



引用格式: 绪连彩, 张智强, 彭琼阳, 等. 脯氨酸离子液体催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯机理的密度泛函理论研究[J]. 轻工学报, 2016, 31(1): 89–96.

中图分类号: 0643.12 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2016.1.014

文章编号: 2096-1553(2016)01-0089-07

脯氨酸离子液体催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯机理的密度泛函理论研究

Density functional theory studies on the mechanism of the synthesis propylene carbonate by CO_2 catalyzed proline ionic liquids

绪连彩, 张智强, 彭琼阳, 毛明, 邵晨, 蒋玲, 王国庆

XU Lian-cai, ZHANG Zhi-qiang, PENG Qiong-yang, MAO Ming, SHAO Chen, JIANG Ling, WANG Guo-qing

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

密度泛函理论; 脯氨酸离子液体; CO_2 催化; 碳酸丙烯酯

Key words:

density functional theory; proline ionic liquids; CO_2 catalytic; propylene carbonate

摘要: 用密度泛函理论研究了脯氨酸离子液体催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯的可能反应路径. 在 M06/6-31+G(d) 理论水平上优化反应体系的平衡态和过渡态的几何结构、通过频率分析验证平衡态和过渡态的结构、通过内禀坐标分析确认过渡态与平衡态的连接关系后, 在 M06/6-311++G(2d,p) 理论水平上计算了各点的单点能. 结果表明, 脯氨酸负离子可以活化催化剂前体 2,4-戊二酮, 使其失去亚甲基上的质子而形成碳负离子, 进而催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯; 2,4-戊二酮负离子还可以被 CO_2 羧基化, 羧基化的 2,4-戊二酮负离子催化活性更强, 但是羧基化是热力学不利的过程.

收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 国家自然科学基金委河南省联合基金项目(U1204209)

作者简介: 绪连彩(1976—), 女, 山东省临沂市人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要研究方向为计算化学.

Abstract: The possible reaction paths of synthesis of propylene carbonate catalyzed by proline ionic liquid were studied by density functional theory (DFT). The geometries of reactants, transition states and products were optimized at M06/6-31 + G(d) theoretical level. All stationary point and transition states were verified according to the number of imaginary frequency through harmonic vibrational analysis, transition states were also confirmed by intrinsic reaction coordinate analysis. Single point energy for each species was recalculated at M06/6-311 + G(2d,p) theoretical level. The results indicated that 2,4-pentanedione was activated by proline anion through a proton transfer reaction to yield 2,4-pentanedione anion which contained a carbon anion. The synthesis of propylene carbonate was catalyzed by the 2,4-pentanedione anion. Alternatively, the 2,4-pentanedione anion was able to be carboxylated by CO_2 . The carboxylated 2,4-pentanedione anion showed a higher catalytic activity, however, the carboxylation reaction was a thermodynamic unfavorable process.

0 引言

离子液体具有低熔点、高热稳定性、不易挥发、高导电性、能溶解多种有机物和无机物等特点,被誉为环境友好型绿色溶剂. 离子液体具有阴阳离子结构,它不仅可以作为反应介质使用,而且还可以作为催化剂使用^[1-2]. 近年来, CO_2 由于廉价、丰富、无毒且可以为一些有机合成提供 C1 原料而引起了人们的关注. 然而, CO_2 热力学性质稳定,在有机合成中如果利用 CO_2 作为 C1 原料,需要用到催化剂. 催化 CO_2 合成环状碳酸酯(见图 1)是将 C1 作为原料的意义重大的课题,近年来对该反应所使用之催化剂的研究较多^[3-5].

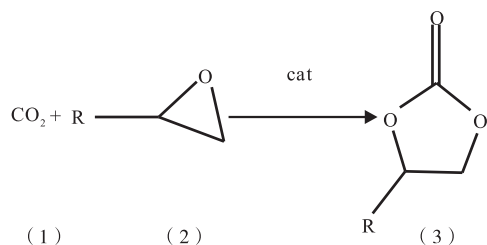


图 1 CO_2 与环氧烷基化合物催化合成环状碳酸酯的反应方程式

Fig. 1 The synthesis reaction equation of cyclic carbonate from CO_2 and epoxy alkyl compounds

大量研究发现^[6-8],在 CO_2 (物质 1,为便于理解,本文将不同物质用不同数字表示,下同)与

环氧烷基化合物(物质 2)合成环状碳酸酯(物质 3)的反应中,金属配合物催化剂表现出较高的催化活性和选择性,但金属配合物催化剂与产物分离困难,且比较昂贵. 在多相催化剂中,金属氧化物和碱性分子筛催化剂虽然易于分离,热稳定性好,但是催化活性较差. 离子液体催化剂通过非化学键吸附在载体上,能使产物的立体选择性得到显著提高.

然而,目前发现的离子液体催化剂,还不能同时满足广泛应用于工业化所应达到的高活性、高循环性、高选择性和反应条件温和等要求,其反应机理大多不清楚,为了更好地寻找优良的离子液体催化剂,理解其催化机理很重要. 天然脯氨酸由于具有手性、催化选择性较好等特点,常常被用作非对称合成的催化剂. 而脯氨酸离子液体由于环境友好,且具有手性选择性、回收率高而被用于各种类型的非对称有机合成中^[9-10]. 本文拟采用密度泛函理论(DFT)研究脯氨酸离子液体催化 CO_2 环状碳酸酯的反应机理,为设计和寻找环境友好的催化剂提供理论线索.

1 计算方法

本研究所有物质(包括平衡态和过渡态)的几何结构都是在 M06/6-31 + G(d) 理论水平上进行优化的,之后又在 M06/6-311 + G(2d,p) 理论水平上重新计算它们的单点能

(E_{electron})以提高计算精度. 每种物质气体下的吉布斯自由能 G_{gas} 按照①式进行计算:

$$G_{\text{gas}} = E_{\text{electron}} + E_{\text{dispersion}} + ZEP + G_{\text{correction}} \quad \text{①}$$

其中, $E_{\text{dispersion}}$ 为色散力矫正项,色散力矫正采用 Grimme 的 D3 参数^[11]计算得到; ZEP 为零点能矫正项; $G_{\text{correction}}$ 为吉布斯自由能的热矫正项. ZEP 和 $G_{\text{correction}}$ 两项是通过物质优化后的分子结构进行简正频率分析得到的. 频率分析在 M06/6-31+G(d)理论水平上,298.15K,1个标准大气压条件下完成. 简正频率分析也可以验证平衡态和过渡态的几何结构的正确性,所有平衡态没有虚频,所有过渡态有且仅有1个虚频. 过渡态在频率分析之后,还须进行内禀反应坐标(IRC)分析,以确认与平衡态的连接关系,从而确保各基元反应过程的合理性. 具体的计算方法参见本课题组之前所做的氮杂磷酸盐催化合成环状碳酸酯机理研究^[5]. 由于缺少必要的溶剂化参数,本文仅计算各物质气态下的 G_{gas} ,未涉及溶解吉布斯自由能. 所有计算都由量子化学计算软件 Gaussian 09 Revision D.01 完成.

2 结果与讨论

脯氨酸离子液体催化 CO₂ 合成环状碳酸酯的反应可以分为两个阶段. 第一阶段是脯氨

酸负离子(物质4)活化2,4-戊二酮(物质5)得到2,4-戊二酮负离子(物质6),脯氨酸负离子质子化后得到内盐型的脯氨酸(物质7). 第二阶段是 CO₂ 与环氧基化合物在第一阶段生成的2,4-戊二酮负离子的催化作用下,合成环状碳酸酯,存在两条可能的路径.

2.1 第一阶段:戊二酮在脯氨酸作用下去质子化生产含碳负离子的戊二酮负离子

此反应为基元反应,首先物质4与物质5形成反应复合物4-5,而5的活泼亚甲基上的H转移至物质4的N原子上,经过过渡态TS₅₋₆得到复合物6-7,最后物质6与7分离. 上述各物质的几何结构如图2所示(结构优化是在M06/6-31+G(d)理论水平上完成的,图中的数值为键长,单位为Å). 第一阶段的反应势能面如图3所示(图中相对能量为吉布斯自由能,分子结构中除了关键位置上的H以外,其他的H已被略去),物质4与物质5形成复合物是放热过程,释放出约42.5 kJ·mol⁻¹的热量,质子转移对应的反应活化能约为42.0 kJ·mol⁻¹. 该反应也是一个放热反应,释放出约1.2 kJ·mol⁻¹的热量,质子转移之后,产物复合物6与7的分离是强烈的吸热过程,需要吸收约104.0 kJ·mol⁻¹的热量. 物质6与7分离所导

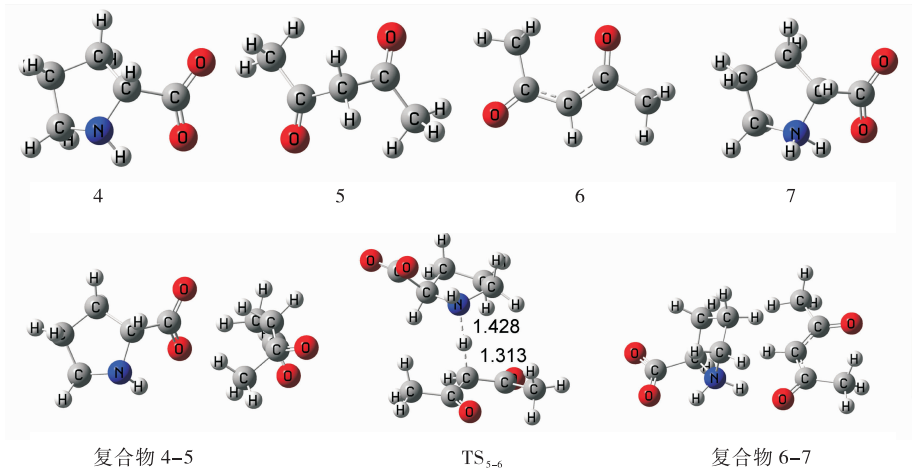


图2 物质4—7和TS₅₋₆的几何结构

Fig. 2 The geometric constructions for complex 4-7 and transition state TS₅₋₆

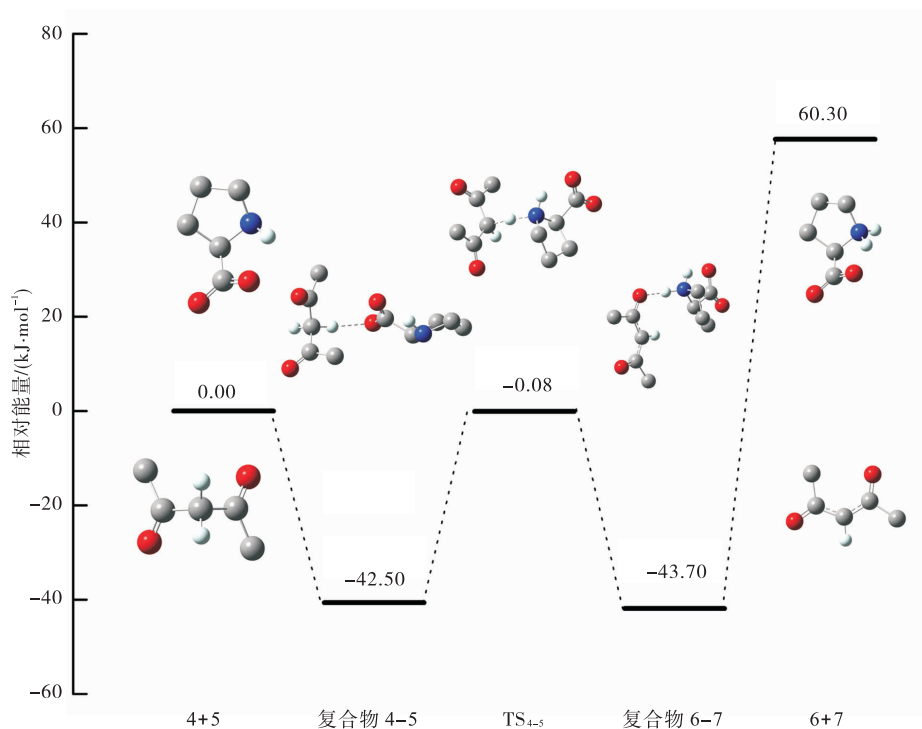


图 3 戊二酮与脯氨酸质子转移反应势能面

Fig. 3 Potential energy surface profiles for the proton transfer reaction between 2,3-pentanedione and proline

致的强烈吸热,主要是因为 C 负离子与铵正离子之间的库仑作用,而上述分离过程没有考虑离子液体咪唑阳离子对物质 6 与 7 分离的影响. 在实际的离子液体环境中,物质 6 与 7 的分离可能不需要吸收这么多的热量. 在脯氨酸离子液体中,物质 5 失去活泼亚甲基上的质子生成相应的 C 负离子是热力学允许的过程,实验上也验证了这一点^[10].

2.2 第二阶段:戊二酮负离子催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酸酯反应路径一

第一条路径中各中间体和过渡态的结构如图 4 所示(几何结构优化是在 M06/6-31+G(d)理论水平上完成的,图中的数值为键长,单位为 Å),反应势能面见图 5(图中相对能量为吉布斯自由能,分子结构中除了关键位置上的 H 以外,其他的 H 已被略去). 该路径中,物质 6 首先与 2 形成复合物 2-6,此过程为吸热过程,吸收热量 9.7 kJ·mol⁻¹,之后 6 的 C 负离子攻击 2 的亚甲基,与之形成共价键,导致环

氧烷开环,经过过渡态 TS₂₋₈,得到中间体 8. 此反应的反应活化能约为 92.0 kJ·mol⁻¹,是吸热反应,需要吸收 4.8 kJ·mol⁻¹的热量. 物质 8 含有 O 负离子,非常活泼,可以直接攻击 1 的 C,与之形成共价键,得到中间体 9,生产中间体 9 的过程是热力学自发过程,释放约 8.0 kJ·mol⁻¹的热量. 中间体 9 吸收约 23.0 kJ·mol⁻¹的能量异构化得到中间体 10,中间体 10 经过过渡态 TS₁₀₋₃发生成环反应,得到复合物 3-6. 成环反应的活化能约为 123.0 kJ·mol⁻¹,反应是吸热过程,吸收热量约 0.1 kJ·mol⁻¹. 最后是复合物 3-6 的分离,得到游离的催化剂 6 和最终产物 3,分离过程需要吸热 41.0 kJ·mol⁻¹. 路径一的总包反应是放热反应,反应放热约 0.4 kJ·mol⁻¹,反应的决速步骤是中间体 10 的成环反应,决速步骤的活化能为 123.0 kJ·mol⁻¹. 尽管反应的能垒较高,但是如果反应是在较高温度下进行,如 100 °C 左右,反应也是可以发生的.

2.3 第二阶段:戊二酮负离子催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯反应路径二

戊二酮负离子催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯反应路径二中中间体、过渡态的几何结构见图 6(几何结构优化是在 M06/6-31+G(d) 理论水平上完成的,图中的数值为键长,单位为 Å),反应势能面见图 7(图中相对能量为吉布斯自由能,分子结构中的 H 已被略去).与路径一

不同,物质 6 不是最终的催化剂,而是催化剂的前体.6 首先与 1 形成 1-6 复合物,6 的 C 负离子攻击 1 的 C,经过过渡态 TS₆₋₁₁,生成活性中间体 11,反应为吸热反应,需要吸热 15.0 kJ·mol⁻¹,而反应活化能约为 24.0 kJ·mol⁻¹. 中间体 11 在路径二中起催化剂的作用. 11 首先与 2 形成复合物 2-11,此过程吸热 8.3 kJ·mol⁻¹,之后,11 的羧基 O 负离子攻击 2 的亚甲基,导致 2 的

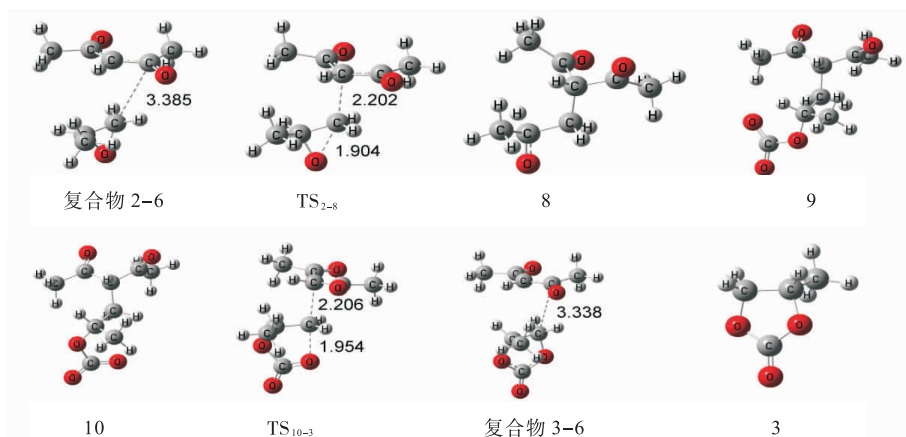


图 4 戊二酮负离子催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯反应路径一中中间体、过渡态的几何结构

Fig. 4 The geometric constructions for intermediate, transition state of the reaction path one for the synthesis of propylene carbonate from CO₂ catalyzed by the anion of 2,3-pentanedione

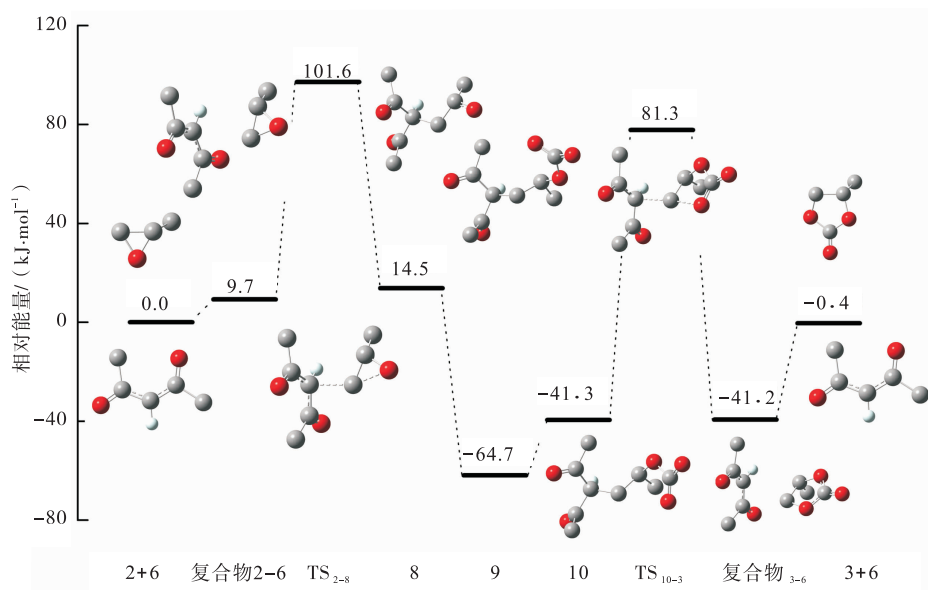


图 5 戊二酮负离子催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯路径一的反应势能面

Fig. 5 Potential energy surface profiles for the reaction path one of the synthesis of propylene carbonate from CO₂ catalyzed by the anion of 2,3-pentanedione

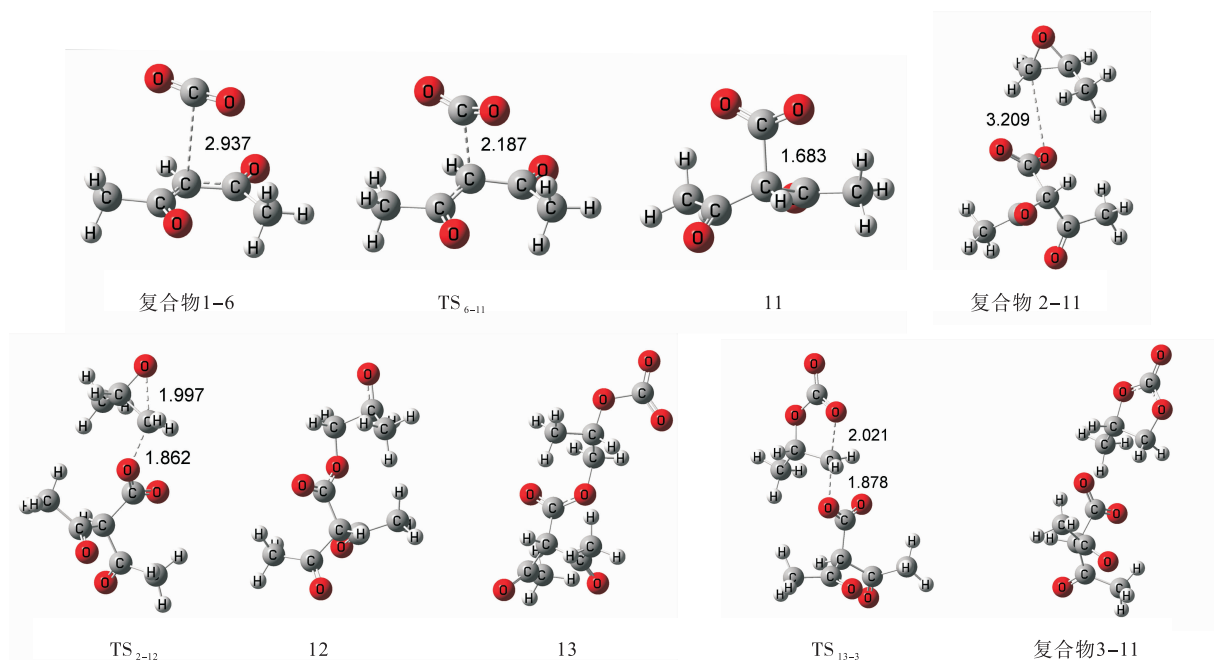


图 6 戊二酮负离子催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯反应路径二中中间体、过渡态的几何结构

Fig. 6 The geometric constructions for intermediate, transition state of the reaction path two for the synthesis of propylene carbonate from CO_2 catalyzed by the anion of 2,3 - pentanedione

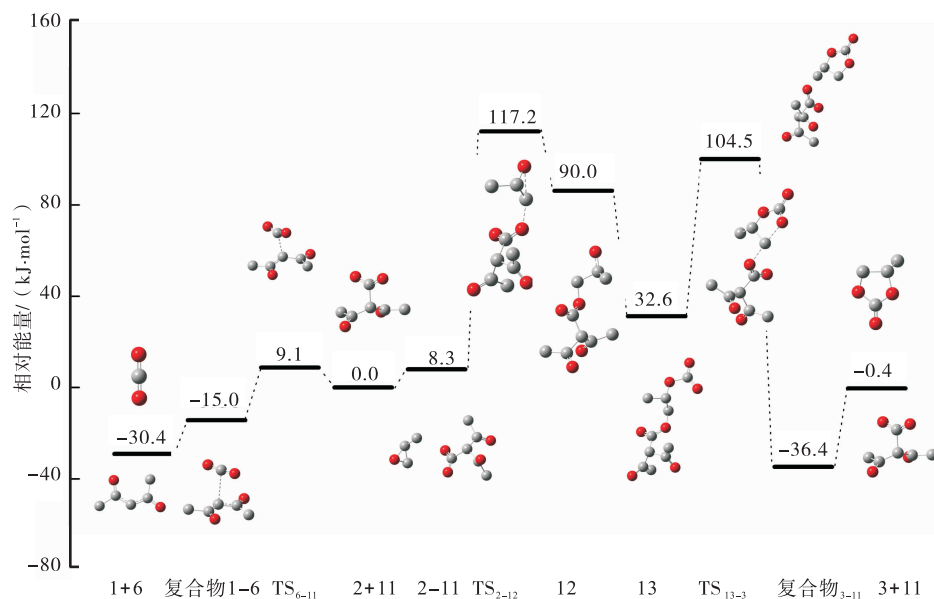


图 7 戊二酮负离子催化 CO_2 合成碳酸丙烯酯路径二的反应势能面

Fig. 7 Potential energy surface profiles for path two of the synthesis of propylene carbonate from CO_2 catalyzed by the anion of 2,3 - pentanedione.

环氧环开环,经过渡态 TS₂₋₁₂生成中间体 12,反应活化能约为 110.0 kJ · mol⁻¹,生成 12 的反应需吸热约 81.7 kJ · mol⁻¹. 物质 12 与 8 的性质相似,其分子结构中的 O 负离子非常活泼,可以直接与 1 形成共价键,经过无能垒过程得到中间体 13,并释放出 57.4 kJ · mol⁻¹的能量. 中间体 13 很容易发生自身的关环反应,经过渡态 TS₁₃₋₃,得到中间体 11 和最终产物 3 的复合物 3-11,反应能垒约为 72.0 kJ · mol⁻¹,而关环反应释放出约 70.0 kJ · mol⁻¹的热量. 最后,复合物 3-11 吸收约 37.0 kJ · mol⁻¹的能量,解离为游离的最终产物 3 和催化剂 11. 路径二总包反应的决速步骤是生成中间体 12 的反应,即 2 在 11 攻击下的开环反应,决速步骤的活化能约为 108.0 kJ · mol⁻¹,较路径一决速步骤的活化能 123.0 kJ · mol⁻¹低了约 15.0 kJ · mol⁻¹,因此,路径二是动力学有利的过程,但是,路径二的催化剂 11 是路径一中催化剂 6 与 1 的加成产物,而生成 11 的反应是热力学不利的过程,需要吸热约 30.0 kJ · mol⁻¹. 根据化学平衡常数的计算,在反应体系中,[11]:[6]约为 0.002,但是考虑到路径一和路径二决速步骤的反应能垒都在 60.0 kJ · mol⁻¹以上,所以路径二仍是一种可能的反应路径.

3 结论

本文使用密度泛函理论方法,从理论上预测了脯氨酸离子液体能够催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯,并发现了两种可能的反应路径. 研究表明,脯氨酸负离子首先活化催化剂前体 2,4-戊二酮,使其失去亚甲基上的活泼氢,生成含有碳负离子的 2,4-戊二酮负离子. 进一步研究表明,2,4-戊二酮负离子催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯有两种可能的路径:路径一是 2,4-戊二酮直接催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯;路径二是 2,4-戊二酮负离子首先与 CO₂ 发生亲核加成,生成羧基化的 2,4-戊二酮负离子,之

后再催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯. 在第二条路径中,羧基化的 2,4-戊二酮负离子表现出更高的催化活性,但是羧基化过程是热力学不利的过程. 该研究为实验上使用脯氨酸离子液体催化 CO₂ 合成碳酸丙烯酯提供了重要线索.

参考文献:

- [1] 张锁江,刘晓敏,姚晓倩,等. 离子液体的前沿、进展及应用[J]. 中国科学:B 辑,2009, 39(10):1134.
- [2] 孙剑,王金泉,王蕾,等. 基于离子液体的绿色催化过程[J]. 中国科学:化学,2014, 44(1):100.
- [3] 魏伟,孙予罕,闻霞,等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战[J]. 化工进展,2011, 30(1):216.
- [4] 靳治良,钱玲,吕功煊. 二氧化碳化学——现状及展望[J]. 化学进展,2010,22(6):1102.
- [5] ZHANG Z Q, XU L C, FENG W K. Intermolecular proton transfer in cyclic carbonate synthesis from epoxide and carbon dioxide catalyzed by azaphosphatranes: a DFT mechanistic study [J]. RSC advances, 2015, 5 (16): 12382.
- [6] 陈梁锋,肖含,何文军. 二氧化碳与环氧烷反应制备环状碳酸酯催化剂研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(6):564.
- [7] 张媛媛,罗胜联,尹双凤. 离子液体催化 CO₂ 与环氧化物合成环状碳酸酯[J]. 化学进展,2012, 24(5):674.
- [8] JANG D Y, JANG H G, KIM G R. Synthesis of chiral propylene carbonate via asymmetric ring opening of racemic propylene oxide by carbon dioxide on immobilized cobalt salen catalyst[J]. Catal today, 2012, 185(1):306.
- [9] BARTOK M. Advances in immobilized organocatalysts for heterogeneous asymmetric direct aldol reactions[J]. Catalysis reviews: science & engineering, 2015, 57(2): 192.
- [10] SONG H B, YU Y H, CHEN X W, et al. 2-Pyrrolidinecarboxylic acid ionic liquid catalyzed Knoevenagel condensation [J]. Chinese journal of catalysis, 2012, 33(4):666.
- [11] GRIMME S, ANTONY J, EHRlich S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. J Chem Phys, 2010, 132(15):154104.