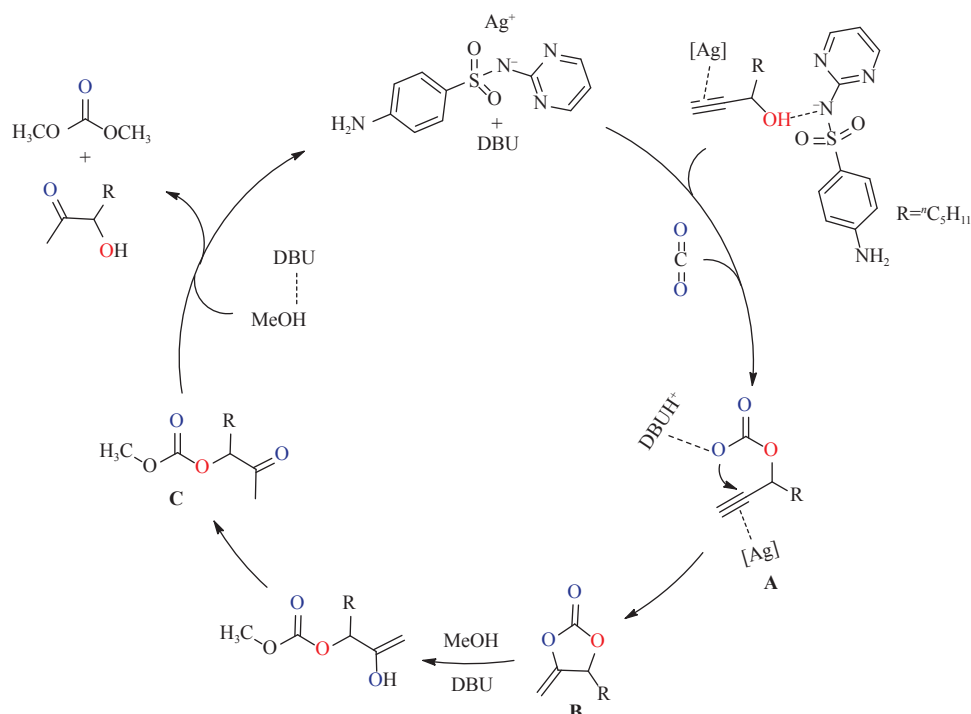


图 7 磺胺嘧啶银/DBU 催化炔丙醇、甲醇和 CO₂ 三组分耦合反应机理示意图(修改: 炔丙醇底物红色标记的氧原子漏了一个氢原子, 氢原子和带负电荷 N 原子发生相互作用, 实现羟基活化; 中间体 A 中 DBU, 修改为 DBUH⁺, DBUH⁺ 与碳酸酯中带负电荷的蓝色标记的氧原子作用, 稳定过渡态)

Figure 7 Cascade reaction mechanism of propargyl alcohol, methanol and CO₂ catalyzed by silver sulfadiazine/DBU

在第一步反应中,炔丙醇中羟基的氢质子被 DBU 和磺胺嘧啶中电负性强的氮原子激活,使得烷氧基中的氧原子亲核攻击 CO_2 变得更容易,因此,可以形成活跃的过渡态 A。对于随后的分子内环化过程,因为银离子对 $\text{C}\equiv\text{C}$ 有很好的活化作用^[24],使得过渡态 A 中烷基碳酸阴离子的氧原子进攻 $\text{C}\equiv\text{C}$ 更容易。结果,形成了 α -亚甲基环状碳酸酯 B。而后 B 与甲醇发生醇解反应生成烯醇式链状碳酸酯,再经互变异构得到中间体 C。最后,甲醇进攻 C 发生醇解反应得到 DMC 和 α -羟基酮。

基于实验结果,第一步和第二步反应很快完成,第三步为决速步骤。其中, $\text{C}\equiv\text{C}$ 和羟基的活化是反应顺利进行的关键,磺胺嘧啶银与 DBU 的协同催化作用是反应取得高效的原因。另外,由于体系中有微量水的存在,水与 α -亚甲基环状碳酸酯反应生成 α -羟基酮,同时还可能发生底物炔丙醇与 α -亚甲基环状碳酸酯的醇解与后续的降解反

应,最终导致 α -羟基酮收率大于 DMC^[16]。

3 结 论

本研究提出了磺胺嘧啶银/DBU 协同催化方法,建立了高选择性的炔丙醇(α -单取代)、甲醇和 CO_2 三组分耦合反应体系,DMC 选择性最高 89.5%,收率 55.6%。DMC 收率和选择性受炔丙醇底物结构影响显著, α -位单取代的炔丙醇类底物更适合作为原料,因该类型底物容易形成热力学不稳定的 α -亚甲基环状碳酸酯,使其与甲醇进行后续反应更加快速,同时因该中间体参与的副反应会减少,最终 DMC 收率和选择性同时得到较大提高。机理研究表明,1-辛炔-3-醇、甲醇和 CO_2 三组分反应在不同阶段所需催化活性物质不同,而磺胺嘧啶银/DBU 恰好可以满足 $\text{C}\equiv\text{C}$ 与羟基的活化,因此,磺胺嘧啶银/DBU 协同催化对该三组分反应产生了极大促进作用。

参考文献

- [1] SONG Q W, ZHOU Z H, HE L N. Efficient, selective and sustainable catalysis of carbon dioxide[J]. *Green Chem*, 2017, **19**(16): 3707–3728.
- [2] LU M, ZHANG M, LIU J, CHEN Y, LIAO J P, YANG M Y, CAI Y P, LI S L, LAN Y Q. Covalent organic framework based functional materials: important catalysts for efficient CO_2 utilization[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(15): e202200003.
- [3] HE X, QIU L Q, WANG W J, CHEN K H, HE L N. Photocarboxylation with CO_2 : an appealing and sustainable strategy for CO_2 fixation[J]. *Green Chem*, 2020, **22**(21): 7301–7320.
- [4] AOMCHAD V, CRISTOFOL A, DELLA F, LIMBURG B, DELIA V, KLEIJ A W. Recent progress in the catalytic transformation of carbon dioxide into biosourced organic carbonates[J]. *Green Chem*, 2021, **23**(3): 1077–1113.
- [5] BURKART M D, HAZARI N, TWAY C L, ZEITLER E L. Opportunities and challenges for catalysis in carbon dioxide utilization[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(9): 7937–7956.
- [6] TAN H Z, WANG Z Q, XU Z N, SUN J, XU Y P, CHEN Q S, CHEN Y, GUO G C. Review on the synthesis of dimethyl carbonate[J]. *Catal Today*, 2018, **316**: 2–12.
- [7] KUMAR P, SRIVASTAVA V C, STANGAR U L, MUSIC B, MISHRA I M, MENG Y. Recent progress in dimethyl carbonate synthesis using different feedstock and techniques in the presence of heterogeneous catalysts[J]. *Catal Rev*, 2019, **63**(3): 363–421.
- [8] TAMBOLI A H, CHAUGULE A A, KIM H. Catalytic developments in the direct dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and methanol[J]. *Chem Eng J*, 2017, **323**: 530–544.
- [9] BALLIVET D, JERPHAGNON T, LIGABUE R, PLASSERAUD L, POINSOT D. The role of distannoxanes in the synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2003, **255**(1): 93–99.
- [10] HONDA M, TAMURA M, NAKAGAWA Y, SONEHARA S, SUZUKI K, FUJIMOTO K, TOMISHIGE K. Ceria-catalyzed conversion of carbon dioxide into dimethyl carbonate with 2-cyanopyridine[J]. *ChemSusChem*, 2013, **6**(8): 1341–1346.
- [11] HE H, QI C, HU X, GUAN Y, JIANG H. Efficient synthesis of tertiary α -hydroxy ketones through CO_2 -promoted region-selective hydration of propargylic alcohols[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(8): 3729–3733.
- [12] ZHAO Y, YANG Z, YU B, ZHANG H, XU H, HAO L, HAN B, LIU Z. Task-specific ionic liquid and CO_2 -cocatalysed efficient hydration of propargylic alcohols to α -hydroxy ketones[J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(4): 2297–2301.
- [13] 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[J]. *ACS Omega*, 2017, **2**(1): 337–345.
- [14] ZHOU H, ZHANG H, MU S, ZHANG W Z, REN W M, LU X B. Highly regio and stereoselective synthesis of cyclic carbonates from biomass-derived polyols via organocatalytic cascade reaction[J]. *Green Chem*, 2019, **21**(23): 6335–6341.
- [15] HU J, MA J, LU L, QIAN Q, ZHANG Z, XIE C, HAN B. Synthesis of asymmetrical organic carbonates using CO_2 as a feedstock in AgCl /ionic liquid system at ambient conditions[J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(6): 1292–1297.
- [16] 张乾霞, 刘平, 张侃, 韩丽华, 宋清文. 多组分串联策略固定 CO_2 制碳酸二甲酯和 α -羟基酮[J]. *科学通报*, 2020, **65**(31): 3429–3437. (ZHANG Qian-xia, LIU Ping, ZHANG Kan, HAN Li-hua, SONG Qing-wen. Multicomponent cascade strategy of CO_2 fixation for synthesis of dimethyl carbonate and α -hydroxy ketone[J]. *Chin Sci Bull*, 2020, **65**(31): 3429–3437.)
- [17] SONG Q W, CHEN W Q, MA R, YU A, LI Q Y, CHANG Y, HE L N. Bifunctional silver(I) complex-catalyzed CO_2 conversion at ambient

- conditions: synthesis of α -methylene cyclic carbonates and derivatives[J]. *ChemSusChem*, 2015, **8**(5): 821–827.
- [18] YUAN Y, XIE Y, ZENG C, SONG D, CHAEMCHUEN S, CHEN C, VERPOORT F. A simple and robust AgI/KOAc catalytic system for the carboxylative assembly of propargyl alcohols and carbon dioxide at atmospheric pressure[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(14): 2935–2939.
- [19] LI J Y, HAN L H, XU Q C, SONG Q W, LIU P, ZHANG K. Cascade strategy for atmospheric pressure CO₂ fixation to cyclic carbonates via silver sulfadiazine and Et₄NBr synergistic catalysis[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, **7**(3): 3378–3388.
- [20] CERVANTES R A, SAXL T, STEIN P M, RUDOLPH M, ROMINGER F, ASIRI A M, HASHMI A S. Expanded ring NHC silver carboxylate complexes as efficient and reusable catalysts for the carboxylative cyclization of unsubstituted propargylic derivatives[J]. *ChemSusChem*, 2021, **14**(11): 2367–2374.
- [21] MCCORMACK A C, OFERRALL R A, O'DONOGHU A C, RAO S N. Protonated benzofuran, anthracene, naphthalene, benzene, ethene, and ethyne: measurements and estimates of pK_a and pK_R[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(29): 8575–8583.
- [22] CA N D, GABRIELE B, RUFFOLO G, VELTRI L, ZANETTA T, COSTA M. Effective Guanidine-catalyzed synthesis of carbonate and carbamate derivatives from propargyl alcohols in supercritical carbon dioxide[J]. *Adv Synth Catal*, 2011, **353**(1): 133–146.
- [23] ZHOU Z H, SONG Q W, XIE J N, MA R, HE L N. Silver(I)-catalyzed three-component reaction of propargylic alcohols, carbon dioxide and monohydric alcohols: Thermodynamically feasible access to β -oxopropyl carbonates[J]. *Chem-Asian J*, 2016, **11**(14): 2065–2071.
- [24] SEKINE K, YAMADA T. Silver-catalyzed carboxylation[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, **45**(16): 4524–4532.