



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103055940 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201310003395. 6

第 15 行至第 4 页第 14 行 .

(22) 申请日 2013. 01. 06

CN 101525320 A, 2009. 09. 09, 全文 .

JP 3620152 B2, 2005. 02. 16, 全文 .

(73) 专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道
100 号

审查员 聂川

(72) 发明人 章亚东 崔科 梁政勇 韩长凯

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所 (普通
合伙) 41104

代理人 时立新

(51) Int. Cl.

B01J 31/22(2006. 01)

C07D 317/46(2006. 01)

C07D 317/36(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101011670 A, 2007. 08. 08, 说明书第 2 页
第 4 行至第 8 页第 6 行 .

CN 101020669 A, 2007. 08. 22, 说明书第 2 页

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

一种载体负载金属盐的复合催化剂及其制备方法

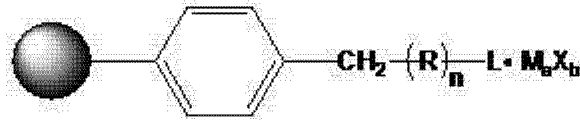
(57) 摘要

本发明公开了一种载体负载金属盐的复合催化剂及其制备方法,属催化剂领域。该复合催化剂由A组分与B组分组成,其中A组分由以下通式化



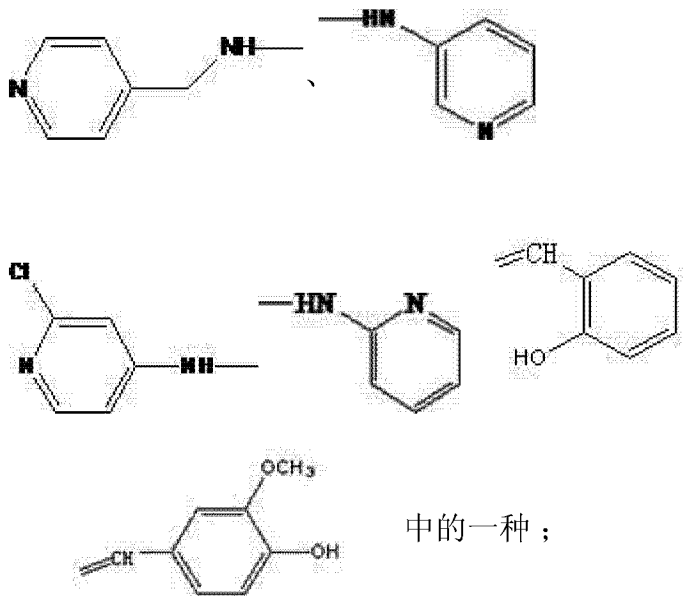
B组分为季铵盐类,A组分与B组分的用量摩尔比为1:1~50,本发明催化剂催化活性高,A组分结构稳定,易分离回收,使用寿命长,有较好的工业应用前景。

1. 一种载体负载金属盐的复合催化剂,其特征在于,该复合催化剂由A组分与B组分组成,其中A组分由以下通式表示:

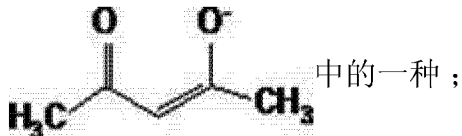


其中, R 为连接臂,其结构为 —O— 、 $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{—}$ 中的一种或 $\text{—(R)}_n\text{—}$ 为 $\text{—(NHCH}_2\text{CH}_2)_m\text{N=}$;

L 为配体,其主要结构为 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{—N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$



M 为 Li、Na、K、Mg、Al、Ba、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn、Pt、Rh 或 Ru 中的一种;X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CO_3^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、



$n = 0 \sim 15$; $m = 1, 2, 3$; $a = 1, 2, 3$; $b = 1, 2, 3$;

载体选用聚苯乙烯类高分子改性材料、聚氯乙烯类改性树脂或者含有活泼羟基的壳聚糖有机材料;或选用含有卤素原子、活泼羟基的硅胶、分子筛、硅藻土无机固体材料;

B 组分为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、苕基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵,十二烷基三甲基氯化铵,十六烷基三甲基溴化铵、N-丁基吡啶溴盐、N-丁基吡啶氯盐中的一种或几种混合物;

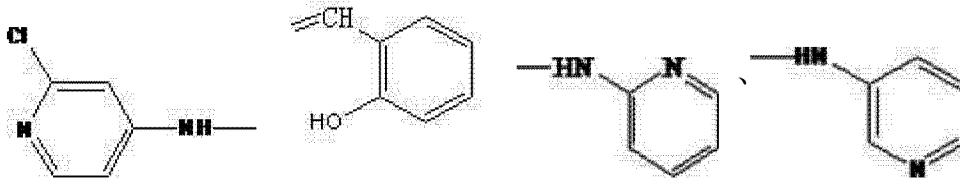
A 组分与 B 组分的用量摩尔比为 $1:1 \sim 50$ 。

2. 如权利要求 1 所述的载体负载金属盐的复合催化剂,其特征在于:

连接臂 R 选 $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{—}$ 或 $\text{—(R)}_n\text{—}$ 为 $\text{—(NHCH}_2\text{CH}_2)_m\text{N=}$;

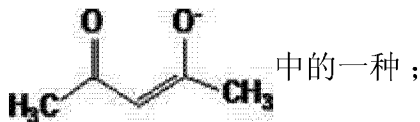
配体 L 选:

—HNCH₂CH₂NH₂、—HNCH₂CH₂OH、—HNCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂、
—N(CH₂CH₂OH)₂、—HNCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂



中的一种；

M 为 Na、Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn、Rh、或 Ru 中的一种；X 为 Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、CH₃COO⁻、



n = 0~5；m=1, 2, 3；a = 1, 2, 3；b = 1, 2, 3；

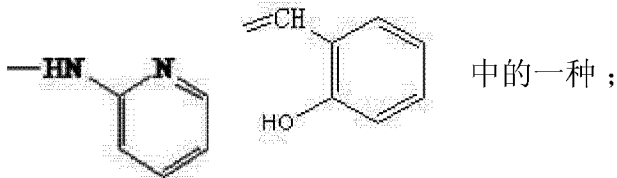
B 组分季铵盐为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、苄基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵中的一种或几种混合物；

A 组分与 B 组分的用量摩尔比为 1 : 1~20。

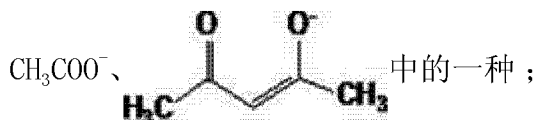
3. 如权利要求 2 所述的载体负载金属盐的复合催化剂,其特征在于：

连接臂 R 选—OCH₂CH₂—、—OCH₂—或—(R)_n—为—(NHCH₂CH₂)_mN=；

配体 L 选：—HNCH₂CH₂NH₂、—HNCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂、—HNCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂、—HNCH₂CH₂OH、



M 为 Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn 中的一种；X 为 Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄²⁻、

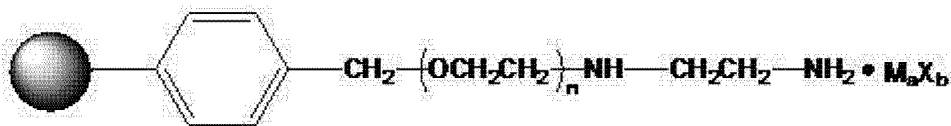


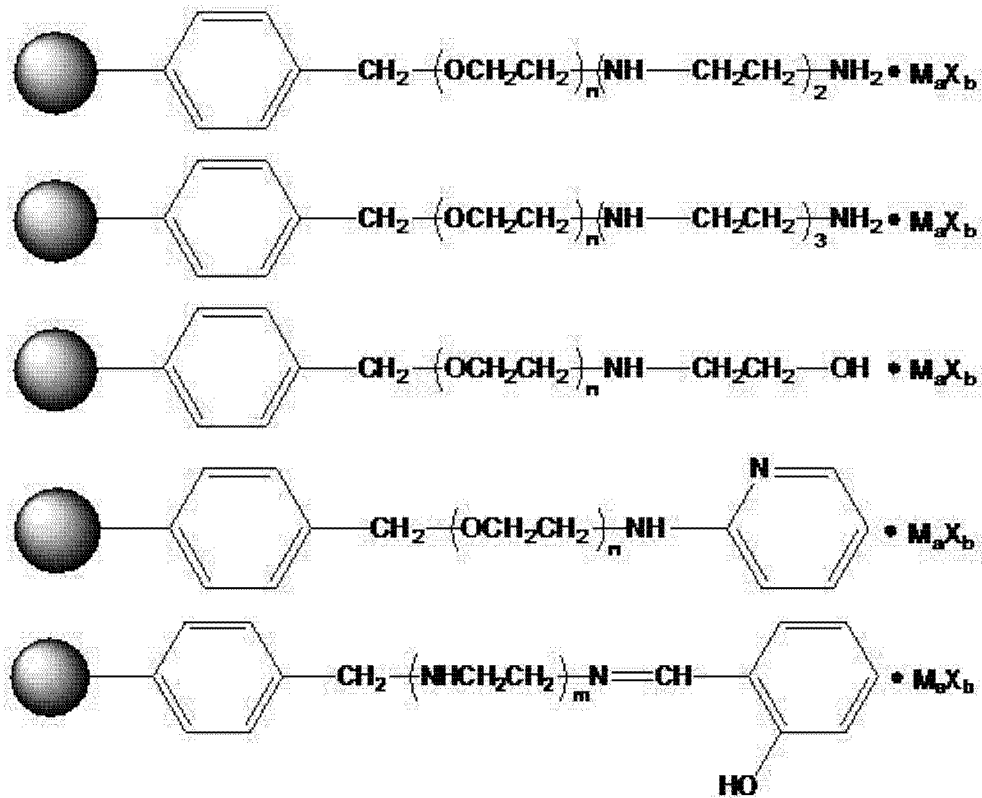
n = 0~5；m=1, 2, 3；a = 1, 2, 3；b = 1, 2, 3；

B 组分为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四乙基溴化铵、苄基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵中的一种或几种混合物；

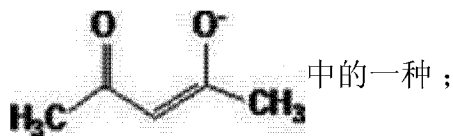
A 组分与 B 组分的用量摩尔比选 1 : 1~20。

4. 如权利要求 1-3 其中之一所述的载体负载金属盐的复合催化剂,其特征在于:A 组分选如下化合物其中之一：





M 为 Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn 中的一种 ;X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、



$n = 0 \sim 5$; $m=1, 2, 3$; $a = 1, 2, 3$; $b = 1, 2, 3$ 。

5. 制备如权利要求 1~3 所述载体负载金属盐复合催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤 :I、载体的处理

(1)、有机载体连接臂的引入 :

有机载体用有机溶剂溶胀后,在 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ 下,加入氯化亚砷氯化或直接加入与连接臂对应的醇类或胺类化合物,反应,过滤、洗涤,干燥,再用氯化亚砷氯化 ;

(2)、无机载体连接臂的引入 :

无机载体先与氯代硅氧烷反应,或与氯化亚砷反应,引入活性氯原子,在 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ 下,与连接臂对应的化合物反应,再用氯化亚砷氯化 ;

(3)、配体的引入

将上述引入适当长度连接臂的载体再次用有机溶剂溶胀,在 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ 下,与配体对应的胺类或醛类化合物反应,过滤、洗涤,干燥 ;

II、活性组分的负载

将处理好的载体用有机溶剂溶胀,加入金属盐,在 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ 下反应,过滤、洗涤,干燥得 A 组分 ;

III、催化剂的复合

将所述的 B 组分和以上制备的 A 组分按照上述比例进行混合复配,即得到载体负载金属盐的复合催化剂。

一种载体负载金属盐的复合催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种载体负载金属盐的复合催化剂及其制备方法,属催化剂领域。

背景技术

[0002] 二氧化碳作为最主要的温室气体和最丰富的 C1 资源,其有效的资源化利用工艺一直是研究的热点。其中,二氧化碳与环氧化合物环加成生产环状碳酸酯是一种有效途径。环状碳酸酯是一种非常好的极性溶剂,其在药物和精细化工中间体的合成当中有着越来越广泛的应用,并且环状碳酸酯可以进一步反应高选择性地生成二元醇及碳酸二甲酯等大宗化学品,具有良好的工业应用前景。

[0003] 环状碳酸酯合成所用催化剂的效能及分离难度直接决定了工艺的可行性。目前,已报道的催化剂体系主要有碱金属卤化物、碱土金属卤化物、有机碱、季铵盐、季磷盐、离子液体、固体碱、过渡金属配合物等。Cheng-Xia Miao 等人 [Bifunctional Metal-Salen Complexes as Efficient Catalysts for the Fixation of CO₂ with Epoxides under Solvent-Free Conditions[J]. ChemSusChem. 2008, 1, 236 - 241] 使用钴 Salen 配合物催化剂,于反应温度 373 K, 反应压力 4 MPa, 反应时间 22 小时,合成了环状碳酸酯,收率为 63%。CN 101735195A 报道了酸性离子液体催化合成环状碳酸酯的方法,该方法采用 N-甲基-N-(3-羧基)-丙基咪唑溴为催化剂,反应压力 1.5MPa,反应温度 110℃,反应时间 2 小时,合成了环状碳酸酯,产品收率为 38.8%。Ahlam Sibaouih 等人 [Efficient coupling of CO₂ and epoxides with bis(phenoxyiminato) cobalt(III)/Lewis base catalysts[J] Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 312 (2009) 87 - 91] 使用钴配合物催化剂,4-二甲氨基吡啶为助催化剂,二氯乙烷为溶剂,二氧化碳压力为 1MPa,反应温度 145℃,反应时间 1 小时,合成了环状碳酸酯,转化频率仅为 20h⁻¹。KR2011080091 报道了采用钴、锌双金属配合物催化剂,四丁基氯化铵为助催化剂,反应温度 120℃,反应时间 6 小时,反应压力 0.34MPa,合成环状碳酸酯,收率为 76%。CN 102336736A 报道了一种负载型离子液体催化制备环状碳酸酯的方法,该方法采用负载型 1, 2, 4-三氮唑类离子液体为催化剂,反应压力 5MPa,反应温度 140℃,反应时间 8 小时,环状碳酸酯,产品收率为 80%。CN 1631886A 报道了环状碳酸酯的合成方法,该方法采用氯化锌、1-甲基-3-丁基咪唑溴代盐为催化剂,合成了环状碳酸酯,转化频率 (TOF) 1206 h⁻¹。

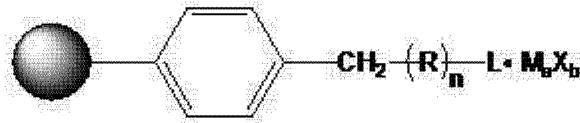
[0004] 上述催化剂体系都或多或少的存在活性低、条件苛刻、使用毒性很强的有机溶剂、催化剂成本高、产物与催化剂分离困难等问题。因此,研究开发一种活性高、反应条件温和、性能稳定、经济环保的催化剂体系十分必要,并且催化剂的有效回收利用也是现代催化反应研究的重点。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种催化活性高、易回收且性能稳定并可循环使用、不污染产物的载体负载金属盐的复合催化剂,用于环状碳酸酯的合成。

[0006] 本发明采用以下技术方案来实现上述目的：本发明所述的复合催化剂是一种载体支载含过渡金属的复合催化剂，该复合催化剂由A组分与B组分组成，其中A组分由以下通式表示：

[0007]



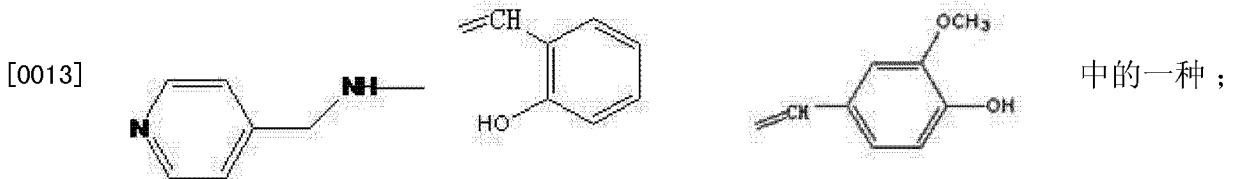
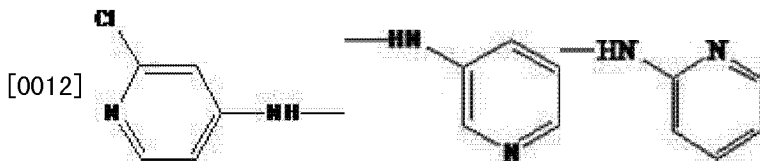
[0008] 其中，R为连接臂，其结构为 、 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 中

的一种或 $-(R)_n-$ 为 $-(NHCH_2CH_2)_mN=$ ；

[0009] R 优选为 $-OCH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 或 $-(R)_n-$ 为 $-(NHCH_2CH_2)_mN=$ ；

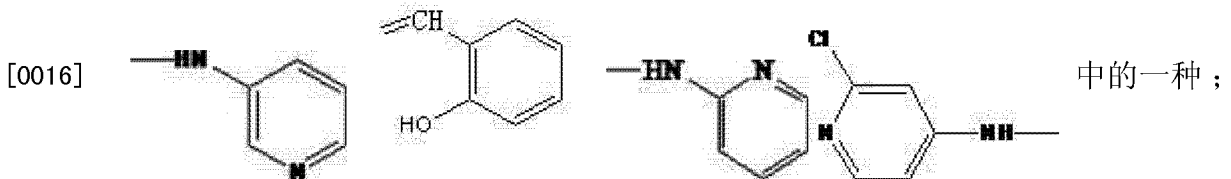
[0010] L 为配体，其结构为 $-HNCH_2CH_2NH_2$ 、 $-HNCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、

[0011] $-HNCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、 $-HNCH_2CH_2OH$ 、 $-N(CH_2CH_2OH)_2$



[0014] L 优选为 $-HNCH_2CH_2NH_2$ 、 $-HNCH_2CH_2OH$ 、 $-N(CH_2CH_2OH)_2$ 、

[0015] $-HNCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、 $-HNCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 、



[0017] M 为 Li、Na、K、Mg、Al、Ba、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn、Pt、Rh 或 Ru；X 为 Cl^- 、

Br^- 、 I^- 、 CO_3^{2-} 、 WO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 中的一种；M 优

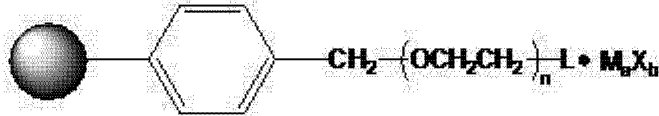
选为 Na、Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn、Rh、或 Ru；X 优选为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、

[0018] 中的一种； $n = 0 \sim 15$ ； $m = 1, 2, 3$ ； $a = 1, 2, 3$ ； $b =$

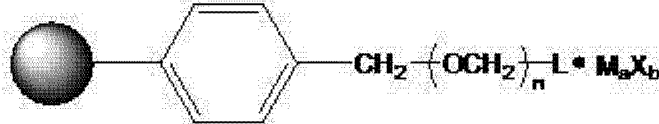
1, 2, 3。

[0019] A 组分优选为以下通式化合物：

[0020]



[0021]

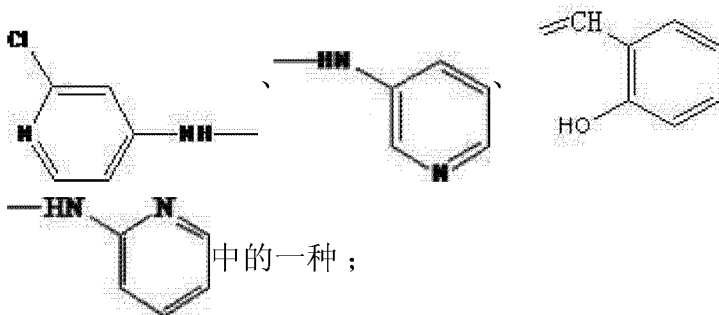


[0022]



[0023] 其中, L 为 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$

[0024]



[0025]

中的一种；

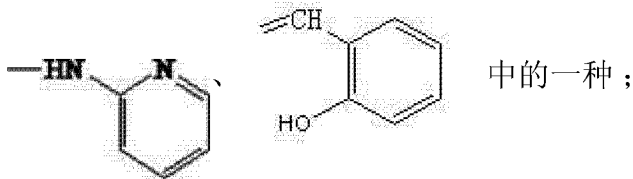
[0026]

L 最优选为 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、

[0027]

$\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—HNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

[0028]

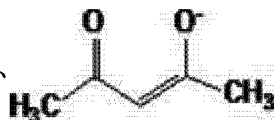


中的一种；

[0029]

M 为 Na、Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn、Rh、或 Ru 中的一种；X 为 Cl^- 、 Br^- 、

I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、



中的一种；

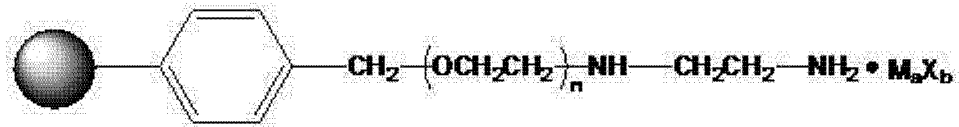
[0030]

$n = 0 \sim 5$; $m = 1, 2, 3$; $a = 1, 2, 3$; $b = 1, 2, 3$ 。

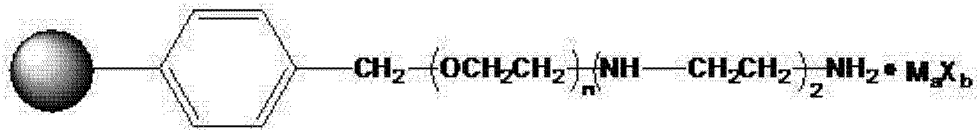
[0031]

A 组分最优选由以下通式化合物表示：

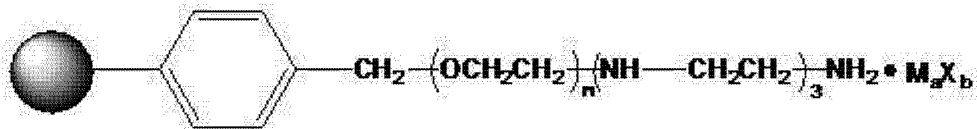
[0032]



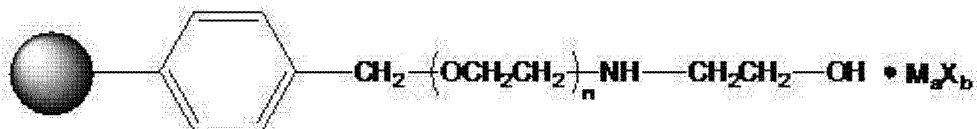
[0033]



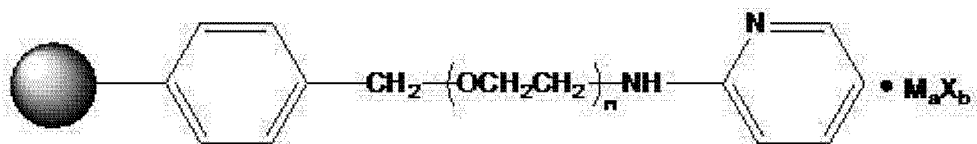
[0034]



[0035]



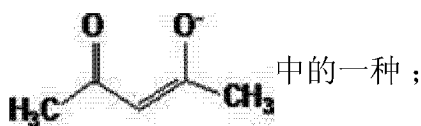
[0036]



[0037]



[0038] M为Mg、Al、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Mn中的一种；X为Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄²⁻、CH₃COO⁻、



[0039] n = 0~5；m=1, 2, 3；a = 1, 2, 3；b = 1, 2, 3。

[0040] B组分为季铵盐类；

[0041] B组分优选为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、苄基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵，十二烷基三甲基氯化铵，十六烷基三甲基溴化铵、N-丁基吡啶溴盐、N-丁基吡啶氯盐中的一种或几种的任意比例混合物；

[0042] B组分再优选为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵、苄基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵中的一种或几种的任意比例混合物；

[0043] B组分最优选为四丁基氯化铵、四丁基溴化铵、四丁基碘化铵、四乙基溴化铵、苄基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵中的一种或几种的任意比

例混合物；

[0044] A 组分与 B 组分的用量摩尔比为 1 : 1~50。

[0045] A 组分与 B 组分的用量摩尔比最优选为 1 : 1~20。

[0046] 载体是含有卤素原子、活泼羟基、季铵盐的有机材料或者是含有活泼羟基、卤素原子、季铵盐的无机材料。

[0047] 有机材料优选聚苯乙烯类高分子改性材料、聚氯乙烯类改性树脂或者含有活泼羟基的壳聚糖等；无机载体选用含有卤素原子、活泼羟基的硅胶、分子筛、硅藻土等固体材料。

[0048] 载体负载金属盐的复合催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：(1) 载体用溶剂溶胀；(2) 接枝连接臂；(3) 引入配体；(4) 活性组分的负载；(5) 催化剂的复合。

[0049] 本发明所述的复合催化剂的制备方法具体为以下步骤：

[0050] 一、载体的处理

[0051] 1、有机载体连接臂的引入：

[0052] 有机载体用有机溶剂溶胀后，在 10~90℃ 下，加入氯化亚砷氯化或直接加入与连接臂对应的醇类或胺类化合物，反应，过滤、洗涤，干燥，再用氯化亚砷氯化；

[0053] 2、无机载体连接臂的引入：

[0054] 无机载体先与氯代硅氧烷反应，或与氯化亚砷反应，引入活性氯原子，在 10~90℃ 下，与连接臂对应的醇类或胺类化合物反应，再用氯化亚砷氯化；

[0055] 3、配体的引入

[0056] 将上述引入适当长度连接臂的载体再次用有机溶剂溶胀，在 10~90℃ 下，与配体对应的胺类或醛类化合物反应，过滤、洗涤，干燥；

[0057] 二、活性组分的负载

[0058] 将处理好的载体用有机溶剂溶胀，加入适量金属盐，在 10~90℃ 下反应，过滤、洗涤，干燥得 A 组分；

[0059] 三、催化剂的复合

[0060] 将所述的 B 组分和以上制备的 A 组分按照上述比例进行混合复配，即得到载体负载金属盐的复合催化剂。

[0061] 本发明具有以下优点：

[0062] 1. 本发明载体负载金属盐的复合催化剂包括 A、B 两种组分，两种组分协同作用，催化活性高，通过化学键合将催化剂的活性组分负载于载体的内部表面，且载体内部有大量的大孔道，这为反应的进行提供了良好的立体环境。另外，催化剂结构稳定，活性组分不易脱落，性能稳定，方便回收；

[0063] 2. 配体分子与载体之间的空间距离可通过连接臂的伸长和缩短实现可控，可根据反应特点确定适宜的连接臂长度，从而改善活性组分对载体材料的空间效应，并能根据不同的活性组分选择合适的配体，藉此提高催化活性及普适性，同时也为负载催化剂的设计、制备提供了全新的思路，具有很高的理论及应用价值。

[0064] 3. 催化剂制备工艺简单，用量少，成本低，易分离，可循环使用；

[0065] 本发明所述的复合催化剂能够广泛用于多种环氧烷烃与二氧化碳的环加成反应，通过活性组分的改变，其适用范围将十分广阔。

具体实施方式

[0066] 本发明用以下实施例来说明,但并不限于以下实施例,在不脱离前后所述宗旨的范围下,变化实施都包含在本发明的技术范围内。

[0067] 一、A 组分制备的实施例:

[0068] 实施例 1:

[0069] 室温下,将干燥的氯甲基化聚苯乙烯二乙烯苯交联树脂(简称氯球,下同) 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入乙二醇 6mL,无水碳酸钾 5g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 24h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2924 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰), 1612 cm^{-1} 、1584 cm^{-1} 、1508 cm^{-1} 、1467 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰), 700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰), 1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰), 1101 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收), 以上图谱证实乙二醇分子已接枝到载体上;

[0070] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 2mL 氯化亚砷, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 5h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强,这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0071] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 8mL 乙二胺,回流反应 5h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现: 1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰, 1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰,以上图谱证实乙二胺分子已接枝到载体上;

[0072] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 氯化锌,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其锌元素含量为 13.2%。

[0073] 实施例 2:

[0074] 室温下,将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入二甘醇 6mL,无水碳酸钾 5g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 24h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2924 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰), 1617 cm^{-1} 、1586 cm^{-1} 、1508 cm^{-1} 、1461 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰), 700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰), 1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰), 1095 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收), 以上图谱证实二甘醇分子已接枝到载体上;

[0075] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 2mL 氯化亚砷, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 5h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强,这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0076] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 10mL 二乙烯三胺,回流反应 5h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现: 1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰, 1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰,以上图谱证实二乙烯三胺分子已接枝到载体上;

[0077] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 氯化锌,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其锌元素含量为 15.1%。

[0078] 实施例 3:

[0079] 室温下,将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入三甘醇 12mL,无水碳酸钾 5g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 24h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下

真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2923 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰), 1617 cm^{-1} 、 1586 cm^{-1} 、 1511 cm^{-1} 、 1449 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰), 700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰), 1383 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰), 1095 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收), 以上图谱证实三甘醇分子已接枝到载体上;

[0080] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 2mL 氯化亚砷, 80°C 下反应 5h, 抽滤, 洗涤, 室温下真空干燥至恒重, 经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强, 这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0081] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜, 加入 10mL 三乙烯四胺, 回流反应 5h, 抽滤, 洗涤, 室温下真空干燥至恒重, 经红外分析, 新出现: $1350\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰, $1630\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰, 以上图谱证实三乙烯四胺分子已接枝到载体上;

[0082] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜, 加入 5g 硫酸锌, 回流反应 24h, 抽滤, 洗涤, 晾干, 抽提 12h, 室温下真空干燥至恒重, 经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其锌元素含量为 12.4%。

[0083] 实施例 4:

[0084] 室温下, 将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中, 用 50 mL 甲苯溶胀过夜, 加入聚乙二醇 200 12mL, 无水碳酸钾 3g, 四丁基溴化铵 1g, 回流反应 24h 后, 抽滤, 洗涤, 晾干, 抽提 12h, 室温下真空干燥至恒重, 红外分析结果如下: 2923 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰), 1638 cm^{-1} 、 1589 cm^{-1} 、 1513 cm^{-1} 、 1444 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰), 700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰), 1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰), 1096 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收), 以上图谱证实聚乙二醇 200 分子已接枝到载体上;

[0085] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜, 加入 5mL 氯化亚砷, 80°C 下反应 10h, 抽滤, 洗涤, 室温下真空干燥至恒重, 经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强, 这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0086] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜, 加入 10mL 二乙烯三胺, 回流反应 5h, 抽滤, 洗涤, 室温下真空干燥至恒重, 经红外分析, 新出现: $1350\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰, $1650\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰, 以上图谱证实二乙烯三胺分子已接枝到载体上;

[0087] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜, 加入 5g 溴化锌, 回流反应 24h, 抽滤, 洗涤, 晾干, 抽提 12h, 室温下真空干燥至恒重, 经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其锌元素含量为 15.5%。

[0088] 实施例 5:

[0089] 室温下, 将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中, 用 50 mL 甲苯溶胀过夜, 加入聚乙二醇 300 15mL, 无水碳酸钾 5g, 四丁基溴化铵 1g, 回流反应 24h 后, 抽滤, 洗涤, 晾干, 抽提 12h, 室温下真空干燥至恒重, 红外分析结果如下: 2924 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰), 1631 cm^{-1} 、 1583 cm^{-1} 、 1515 cm^{-1} 、 1454 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰), 700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰), 1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰), 1099 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收), 以上图谱证实聚乙二醇 300 分子已接枝到载体上;

[0090] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜, 加入 5mL 氯化亚砷, 80°C 下反应 10h, 抽滤, 洗涤, 室温下真空干燥至恒重, 经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强, 这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0091] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 10mL 乙醇胺,回流反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现:1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰,1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰),1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内)吸收峰,以上图谱证实乙醇胺分子已接枝到载体上;

[0092] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 醋酸锌,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其锌元素含量为 12.5%。

[0093] 实施例 6:

[0094] 室温下,将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入聚乙二醇 400 20mL,无水碳酸钾 5g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 24h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2922 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰),1637 cm^{-1} 、1585 cm^{-1} 、1516 cm^{-1} 、1452 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰),700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰),1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰),1098 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收),以上图谱证实聚乙二醇 400 分子已接枝到载体上;

[0095] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 5mL 氯化亚砷,80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强,这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0096] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 3g 2-氨基吡啶,回流反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现:1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰, 1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内)吸收峰,1600 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收峰,以上图谱证实 2-氨基吡啶分子已接枝到载体上;

[0097] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 乙酸钴,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其钴元素含量为 12.1%。

[0098] 实施例 7:

[0099] 室温下,将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入聚乙二醇 600 25mL,无水碳酸钾 5g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 24h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2922 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰),1638 cm^{-1} 、1583 cm^{-1} 、1510 cm^{-1} 、1455 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰),700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰),1384 cm^{-1} ($-\text{CH}_2\text{OH}$ 的吸收峰),1106 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收),以上图谱证实聚乙二醇 600 分子已接枝到载体上;

[0100] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 5mL 氯化亚砷,80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强,这说明载体表面部分 C-OH 已改变为 C-Cl;

[0101] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 3g 2-氨基吡啶,回流反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现:1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C-N}}$ 吸收峰, 1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内)吸收峰,1600 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收峰,以上图谱证实 2-氨基吡啶分子已接枝到载体上;

[0102] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 乙酰丙酮钴,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪

(ICP-AES) 测得其钴元素含量为 10.1%。

[0103] 实施例 8：

[0104] 室温下,将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入二乙烯三胺 10mL,无水碳酸钾 5g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 14h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2925 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰),1634 cm^{-1} 、1585 cm^{-1} 、1511 cm^{-1} 、1457 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰),700 cm^{-1} (C-H 弯曲强吸收峰),1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰,1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰,以上图谱证实二乙烯三胺分子已接枝到载体上;

[0105] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 3mL 水杨醛,回流反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现: 1630 cm^{-1} 附近为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收峰,以上图谱证实席夫碱结构已形成;

[0106] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 氯化锌,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其锌元素含量为 17.3%。

[0107] 实施例 9：

[0108] 室温下,将干燥的硅胶 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入 5mL 氯化亚砷,80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析发现 778 cm^{-1} 和 692 cm^{-1} 附近出现 Si—Cl 吸收峰,这说明载体表面部分 Si—OH 已改变为 Si—Cl;

[0109] 室温下,将上步产品用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入聚乙二醇 200 12mL,无水碳酸钾 3g,四丁基溴化铵 1g,回流反应 24h 后,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现 1096 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$ 的典型吸收,这证明聚乙二醇 200 分子已接枝到载体上;

[0110] 再用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 5mL 氯化亚砷,80 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析发现 670 cm^{-1} 附近的 $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 吸收峰明显增强,这说明载体表面部分 C—OH 已改变为 C—Cl;

[0111] 产品用 50mL 甲苯溶胀过夜,加入 10mL 二乙烯三胺,回流反应 5h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,经红外分析,新出现:1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰,1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰,以上图谱证实二乙烯三胺分子已接枝到载体上;

[0112] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 氯化钴,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES) 测得其钴元素含量为 12.5%。

[0113] 实施例 10：

[0114] 室温下,将干燥的氯球 3g 置于三口烧瓶中,用 50 mL 甲苯溶胀过夜,加入 3g 2-氨基吡啶,回流反应 10h,抽滤,洗涤,室温下真空干燥至恒重,红外分析结果如下: 2923 cm^{-1} (CH_2 的 C-H 反对称伸缩振动吸收峰),1661 cm^{-1} 、1582 cm^{-1} 、1517 cm^{-1} 、1458 cm^{-1} (苯环中 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 骨架振动吸收峰),1350~1100 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ 吸收峰,1650~1500 cm^{-1} 为 δ_{NH_2} (面内) 吸收峰,1600 cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 吸收峰,以上图谱证实 2-氨基吡啶分子已接枝到载体上;

[0115] 用 50mL 甲苯和乙醇混合溶剂溶胀过夜,加入 5g 氯化锌,回流反应 24h,抽滤,洗涤,晾干,抽提 12h,室温下真空干燥至恒重,经电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)

测得其锌元素含量为 13.1%。

[0116] 二、催化剂用于反应的实施例：

[0117] 实施例 11：

[0118] 在 100ml 高压釜中，依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 4 制)0.07mmol (以溴化锌计)、四丁基溴化铵 0.3g、环氧环己烷 20ml，用二氧化碳置换出釜内空气，并调整压力为 4MPa，密闭高压釜，用控温仪缓慢升温至 120℃，反应 6 小时，冷却高压釜至室温，缓慢泄压，过滤出催化剂循环利用，所得产品进行气相色谱分析，转化率 98.4%，收率 96.1%。

[0119] 将催化剂 A 组分过滤出，添加四丁基溴化铵 0.3g，重新用于反应，按照上述程序重复使用五次，碳酸环己烯酯收率为 87.4 %。

[0120] 实施例 12：

[0121] 在 100ml 高压釜中，依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 2 制)0.07mmol (以氯化锌计)、四丁基溴化铵 0.3g、环氧苯乙烷 20ml，用二氧化碳置换出釜内空气，并调整压力为 4MPa，密闭高压釜，用控温仪缓慢升温至 120℃，反应 6 小时，冷却高压釜至室温，缓慢泄压，过滤出催化剂循环利用，所得产品进行气相色谱分析，转化率 93.2%，收率 86.3%。

[0122] 将催化剂 A 组分过滤出，添加四丁基溴化铵 0.3g，重新用于反应，按照上述程序重复使用五次，苯乙烯环碳酸酯收率为 81.4 %。

[0123] 实施例 13：

[0124] 在 100ml 高压釜中，依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 3 制)0.07mmol (以硫酸锌计)、四丁基溴化铵 0.3g、环氧氯丙烷 20ml，用二氧化碳置换出釜内空气，并调整压力为 4MPa，密闭高压釜，用控温仪缓慢升温至 120℃，反应 6 小时，冷却高压釜至室温，缓慢泄压，过滤出催化剂循环利用，所得产品进行气相色谱分析，转化率 98.8%，收率 95.0%。

[0125] 将催化剂 A 组分过滤出，添加四丁基溴化铵 0.3g，重新用于反应，按照上述程序重复使用五次，氯丙烯环碳酸酯收率为 91.4 %。

[0126] 实施例 14：

[0127] 在 100ml 高压釜中，依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 4 制)0.1mmol (以溴化锌计)、四丁基氯化铵 0.3g、环氧环己烷 20ml，用二氧化碳置换出釜内空气，并调整压力为 4MPa，密闭高压釜，用控温仪缓慢升温至 120℃，反应 6 小时，冷却高压釜至室温，缓慢泄压，过滤出催化剂循环利用，所得产品进行气相色谱分析，转化率 81.5%，收率 76.6%。

[0128] 将催化剂 A 组分过滤出，添加四丁基氯化铵 0.3g，重新用于反应，按照上述程序重复使用五次，碳酸环己烯酯收率为 70.4 %。

[0129] 实施例 15：

[0130] 在 100ml 高压釜中，依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 4 制)0.1mmol (以溴化锌计)、四丁基碘化铵 0.3g、环氧环己烷 20ml，用二氧化碳置换出釜内空气，并调整压力为 4MPa，密闭高压釜，用控温仪缓慢升温至 120℃，反应 6 小时，冷却高压釜至室温，缓慢泄压，过滤出催化剂循环利用，所得产品进行气相色谱分析，转化率 88.8%，收率 75.0%。

[0131] 将催化剂 A 组分过滤出，添加四丁基碘化铵 0.3g，重新用于反应，按照上述程序重复使用五次，碳酸环己烯酯收率为 69.5 %。

[0132] 实施例 16：

[0133] 在 100ml 高压釜中，依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 10 制)0.1mmol(以氯

化锌计)、苜基三甲基氯化铵 0.2 g、环氧环己烷 20ml,用二氧化碳置换出釜内空气,并调整压力为 4MPa,密闭高压釜,用控温仪缓慢升温至 120℃,反应 6 小时,冷却高压釜至室温,缓慢泄压,过滤出催化剂循环利用,所得产品进行气相色谱分析,转化率 76.4%,收率 70.1%。

[0134] 将催化剂 A 组分过滤出,添加苜基三甲基氯化铵 0.2 g,重新用于反应,按照上述程序重复使用五次,碳酸环己烯酯收率为 67.9 %。

[0135] 实施例 17:

[0136] 在 100ml 高压釜中,依次加入载体负载金属盐催化剂(实施例 8 制) 0.1mmol (以溴化锌计)、十六烷基三甲基溴化铵 0.3g、环氧环己烷 20ml,用二氧化碳置换出釜内空气,并调整压力为 4MPa,密闭高压釜,用控温仪缓慢升温至 120℃,反应 6 小时,冷却高压釜至室温,缓慢泄压,过滤出催化剂循环利用,所得产品进行气相色谱分析,转化率 87.8%,收率 81.7%。

[0137] 将催化剂 A 组分过滤出,添加十六烷基三甲基溴化铵 0.3g,重新用于反应,按照上述程序重复使用五次,碳酸环己烯酯收率为 65.3%。