



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02158319.6

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1209347C

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02158319.6

[71] 专利权人 中国科学院兰州化学物理研究所  
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号

[72] 发明人 邓友全 石 峰 彭家建 顾彦龙  
周瀚成

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司

代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法

[57] 摘要

本发明涉及胺与二氧化碳通过催化碳化制相应二取代脲的方法。其特征是采用离子液体为溶剂，碱作为反应的催化剂，在胺与离子液体的体积比为 1 : 4—10 : 1，催化剂与胺的质量比为 1 : 200—1 : 10，反应温度为 80 至 200℃，二氧化碳初始压力为 1atm—60atm 条件下，反应时间为 1—10 小时，实现胺与二氧化碳碳化合成相应的二取代脲，产品收率 87—99%，纯度 97—99%。该方法的主要特点是反应活性高，操作简便，产物分离和催化剂回收容易，室温离子液体催化剂构成相对简单，且可重复使用。

1. 一种胺与二氧化碳反应制备二取代脲的方法，其特征在于使用离子液体作为胺与二氧化碳反应的溶剂，使用碱作为催化剂；其中所用的离子液体为氯化 1-甲基-3-丁基咪唑、溴化 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-乙基咪唑、溴化 1-甲基-3-乙基咪唑、氯化 1-甲基-3-己基咪唑、溴化 1-甲基-3-己基咪唑、氯化 1-甲基-3-辛基咪唑、溴化 1-甲基-3-辛基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-己基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-辛基咪唑中的一种；所使用的胺为碳数  $C_1 - C_{18}$  的脂肪族伯胺和仲胺中的一种；所用的碱为  $LiOH$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $KOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $RbOH$ ,  $Rb_2CO_3$ ,  $CsOH$ ,  $Cs_2CO_3$  中的一种。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于碱和胺的质量比为 1:200 - 1:10。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于胺与离子液体的体积比为 1:4 - 10:1。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于反应温度在 80-200℃，反应压力 1 atm - 60atm，反应时间 1-10 小时。

## 胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法

### 技术领域

本发明涉及一种胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法。

### 背景技术

二取代的脲衍生物是一类在医药合成、农药、聚合物、燃料以及汽油添加剂等方面具有广泛用途的有机反应中间体和化工产品。传统上的生产方法是使用胺类化合物与异氰酸酯或者光气反应来得到。但是在这些反应中都不可避免地使用到剧毒的光气，并且反应中伴随有大量的腐蚀性气体氯化氢放出。随着社会可持续发展与环境友好化学的提出，非光气制备二取代脲的方法日益引起人们的重视。近年来，使用氧化羰化或者还原羰化的方法直接反应制取对称的或者不对称的脲的过程得到了人们的广泛研究并使用了钨、钼、铑等贵金属的大分子含氮配合物均相催化体系或以硫、硒为主要活性组分的催化剂。尽管该过程是一条从环境和经济方面考虑都非常有利的路线，但是所用一氧化碳是一种有着很强毒性的气体，并且一氧化碳-氧气混合气是一种爆炸性气体，其使用和操作仍然非常困难和危险。同时其所用贵金属催化剂制备过程相对复杂、与反应体系分离困难且易流失，硫、硒等则活性较低且有很大的毒性，即使痕量硒残余也会对产品造成严重的污染。使用二氧化碳作为羰化试剂进行含氮化合物羰化制相应的脲也是一个重要的研究方向。二氧化碳是一种无毒、易操作的反应气

体且价格低廉、容易获得。同时，当二氧化碳的使用与二氧化碳排放相结合时可以促进碳资源的循环和利用，减少碳资源浪费和二氧化碳排入大气后所造成的温室效应。以往使用二氧化碳进行羧化制脲的过程中要用到大量的脱水剂，并形成相当的废物。

室温离子液体 (RTILs) 是指主要由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的熔盐。它们具有很多分子溶剂不可比拟的独特性能。80 年代早期，K. Seddon、英国 BP 公司和法国的 IFP 等研究机构开始较系统地探索 RTILs 作为溶剂与催化剂的可能性。90 年代以后，一系列性能稳定的 RTILs 的成功合成使其在催化与有机合成领域的应用研究逐渐活跃。

## 发明内容

本发明的目的是为了 avoid 使用剧毒的光气和一氧化碳，使用胺与二氧化碳反应制相应的二取代脲。

一种胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法，其特征在于使用离子液体作为胺与二氧化碳反应的溶剂，使用碱作为催化剂；其中所用的离子液体为氯化 1-甲基-3-丁基咪唑、溴化 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-乙基咪唑、溴化 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-己基咪唑、溴化 1-甲基-3-己基咪唑、氯化 1-甲基-3-辛基咪唑、溴化 1-甲基-3-辛基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-己基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-辛基咪唑中的一种；所使用的胺为碳数  $C_1 - C_{18}$  的脂肪族伯胺和仲胺中的一种；所用的碱为  $LiOH$ ,  $Li_2CO_3$ ,

NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, RbOH, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CsOH, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中的一种。

一种胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法,其特征在于所使用催化剂与所用胺的质量比为 1:200 - 1:10。

一种胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法,其特征在于胺与离子液体的体积比为 1:4 - 10:1。

一种胺与二氧化碳反应制二取代脲的方法,其特征在于反应温度为 80-200℃,反应压力 1 atm - 60atm,反应时间 1-10 小时。

本发明所用的离子液体的制备方法,可参见文献(P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, et al *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168 及 P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dulus, S. Einloft, et al *Polyhedron* 1996, 15, 1217)。

本发明与传统催化剂和反应工艺比较具有以下优点:

1. 催化剂体系相对简单,除离子液体与碱外不加入其它溶剂和催化剂;
2. 反应过程中直接脱水,不需要加入其它脱水剂;
3. 产品以晶体形式析出,分离简单、纯度高;
4. 产物与催化剂分离容易,离子液体和催化剂可以循环使用。

## 具体实施方式

### 实施例 1 - 4.

将 20 克环己胺和 30 克氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液及 0.5 克 CsOH 催化剂加入到 1000 毫升的不锈钢高压反应器中。二氧化碳气体

置换釜内空气后，搅拌下通入二氧化碳气体至 60 atm。在搅拌下升温至 170℃。反应 4 小时后冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水，析出二环己基脲晶体，纯度 99%，收率 98%。离子液体重复使用 3 次（实施例 2-4）。

表 1 环己胺与二氧化碳反应制二环己基脲重复使用

循环次数	1	2	3	4
环己胺转化率 %	100	100	100	100
二环己基脲收率 %	98	97	93	94
二环己基脲纯度 %	99	98	98	98

#### 实施例 5.

将 20 克环己胺和 30 克 1-甲基-3-丁基咪唑氟硼酸盐离子液及 0.5 克 CsOH 催化剂加入到 1000 毫升的不锈钢高压反应器中。二氧化碳气体置换釜内空气后，搅拌下通入二氧化碳气体至 60 atm。在搅拌下升温至 170℃。反应 4 小时后冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水，析出二环己基脲晶体，纯度 98-99%，收率 84.5%。

#### 实施例 6.

将 20 克正丁胺和 30 克氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液及 0.5 克 CsOH 催化剂加入到 1000 毫升的不锈钢高压反应器中。二氧化碳气体

置换釜内空气后，搅拌下通入二氧化碳气体至 60 atm。在搅拌下升温至 170℃。反应 4 小时后冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水，析出二正丁基脲晶体，纯度 99%，收率 87%。

#### 实施例 7.

将 20 克正己胺和 30 克氯化 1-甲基-3-丁基咪唑离子液及 0.5 克 CsOH 催化剂加入到 1000 毫升的不锈钢高压反应器中。二氧化碳气体置换釜内空气后，搅拌下通入二氧化碳气体至 60 atm。在搅拌下升温至 170℃。反应 6 小时后冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水，析出二正己基脲晶体，纯度 97%，收率 87%。

#### 实施例 8.

同实施例 7，但以溴化 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-乙基咪唑、溴化 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-丁基咪唑、氯化 1-甲基-3-己基咪唑、溴化 1-甲基-3-己基咪唑、氯化 1-甲基-3-辛基咪唑、溴化 1-甲基-3-辛基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-乙基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-己基咪唑、氟硼酸根 1-甲基-3-辛基咪唑中一种代替氯化 1-丁基-3-甲基咪唑，以 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, RbOH, Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的一种代替 CsOH。