

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D317/40

C07D319/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01135539.5

[43] 公开日 2002 年 4 月 10 日

[11] 公开号 CN 1343668A

[22] 申请日 2001.10.10 [21] 申请号 01135539.5
[71] 申请人 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 彭家建 石 峰

[74] 专利代理机构 中国科学院兰州专利事务所
代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 合成环状碳酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及二氧化碳与环氧化合物通过催化环加成制相应的环状碳酸酯的方法。其特征是采用由含氮杂环化合物卤化烷基吡啶或卤化 1,3-二烷基咪唑与非金属卤化物构成的室温下呈液体状态的离子液体为催化剂,碱金属卤化物或四丁基溴化铵作为反应的助催化剂,在反应温度为 100 至 140℃,二氧化碳初始压力为 1.5-4.5MPa,反应时间为 4-8 小时,催化剂用量为环氧化合物量的 0.2-2.5mol% 条件下,实现二氧化碳与环氧化合物通过催化环加成制相应的环状碳酸酯。该方法的主要特点是室温离子液体催化活性高,反应条件相对温和,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。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种合成环状碳酸酯的方法,其特征在于该方法以环氧化合物合二氧化碳作为反应物,采用由含氮杂环化合物卤化烷基吡啶或卤化 1, 3-二烷基咪唑与非金属卤化物构成的室温下呈液体状态的离子液体为催化剂,碱金属卤化物或四丁基溴化铵作为反应的助催化剂;催化剂用量为环氧化合物量的 0.2-2.5 mol%,反应温度为 100 至 140°C,二氧化碳初始压力为 1.5-4.5MPa 条件下,反应 4-8 小时。

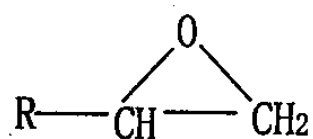
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于含氮杂环化合物卤化烷基吡啶或卤化 1, 3-二烷基咪唑中的卤化元素为氟、氯或溴;烷基的链长为 C₁-C₄。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于非金属卤化物为三氟化硼或五氟化磷。

4. 如权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在于卤化烷基吡啶或卤化 1, 3-二烷基咪唑与三氟化硼或五氟化磷的摩尔比为 1: 1

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于作为助催化剂的金属卤化物为碘化钾、溴化钾或溴化钠。

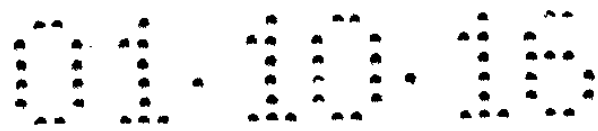
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于环氧化合物结构为:



R = H 或 C_mH_{2m-1}, 其中 m=1, 2, 3, 4, 5 或 CH₂Cl。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征为二氧化碳与环氧化合物的进料摩尔比为 1.0-2.0。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于加入助催化剂的量为催化剂的 6-25 摩尔%。



说明书

合成环状碳酸酯的方法

技术领域

本发明涉及一种高效、简便，反应条件较为温和的合成环状碳酸酯的方法。

背景技术

环状碳酸酯是性能优良的高沸点高极性有机溶剂，在有机合成，化妆品，气体分离，电池介电质及金属萃取等领域广泛应用。近年来，许多尿素生产厂家将碳酸丙烯酯用作脱碳剂，使其需求量大增。环状碳酸丙烯酯的合成方法主要有光气法，酯交换法及环氧化物与二氧化碳环加成等。其中以环氧化物与二氧化碳为原料，在催化剂存在下环加成环状碳酸酯是一条低污染，环境友好的合成路线，其研究开发受到普遍重视。已报道的用于环氧化物与二氧化碳环加成的催化剂有碱，季铵盐，金属盐，配合物以及 MgO, MgO-Al₂O₃, KI/ZnO, KI/冠醚, KI/聚乙二醇等 (A. A. G. Shaikh, Chem. Rev., 1996, 96, 951; W. J. Kruper et al, J. Org. Chem., 1995, 60, 725; T. Yano et al, Chem. Commun., 1997, 1129)。尽管报道的催化剂种类很多，但仍存在催化活性不高，产物分离和催化剂回收困难等问题。因此，研究新型高活性可重复使用的催化体系显得十分重要。

近十几年来，由含氮杂环化合物卤化烷基吡啶，卤化 1, 3-二烷基咪唑与非金属卤化物构成的室温下呈液体状态的离子液体作为“清洁”溶剂和新催化体系正在受到世界各国催化界与石化企业界的注。常温离子液体具有优异的化学和热稳定性，蒸汽压低，可在较高温度下工作，利用蒸馏等方法可将离子液体和产物分离，达到重复利用的目的。80年代早期英国 BP 公司和法国的 IFP 等研究机构，开始探索离子液体作为溶剂与催化剂的可能性。具体研究主要集中在用离子液体催化体系取代传统的硫酸、氢氟酸及 Lewis 酸催化反应过程，并取得相当好的结果，如 Friedel-Crafts 反应、烷基化、异构化、烯烃二聚以及催化加氢、Diels-Alder 反应及与超临界二氧化碳构成的萃取分离体系等 (T. Welton, Chem. Rev., 1999, 99, 2071; L. A. Blanchard et al, Nature, 1999, 399: 6731)。

发明内容

本发明的目的是在较温和的反应条件下，简便、高效地实现环氧化合物与二氧化碳环加成制相应的环状碳酸酯。

本发明所述的方法，其特征在于采用由含氮杂环化合物卤化烷基吡啶或卤化 1, 3-二烷基咪唑与非金属卤化物构成的室温下呈液体状态的离子液体为催化剂，碱金属卤化物或四丁基溴化铵作为反应的助催化剂。催化剂用量为环氧化合物量的 0.2-2.5 mol%，反应温度为 100 至 140°C，二氧化碳初始压力为 1.5-4.5MPa 条件下，反应 4-8 小时。

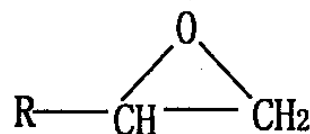
本发明的含氮杂环化合物卤化烷基吡啶或卤化 1, 3-二烷基咪唑中的卤化元素为氟、氯或溴；烷基的链长为 C₁-C₄。

本发明的非金属卤化物为三氟化硼或五氟化磷。

本发明的卤化烷基吡啶或卤化 1, 3-二烷基咪唑与三氟化硼或五氟化磷的摩尔比为 1: 1。

本发明的作为助催化剂的金属卤化物为碘化钾、溴化钾或溴化钠。

本发明的环氧化合物结构为：



R = H 或 C_mH_{2m-1}，其中 m=1, 2, 3, 4, 5 或 CH₂Cl。

本发明的二氧化碳与环氧化合物的进料摩尔比为 1.0-2.0。

本发明的加入助催化剂的量为催化剂量的 6-25 摩尔%。

本发明通过如下措施来实现：

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. Dullius, S. Einloft, et al *Polyhedron* 1996, 15, 1217)。

本发明所涉及离子液体催化的环氧化合物与二氧化碳环加成制环状碳酸酯的典型实施过程是：在装有搅拌、温度计和循环冷却水系统的 5 立升高压反应器中，加入 5 摩尔环氧化合物，60 毫摩尔 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体催化剂及 15 毫摩尔助催化剂。二氧化碳气体置换釜内空气后，搅拌下通入二氧化碳气体，称量反应釜，使得加入的二氧化碳和环氧化合物摩尔比为 1.3: 1。密闭反应釜，搅拌下缓慢升温至



110℃反应 6 小时。冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，将反应所得液体先常压蒸馏，收集未反应的环氧化合物，再减压蒸馏收集产物环状碳酸酯。称量计算产率。HP 6890/5973 GC-MS 色质联用仪的定性和定量分析表明，产品的纯度大于 98-99%；收率依反应物之一的环氧化合物的不同可达 77-92%。釜底剩余物保留，可用于下次环加成反应。

本发明与传统催化剂与反应工艺比较具有以下优点：

1. 反应条件温和、过程简便；
2. 催化剂体系相对简单；
3. 产物与催化剂分离容易，产物纯度高；催化剂可以循环使用。离子液体催化剂的蒸汽压低，而且稳定，催化剂是环境友好的。

具体实施方式

实施例 1.

将 5 摩尔环氧丙烷和 60 毫摩尔 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液催化剂及 15 毫摩尔的四丁基溴化铵助催化剂加入 5 立升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，称量反应釜，使得加入的二氧化碳和环氧丙烷摩尔比为 1.3: 1。密闭反应釜，搅拌下缓慢升温至 110℃反应 6 小时。冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，将反应所得液体进行 GC/MS 分析，然后减压蒸馏收集产物碳酸丙烯酯，收率为 91.2%。

实施例 2.

将 5 摩尔环氧乙烷和 60 毫摩尔 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液催化剂及 15 毫摩尔的四丁基溴化铵助催化剂加入 5 立升不锈钢反应器中，二氧化碳气体置换釜内空气后，搅拌下通入二氧化碳气体，称量反应釜，使得加入的二氧化碳和环氧乙烷摩尔比为 1.3: 1。密闭反应釜，搅拌下缓慢升温至 110℃反应 6 小时。冷却至室温，放出过量的二氧化碳气体，将反应所得液体进行 GC/MS 分析，进行常压蒸馏，回收未反应完的环氧乙烷，然后减压蒸馏收集产物碳酸乙烯酯，收率为 85.6%。

实施例 3.

加入 5 摩尔环氧氯丙烷, 其它操作与反应条件同例 1, 碳酸氯丙烯酯的收率为 91.0%。

实施例 4.

加入 5 摩尔环氧丁烷, 其它操作与反应条件同例 1, 碳酸丁烯酯的收率为 85.4%。

实施例 5.

加入 5 摩尔环氧庚烷, 其它操作与反应条件同例 1, 碳酸庚烯酯的收率为 77.8%。

实施例 6.

将 5 摩尔环氧丙烷, 60 毫摩尔 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液催化剂及 15 毫摩尔的碘化钾助催化剂加入 5 立升不锈钢反应器中, 其它操作与反应条件同例 1, 碳酸丙烯酯的收率为 79.0%。

实施例 7.

将 15 毫摩尔的溴化钾代替 15 毫摩尔四丁基溴化铵作助催化剂加入 5 立升不锈钢反应器中, 其它操作与反应条件同例 1, 碳酸丙烯酯的收率为 82.0%。

实施例 8.

将 15 毫摩尔的溴化钠代替 15 毫摩尔四丁基溴化铵作助催化剂加入 5 立升不锈钢反应器中, 其它操作与反应条件同例 1, 碳酸丙烯酯的收率为 87.0%。

实施例 9.

离子液体催化剂重复使用实验。例 1 中, 将减压蒸馏收集产物碳酸丙烯酯后的蒸馏余液和 5 mol 环氧丙烷加入反应釜中, 二氧化碳气体置换釜内空气后, 搅拌下通入二氧化碳气体, 称量反应釜, 使得加入的二氧化碳和环氧化合物摩尔比为 1.3: 1, 然后重复例 1 的操作, 将反应所得液体先常压蒸馏, 收集未反应的环氧丙烷化合物, 减压蒸馏, 收集产物碳酸丙烯酯。蒸馏余液冷却后, 加入环氧丙烷和二氧化碳再重复进

行以上步骤。每次以环氧丙烷为基准计算实际收率，重复5次结果列于表1。

表1 离子液体催化环氧丙烷与二氧化碳环加成制环状碳酸丙烯酯碳酸酯重复使用性能考察

循环次数	1	2	3	4	5
环氧丙烷转化率 %	100	100	98.2	97.5	96.1
碳酸丙烯酯收率 %	91.2	91.8	90.5	89.2	86.9