

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 317/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410104214.X

[43] 公开日 2006年6月21日

[11] 公开号 CN 1789258A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200410104214.X

[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 石峰 郭术 李冬梅

[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 4 页

[54] 发明名称

环氧化合物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法

[57] 摘要

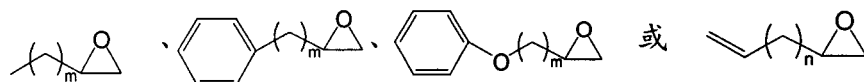
本发明涉及一种环氧化合物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法。使用 NaOH, Na₂CO₃, KOH 或 K₂CO₃ 修饰的强碱性苯乙烯离子交换树脂或大孔强碱性苯乙烯离子交换树脂担载金为催化剂, 在反应温度为 40 - 200℃, 反应压力 1atm - 60atm, 反应时间 1 - 48 小时条件下催化环氧化合物与二氧化碳环加成制相应环状碳酸酯。该方法的主要特点是催化剂活性高, 操作简便, 产物分离和催化剂回收容易且可重复使用。

1、一种环氧化合物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法，其特征在于使用 NaOH, Na₂CO₃, KOH 或 K₂CO₃ 修饰的强碱性苯乙烯离子交换树脂或大孔强碱性苯乙烯离子交换树脂担载金为催化剂，在反应温度为 40-200℃，反应压力 1atm - 60atm，反应时间 1-48 小时条件下催化环氧化合物与二氧化碳环加成制相应环状碳酸酯。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于强碱性苯乙烯离子交换树脂选自 201×7、201×7FC、201×7SC、201×7MB、201×7DL 或 201×4。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于大孔强碱性苯乙烯离子交换树脂包括 D201、D201FC、D201SC、D201MB 或 D202。

4、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于环氧化合物的结构式为：



其中 $m = 0, 1, 2, 3$ 或 4 ， $n = 1, 2, 3$ 或 4 。

5、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于催化剂中金的质量百分含量为 0.02 - 2%。

6、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于催化剂中 Na 或 K 的质量百分含量为 0.01 - 5%。

7、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于催化剂与所用环氧化合物的质量比为 1:200 - 1:5。

环氧化合物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法

技术领域

本发明涉及一种环氧化合物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法。

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，酯交换法及环氧化合物与二氧化碳环加成等。其中以环氧化合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合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。

贵金属如 Pt、Pd、Rh 等在催化材料中占有十分重要和不可替代的位置，长期以来已被深入地研究。而 Au 作为催化材料则相对研究的较少，但近十年来已引起广泛关注。例如金催化剂在 CO 的低温催化消除、选择氧化、氮氧化物选择性还原、选择加氢、甲烷低温燃烧，以及烯烃羰化、二锡烷合成、醇醛缩合等反应中展现出了良好的催化性能。但与其它贵金属相比，金催化剂在有机反应中的研究还相对较少。同时，近年来贵金属如 Pt、Pd、Rh（特别是 Pd）价格不断上涨，而金的价格却相对平稳且有下降趋势，开展 Au 作为催化材料的研究具有重要意义。并且，金本身对环境友好，开展 Au 作为催化材料的研究和应用在资源方面是有保证的，也符合可持续发展战略原则。

发明内容

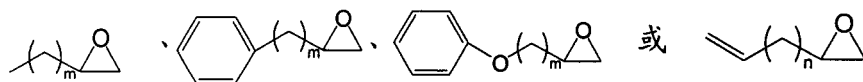
本发明的目的提供一种环氧化合物与二氧化碳环加成制相应环状碳酸酯的方法。

一种环氧化合物与二氧化碳环加成制备环状碳酸酯的方法，其特征在于使用 NaOH, Na₂CO₃, KOH 或 K₂CO₃ 修饰的强碱性苯乙烯离子交换树脂或大孔强碱性苯乙烯离子交换树脂担载金为催化剂，在反应温度为 40-200℃，反应压力 1atm - 60atm，反应时间 1-48 小时条件下催化环氧化合物与二氧化碳环加成制相应环状碳酸酯。

本发明强碱性苯乙烯离子交换树脂选自 201×7、201×7FC、201×7SC、201×7MB、201×7DL 或 201×4（均为国产树脂型号）。

本发明大孔强碱性苯乙烯离子交换树脂包括 D201、D201FC、D201SC、D201MB 或 D202（均为国产树脂型号）。

本发明所用环氧化合物的结构式为：



其中 $m = 0, 1, 2, 3$ 或 4 ， $n = 1, 2, 3$ 或 4 。

本发明催化剂中金的质量百分含量为 0.02 - 2%。

本发明催化剂中 Na 或 K 的质量百分含量为 0.01 - 5%。

本发明催化剂与所用环氧化合物的质量比为 1:200 - 1:5。

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，除反应物和树脂担载金催化剂不加入助催化剂；
- 2、不加入其它有机溶剂，产物容易提纯；
- 3、产物与催化剂分离容易，催化剂可以循环使用。

具体实施方式

实施例 1-14:

称取商品代号为 201×7 的树脂 60 克，加入氢氧化钠 30 克，室温下搅拌 6 小时，过滤，空气中 80℃ 干燥 3 小时后加入 60ml 质量百分含量为 0.09% 的氯金酸水溶液，缓慢搅拌 10 小时后，空气中 80℃ 干燥 3 小时，得反应所需催化剂 Au-Na/D201×7，催化剂的金质量百分含量为 0.05%，钠的质量百分含量为 0.05%（实施例 1）。

分别以 Na₂CO₃, KOH 和 K₂CO₃ 中的一种代替 NaOH，其余同实施例 1，得催化剂 Au-Na/201×7-1，Au-K/201×7 和 Au-K/201×7-1，催化剂的金含量分别为

0.04%, 0.05%和 0.04%, 催化剂中碱的质量百分含量分别为 0.02%, 0.03%, 0.05% (实施例 2-4)。

分别以 201×7FC, 201×7SC, 201×7MB, 201×7DL, 201×4, D201, D201FC, D201SC, D201MB 和 D202 中的一种代替 D201×7, 其余同实施例 1, 得催化剂 Au-Na/201×7FC, Au-Na/201×7SC, Au-Na/201×7MB, Au-Na/201×7DL, Au-Na/201×4, Au-Na/D201, Au-Na/D201FC, Au-Na/D201SC, Au-Na/D201MB 和 Au-Na/D202, 其中金的质量百分含量分别为 0.04%, 0.06%, 0.05%, 0.04%, 0.03%, 0.05%, 0.04%, 0.04%, 0.03%和 0.05%, 钠的质量百分含量分别为 0.04%, 0.03%, 0.05%, 0.07%, 0.05%, 0.04%, 0.04%, 0.04%, 0.04%和 0.05% (实施例 5-14)。

实施例 15 - 19:

在装有电磁搅拌的 1 立升高压反应釜中加入 2 克 Au-Na/201×7 催化剂, 加入环氧丙烷 40 毫升, 引入 3MPa 的二氧化碳, 将反应器加热到 120 °C, 搅拌反应 20 小时。反应器冷却至室温分析碳酸丙烯酯的色谱收率为 81%。

催化剂直接重复使用 4 次, 碳酸丙烯酯的收率分别为 75%, 78%, 76%和 76%。

实施例 20:

在装有电磁搅拌的 1 立升高压反应釜中加入 2 克 Au-Na/201×7 催化剂, 加入 1,2-环氧己烯 40 毫升, 引入 4MPa 的二氧化碳, 将反应器加热到 100 °C, 搅拌反应 24 小时。反应器冷却至室温, 分析 1,2-碳酸己烯酯的色谱收率为 85%。

实施例 21:

在装有电磁搅拌的 1 立升高压反应釜中加入 2 克 Au-Na/201×7 催化剂, 加入苯氧基环氧乙烷 40 毫升, 引入 3MPa 的二氧化碳, 将反应器加热到 90 °C, 搅拌反应 24 小时。反应器冷却至室温, 分析苯氧基碳酸乙烯酯的色谱收率为 91%。

实施例 22:

在装有电磁搅拌的 1 立升高压反应釜中加入 2 克 Au-Na/201×7 催化剂, 加入烯丙基环氧乙烷 40 毫升, 引入 4MPa 的二氧化碳, 将反应器加热到 100 °C, 搅拌反应 24 小时。反应器冷却至室温, 分析烯丙基碳酸乙烯酯的收率为 95%。

实施例 23:

在装有电磁搅拌的 1 立升高压反应釜中加入 2 克 Au-Na/201×7 催化剂, 加入苯基环氧乙烷 40 毫升, 引入 6MPa 的二氧化碳, 将反应器加热到 80 °C, 搅拌反

应 12 小时。反应器冷却至室温，分析苯基碳酸乙烯酯的色谱收率为 96%。

实施例 24:

在装有电磁搅拌的 1 立升高压反应釜中加入 2 克 Au-Na/201×7 催化剂，加入苯乙基环氧乙烷 40 毫升，引入 6MPa 的二氧化碳，将反应器加热到 150 °C，搅拌反应 6 小时。反应器冷却至室温，分析苯乙基碳酸乙烯酯的色谱收率为 89%。

实施例 25:

同实施例 16，但以 Au-Na/201×7FC, Au-Na/201×7SC, Au-Na/201×7MB, Au-Na/201×7DL, Au-Na/201×4, Au-Na/D201, Au-Na/D201FC, Au-Na/D201SC, Au-Na/D201MB 和 Au-Na/D202 中的一种代替 Au-Na/201×7。