

# 芝麻酚与季铵盐共催化环加成反应 合成植物油基环状碳酸酯

龙利利, 刘 伟

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

**摘要:**旨在为植物油基环状碳酸酯产品的制备提供新的研究思路,以环氧大豆脂肪酸甲酯和二氧化碳为原料,在催化剂季铵盐和氢键供体的作用下,合成植物油基环状碳酸酯。通过单因素实验对植物油基环状碳酸酯的合成条件进行优化,对反应动力学进行了分析,同时对产物植物油基环状碳酸酯进行了红外表征。结果表明:植物油基环状碳酸酯最佳合成条件为以芝麻酚为氢键供体、四丁基溴化铵与芝麻酚物质的量比2:1、四丁基溴化铵用量10%(以原料环氧键物质的量计)、反应温度120℃、反应压力1.0 MPa、反应时间10 h,在此条件下植物油基环状碳酸酯的产率达91.4%;反应动力学分析表明,芝麻酚的加入降低了反应的活化能,有利于植物油基环状碳酸酯的合成;红外光谱表征结果证明成功合成了产物。综上,实现了无溶剂条件下高效合成植物油基环状碳酸酯。

**关键词:**植物油基环状碳酸酯;环加成反应;环氧大豆脂肪酸甲酯;季铵盐;芝麻酚

中图分类号:TQ645.1;TQ032.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)07-0044-06

## Sesamol and quaternary ammonium salt co-catalyzed cycloaddition reaction to synthesize vegetable oil-based cyclic carbonate

LONG Lili, LIU Wei

(School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** To provide new research ideas for the preparation of vegetable oil-based cyclic carbonate products, epoxidized soybean oil fatty acid methyl ester and carbon dioxide were used as raw materials, and the vegetable oil-based cyclic carbonate was synthesized by catalyzing with quaternary ammonium salt catalyst and hydrogen bond donor. The synthesis conditions of vegetable oil-based cyclic carbonate were optimized by single factor experiment, the reaction kinetic was analyzed, and the product of vegetable oil-based cyclic carbonate was characterized by infrared spectroscopy. The results showed that the optimum conditions for the synthesis of vegetable oil-based cyclic carbonate were as follows: with sesamol as the hydrogen bond donor, molar ratio of tetrabutylammonium bromide to sesamol 2:1, dosage of tetrabutylammonium bromide 10% (on the basis of molar amount of raw material epoxy bond), reaction temperature 120℃, reaction pressure 1.0 MPa and reaction time 10 h. Under the the optimum conditions, the yield of vegetable oil-based cyclic carbonate could reach 91.4%. The kinetic analysis of the reaction showed that the addition of sesamol reduced the activation energy of the reaction and facilitated the synthesis of vegetable oil-based cyclic carbonate. The infrared spectroscopy test showed that the target product was successfully synthesized. In summary, the vegetable oil-based cyclic carbonate under solvent-free conditions can be efficiently synthesized.

carbonate under solvent-free conditions can be efficiently synthesized.

**Key words:** vegetable oil based - cyclic carbonate; cycloaddition reaction; epoxidized soybean oil fatty acid methyl ester; quaternary ammonium salt; sesamol

收稿日期:2022-06-05;修回日期:2023-04-21

基金项目:河南省科技攻关项目(22210381006)

作者简介:龙利利(1995),女,硕士研究生,研究方向为油脂化学与深加工技术(E-mail)118839788178@163.com。

通信作者:刘 伟,教授,硕士生导师(E-mail)liuwei307@hotmail.com。

环状碳酸酯是一类由环氧化物与二氧化碳(CO<sub>2</sub>)通过环加成反应合成的一种具有高附加值的精细化学品,其具有较多的用途,如可用作极性溶剂、燃料油添加剂、电池电解液等<sup>[1-2]</sup>,但目前用来合成环状碳酸酯的底物大多为不可再生的环氧化物,如环氧丙烷、环氧氯丙烷以及环氧苯乙烯等<sup>[3-5]</sup>。近年来,石油资源日益枯竭和生态环境恶化的双重问题大大推进了可再生、环境友好型替代能源的研究进展。环氧植物油甲酯作为可再生资源,以其为原料代替不可再生的环氧化物合成环状碳酸酯的研究具有重要意义。

目前,合成植物油基环状碳酸酯的催化剂主要为金属卤化物和季铵盐。金属卤化物由于熔点较高,与底物的相容性较差以及卤族元素的亲核性较差等原因,造成其催化活性相对较差。金属卤化物无法单独催化环加成反应,常常需要加入相转移剂共同催化合成植物油基环状碳酸酯<sup>[6]</sup>。季铵盐由于较强的亲核性而具有较好的催化效果,但其单独用于催化环加成反应时,常常需要较苛刻的反应条件,如 Zheng 等<sup>[7]</sup>以四丁基溴化铵为催化剂合成植物油基环状碳酸酯,在反应温度 130℃、反应压力 5.0 MPa、反应时间 7 h 时,环状碳酸酯的产率可达 85.0%。因此,近年来,研究者们常常加入助催化剂与季铵盐共同催化合成植物油基环状碳酸酯。目前报道的助催化剂主要有金属氧化物、离子液体、氢键供体等<sup>[8]</sup>。其中氢键供体是一种研究较为广泛的助催化剂,如 Mazo 等<sup>[9]</sup>以环氧棉籽油为底物,加入水作为氢键供体,在 120℃、常压条件下反应 40 h,获得 90.0% 的产率。水作为氢键供体加入到反应体系中,在一定程度上降低了反应条件,但反应时间依然较长。除了水以外,酚类化合物以及部分金属有机骨架也被用作氢键供体与季铵盐共同催化合成环状碳酸酯<sup>[10-11]</sup>。目前所报道的氢键供体在一定程度上均能降低环加成反应条件,但不足之处在于,部分氢键供体制备过程较为烦琐,毒性较强以及普遍存在催化活性略差的缺点。芝麻酚是一种酚类化合物,具有来源广泛以及无毒的优点,其作为氢键供体在保证催化效率的同时,能较好地解决催化剂毒性较强以及来源不可再生的问题。

本研究以芝麻酚作为氢键供体与四丁基溴化铵共同催化合成植物油基环状碳酸酯,优化合成植物油基环状碳酸酯的工艺条件,并对反应动力学进行了分析,以期为植物油基环状碳酸酯产品的制备提供新的研究思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

二氧化碳(99.995%),上海都茂爱净化气有限

公司;葡萄糖、环糊精、果糖、麦芽糖、蔗糖均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;四丁基溴化铵、环氧大豆油(环氧值为 6.02%)、芝麻酚、苯酚、对甲酚、邻甲酚、间甲酚,上海阿拉丁试剂有限公司;Chloroform-d(99.8% D,含体积分数 0.03% 的四甲基硅烷),青岛腾龙微波有限公司。

高压反应釜,美国 Parr 仪器有限公司;Agilent 7890B 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;Vance III HD 500 核磁共振仪,德国布鲁克公司;RTM 15 傅里叶红外光谱仪,瑞士梅特勒-托利多有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 环氧大豆油脂肪酸甲酯的制备

参照文献[12],以环氧大豆油为原料,采用碱催化酯交换反应制备环氧大豆油脂肪酸甲酯。

#### 1.2.2 植物油基环状碳酸酯的制备

取 2.0 g 环氧大豆油脂肪酸甲酯和一定量的催化剂于 5 mL 的反应瓶中,再将反应瓶放入高压反应釜中,密封。通入 CO<sub>2</sub>,在特定的温度和压力下反应一定时间,合成所需目标产物。

#### 1.2.3 植物油基环状碳酸酯的分离与纯化

采用柱层析法将 1.2.2 反应合成的混合物进行分离纯化。分离条件:硅胶粒径 40~63 μm(100~200 目),柱长 30 cm,洗脱剂为正己烷-乙醚-甲酸(体积比 90:10:1)。每隔 10 s 收集产品,之后通过薄层色谱法确定收集产物中的目标物,直至产物收集完全。将收集到的产物通过旋蒸去除溶剂即可得到纯化后的环状碳酸酯产品。

#### 1.2.4 植物油基环状碳酸酯产率的计算

参照文献[13],按公式(1)计算环状碳酸酯产率(Y)。

$$Y = n_1/n_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: $n_1$ 为产物环状碳酸酯键物质的量; $n_0$ 为原料环氧键物质的量。

按照 GB/T 1677—2008 采用盐酸-丙酮法测定环氧大豆油脂肪酸甲酯的环氧值,再据此计算原料所含的环氧键的物质的量,其亦是理论上环氧键全部与 CO<sub>2</sub>发生环加成反应生成环状碳酸酯键的物质的量。产物环状碳酸酯键物质的量参照文献[6]采用核磁共振氢谱法测定。

#### 1.2.5 产物红外表征

取原料和产物各 1.0 g,用色谱级三氯甲烷分别溶解于 10 mL 容量瓶中,之后用红外光谱仪在红外波长扫描范围为 400~3 000 cm<sup>-1</sup>条件下测定谱图。

### 1.2.6 数据处理

实验均重复3次,结果用平均值表示。采用SPSS软件对实验数据进行显著性分析, $p < 0.05$ 表示差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 植物油基环状碳酸酯制备条件优化

#### 2.1.1 氢键供体的选择

在四丁基溴化铵用量5% (相对于原料大豆油脂肪酸甲酯环氧键的物质的量计算,下同)、氢键供体用量5%、反应温度90℃、反应时间10 h、反应压力1.0 MPa条件下,探究氢键供体的种类对植物油基环状碳酸酯产率的影响,结果如表1所示。

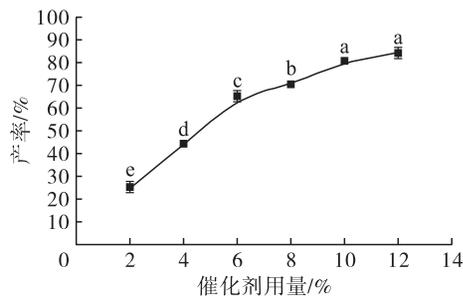
表1 氢键供体的种类对植物油基环状碳酸酯产率的影响

序号	催化剂	氢键供体	产率/%
1	无	无	0
2	四丁基溴化铵	无	40.8
3	四丁基溴化铵	环糊精	43.7
4	四丁基溴化铵	果糖	56.9
5	四丁基溴化铵	葡萄糖	52.6
6	四丁基溴化铵	蔗糖	58.9
7	四丁基溴化铵	麦芽糖	48.3
8	四丁基溴化铵	苯酚	59.5
9	四丁基溴化铵	对甲酚	58.8
10	四丁基溴化铵	邻甲酚	50.3
11	四丁基溴化铵	间甲酚	54.6
12	四丁基溴化铵	芝麻酚	65.4
13	无	芝麻酚	0

由表1可知,不同种类的氢键供体催化环加成反应的差异明显,其中芝麻酚作为氢键供体催化效果最好,植物油基环状碳酸酯产率达65.4%。这可能是因为糖类化合物为水溶性化合物,与底物的相容性较差,进而影响催化效率,其余酚类化合物作为氢键供体可与四丁基溴化铵中的溴离子形成氢键,影响溴离子的游离,进而不利于溴离子进攻环氧基团使其开环,从而影响环状碳酸酯的生成,而芝麻酚具有较好的脂溶性,其羟基氢可与底物中的环氧基团的氧形成氢键,活化环氧基团,从而有利于环状碳酸酯的生成<sup>[13]</sup>。因此,选择芝麻酚作为氢键供体。

#### 2.1.2 四丁基溴化铵用量的选择

在四丁基溴化铵与芝麻酚的物质的量比1:1、反应温度90℃、反应压力1.0 MPa、反应时间10 h的条件下,探究催化剂四丁基溴化铵用量对植物油基环状碳酸酯产率的影响,结果见图1。



注:不同的小写字母表示具有显著性差异( $p < 0.05$ )。下同  
图1 四丁基溴化铵用量对植物油基环状碳酸酯产率的影响

由图1可知,随着四丁基溴化铵用量的增加,植物油基环状碳酸酯产率呈先增加后稳定的变化趋势,此实验现象与刘阳庆等<sup>[14]</sup>的研究结果一致。当四丁基溴化铵用量为10%时,植物油基环状碳酸酯产率达80.0%,四丁基溴化铵的用量增加至12%时,植物油基环状碳酸酯产率增加至82.1%,两者无显著差异。考虑到生产成本,选择四丁基溴化铵用量为10%。

#### 2.1.3 四丁基溴化铵与芝麻酚物质的量比的选择

研究表明,主催化剂与助催化剂的比例不同会显著影响产品的产率<sup>[15]</sup>。在四丁基溴化铵用量10%、反应温度90℃、反应压力1.0 MPa、反应时间10 h的条件下,探究四丁基溴化铵与芝麻酚物质的量比对植物油基环状碳酸酯产率的影响,结果见表2。

表2 四丁基溴化铵与芝麻酚物质的量比对植物油基环状碳酸酯产率的影响

$n$ (四丁基溴化铵): $n$ (芝麻酚)	产率/%
4:1	64.2 <sup>b</sup>
2:1	84.9 <sup>a</sup>
1:1	84.4 <sup>a</sup>
2:3	85.6 <sup>a</sup>
1:2	85.4 <sup>a</sup>

由表2可知,植物油基环状碳酸酯的产率随着芝麻酚用量的增加呈先增加后稳定的变化趋势。当四丁基溴化铵与芝麻酚物质的量比从4:1增加至2:1时,植物油基环状碳酸酯的产率从64.2%增加至84.9%,之后继续增加芝麻酚的用量,植物油基环状碳酸酯产率没有显著变化。从生产成本的角度考虑,选择四丁基溴化铵与芝麻酚物质的量的比为2:1。

#### 2.1.4 反应温度的选择

在四丁基溴化铵用量10%、芝麻酚用量5%、反应压力1.0 MPa、反应时间10 h的条件下,探究反应温度对植物油基环状碳酸酯产率的影响,结果见图2。

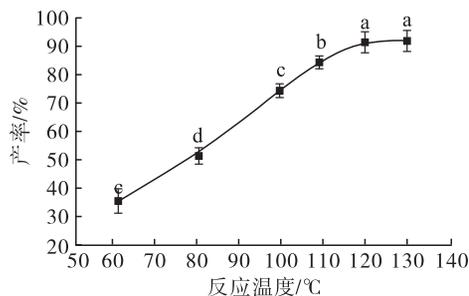


图2 反应温度对植物油基环状碳酸酯产率的影响

由图2可知,随着反应温度的升高,植物油基环状碳酸酯的产率呈先增加后稳定的变化趋势。当反应温度升高至120℃时,植物油基环状碳酸酯的产率达到90.4%,继续升高反应温度至130℃,植物油基环状碳酸酯的产率无显著变化。因此,选择反应温度为120℃。

### 2.1.5 反应压力的选择

在四丁基溴化铵用量10%、芝麻酚用量5%、反应温度120℃、反应时间10h的条件下,探究反应压力对植物油基环状碳酸酯产率的影响,结果见图3。

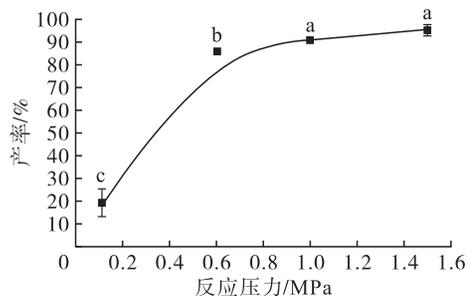


图3 反应压力对植物油基环状碳酸酯产率的影响

由图3可知,随着反应压力的升高,植物油基环状碳酸酯产率呈先增加后稳定的变化趋势。在反应压力为1.0MPa时,植物油基环状碳酸酯产率为91.4%,继续增加反应压力,植物油基环状碳酸酯产率无显著变化。因此,选择反应压力为1.0MPa。

### 2.1.6 反应时间的选择

在四丁基溴化铵用量10%、芝麻酚用量5%、反应温度120℃、反应压力1.0MPa的条件下,探究反应时间对植物油基环状碳酸酯产率的影响,结果见图4。

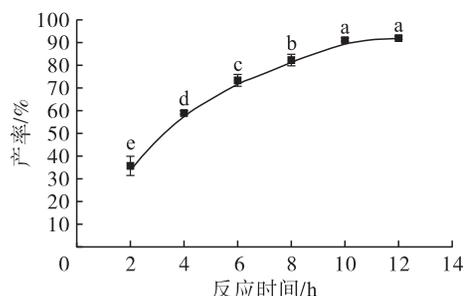


图4 反应时间对植物油基环状碳酸酯产率的影响

由图4可知,随着反应时间的延长,植物油基环状碳酸酯产率呈先增加后稳定的变化趋势。当反应时间为10h时,植物油基环状碳酸酯产率为91.4%,继续延长反应时间,植物油基环状碳酸酯产率无显著变化。因此,选择反应时间为10h。

## 2.2 反应动力学分析

为探究催化剂四丁基溴化铵、四丁基溴化铵-芝麻酚作为催化剂分别催化合成植物油基环状碳酸酯的动力学,事先假设环氧大豆油脂脂肪酸甲酯与CO<sub>2</sub>的反应级数为1,分别在不同温度和时间的条件下反应,得到环氧大豆油脂脂肪酸甲酯的物质的量随时间的变化曲线。公式(2)、(3)、(4)为计算环加成反应的动力学公式。

$$r = dC_A/dt = kC_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma = -d[E_{FAME}]/dt = k[E_{FAME}] \quad (2)$$

式中:A、B、C分别为植物油基环状碳酸酯、CO<sub>2</sub>和催化剂;d[E<sub>FAME</sub>]表示时间t时反应体系中环氧大豆油脂脂肪酸甲酯的物质的量;α、β、γ分别为植物油基环状碳酸酯、CO<sub>2</sub>、催化剂的反应级数。

由于CO<sub>2</sub>和催化剂是过量的,因此β、γ可以认为是1。两边同时取对数后,公式(2)可以转化为:

$$\ln(1/E_{FAME}) = kt \quad (3)$$

根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程可知,在化学反应中,反应速率常数(k)与温度(T)关系密切,在一定的温度范围内,两者的关系将符合Arrhenius方程:

$$k = A \exp^{-E_a/RT} \quad (4)$$

两边同时取对数可得

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (5)$$

式中:A、E<sub>a</sub>和R分别为指前因子、活化能和反应气体常数。

根据公式(5),四丁基溴化铵与四丁基溴化铵-芝麻酚分别作为催化剂催化环氧大豆油脂脂肪酸甲酯环加成反应,得到 $-\ln E_{FAME}$ 与反应时间t的线性关系图,如图5、图6所示。

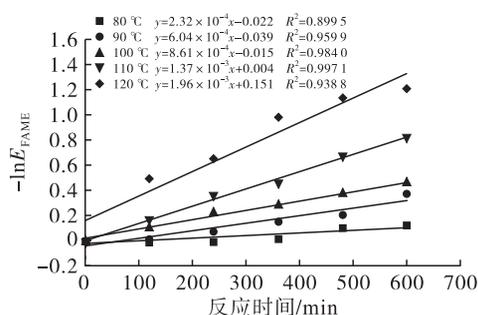


图5 四丁基溴化铵催化环加成反应动力学图

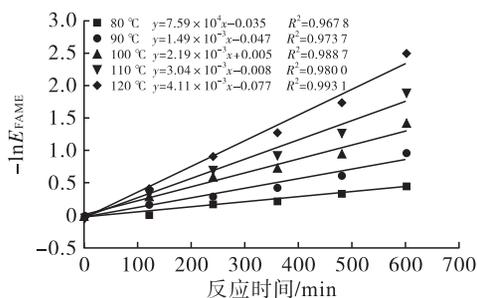


图6 四丁基溴化铵-芝麻酚催化环加成反应动力学图

由图5、图6可知,各线性拟合曲线的相关系数均在0.84以上,说明本实验所提出的模型有效,证明一级反应模型的假设是正确的,动力学模型与文献[16]报道一致。因此,环氧大豆油脂肪酸甲酯和 $\text{CO}_2$ 的环加成反应为一级反应。根据图5、图6,得到 $\ln k$ 与 $1/T$ 的线性关系图,如图7所示。

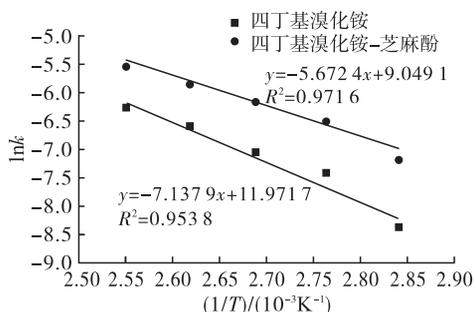


图7 四丁基溴化铵和四丁基溴化铵-芝麻酚的 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系图

通过图7可知,四丁基溴化铵与四丁基溴化铵-芝麻酚催化环加成反应合成植物油基环状碳酸酯的 Arrhenius 方程表达式分别为 $\ln k = 11.9717 - 7.1379/T$ 、 $\ln k = 9.0491 - 5.6724/T$ ,活化能分别为59.34、47.16 kJ/mol,指前因子分别为 $1.58 \times 10^5$ 、 $8.51 \times 10^3$ 。通过活化能的数值可以看出,单独使用四丁基溴化铵作为催化剂催化环加成反应的活化能大于四丁基溴化铵与芝麻酚共催化环加成反应的活化能,证明加入芝麻酚作为氢键供体能提高环加成反应速率,有利于植物油基环状碳酸酯的合成,与Sun等[16]研究证明加入氢键供体后反应活化能有所降低,有利于植物油基环状碳酸酯合成的研究结论一致。

### 2.3 产物的红外光谱表征

产物的红外光谱表征图如图8所示。

由图8可知,与原料相比,产物在 $1801 \text{ cm}^{-1}$ 处出现新的红外吸收峰,通过与文献[6]对比,发现此处是植物油基环状碳酸酯中羰基键的吸收峰,证明环加成反应合成的产物是植物油基环状碳酸酯。另外,在原料中存在环氧基( $823 \text{ cm}^{-1}$ )的红外吸收峰,而产物中该吸收峰消失,证明纯化后的产物中不

含原料环氧大豆油脂肪酸甲酯,且环氧基发生了开环反应。综上,原料环氧大豆油脂肪酸甲酯和 $\text{CO}_2$ 成功发生了环加成反应,生成了目标产物植物油基环状碳酸酯。

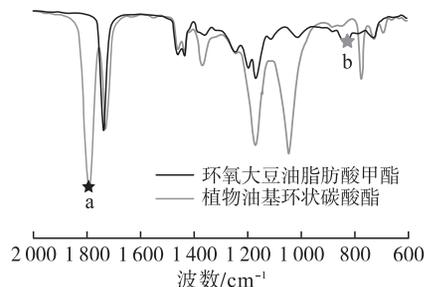


图8 产物红外光谱表征图

### 3 结论

本文采用四丁基溴化铵与不同种类的氢键供体共催化环氧大豆油脂肪酸甲酯和 $\text{CO}_2$ 发生环加成反应合成植物油基环状碳酸酯,通过单因素实验得到最佳反应条件:以芝麻酚为氢键供体,四丁基溴化铵与芝麻酚的物质的量比2:1,四丁基溴化铵用量10%,反应温度 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,反应压力1.0 MPa,反应时间10 h。在最佳反应条件下,植物油基环状碳酸酯产率可达91.4%。通过动力学实验证明,芝麻酚的加入有利于植物油基环状碳酸酯的合成。通过红外光谱表征,验证了目标物的结构,实现了无溶剂的条件下合成植物油基环状碳酸酯。

### 参考文献:

- [1] CLEMENTS J H, Reactive applications of cyclic alkylene carbonates[J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 663 - 674.
- [2] HOLSCHER M, GURTNER C, KEIM W, et al. Carbon dioxide as a carbon resource - recent trends and perspectives[J]. Z Naturforsch B, 2012, 67(10): 961 - 975.
- [3] 卢金凯, 张梦, 初秉宪, 等. 环状碳酸酯的固载型离子液体催化合成[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2021, 53(6): 43 - 49.
- [4] 杨海健, 张倩, 白宇鹤, 等. 双功能乙醇胺基离子液体催化 $\text{CO}_2$ 转化研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2019, 34(3): 15 - 20.
- [5] 胡炜杰, 陈亚举, 梁中秀, 等. 离子液体功能化 salen Mn 催化苯乙烯与 $\text{CO}_2$ 一锅合成碳酸苯乙烯酯[J]. 精细化工, 2021, 38(3): 632 - 639.
- [6] LIU W, LU G H, XIAO B, et al. Potassium iodide - polyethylene glycol catalyzed cycloaddition reaction of epoxidized soybean oil fatty acid methyl esters with  $\text{CO}_2$  [J]. RSC Adv, 2018, 8(54): 30860 - 30867.

(下转第72页)