

# 叔胺催化氢醌与碳酸乙烯酯的 $\beta$ -羟乙基化反应

王 硕<sup>1</sup>, 周 晴<sup>1</sup>, 王 锐<sup>1,2</sup>, 姜 恒<sup>1\*</sup>, 金长子<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 辽宁石油化工大学理学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 在无溶剂条件下研究了叔胺催化氢醌(HQ)与碳酸乙烯酯(EC)反应合成氢醌双( $\beta$ -羟乙基)醚(HQEE)的反应性能。结果表明,催化活性与叔胺亲核性密切相关;叔胺先亲核进攻 EC 使其开环,形成季铵两性离子中间体,随后 HQ 酚羟基进攻中间体并生成产物。链状叔胺中,空间位阻是主要影响因素,三乙胺(TEA)活性最高;含芳基叔胺因位阻和共轭效应活性较低;环状叔胺则因结构限制,其亲核性普遍优于 TEA。研究揭示了叔胺结构对其催化性能的关键作用。

**关键词:** 对苯二酚;碳酸乙烯酯;羟乙基化;亲核催化

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0124-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.022

## Tertiary amines catalyzed the $\beta$ -hydroxyethylation reaction of hydroquinone with ethylene carbonate

WANG Shuo<sup>1</sup>, ZHOU Qing<sup>1</sup>, WANG Rui<sup>1,2</sup>, JIANG Heng<sup>1\*</sup>, JIN Chang-zi<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. School of Science, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** The catalytic performance of various tertiary amines in the synthesis of hydroquinone bis( $\beta$ -hydroxyethyl) ether (HQEE) from hydroquinone (HQ) and ethylene carbonate (EC) under solvent-free conditions was investigated. Results show that the catalytic activity is closely related to the nucleophilicity of the tertiary amine. The tertiary amine catalyst acts as a nucleophile attacking the methylene carbon atom in EC, promoting ring-opening of EC to form a quaternary ammonium zwitterionic intermediate. The phenolic hydroxyl group of HQ then acts as a nucleophile attacking the carbon atom linked to the quaternary ammonium cation. Among various aliphatic tertiary amines, steric hindrance of the three substituents is the main factor affecting catalytic activity, with triethylamine (TEA) exhibiting the highest activity. For tertiary amines containing aryl groups, their catalytic activity is lower due to the combined effects of steric hindrance and conjugation of the aromatic ring. Among cyclic tertiary amines, their nucleophilic properties are generally superior to those of the chain-like TEA, benefiting from the constraints imposed by the ring structure. This study reveals the key role of tertiary amine structure in determining its catalytic performance.

**Key words:** hydroquinone; ethylene carbonate; hydroxyethylation; nucleophilic catalysis

氢醌双( $\beta$ -羟乙基)醚[Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl) ether, 简称 HQEE]主要用于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的一种扩链剂<sup>[1-2]</sup>。它与 MDI 有着良好的配伍性,能明显提高、改善制品的抗张强度、硬度和回弹性能。目前, HQEE 的制备方法主要有 4 条途径(图 1)。其中氯乙醇法是以对苯二酚(HQ)和 2-氯乙醇为原料,在化学计量的 NaOH 或 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下进行亲核取代反应制备 HQEE(图 1, 路线 A)<sup>[3-4]</sup>, 该路线的缺点是氯乙醇价格高且产生大量无机盐副产物;环氧乙烷(EO)法是以碱性物质作为催化剂,以 HQ 和 EO 为原料进行亲核加成反

应制备(图 1, 路线 B)<sup>[5]</sup>, 表面上看该反应属于原子经济反应,但由于 EO 活性较高,容易导致多羟乙基

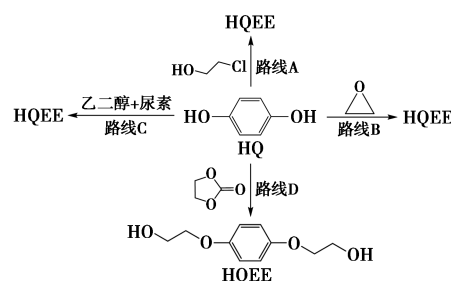


图 1 合成 HQEE 的 4 种途径

收稿日期:2026-01-09;修回日期:2026-03-05

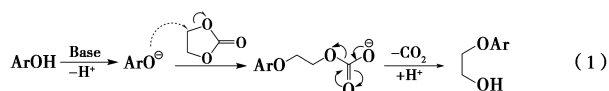
基金项目:辽宁省教育厅“揭榜挂帅服务地方”项目(LJ212410148035)

作者简介:王硕(2000-),男,硕士生,研究方向为精细化工,17110034674@qq.com;姜恒(1967-),男,博士,教授,研究方向为绿色化学与催化,通讯联系人,hjiang78@hotmail.com。

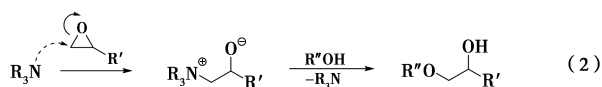
化副产物生成以及 EO 自身聚合副反应的发生,且 EO 易燃易爆,需进行特别的安全防护措施;第 3 种方法采用乙二醇与尿素原位反应生成碳酸乙烯酯(EC),然后 HQ 再与原位生成的 EC 反应生成 HQEE(图 1,路线 C)<sup>[6]</sup>,该方法的缺点是有大量的  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  以及少量的 2-噁唑烷酮副产物生成。

HQ 与 EC 反应制备 HQEE 具有显著的优势(图 1,路线 D)<sup>[7]</sup>,尽管有大量的  $\text{CO}_2$  副产物生成,相比于 EO,EC 的熔点和闪点分别为  $36.4^\circ\text{C}$  和  $160^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>,EC 在储存、运输以及使用过程中的安全性极高,熔融态 EC 具有极强的溶解性<sup>[8]</sup>,特别适合于无溶剂合成。此外,相比于 EO 路线,生成多羟乙基化副产物极少, HQEE 产率较高。从工业应用的角度来说,副产物  $\text{CO}_2$  很容易回收,  $\text{CO}_2$  与 EO 反应合成 EC 已属成熟工艺<sup>[9-10]</sup>, EC 可被认为是“固化的 EO”。基于此, EC 在有机合成领域得到了广泛的关注<sup>[11]</sup>。

在酚类化合物与 EC 的羟乙基化反应中,催化剂通常采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  或四丁基氟化铵,其催化反应机理通常被认为是催化剂首先活化酚羟基( $\text{ArOH}$ )生成酚氧负离子( $\text{ArO}^-$ ),  $\text{ArO}^-$  进攻 EC 中的亚甲基碳,进而脱除  $\text{CO}_2$  实现羟乙基化反应[式(1)]<sup>[7,12-13]</sup>。对于 HQ 而言,其酸解离常数为  $\text{p}K_{\text{a}1} = 9.9$  和  $\text{p}K_{\text{a}2} = 12.0$ ,其酸性较弱,催化剂活化 HQ 需要更强的碱性条件,而催化剂是否存在活化 EC 的可能性,是本文需要探讨的重点。

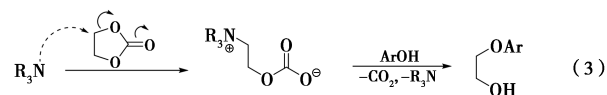


在 EO 衍生物的醇解、酸解或酚解的开环加成反应中,叔胺( $\text{R}_3\text{N}$ )催化剂的亲核性而不是其碱性起到了活化环氧开环的作用[式(2)],  $\text{R}_3\text{N}$  对 EO 分子中的亚甲基碳原子的亲核进攻开环生成季铵两性离子(zwitterion)中间体[式(2)]<sup>[14-16]</sup>。此外, Menshutkin 反应是双分子亲核取代的一个经典例子,涉及  $\text{R}_3\text{N}$  与烷基卤化物偶联转化为季铵盐<sup>[17]</sup>。在  $\text{R}_3\text{N}$  催化的醇与异氰酸苯酯的加成反应中,  $\text{R}_3\text{N}$  并不是活化醇羟基,而是亲核进攻异氰酸苯酯,其催化活性取决于  $\text{R}_3\text{N}$  的亲核性而不是  $\text{R}_3\text{N}$  的碱强度。 $\text{R}_3\text{N}$  的亲核活性与它们的 Brønsted 碱度相关性很差<sup>[18]</sup>。



尽管  $\text{R}_3\text{N}$  的碱性相对较弱,但实验发现一些  $\text{R}_3\text{N}$  可有效地催化 HQ 与 EC 的羟乙基化反应,因此

推测  $\text{R}_3\text{N}$  可活化 EC。EC 与 EO 分子结构相似,  $\text{R}_3\text{N}$  可亲核进攻 EC 分子中的亚甲基碳原子,也可能生成季铵两性离子中间体[式(3)]。因此,通过考察各种  $\text{R}_3\text{N}$  的结构与其催化性能的关系,以期重新认识 HQ 与 EC 的羟乙基化反应机理。 $\text{R}_3\text{N}$  分子中的氮原子上有一对孤对电子,因此  $\text{R}_3\text{N}$  可作为有机合成反应中的路易斯碱或者作为亲核试剂。对于催化 HQ 与 EC 的  $\beta$ -羟乙基化反应而言,  $\text{R}_3\text{N}$  或者作为碱性催化剂来活化酚羟基  $\text{ArOH}$ [式(1)],或者  $\text{R}_3\text{N}$  作为亲核试剂进攻 EC 分子中亚甲基碳原子来活化 EC[式(3)]。因此,  $\text{R}_3\text{N}$  到底是碱性催化剂还是亲核催化剂还有待深入探讨。



## 1 材料与试剂

### 1.1 仪器

DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,山东鄄城华鲁电热仪器有限公司;X-6 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;ASCEND 400 MHz 型核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司。

### 1.2 试剂

HQ、EC、三乙胺(TEA)、三正丙胺(TPA)、三正丁胺(TBA)、*N,N*-二异丙基乙胺(DIPEA)、三苄胺(TBnA)、*N,N*-二甲基苄胺(DMBnA)、*N,N*-二乙基苄胺(DEBnA)、*N,N*-二甲基环己胺(DMCHA)、*N,N*-二乙基环己胺(DECHA)、*N,N*-二环己基甲胺(DCHMA)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)、*N,N'*-二甲基哌嗪(DMPZ)、1-甲基哌啶(1-MP)、六亚甲基四胺(HMTA)、1,4,7-三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷(TMTAN)、*N,N*-二甲基苯胺(DMA)、*N,N*-二乙基苯胺(DEA)、*N,N*-二异丙基苯胺(DPA)、1,8-双二甲氨基萘(DMAN)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺(TMEDA)、*N,N,N',N'*-四乙基乙二胺(TEEDA)、*N,N,N',N'*-四甲基-1,3-丙二胺(TMPDA)、*N,N,N',N'*-四甲基-1,4-丁二胺(TMBDA)、*N,N,N',N'*-四甲基-1,6-己二胺(TMEDA)、五甲基二乙烯三胺(PMDETA)、六甲基三乙烯四胺(HMTETA)、三(2-二甲氨基乙基)胺( $\text{Me}_6\text{TREN}$ )。

## 2 实验方法

取清洁干燥的 100 mL 圆底烧瓶,加入磁力搅拌

子,称重并记录质量。将计量好的 EC (0.084 mol, 7.40 g)、HQ (0.04 mol, 4.40 g) 和 1.0 mol% 催化剂 (基于 HQ) 依次加入到 100 mL 圆底烧瓶中,称重,记录反应前质量。将其置于恒温加热磁力搅拌器 (油浴) 中,开启加热升温。当油浴温度升至 80~90℃ 时,反应瓶内 EC 全部熔化,此时开启搅拌。采用排水法监控 CO<sub>2</sub> 释放速率 (注:排水瓶中盛装饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液)。继续升温,以排饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液的方式监控反应进程,排出第一滴饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液时开始计时。当饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液不再排出时,反应结束。待反应物冷却至室温并多次擦净瓶外硅油后再次对反应瓶称重并记录为反应后质量,根据反应前后质量变化计算粗产品收率。

采用甲苯复合溶剂对粗产品进行重结晶。取 2.00 g 粗产品,加入 10 mL 复合溶剂 (液固质量比 = 4.0),加热溶解,自然冷却结晶,抽滤,100℃ 干燥 2 h 后得到重结晶产品,称重并计算重结晶收率。重结晶产品熔点 103~106℃ (文献值 102~106℃)<sup>[6,19]</sup>。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 6.85 (s, 4H, —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—), 4.85 (s, 2H, —OH), 3.91 (t, 4H, —CH<sub>2</sub>—), 3.68 (t, 4H, —CH<sub>2</sub>—)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 链状叔胺的催化性能

如果 R<sub>3</sub>N 催化反应遵循酚羟基活化机制,则其催化活性应随着 R<sub>3</sub>N 的碱性增加而加快。表 1 中 pK<sub>BH+</sub> 数值越大,代表 R<sub>3</sub>N 结合 H<sup>+</sup> 能力越强,亦即碱性越强。从表 1 的实验数据可以看出,虽然 TEA、TPA、TBA 和 DIPEA 的碱强度相近,但其催化反应时间相差较大。特别是 DIPEA,其碱强度略高于前三者,但反应时间长达 128 min 也得不到结晶产品,EC 的转化率较低 (粗产品收率 120%)。这说明 R<sub>3</sub>N 的亲核性起到了至关重要的作用,其反应机理应遵循 EC 活化机制。对于含苄基的 R<sub>3</sub>N 来说,DMBnA 的催化活性高于 DEBnA 和 TBnA。其中 TBnA 的空间位阻较大,导致其亲核性较弱,反应时间长达 207 min 也得不到结晶产品。对于含环己基的 R<sub>3</sub>N 来说,DMCHA 的催化活性高于 DECHA 和 DCHMA,也证实了乙基和环己基的空间位阻效应导致 DECHA 和 DCHMA 亲核性降低。

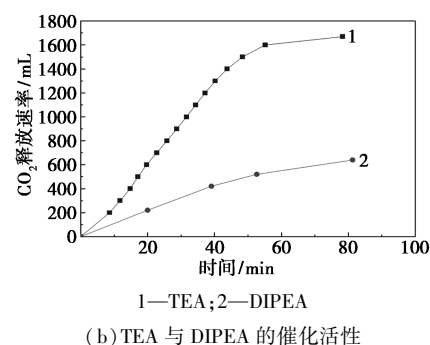
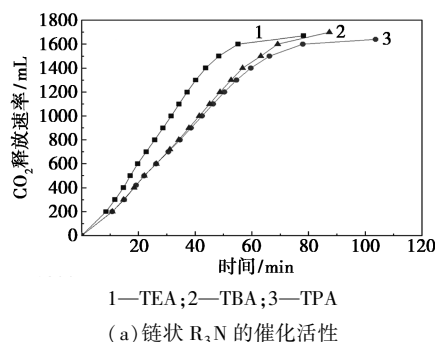
图 2 给出了链状叔胺催化 HQ 与 EC 反应的 CO<sub>2</sub> 释放动力学曲线对比。从图 2(a) 可看出,对称的 3 种链状 R<sub>3</sub>N 的催化活性次序为: TEA > TPA ≈

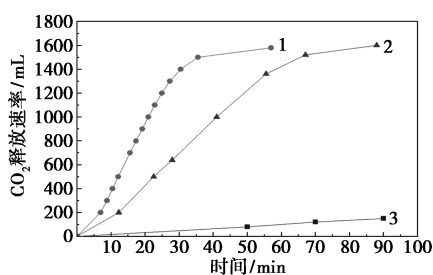
表 1 链状叔胺的催化性能<sup>①</sup>

催化剂	pK <sub>BH+</sub> <sup>②</sup>	反应时间/ min	重结晶产品 收率/%	重结晶产品 熔点/℃
TEA	10.65	78	90.5	103.0~106.3
TPA	10.65	104	86.0	101.7~105.0
TBA	10.89	113	86.0	103.0~105.7
DIPEA	10.95	128	—	—
DMBnA	9.00	36	87.0	102.7~105.9
DEBnA	9.50	88	77.5	102.6~105.7
TBnA	7.44	207	—	—
DMCHA	10.72	63	92.0	103.4~105.7
DECHA	—	128	73.0	102.7~105.5
DCHMA	—	140	81.0	102.5~105.6

注:①反应条件: HQ (0.04 mol); EC/HQ = 2.10 (摩尔比); 催化剂用量 (基于 HQ) 1.0 mol%; 反应温度: 170℃。②pK<sub>BH+</sub> 表示质子化 R<sub>3</sub>N (共轭酸) 在 25℃ 的水中酸解离常数 K<sub>a</sub> 的负对数<sup>[20]</sup>。

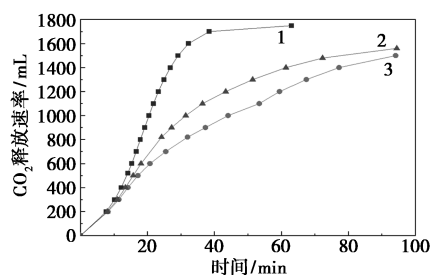
TBA。这是因为丙基和丁基的基团体积大于乙基,导致 TPA 和 TBA 的亲核性降低。DIPEA 亦称 Hünig 碱,但其分子中两个异丙基基团的存在导致空间位阻较大,极大地降低了其亲核性,从图 2(b) 中可明显看出,TEA 的催化活性远高于 DIPEA。从图 2(c) 可看出,含苄基的叔胺催化活性次序为: DMBnA > DEBnA >> TBnA。对含单苄基的叔胺来说,由于乙基的基团体积比甲基大,因此 DMBnA 的亲核性要优于 DEBnA。TBnA 由于含有 3 个苄基,其空间位阻最大,因而 TBnA 的催化活性最低。图 2(d)





1—TBNa; 2—DMBnA; 3—DEBnA

(c) 含苯基的叔胺催化活性



1—DMCHA; 2—DCHMA; 3—DECHA

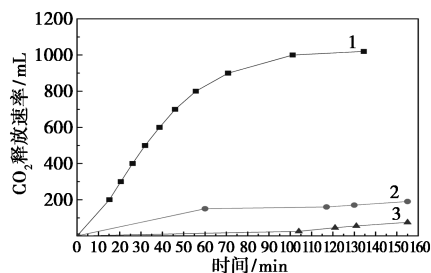
(d) 含环己基的叔胺催化活性

图 2 链状叔胺催化 HQ 与 EC 反应的 CO<sub>2</sub> 释放动力学曲线

可看出,含环己基的叔胺催化活性次序为:DMCHA>DECHA $\approx$ DCHMA。对含单环己基的叔胺来说,由于乙基的基团体积比甲基大,同样 DMCHA 的亲核性要优于 DECHA。

### 3.2 芳基叔胺的催化性能

表 2 给出了二烷基苯基胺的催化性能对比数据。对于含苯基的叔胺来说,DMA、DEA 和 DPA 的催化性能均很差,EC 的转化率较低,得不到结晶产品。这是因为苯环的空间位阻较大,另一方面,氮原子上电子对与苯环共轭而离域,从而降低了氮原子上的电子密度,导致了其亲核性降低。从图 3 的 CO<sub>2</sub> 释放动力学曲线可看出,三者的催化活性次序为:DMA>>DEA>DPA,这表明甲基和丙基的基团体积比甲基要大的多,空间位阻效应降低了 DEA 和



1—DMA; 2—DEA; 3—DPA

图 3 二烷基苯基胺催化反应释放 CO<sub>2</sub> 动力学曲线

DPA 的亲核性。

DMAN 亦称“质子海绵”,它是双中心氮碱,具有极高的碱强度 ( $pK_{BH^+} = 12.0$ ) 和极低的亲核性。极高的碱强度来源于分子内桥连氢键,极低的亲核性来源于萘环的空间位阻效应和共轭效应。因此,DMAN 的催化反应机理应遵循式(1)而不是式(3),亦即 DMAN 活化 HQ 而不是活化 EC。DMAN 的催化性能一般,得到的结晶产品纯度较低且重结晶收率较低(表 2)。

尽管 DMAP 的碱强度较弱 ( $pK_{BH^+} = 9.7$ ),碱性低于 TEA ( $pK_{BH^+} = 10.65$ ),但其催化性能优于 TEA,产品重结晶收率高达 96.0%(表 2)。DMAP 属于亲核性很强的催化剂,其亲核性来源并不是二甲胺基中的氮原子,而是吡啶环中的氮原子。从式(4)的共振式可看出,二甲氨基中的氮原子带正电荷,而吡啶环中的氮原子带负电荷,同时,吡啶环中的氮原子被吡啶环中相邻的碳原子束缚,使得其孤对电子向外定向,空间位阻较小,因此 DMAP 具有极强的亲核性。从图 4 的 CO<sub>2</sub> 释放动力学曲线可看出,DMAP 的催化活性明显高于 TEA,再次证实了叔胺催化 HQ 与 EC 的羟乙基化反应与叔胺催化剂的碱性无关,而与其活化 EC 开环的亲核性密切相关。

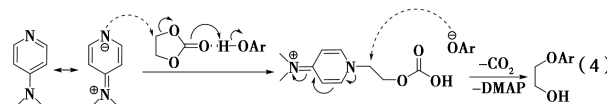
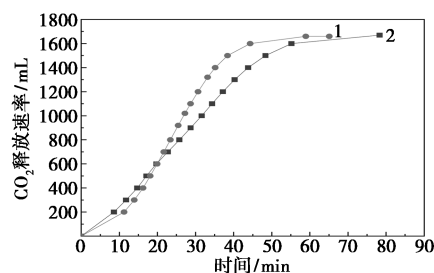


表 2 芳基叔胺的催化性能

催化剂	$pK_{BH^+}$	反应时间/ min	重结晶产品 收率/%	重结晶产品 熔点/ $^{\circ}C$
DMA	5.10	134	—	—
DEA	6.60	155	—	—
DPA	8.14	155	—	—
DMAN	12.00	52	58.0	100.0~104.0
DMAP	9.70	59	96.0	103.4~105.4

1—DMAP ( $pK_{BH^+} = 9.7$ ); 2—TEA ( $pK_{BH^+} = 10.65$ )图 4 TEA 和 DMAP 催化反应释放 CO<sub>2</sub> 动力学曲线对比

### 3.3 环状叔胺的催化性能

DABCO、DMPZ 和 TMTAN 的碱强度相近(表 3),但三者的碱强度均低于 TEA。这 3 种环状叔胺的第二个氮原子的吸电子诱导效应(-I)使得其碱强度降低<sup>[21]</sup>。然而,从表 3 的实验数据可看出,DABCO、DMPZ 和 TMTAN 的催化性能优于 TEA。很显然,三者的亲核性要优于 TEA。在 TEA 分子中,3 个自由旋转的乙基中至少有两个对氮原子的孤电子对保持折叠并部分覆盖,使得 TEA 的亲核性降低。相反,环状叔胺的环结构使得氮原子的取代基向后拉伸,氮原子的孤电子对向外定向。得益于环状叔胺的紧凑结构,特别是 DABCO 的笼形结构(图 5),氮原子的孤电子对更容易被接近,这导致分子的亲核特性增强<sup>[22]</sup>。从图 6 的 CO<sub>2</sub> 动力学曲线对比可看出,DABCO、DMPZ 和 TMTAN 的催化活性相近,但三者的催化活性远高于 TEA。这再一次证实,叔胺催化剂的催化活性与其亲核性密切相关,而与其碱性无关。

表 3 环状叔胺的催化性能

催化剂	p <i>K</i> <sub>BH+</sub>	反应时间/ min	重结晶产品 收率/%	重结晶产品 熔点/°C
DABCO	8.82	56	81.0	102.5~105.4
DMPZ	8.54	60	84.0	102.0~104.5
TMTAN	8.70	56	96.5	102.6~104.7
HMTA	5.20	120	74.0	101.2~105.9
1-MP	10.08	72	89.5	103.0~106.2

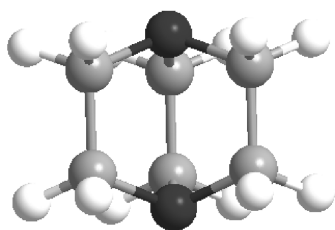
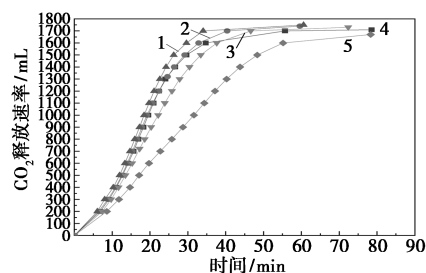


图 5 DABCO 的笼状结构

HMTA 是一种对称的类似金刚烷结构的环状叔胺,也属于具有强亲核性的环状叔胺,但其催化性能较差,粗产品和重结晶产品的熔点均较低,且重结晶产品收率也较低。推测 HMTA 活化 EC 生成的季铵两性离子稳定性较差,可能会发生类似 Delepine 类型的分解反应<sup>[23]</sup>。

1-MP 是一种单氮原子的环状叔胺。同样,受环状结构的限制,氮原子上的孤电子对更容易被接近,且甲基的基团体积较小,预期 1-MP 的亲核性要优于 TEA。从图 6 的 CO<sub>2</sub> 释放动力学曲线可明显

看出,1-MP 的催化活性远高于 TEA,尽管 TEA 的碱性强度略高于 1-MP。



1—TMTAN;2—DMPZ;3—1-MP;4—DABCO;5—TEA

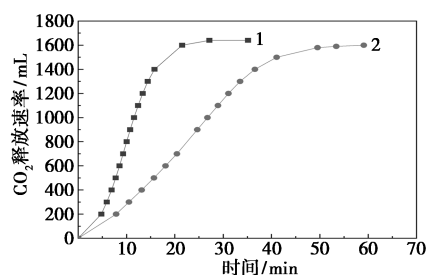
图 6 环状叔胺和 TEA 催化反应释放 CO<sub>2</sub> 动力学曲线对比

### 3.4 多烷基多胺的催化性能

TMEDA 和 TEEDA 结构相似,只不过两个氮原子上的取代基分别为甲基和乙基,且 TEEDA 的碱性强度高于 TMEDA。然而,TMEDA 的催化性能显著优于 TEEDA。这可从图 7 的 CO<sub>2</sub> 释放动力学曲线中明显看出。乙基基团体积比甲基基团大,空间位阻效应导致 TMEDA 的亲核特性优于 TEEDA。表 4 结果表明,其他的多甲基多胺的催化性能均较好,TMHDA 的重结晶产品收率可达 96.0%,重结晶产品熔点达到 104.2~106.6°C。

表 4 多烷基多胺的催化性能

催化剂	p <i>K</i> <sub>BH+</sub>	反应时间/ min	重结晶产品 收率/%	重结晶产品 熔点/°C
TMEDA	9.15	35.17	87.0	103.6~106.5
TEEDA	10.80	59.10	83.0	102.2~105.7
TMPDA	9.80	50.48	92.5	103.6~106.4
TMBDA	10.30	38.05	94.0	103.1~105.9
TMHDA	9.80	51.25	96.0	104.2~106.6
PMDETA	8.84	48.13	87.0	103.2~105.6
HMTETA	8.83	50.05	92.0	102.7~104.9
Me6TREN	8.99	32.23	93.5	103.5~106.0

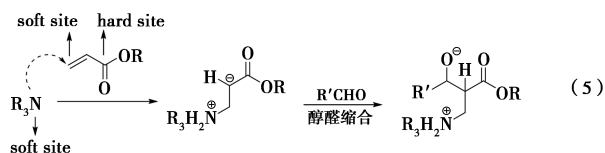


1—TMEDA;2—TEEDA

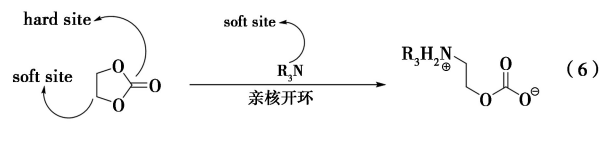
图 7 TMEDA 与 TEEDA 催化反应释放 CO<sub>2</sub> 动力学曲线对比

### 3.5 催化反应机理

在 $R_3N$ 催化的丙烯酸酯与醛的Morita-Baylis-Hillman(MBH)反应中,乙烯基中的 $\beta$ 碳原子属于“软”酸性位,而丙烯酸酯中的羰基碳原子属于“硬”酸性位。因此, $R_3N$ 对乙烯基中 $\beta$ 碳原子的亲核进攻是热力学有利的<sup>[24]</sup>。式(5)显示, $R_3N$ 亲核进攻的结果得到季铵两性离子(zwitterionic)中间体<sup>[25-27]</sup>。



在EC分子中也存在两种酸性位,其中亚甲基碳原子属于“软”酸性位,而羰基碳原子属于“硬”酸性位。类似于MBH反应, $R_3N$ 对EC中亚甲基碳亲核进攻,使得EC开环得到季铵两性离子中间体[式(6)]。



基于对叔胺的结构与其催化性能的研究,发现叔胺催化HQ与EC的羟乙基化反应的催化活性与其碱性无关,而与其亲核性密切相关。 $R_3N$ 活化EC反应物而非HQ。建议的反应机理如图8所示。EC的偶极矩和介电常数分别为4.81和89.78,属于强极性溶剂,对HQ溶解能力较强<sup>[8]</sup>。此外,HQ中的酚羟基质子和碳酸乙烯酯羰基上的自由电子对之间形成分子间氢键<sup>[28-29]</sup>,更有利于 $R_3N$ 对亚甲基碳的亲核进攻。

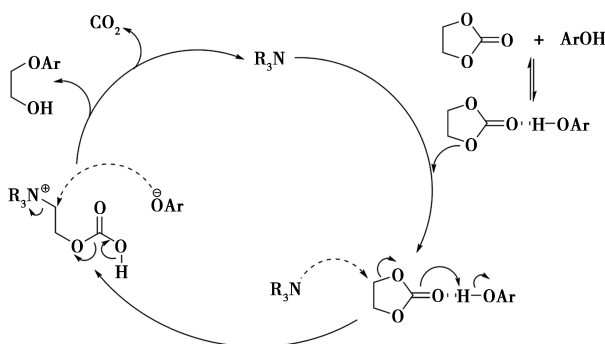
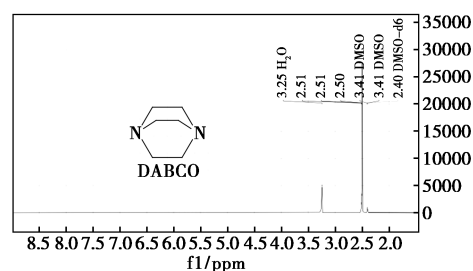


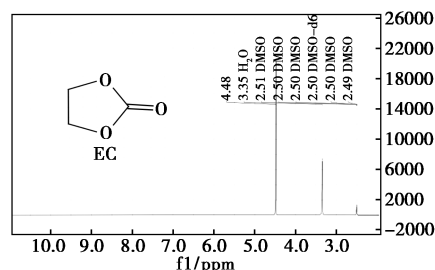
图8 反应机理示意图

为证实 $R_3N$ 亲核进攻EC的亲核开环反应机制,将等摩尔EC和DABCO在90℃反应0.5h的反应产物进行<sup>1</sup>HNMR测试(图9)。从图9(a)和图9(b)中可以看出,DABCO与EC的亚甲基化学位移

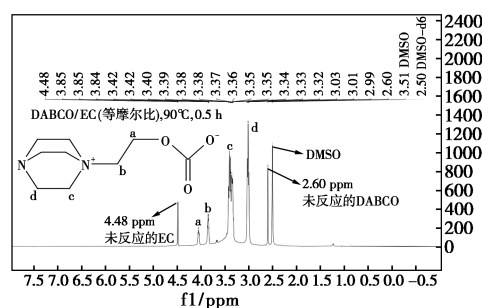
分别为2.60 ppm与4.48 ppm。然而,二者在90℃下反应产物的<sup>1</sup>HNMR测试结果表明,除了有未反应的EC与DABCO的特征峰外,还出现了4组新的特征峰,其中a和b两组特征峰归属于EC开环后的两个亚甲基,而c和d两组特征峰归属于季铵两性离子中环状结构的亚甲基[图9(c)]。



(a) DABCO



(b) EC



(c) 等摩尔EC与DABCO反应产物

图9 <sup>1</sup>HNMR谱图

## 4 结论

采用EC为原料对HQ进行 $\beta$ -羟乙基化反应制备HQEE具有安全以及操作简便的优点,特别适用于无溶剂合成。然而,对该反应的催化反应机理还需加以重新审视。通常认为的碱催化反应活化HQ酚羟基生成酚氧负离子作为亲核试剂进攻EC中的亚甲基碳的反应机理还有待商榷。通过对各种叔胺催化剂的结构与其催化活性之间的关联,证实了叔胺催化剂并非遵循活化HQ生成酚氧负离子的机制,而是通过亲核进攻EC中的亚甲基碳原子,进而活化EC分子开环生成季铵两性离子中间体。

## 参考文献

- [1] Clements J H. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(4): 663–674.
- [2] Li D H, Lu Y, Zhan L, *et al.* Synthesis, structure, properties, and applications of fluorinated polyurethane [J]. *Polymers*, 2024, 16(7): 959.
- [3] Yang W G, Xia P F, Wong M S. Highly ordered assembly of  $\pi$ -stacked distyrylbenzenes by oligoadenines [J]. *Organic Letters*, 2010, 12(18): 4018–4021.
- [4] Ishikawa H, Uemura N, Taira R, *et al.* A new class of flavonoids bearing macrocyclic polyethers by stereoselective photochemical cycloaddition reaction [J]. *Tetrahedron*, 2019, 75(29): 3911–3916.
- [5] 沈阳化工研究院有限公司. 一种连续合成对苯二酚二羧二羟基苯醚的方法; CN 113024683A [P]. 2021-08-24.
- [6] Lin H Y, Dai S A. One-pot alkoxylation of phenols with urea and 1, 2-glycols [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2010, 57(2): 167–173.
- [7] Huang C C, Chen Y F, Suen S Y, *et al.* Synthesis and evaluation of alkoxyated-ether diols of hydroquinone with different chain-lengths as extenders in segmented polyurethanes [J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22: 1–11.
- [8] Trapasso G, Arcicò F. Organic carbonates as green media: From laboratory syntheses to industrial applications [J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(24): 6925–6966.
- [9] Moringa S, Mori Y, Kawachi T, *et al.* Biguanide hydroiodide as efficient, metal-free catalyst for synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides under mild conditions and its application to synthesis of polymer bearing cyclic carbonate moiety [J]. *Journal of Polymer Science*, 2025, 63(13): 2707–2717.
- [10] Liu H, Chang X L, Yan T, *et al.* Research progress in catalytic conversion of CO<sub>2</sub> and epoxides based on ionic liquids to cyclic carbonates [J]. *Nano Energy*, 2025, 135: 110596.
- [11] Rollin P, Soares L K, Barcellos A M, *et al.* Five-membered cyclic carbonates: Versatility for applications in organic synthesis, pharmaceutical, and materials sciences [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(11): 5024.
- [12] Kao S C, Lin Y C, Ryu I H. Revisiting hydroxyalkylation of phenols with cyclic carbonates [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2019, 361(15): 3639–3644.
- [13] Wang Y, Wang Y, Li X, *et al.* Etherification of biobased resveratrol with ethylene carbonate and its crosslinked polymethacrylates [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 316: 129121.
- [14] Verbeke R, Linden G M, Rucker J, *et al.* The pivotal influence of water on the epoxide ring-opening polymerization by tertiary amines [J]. *European Polymer Journal*, 2025, 232: 113950.
- [15] Bakhtin S, Shved E, Bepal'KO Y, *et al.* Behaviour modelling of organic bases in the oxyalkylation reaction of proton-containing nucleophiles [J]. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2018, 43(2): 121–135.
- [16] Bakhtin S, Bepal'KO Y, Shved E. Catalytic activity of tertiary amines with antisymbatic change of basic and nucleophilic properties in the chloroxypropylation reaction of acetic acid [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, 119(1): 139–148.
- [17] Belotti M, Hurtad C, Kelly S, *et al.* Toward the electrostatic catalysis of nucleophilic substitutions: A surface chemistry study of the men-shutkin reaction [J]. *Langmuir*, 2024, 40(50): 26633–26639.
- [18] Ammer J, Baidya M, Kobayashi S, *et al.* Nucleophilic reactivities of tertiary alkylamines [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2010, 23(11): 1029–1035.
- [19] Jean-D'Amour K T, Al-Mughaid H, *et al.* Synthesis of new cores and their use in the preparation of polyester dendrimers [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(50): 9602–9609.
- [20] Tshepelevitsh S, Kütt A, Lökov M, *et al.* On the basicity of organic bases in different media [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2019, 2019(40): 6735–6748.
- [21] Chakraborty N, Mitra A K. The versatility of DABCO as a reagent in organic synthesis: A review [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2023, 21(34): 6830–6880.
- [22] Faizan M, Pawar R. DABCO as a potential catalyst for the CO<sub>2</sub> fixation: A density functional theory and ab initio molecular dynamics study [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2022, 35(1): e4284.
- [23] Blažević N, Kolbah D, Belin B, *et al.* Hexamethylenetetramine, a versatile reagent in organic synthesis [J]. *Synthesis*, 1979, (3): 161–176.
- [24] Maneesha M, Haritha S H, Aneeja T, *et al.* Recent progress and prospects in the organocatalytic Morita-Baylis-Hillman reaction [J]. *RSC Advances*, 2024, 14(21): 14949–14963.
- [25] Santos H, Zeoly L A, Rodrigues Jr M T, *et al.* Recent advances in catalytic systems for the mechanistically complex morita-baylis-hillman reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(6): 3864–3895.
- [26] Seumer J, Kirschner S H J, Brøndsted N M, *et al.* Computational evolution of new catalysts for the Morita-Baylis-Hillman reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(18): e202218565.
- [27] Gajurel S, Bhattacharjee S, Dam B. Recent advances in heterogeneous catalysts for the Morita-Baylis-Hillman (MBH) reaction [J]. *Chemistry Select*, 2025, 10(36): e03253.
- [28] Nyquist R A, Settineri S E. Infrared study of ethylene carbonate in various solvents and solvent systems [J]. *Applied Spectroscopy*, 1991, 45(7): 1075–1084.
- [29] Lee Y T. Hydrogen bond effect on the Raman spectrum of liquid ethylene carbonate [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28(11): 833–838. ■