



离子液体催化绿色合成工艺开发及反应机理研究

魏玲¹ 熊定东² (通讯作者) 虞玲³

1. 陕西红马科技有限公司 陕西省 渭南市 715400

2. 云南省曲靖化学工业有限公司 云南省 曲靖市 655003

3. 四川菲尔检测技术有限公司 四川省 成都市 610052

【摘要】：为应对碳减排的迫切需要，开发高效的绿色催化体系已成为化学工业转型升级的重要途径。本文以1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体为催化剂，系统考察了其对二氧化碳和环氧化物环加成反应的催化性能，并用密度泛函理论计算解释了反应机理。通过单因素优化得到最佳工艺条件为催化剂用量2摩尔百分比、反应温度110℃、二氧化碳压力2.0 MPa、反应时间6小时，此时碳酸丙烯酯产率达94.7%。该催化体系对各种取代基的环氧化物均具有良好的底物适用性，循环使用6次后产率仍保持在92%以上。密度泛函理论计算和自然键轨道分析表明，离子液体的醋酸根阴离子和咪唑阳离子协同作用可降低反应的活化能。本文为离子液体催化二氧化碳资源化利用提供了理论依据和工艺参考。

【关键词】：离子液体；二氧化碳环加成；绿色合成；密度泛函理论；协同催化

1 引言

二氧化碳作为储量丰富、无毒廉价的碳资源，其资源化利用对于我国实现碳达峰、碳中和目标具有重要的战略意义。将二氧化碳转化成环状碳酸酯等精细化工产品，既可以有效抑制温室效应，又可以带来明显的经济效益^[1]。然而，二氧化碳分子中的碳氧双键解离能约为750千焦每摩尔，热力学稳定性及动力学惰性均较强，因此催化活化一直是个学术难题。

离子液体因蒸气压低、结构可设计性强、热稳定性好、可循环使用等特点，在催化领域具有广阔前景^[2-3]。近年来，离子液体在二氧化碳环加成反应中受到重视。通过精心设计阴阳离子的结构，可实现对特定底物的高效催化。其中，咪唑醋酸盐离子液体的阴阳离子可分别与二氧化碳、环氧化物发生特异性相互作用，在无金属参与的温和条件下表现出较好的催化活性和选择性^[4]。国内学者在此方面也取得了重要研究成果，张锁江团队对咪唑类离子液体催化二氧化碳环加成反应的微观机理进行了系统探究，为认识协同催化效应奠定了基础^[5]。

本文选择1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体为研究对象，在二氧化碳与环氧化物环加成制备碳酸酯的反应中考察其催化性能，同时利用密度泛函理论计算分析反应机理，以期期为二氧化碳资源化利用提供理论基础和技术支持。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐（纯度99%）由上海成捷化

学有限公司提供；环氧丙烷（纯度99%）、环氧氯丙烷（纯度98%）、1,2-环氧丁烷（纯度98%）、苯乙烯氧化物（纯度97%）由阿拉丁试剂公司提供；二氧化碳（纯度99.99%）由北京普莱克斯气体公司提供；所用有机溶剂均为分析纯，使用前未经进一步纯化。

产物分析采用Agilent 7890B气相色谱仪，配HP-5毛细管柱（30米×0.32毫米×0.25微米）和氢火焰离子化检测器。升温程序为初始50℃保持2 min，然后以15℃/min的速率升至200℃并保持5 min。核磁共振氢谱和碳谱用Bruker AVANCE 400 MHz波谱仪测定，以氘代氯仿为溶剂，四甲基硅烷为内标。催化剂结构信息用Agilent 6224 ESI-TOF高分辨质谱仪确定。密度泛函理论计算采用Gaussian 09软件包进行。

2.2 催化反应过程

二氧化碳环加成反应在25 mL不锈钢高压反应釜中进行。典型操作如下：将环氧丙烷（5毫摩尔）、离子液体催化剂（0.1毫摩尔，2摩尔百分比）加入反应釜，密封后用二氧化碳置换釜内空气三次，然后充入二氧化碳至设定压力。反应釜置于油浴中加热到预定温度，开启磁力搅拌器，转速设为600转/分钟。反应至预定时间后迅速浸入冰水浴终止反应，缓慢释放未反应的二氧化碳。反应混合物用乙酸乙酯稀释后离心分离（8000转/分钟，5分钟），上层清液经无水硫酸钠干燥后供气相色谱分析。每次实验重复三次，产率数据以平均值±标准偏差表示。

催化剂回收实验步骤：反应结束后离心分离，倾倒入上层清

液,收集下层离子液体相,用旋转蒸发仪在 60 ℃下减压干燥(真空度约为 0.08 MPa,时间约 2 小时),干燥后的离子液体直接投入下一批次反应。反应产率以环氧丙烷的转化率为基准计算,产物结构通过核磁共振氢谱和碳谱表征确认。

2.3 理论计算方法

使用 Gaussian 09 软件包进行密度泛函理论计算。离子液体阴阳离子及过渡态的几何构型优化采用 B3LYP 泛函,结合 6-31+G(d,p) 基组进行。为充分考虑色散相互作用,在优化的基础上用 M06-2X 泛函和 def2-TZVP 基组做单点能计算,并用 DFT-D3 方法校正色散能。溶剂效应采用 SMD 隐式溶剂模型模拟,以环氧化物为溶剂。过渡态结构通过虚频数量确认,每个过渡态只有一个虚频,并利用内禀反应坐标路径分析验证过渡态与反应物、产物之间的连接关系。使用 NBO 6.0 程序进行自然键轨道分析,以评价离子液体与反应中间体之间的轨道相互作用。

表1 不同离子液体催化CO₂环加成反应性能对比

催化剂	阴离子	产率 (%)
[Emim][OAc]	CH ₃ COO ⁻	59.6 ± 1.5
[Bmim][OAc]	CH ₃ COO ⁻	53.8 ± 1.8
[Bmim][BF ₄]	BF ₄ ⁻	38.2 ± 1.3
[Bmim][PF ₆]	PF ₆ ⁻	32.5 ± 1.4
TBAB	Br ⁻	25.3 ± 1.2

反应条件: 催化剂用量 2 摩尔百分比, 环氧丙烷 5 mmol, 温度 120 ℃, 压力 2.0 MPa, 时间 4 h。数据为三次平行实验的平均值 ± 标准偏差。

3.1.2 工艺参数优化

采用单因素优化法研究了不同工艺参数对产率的影响。优化时仅改变待考察的参数,其它条件固定为温度 120 ℃、压力 2.0 MPa、时间 4 h。

催化剂用量: 由 1 摩尔百分比增至 2 摩尔百分比时,产率从 47.8% 升至 72.3%;继续增至 5 摩尔百分比时,产率仅缓慢升至 75.1%。基于效率与经济性,确定最佳用量为 2 摩尔百分比。

反应温度: 80 ℃时产率为 44.5%,随温度升高至 110 ℃时产率提高到 87.2%,进一步升至 130 ℃时产率略降至 84.6%。因此选择 110 ℃为适宜温度。

二氧化碳压力: 从 0.5 MPa 增至 3.0 MPa,产率从 53.4% 提高到 91.0%。高压有利于增加二氧化碳在反应体系中的溶解

3 结果与讨论

3.1 催化剂筛选与工艺条件优化

3.1.1 不同离子液体催化性能对比

催化剂的组成与结构是决定反应快慢的关键要素。表 1 给出了不同离子液体在相同条件下(120 ℃、2.0 MPa、4 h、催化剂用量 2 摩尔百分比)的催化性能对比。1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐具有较高的催化活性,产率分别为 59.6% 和 53.8%,远高于传统的四丁基溴化铵催化剂(25.3%)。这是因为醋酸盐离子液体具有较强的亲核性,其醋酸根阴离子可与二氧化碳的碳原子发生特异性相互作用,形成二氧化碳加合物中间体,从而有效降低环加成反应的能垒。而含氟阴离子的咪唑离子液体催化效果较差(产率均低于 40%),可能与其 Lewis 碱性较弱有关。

度,提高反应物浓度并推动平衡向产物方向移动。但当压力超过 2.5 MPa 后,产率增加趋缓。综合考虑,选择 2.0 MPa。

反应时间: 延长至 6 小时,产率达到峰值 94.7%;继续延至 8 小时,产率无明显变化,表明反应基本达到平衡。

因此,最佳反应条件为 [Emim][OAc] 用量 2 摩尔百分比、温度 110 ℃、压力 2.0 MPa、时间 6 小时,此时碳酸丙烯酯产率为 94.7% ± 1.2%。

3.2 底物适用范围与催化剂循环稳定性

在优化条件下考察了底物适用范围(表 2)。环氧氯丙烷、1,2-环氧丁烷和苯乙烯氧化物均可顺利转化为相应的环状碳酸酯,产率在 78% ~ 94% 之间。含吸电子取代基(氯)的底物产率较低(78.6%),原因是环氧化物中碳氧键电子密度降低,不利于开环反应。该催化体系对多种端位环氧化物表现出良好的适应性。

表2 不同底物的环加成反应结果

底物	产物	产率 (%)
环氧丙烷	碳酸丙烯酯	94.7 ± 1.2
环氧氯丙烷	碳酸氯丙烯酯	78.6 ± 1.6
1,2-环氧丁烷	碳酸丁烯酯	88.3 ± 1.4
苯乙烯氧化物	碳酸苯乙烯酯	81.2 ± 1.5

反应条件: [Emim][OAc] 用量 2 摩尔百分比, 温度 110 ℃, 压力 2.0 MPa, 时间 6 h。



催化剂的循环使用性能如表 3 所示。连续使用 6 次后，产率由 94.7% 降至 92.3%，仅降低 2.4 个百分点。红外光谱及核磁共振氢谱表征结果表明，循环前后催化剂的化学结构未发生

明显变化，且回收率始终保持在 95% 以上，这主要归因于离子液体极低的蒸气压，在常规操作条件下可有效回收。

表3 [Emim][OAc]催化剂循环使用性能

循环次数	产率 (%)	催化剂回收率 (%)
1	94.7 ± 1.2	97.3
2	94.1 ± 1.1	96.8
3	93.5 ± 1.3	96.5
4	93.0 ± 1.2	95.9
5	92.6 ± 1.0	95.4
6	92.3 ± 1.0	95.1

3.3 反应机理的密度泛函理论研究

为认识离子液体的催化作用本质，采用密度泛函理论计算了有无离子液体存在时二氧化碳与环氧丙烷环加成反应的微观机理。

无催化剂条件下，反应经历两个过渡态：形成五元环过渡态（TS1）和碳氧键闭合步骤（TS2），能垒分别为 138.5 千焦每摩尔和 97.3 千焦每摩尔。速率控制步骤为二氧化碳插入环氧丙烷碳氧键形成五元环中间体的过程，这与传统认识中热催化反应受限于二氧化碳活化的观点一致 [6]。

引入 [Emim][OAc] 离子液体后，反应路径发生了根本性改变。计算结果表明，反应转变为协同-逐步耦合过程：醋酸根阴离子亲核进攻打开环氧丙烷环，生成开链烷氧阴离子中间体，活化能为 54.7 千焦每摩尔；随后咪唑阳离子通过氢键相互作用（C2-H···O）稳定中间体，促进二氧化碳插入形成环状碳酸酯前驱体。离子液体阴阳离子的协同作用使总活化能降至 76.2 千焦每摩尔，热力学驱动力为 -48.3 千焦每摩尔。该结果与国内学者报道的离子液体协同催化理论分析基本一致 [7]。

自然键轨道分析揭示了轨道相互作用的本质：醋酸根阴离子的最低未占分子轨道（主要为羧基 π 轨道）与环氧丙烷环上碳原子的 σ 轨道存在较大重叠，二级微扰稳定化能 E² 约为

285.6 千焦每摩尔，表明亲核进攻具有很强的轨道控制性。此外，咪唑阳离子 C2-H 与开环中间体氧原子之间的氢键相互作用能约为 42.3 千焦每摩尔，进一步稳定了过渡态结构。这些计算结果从电子结构上阐明了离子液体阴离子的亲核性与阳离子的 Lewis 酸性在二氧化碳环加成反应中的协同催化作用，为设计更高效的离子液体提供了理论依据 [8-9]。

4 结论

本文以 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体为催化剂，成功开发了二氧化碳与环氧化物环加成制备环状碳酸酯的绿色合成工艺。最佳反应条件为催化剂用量 2 摩尔百分比、温度 110 °C、压力 2.0 MPa、时间 6 小时，此时碳酸丙烯酯产率达 94.7%。该催化体系对多种端位环氧化物均表现良好（产率 78.6%~94.7%），且循环使用 6 次后产率仍保持在 92% 以上，催化剂回收率超过 95%，体现了优异的稳定性与可回收性。密度泛函理论计算揭示了离子液体阴阳离子协同催化机理：醋酸根阴离子的亲核进攻与咪唑阳离子的 Lewis 酸性氢键相互作用，使总活化能从 138.5 千焦每摩尔降低至 76.2 千焦每摩尔，反应路径由原来的简单串联变为协同-逐步耦合。本文为离子液体催化二氧化碳资源化利用提供了理论基础和技术支持，对绿色化学工艺的发展具有积极的参考意义。

参考文献

[1] 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 等. 离子液体的前沿研究与应用展望[J]. 化工学报, 2024, 75(1): 1-16.

[2] Sun J F. Homogeneous and heterogeneous ionic liquids catalyze CO₂ cycloaddition reaction[J]. Journal of Molecular Structure, 2025, 1322: 140534.

[3] Xu B, Zhang Y, Li C, et al. Advanced ionic liquid technologies for sustainable reaction intensification[J]. RSC Sustainability, 2026, 4(2): 677-686.

[4] Li F, Wang J, Zhang X, et al. Cobalt- and ionic liquid-functionalized covalent organic framework for cooperative catalytic CO₂ cycloaddition[J]. Chemical Communications, 2025, 61: 16806-16809.

[5] 王艳, 李春山, 张锁江. 咪唑类离子液体催化CO₂环加成反应的机理研究[J]. 催化学报, 2024, 45(6): 1120-1130.



[6] Wang H, Zhang X, Zhang Z, et al. Quantum-chemically guided insights on ionic liquid catalysts for biobased polycarbonate synthesis: mechanistic exploration and cation-functionalized optimization[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025.

[7] 周理龙, 韩布兴, 张建玲, 等. 离子液体中CO₂转化反应机理的密度泛函理论研究进展[J]. 物理化学学报, 2023, 39(5): 2211001.

[8] Jin Y, Zhou Y, Zhang P, et al. Synergistic catalysis of chloroalkane dehydrochlorination with acetylene hydrochlorination by immobilized ionic liquid--metal ion co-catalysts: a DFT study[J]. Catalysis Science & Technology, 2025, 15: 4783-4797.

[9] Roy P, Das R C, Biju A T. Temperature-controlled divergent reactions of bicyclo[1.1.0] butanes with thiocyanate-based protic ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2026, Advance Article.

作者简介: 魏玲(1979—), 女, 汉族, 大专, 研究方向为化学工程与工艺。