



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108160116 A

(43)申请公布日 2018.06.15

(21)申请号 201710131402.9

(22)申请日 2017.03.07

(30)优先权数据

105140428 2016.12.07 TW

(71)申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路四段  
195号

(72)发明人 薛茂霖 陈谊珍 时国诚

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理  
有限公司 11006

代理人 祁建国 梁挥

(51)Int.Cl.

B01J 31/22(2006.01)

C07D 317/36(2006.01)

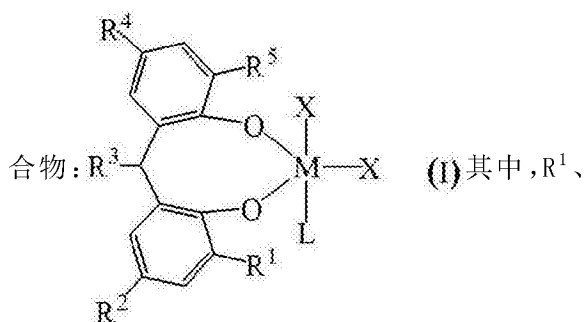
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

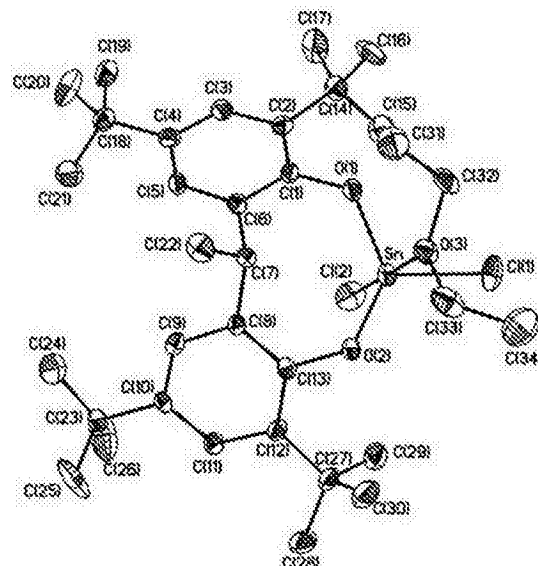
催化剂及以此催化剂合成环状碳酸酯的方法

(57)摘要

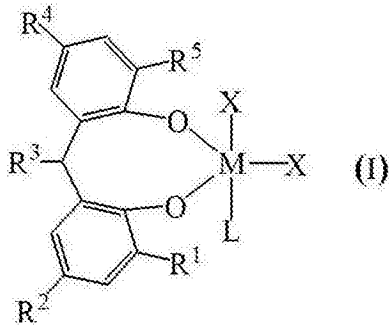
一种催化剂及以该催化剂合成环状碳酸酯的方法,其中催化剂包括如式(I)所示的金属络



R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>及R<sup>5</sup>独立地为C1~C25烷基、C1~C25烷氧基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基、C7~C25芳烷氧基、或卤素; R<sup>3</sup>为氢、C1~C25烷基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基或C7~C25芳烷氧基; M为锡或钛; X为Cl、Br、I或OAc; 以及L为醚或呋喃。

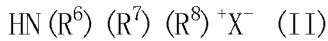


1. 一种催化剂,其特征在于,包括如式(I)所示的金属络合物:



其中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 独立地为C1~C25烷基、C1~C25烷氧基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基、C7~C25芳烷氧基、或卤素; $R^3$ 为氢、C1~C25烷基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基或C7~C25芳烷氧基;M为锡或钛;X为Cl、Br、I或OAc;以及L为醚或呋喃。

2. 如权利要求1所述的催化剂,其特征在于,还包括如式(II)所示的四级铵盐:



其中, $R^6$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 独立地为C1~C25烷基或C6~C25芳基;以及X为Cl、Br、I或OAc。

3. 如权利要求2所述的催化剂,其特征在于,该四级铵盐与该金属络合物的摩尔比介于0.01至5。

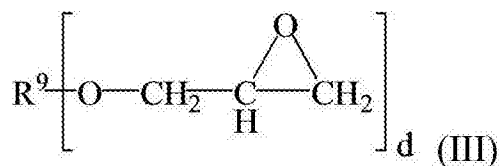
4. 如权利要求1所述的催化剂,其特征在于,该式(I)中的M为锡,且X为Cl或Br。

5. 如权利要求1所述的催化剂,其特征在于,该式(I)中的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 独立地为C1~C4烷基、C1~C4烷氧基、C5~C6环烷基、C6~C10芳基、C6~C7芳氧基或C7~C9芳烷基; $R^3$ 为氢、C1~C4烷基、C5~C6环烷基、C6~C10芳基、C6~C7芳氧基或C7~C9芳烷基。

6. 一种环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,包括:

在权利要求1~5中任一项所述的催化剂存在的条件下,使一环氧化合物与二氧化碳反应形成一环状碳酸酯化合物。

7. 如权利要求6所述的环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,该环氧化合物以式(III)表示:



其中,d为1至6的整数;以及 $R^9$ 为脂肪族化合物、脂环族化合物、芳香族化合物、烷基取代芳香族化合物、聚醚寡聚物或聚酯寡聚物的可被取代的官能团,或其组合物。

8. 如权利要求6所述的环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,该催化剂的浓度为 $1 \times 10^{-6}$ mol%至1mol%。

9. 如权利要求6所述的环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,该二氧化碳的压力为0.1atm至100atm。

10. 如权利要求6所述的环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,反应形成该环状碳酸酯化合物的温度为50℃至200℃。

11. 如权利要求6所述的环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,反应形成该环状碳酸酯

化合物的时间为2小时至30小时。

12. 如权利要求6所述的环状碳酸酯的合成方法,其特征在于,该环氧化合物为聚(丙二醇)二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚或1,4-丁二醇二缩水甘油醚。

## 催化剂及以此催化剂合成环状碳酸酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,特别涉及一种催化剂及以此催化剂合成环状碳酸酯的方法。

### 背景技术

[0002] 聚氨酯(Polyurethane,PU)主要应用于交通、建筑、纺织、机电、航空、医疗、涂料、合成皮革等领域,产品种类众多,应用领域广,需求不断提升。但由于聚氨酯是由高毒性多异氰酸酯(isocyanate)与多元醇制备而得,多异氰酸酯的原料为光气(phosgene),其毒性更大,在原材料生产过程和涂料加工、涂装过程中,容易对人体带来具大的伤害,且异氰酸酯对环境中湿气敏感,与水反应生成二氧化碳气体,导致涂层气泡和封闭性降低,进而影响其使用性质。

[0003] 因此,目前已有研究投入非异氰酸酯体系的聚氨酯材料的开发。在众多的研究中,以环状碳酸酯与胺基化合物制备的非异氰酸酯的聚氨酯(Non-isocyanate polyurethane, NIPU)材料最受注目。

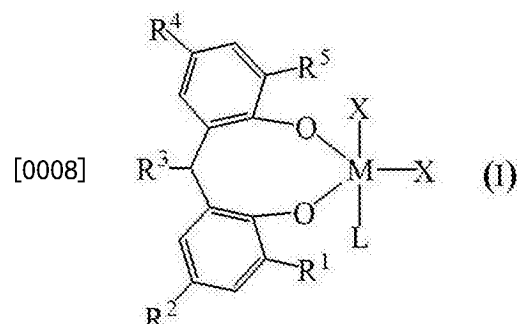
[0004] 非异氰酸酯聚氨酯主要是以环状碳酸酯与胺基化合物反应制备而得,其合成方法因可避免使用毒性较高的异氰酸酯类化合物,所得产品为日益受到重视的绿色材料。

[0005] 前述非异氰酸酯材料的关键原料为环状碳酸酯化合物,该化合物可在催化剂的催化下由二氧化碳与环氧化合物反应制备。目前用于合成环状碳酸酯化合物的催化剂存在严苛的反应条件与低反应转化率,提高了环状碳酸酯的生产难度及非异氰酸酯聚氨酯材料的商业化量产门槛,因此如何有效提高环氧化合物与二氧化碳反应效率,开发活性更高,可在温和条件下制备多环状碳酸酯的催化剂系统,成了近年来相继投入的重点研究。

### 发明内容

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明目的在于提供一种催化剂及以此催化剂合成环状碳酸酯的方法,以提高环碳酸酯生产效率,并提高生产过程中的安全性。

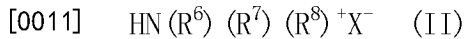
[0007] 具体地说,本发明公开了一种催化剂,其包括如式(I)所示的金属络合物:



[0009] 其中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 独立地为C1~C25烷基、C1~C25烷氧基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基、C7~C25芳烷氧基、或卤素; $R^3$ 为氢、C1~C25烷基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基或C7~C25芳烷氧基;M为

锡或钛;X为Cl、Br、I或OAc;以及L为醚或呋喃。

[0010] 该催化剂,还包括如式(II)所示的四级铵盐:



[0012] 其中, $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 独立地为C1~C25烷基或C6~C25芳基;以及X为Cl、Br、I或OAc。

[0013] 该催化剂,其中该四级铵盐与该金属络合物的摩尔比介于0.01至5。

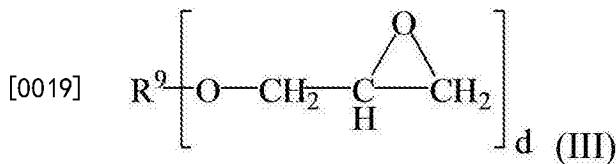
[0014] 该催化剂,其中该式(I)中的M为锡,且X为Cl或Br。

[0015] 该催化剂,其中该式(I)中的 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 及 $\text{R}^5$ 独立地为C1~C4烷基、C1~C4烷氧基、C5~C6环烷基、C6~C10芳基、C6~C7芳氧基或C7~C9芳烷基; $\text{R}^3$ 为氢、C1~C4烷基、C5~C6环烷基、C6~C10芳基、C6~C7芳氧基或C7~C9芳烷基。

[0016] 一种环状碳酸酯的合成方法,其中包括:

[0017] 在上述任意该催化剂存在的条件下,使一环氧化合物与二氧化碳反应形成一环状碳酸酯化合物。

[0018] 该环状碳酸酯的合成方法,其中该环氧化合物以式(III)表示:



[0020] 其中,d为1至6的整数;以及 $\text{R}^9$ 为脂肪族化合物、脂环族化合物、芳香族化合物、烷基取代芳香族化合物、聚醚寡聚物或聚酯寡聚物的可被取代的官能团,或其组合物。

[0021] 该环状碳酸酯的合成方法,其中该催化剂的浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{mol}\%$ 至 $1 \text{mol}\%$ 。

[0022] 该环状碳酸酯的合成方法,其中该二氧化碳的压力为0.1atm至100atm。

[0023] 该环状碳酸酯的合成方法,其中反应形成该环状碳酸酯化合物的温度为 $50^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 。

[0024] 该环状碳酸酯的合成方法,其中反应形成该环状碳酸酯化合物的时间为2小时至30小时。

[0025] 该环状碳酸酯的合成方法,其中该环氧化合物为聚(丙二醇)二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚或1,4-丁二醇二缩水甘油醚。

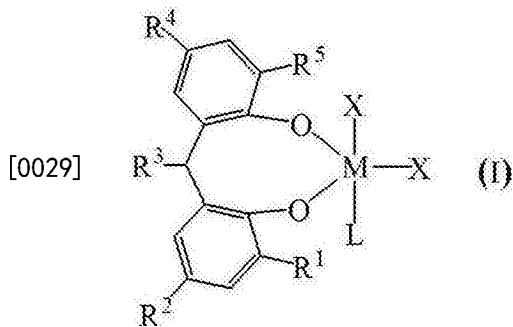
[0026] 本发明技术效果在于,本发明的催化剂具有较强的催化活性,且不需严苛的反应条件即可具有更良好的环碳酸酯转化率。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明的合成例2中的催化剂C-2的结构立体示意图。

## 具体实施方式

[0028] 在本发明的一实施例中,催化剂包括如式(I)所示的金属络合物(metal complex)。



[0030] 在式(I)中,M为锡(Sn)或钛(Ti);较佳为锡。

[0031] 在式(I)中,X为Cl、Br、I或OAc;较佳为Cl或Br。

[0032] 在式(I)中,L为醚或呋喃。

[0033] 醚或呋喃的具体例,不限于但可列举有甲醚、乙醚、甲乙醚、二丙醚、甲丙醚、乙丙醚、二丁醚、异二丁醚、异丙醚、呋喃、四氢呋喃、二氢吡喃、四氢吡喃。其中,以乙醚、四氢呋喃较佳。

[0034] 在式(I)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 独立地为C1~C25烷基、C1~C25烷氧基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基、C7~C25芳烷氧基、或卤素; $R^3$ 为氢、C1~C25烷基、C3~C8环烷基、C6~C25芳基、C6~C25芳氧基、C7~C25芳烷基或C7~C25芳烷氧基。

[0035] C1~C25烷基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举有甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1'-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2'-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1'-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1'-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2'-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3'-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1',2-三甲基丙基、1,2,2'-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基或正二十烷基。其中,以C1~C4烷基较佳,如甲基、乙基、1-甲基乙基、正丙基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1'-二甲基乙基或正丁基。

[0036] C1~C25烷氧基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举有甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丙氧基、1-甲基丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、2-甲基丙氧基、3-甲基丁氧基、1,1'-二甲基丙氧基、2,2'-二甲基丙氧基、己氧基、1-甲基-1-乙基丙氧基、庚氧基、辛氧基或2-乙基己氧基。其中,以C1~C4烷氧基较佳,如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、1-甲基丙氧基或正丁氧基。

[0037] C3~C8环烷基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、1-甲基环丙基、1-乙基环丙基、1-丙基环丙基、1-丁基环丙基、1-戊基环丙基、1-甲基-1-丁基环丙基、1,2-二甲基环丙基、1-甲基-2-乙基环丙基或环辛基。其中,以C5~C6环烷基较佳,如环戊基或环己基。

[0038] C6~C25芳基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举有苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、2-乙基苯基、1,1'-二甲基苯基、2-叔丁基苯基、3-叔丁基苯基、4-叔丁基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2,4-二叔丁基苯基、3-甲基-6-叔丁基苯基、2,4-二叔丁基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲

氧基苯基、2,4-二甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基、4-乙氧基苯基、2,4-二乙氧基苯基、3-甲氧基-6-叔丁基苯基或对金刚烷基苯基。其中,以C6~C10芳基较佳,如苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基或4-甲基苯基、2-叔丁基苯基、3-叔丁基苯基、4-叔丁基苯基、2-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基、4-甲氧基苯基、2-乙氧基苯基、3-乙氧基苯基或4-乙氧基苯基。

[0039] C6~C25芳氧基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举有苯氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基、4-甲氧基苯氧基或4-叔丁基苯氧基。其中,以C6~C7芳氧基较佳,如苯氧基、2-甲基苯氧基、3-甲基苯氧基、4-甲基苯氧基或4-甲氧基苯氧基。

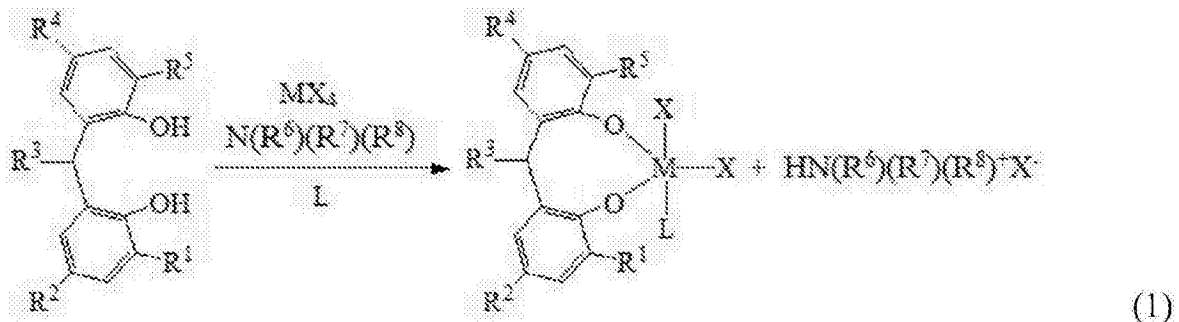
[0040] C7~C25芳烷基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举有苄基、 $\alpha$ -甲基苄基、 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基、2-甲基苄基、3-甲基苄基、4-甲基苄基、2,4-二甲基苄基、2,6-二甲基苄基或4-叔丁基苄基。其中,以C7~C9芳烷基较佳,如苄基、 $\alpha$ -甲基苄基或 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基。

[0041] C7~C25芳烷氧基可以是未取代的或任选地被一个或多个取代基所取代的,具体例不限于但可列举有苄氧基、4-甲基苄氧基、4-甲氧基苄氧基或3-苄氧基苄氧基。

[0042] 卤素例如是氟、氯、溴或碘。

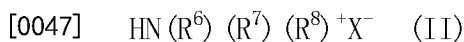
[0043] 上述式(I)所示的金属络合物可利用双酚化合物与含氧原子配体,在胺基化合物存在下与锡(IV)化合物或钛化合物反应制备,其反应式(1)如下所示:

[0044]



[0045] 在式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、M、X以及L如上式(I)所定义。 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 则独立地为C1~C25烷基或C6~C25芳基。

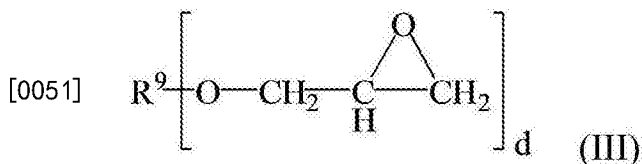
[0046] 因此,在本发明的一实施例中,上述催化剂还可包括如式(II)所示的四级铵盐。



[0048] 在式(II)中, $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 与上述式(1)定义的相同;X则如上式(I)所定义。

[0049] 另外,由于本发明的催化剂的合成如上式(1)所示,所以四级铵盐与金属络合物的摩尔(mol)比介于0.01至2,例如1至2,但本发明并不限于此。在另一实施例中,可另外添加其它四级铵盐,以进一步提升催化剂的转化率,其中四级铵盐与金属络合物的摩尔比介于0.01至5,例如0.5至3或1至2,若四级铵盐添加过高,可能造成后续产物不易分离。

[0050] 在一实施例的制造方法中,在上述催化剂存在的条件下,使环氧化合物与二氧化碳反应( $\text{CO}_2$ )形成环状碳酸酯化合物(cyclic carbonate compound)。其中,环氧化合物可以式(III)表示:



[0052] 在式(III)中,d为1至6的整数; $R^9$ 为脂肪族化合物、脂环族化合物、芳香族化合物、烷基取代芳香族化合物、聚醚寡聚物(低聚物)或聚酯寡聚物的可被取代的官能团,或其组合物。

[0053] 上述环氧化合物的具体例,不限于但可列举有环氧化合物为聚(丙二醇)二缩水甘油醚(Poly(propylene glycol) diglycidyl ether,PPGDG)、间苯二酚二缩水甘油醚(resorcinol diglycidyl ether,RDCE)、双酚A二缩水甘油醚(diglycidylether of bisphenol-A,DGEBA)或1,4-丁二醇二缩水甘油醚(1,4-butanedioldiglycidyl ether,BDGE)。

[0054] 此外,以环氧化合物的用量为计算基准,上述催化剂的浓度可在 $1 \times 10^{-6}$ mol%至1mol%之间,例如 $1 \times 10^{-2}$ mol%至0.5mol%之间或 $4 \times 10^{-3}$ mol%至 $16 \times 10^{-3}$ mol%之间。当浓度在1mol%以上,易产生产品黄料问题,且过多催化剂残留于产品中易影响后续应用性质;若浓度在 $1 \times 10^{-6}$ mol%以下,反应效率不佳,反应时间过长问题。在这个实施例中,压力( $CO_2$ )例如在0.1atm(标准大气压)至100atm之间,较佳是在0.5atm至20atm之间,若压力过高,则设备规格需求严苛而使环状碳酸酯化合物生产方式不具经济效益。反应的温度例如在 $50^\circ C$ 至 $200^\circ C$ 之间,较佳是在 $100^\circ C$ 至 $140^\circ C$ 之间。当温度在 $200^\circ C$ 以上,系统温度易失控并突升;当温度在 $50^\circ C$ 以下,反应效率差,转化率不佳。至于反应时间可在2至30小时之间,较佳是在2至24小时之间,若时间过长,对于环状碳酸酯化合物的转化率并没有帮助。

[0055] 由于上述实施例的催化剂是五配位型催化剂(coordinate catalyst),以五配位锡为例,其中O(1)-Sn-O(2)的键角、O(1)-Sn-Cl的键角与O(2)-Sn-Cl的键角的总和接近360度,这就表示与锡相接的3个键所构成的面几乎为平面,催化反应进行时,醚或咪唑配体脱去并于Sn金属中心提供极大立体空间,将有利环氧单体接近并配位活化,加速催化反应进行,相较于四配位型催化剂,其四面体结构无法提供足够立体空间给予环氧单体接近并配位活化,所以上述五配位型催化剂能于温和的反应条件下得到高转化率的环状碳酸酯化合物。

[0056] 以下列举数个实验来验证本发明的效果,但并不以此限定本发明的范围。

[0057] 催化剂C-1的合成

[0058] 取EDBP(2,2'-ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol),50mmol,21.9g)置入250mL三角瓶中,以氮气置换,加入乙醚( $Et_2O$ ,50ml)并充份搅拌溶解,再加入 $SnCl_4$ (Tin(IV)tetrachloride,50mmol,5.85mL),于冰浴下加入三丁胺(Tributylamine,又称 $NBu_3$ ,100mmol,23.8ml),搅拌10分钟后,移开冰浴并于室温下持续反应1小时,反应后将 $Et_2O$ 抽干,可获得催化剂C-1:(EDBP)  $SnCl_2(Et_2O)/HNBu_3Cl$ ,产率>99%。

[0059] 催化剂C-2的合成

[0060] 在催化剂C-1加入 $Et_2O$ 溶解后缓慢加入己烷(Hexane)搅拌(Hexane/ $Et_2O$ =100mL/10mL),可析出大量黄色固体,获得催化剂C-2:(EDBP)  $SnCl_2(Et_2O)$ ,产率81%。

[0061] 催化剂C-2的 $^1H$  NMR( $CDCl_3$ ,ppm): $\delta$ 7.34,7.18(dd,4H,Ph, $J=2.4$ Hz);4.44(q,1H,



CH, J=6.4Hz); 3.47 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J=6.8Hz); 1.69 (d, 3H, J=6.8Hz); 1.41 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.33-1.27 (m, 24H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

[0062] 图1是经X-Ray晶体绕射分析所得到的催化剂C-2的结构立体示意图。在图1中,经分析得到的O(1)-Sn-O(2)的键角为121.8度、O(1)-Sn-Cl(1)的键角为112.05度为与O(2)-Sn-Cl(1)的键角为119.59度,所以催化剂C-2为五配位型的锡催化剂。

[0063] 催化剂C-3的合成

[0064] 取EDBP(2,2'-Ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol), 50mmol, 21.9g)置入250mL三角瓶中,以氮气置换,加入乙醚(Et<sub>2</sub>O, 50ml)并充份搅拌溶解,再加入SnBr<sub>4</sub>(Tin(IV) tetrabromide, 50mmol, 6.56mL),于冰浴下加入三丁胺(NBu<sub>3</sub>, 100mmol, 23.8ml),搅拌10分钟后,移开冰浴并于室温下持续反应1小时,反应后将Et<sub>2</sub>O抽干,可获得催化剂C-3:(EDBP)SnBr<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)/HNBu<sub>3</sub>Br,产率>99%。

[0065] 催化剂C-4的合成

[0066] 在催化剂C-3加入Et<sub>2</sub>O溶解后缓慢加入己烷(Hexane)搅拌(Hexane/Et<sub>2</sub>O=50mL/10mL),可析出大量橘黄色固体,获得催化剂C-4:(EDBP)SnBr<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O),产率88%。

[0067] 催化剂C-4的<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ7.34, 7.18 (dd, 4H, Ph, J=2.4Hz); 4.64 (q, 1H, CH, J=6.4Hz); 3.74 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J=6.8Hz); 1.67 (d, 3H, J=6.8Hz); 1.41 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.33-1.27 (m, 24H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

[0068] 催化剂C-5的合成

[0069] 取MMPEP(2,2'-Methylenebis(4,6-di(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-phenol), 20mmol, 13.5g,制作方法如Macromolecules 2001, 34, 6196-6201所记载的内容,置入250mL三角瓶中,以氮气置换,加入乙醚(Et<sub>2</sub>O, 50ml)并充份搅拌溶解,再加入SnBr<sub>4</sub>(Tin(IV) tetrabromide, 50mmol, 6.56mL),于冰浴下加入三丁胺(NBu<sub>3</sub>, 100mmol, 23.8ml),搅拌10分钟后,移开冰浴并于室温下持续反应1小时,反应后将Et<sub>2</sub>O抽干,可获得催化剂C-5:(MMPEP)SnBr<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O)/HNBu<sub>3</sub>Br,产率>99%。

[0070] 催化剂C-6的合成

[0071] 在催化剂C-5以甲苯(Toluene)搅拌溶解后,浓缩至饱和,再置入-18℃环境再结晶,可析出大量橘黄色固体,获得催化剂C-6:(MMPEP)SnBr<sub>2</sub>(Et<sub>2</sub>O),产率62%。

[0072] 催化剂C-6的<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ6.97-7.36 (m, 24H, Ph); 3.48 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, J=13.6Hz); 3.07-3.01 (m, 5H, CH<sub>2</sub>+OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.67, 1.63 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.39-1.33 (m, 18H, CH<sub>3</sub>+OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)。

[0073] 实验例1

[0074] 取环氧化物BDGE(1,4-Butanediol diglycidyl ether, 100g)及催化剂C-1(0.457g, 0.4×10<sup>-2</sup>M, 0.08mol%)置于反应槽中,待催化剂充份溶解后,通入CO<sub>2</sub>(1atm)并升温至100℃,持续搅拌反应24小时,以<sup>1</sup>H NMR光谱分析反应转化率为99%。详细参数与结果列于下表1。

[0075] 实验例2~6

[0076] 按照实验例1的方式合成环状碳酸酯化合物,但使用的催化剂分别为催化剂C-2(实验例2)、催化剂C-3(实验例3)、催化剂C-4(实验例4)、催化剂C-5(实验例5)和催化剂C-6(实验例6)。详细参数与<sup>1</sup>H NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0077] 实验例7

[0078] 按照实验例4的方式合成环状碳酸酯化合物,但使用的催化剂C-4的浓度是 $0.8 \times 10^{-2} \text{M}$  (0.631, 0.16mol%)。详细参数与 $^1\text{H}$  NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0079] 实验例8~10

[0080] 按照实验例4的方式合成环状碳酸酯化合物,但使用的催化剂C-4的浓度是 $1.6 \times 10^{-2} \text{M}$  (1.263g, 0.32mol%)。另外,反应温度与时间分别为 $100^\circ\text{C}$ 和8小时(实验例8)、 $120^\circ\text{C}$ 和5小时(实验例9)、 $140^\circ\text{C}$ 和3小时(实验例10)。详细参数与 $^1\text{H}$  NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0081] 实验例11~13

[0082] 按照实验例8的方式合成环状碳酸酯化合物,但使用的环氧化合物改为PPGDG (Poly(propylene glycol) diglycidyl ether, 100g) (实验例11)、RDCE (Resorcinol diglycidyl ether, 100g) (实验例12) 以及DGEBA (Diglycidyl ether of bisphenol-A, 100g) (实验例13)。另外,反应温度与时间分别为 $100^\circ\text{C}$ 和8小时(实验例11)、 $100^\circ\text{C}$ 和24小时(实验例12)、 $100^\circ\text{C}$ 和24小时(实验例13)。详细参数与 $^1\text{H}$  NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0083] 实验例14~15

[0084] 按照实验例8的方式合成环状碳酸酯化合物,但另添加共催化剂TBAB (Tetrabutylammoniumbromide, 0.516g,  $1.6 \times 10^{-2} \text{M}$ , 0.32mol%, Sigma-Aldrich), 且反应温度与时间分别为 $100^\circ\text{C}$ 和5小时(实验例14)、 $140^\circ\text{C}$ 和2小时(实验例15)。详细参数与 $^1\text{H}$  NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0085] 比较例1

[0086] 取环氧化合物BDGE (100g) 及催化剂 $\text{SnBr}_4$  (0.175g,  $1.6 \times 10^{-2} \text{M}$ , 0.32mol%, Sigma-Aldrich) 置于反应槽中,待催化剂充份溶解后,通入 $\text{CO}_2$  (1atm) 并升温至 $100^\circ\text{C}$ ,持续搅拌反应24小时,以 $^1\text{H}$  NMR光谱分析反应转化率列于下表1。

[0087] 比较例2

[0088] 按照比较例1的方式合成环状碳酸酯化合物,但再添加另一催化剂TBAB (0.516g,  $1.6 \times 10^{-2} \text{M}$ , 0.32mol%)。详细参数与 $^1\text{H}$  NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0089] 比较例3

[0090] 按照比较例2的方式合成环状碳酸酯化合物,但不使用催化剂 $\text{SnBr}_4$ 。详细参数与 $^1\text{H}$  NMR光谱分析的转化率列于下表1。

[0091] 表1

[0092]

	催化剂 (M, $\times 10^{-2}$ )	共催化剂 (M, $\times 10^{-2}$ )	环氧化合物	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	转化率 (%)
实验例 1	C-1 (0.4)		BDGE	100	24	99
实验例 2	C-2 (0.4)		BDGE	100	24	77
实验例 3	C-3 (0.4)		BDGE	100	24	99
实验例 4	C-4 (0.4)		BDGE	100	24	81
实验例 5	C-5 (0.4)		BDGE	100	24	99
实验例 6	C-6 (0.4)		BDGE	100	24	83
实验例 7	C-4 (0.8)		BDGE	100	24	96
实验例 8	C-4 (1.6)		BDGE	100	8	98
实验例 9	C-4 (1.6)		BDGE	120	5	97
实验例 10	C-4 (1.6)		BDGE	140	3	97
实验例 11	C-4 (1.6)		PPGDG	100	8	99
实验例 12	C-4 (1.6)		RDCE	100	24	94
实验例 13	C-4 (1.6)		DGEBA	100	24	77

[0093]

实验例 14	C-4 (1.6)	TBAB (1.6)	BDGE	100	5	98
实验例 15	C-4 (1.6)	TBAB (1.6)	BDGE	140	2	94
比较例 1	SnBr <sub>4</sub> (1.6)		BDGE	100	24	27
比较例 2	SnBr <sub>4</sub> (1.6)	TBAB (1.6)	BDGE	100	24	63
比较例 3		TBAB (1.6)	BDGE	100	24	54

[0094] 由表1可知,本发明的催化剂不需严苛的反应条件即可具有更良好的环碳酸酯转化率。

[0095] 另外,比较使用相同浓度但不同催化剂的实验例8、比较例1与比较例3的催化活性(turnover frequency, TOF),结果如下表2所示。其中,TOF = [(环氧官能基摩尔数/催化剂摩尔数) × 反应转化率] / 反应时间)。

[0096] 表2

	催化剂 (M, $\times 10^{-2}$ )	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	转化率 (%)	TOF( $\text{h}^{-1}$ )
[0097] 实验例 8	C-4 (1.6)	100	8	98	76
比较例 1	$\text{SnBr}_4$ (1.6)	100	24	27	7
比较例 3	TBAB (1.6)	100	24	54	14

[0098] 由表2可知,本发明的催化剂在催化活性方面较目前的商用催化剂要高5倍以上。

[0099] 综上所述,本发明开发五配位型催化剂,提高温室气体二氧化碳环化加成反应活性,降低反应活化能,提高环碳酸酯生产效率。

[0100] 虽然本发明以上述实施例公开,但具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明,任何本技术领域技术人员,在不脱离本发明的构思和范围内,可作一些变更和完善,故本发明的权利保护范围以权利要求书为准。

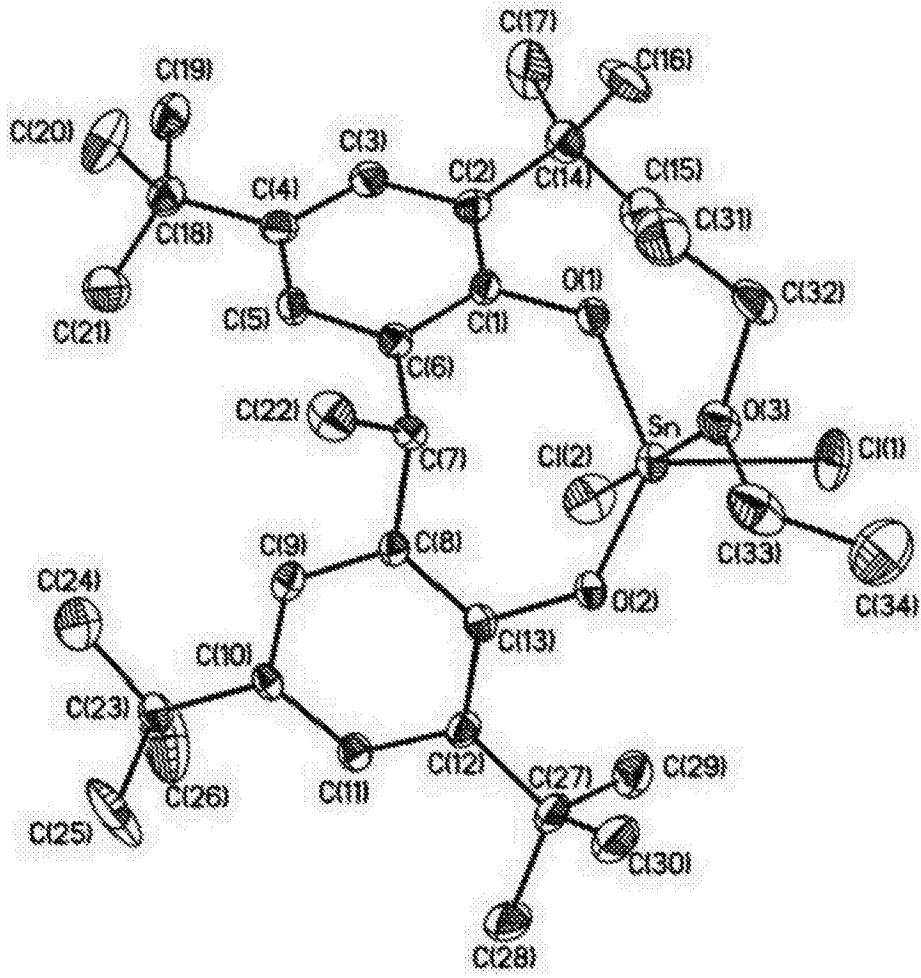


图1