



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102336687 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 02

(21) 申请号 201010234184. X

(22) 申请日 2010. 07. 22

(73) 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中路
18 号

(72) 发明人 邓友全 郭晓光 石峰 彭奇龄
李健 尚建鹏 马昱博

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限
公司 62002

代理人 方晓佳

(51) Int. Cl.

C07C 269/04 (2006. 01)

C07C 271/28 (2006. 01)

C07C 271/20 (2006. 01)

B01J 23/89 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0113594 A, 2005. 05. 26, 说明书第
1-127 段.

CN 1789258 A, 2006. 06. 21, 说明书第 1-4
页.

CN 101265253 A, 2008. 09. 17, 说明书第 1-8
页.

CN 101759600 A, 2010. 06. 30, 说明书第 1-4
页.

Fumitoshi Kojima et al.. Fixation and
Activation of Carbon Dioxide on Aluminum
Porphyrin. Catalytic Formation of Carbamic
Ester from Carbon Dioxide, Amine, and
Epoxide. 《J. Am. Chem. SOC》. 1986, 第 108 卷
(第 3 期), 第 391-395 页.

审查员 王健

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法。该方法在催化剂的作用下,使环氧化合物、CO₂和有机胺进行反应,一步生成相应氨基甲酸羟烷基酯,产物选择性在 95% 以上。本发明反应条件温和,操作过程简单,反应选择性高,原料易于循环使用,催化剂容易回收并且重复使用性好,产物纯度高,属清洁工艺,有实际应用价值。

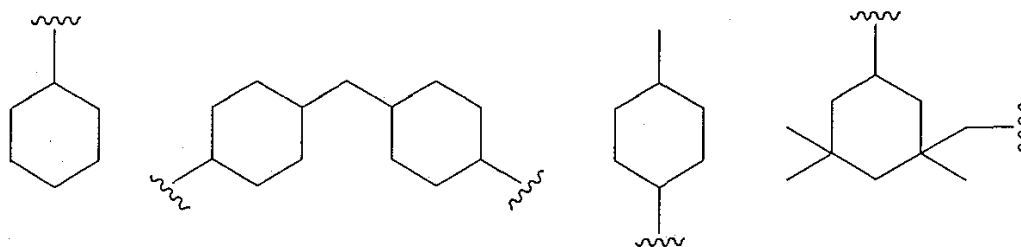
1. 一种催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法,其特征在于采用一种负载型固体催化剂,以环氧化合物、 CO_2 和有机胺作为反应物,在不加任何溶剂条件下,控制反应压力为 0.5-4MPa,反应温度为 $50 \sim 160^\circ\text{C}$,一步原子经济反应合成氨基甲酸羟烷基酯;所述负载型固体催化剂中的活性组分为金,载体为 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ,金对载体的质量担载量为 $1 \sim 10\%$;环氧化合物其结构式为:



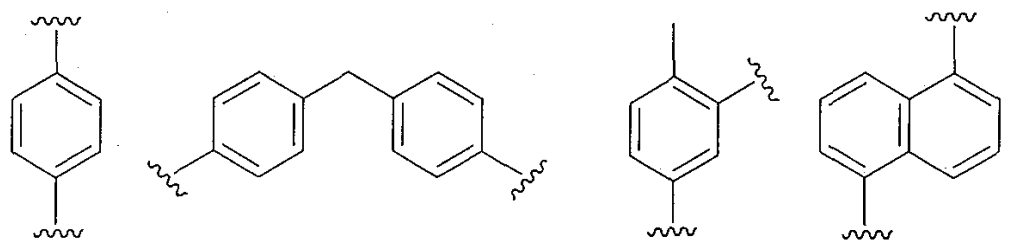
其中 R^1 代表 H、Cl、Br、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$, R^2 代表 H、Cl、Br、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$;

有机胺的结构式为 $\text{R}^3\text{-NH}_2$ 或 $\text{H}_2\text{N-R}^3\text{-NH}_2$, 其中

R^3 代表烷基,碳原子数为 $1 \sim 10$;或者 R^3 代表环烷基,结构为



或者 R^3 代表芳香基,结构为



2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于催化剂中金对载体的质量担载量为 $2 \sim 7\%$ 。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于有机胺与催化剂的质量比为 $1 : 10 \sim 1 : 100$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于有机胺与环氧化合物的摩尔比为 $1 : 2 \sim 1 : 10$ 。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于反应时间为 $4 \sim 20$ 小时。

催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于一种催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法,具体地讲,本发明是在催化剂的作用下,使环氧化合物、CO₂ 和有机胺进行反应,一步生成相应氨基甲酸羟烷基酯的方法。

背景技术

[0002] 氨基甲酸羟烷基酯是精细化学品的一个重要中间体,其广泛应用于农药、染料、皮革、墨水、植物保护剂、活性稀释剂、辐射固化组合物、油漆、清漆、粘合剂和油墨等材料的合成中,另外其也可作为合成聚氨酯涂料潜在的原材料之一(US6646153, US4902754, US4902755, US4902756, US4902757)。工业上生产氨基甲酸羟烷基酯主要采用异氰酸酯和二元或多元醇来制备,其缺点为产品中易残留有一定毒性的异氰酸酯、产量低和纯化成本高等。工业上异氰酸酯的合成是通过光气法,该工艺路线长,技术复杂,设备费用高,更重要的是光气毒性大,并且大量副产 HCl,对环境污染严重。随着环保要求的日益加强和高纯度氨基甲酸羟烷基酯的需求,绿色合成氨基甲酸羟烷基酯已成为化工领域的十分重要的课题。

[0003] 目前除异氰酸酯 + 二元或多元醇合成路线之外,主要还开发了两条合成路线,即碳酸二烯酯 + 氨基醇、环状碳酸酯 + 胺。Huybrechts 等,USP 6646153 使用有机锡或锌盐和附加一定量的碱等作为催化剂和醇或酮作为溶剂的条件下,利用碳酸二乙烯酯、碳酸二丙烯酯、碳酸二丁烯酯等和一些胺基醇(例如己胺基乙醇、苄氨基乙醇、环己胺基乙醇等)反应合成相应的氨基甲酸羟烷基酯,该过程主要的缺点为碳酸二烯酯的造价相对较高、催化剂毒性大而且难于回收。Werner Blank 等,USP4820830 使用有机锡或锌盐等作为催化剂条件下,利用环状碳酸酯和一些典型的二胺(例如异佛尔酮二胺、2,2,4-三甲基-六亚甲基二胺、2-乙基-1,4-四亚甲基二胺等)反应合成相应的氨基甲酸羟烷基酯,该过程的缺点同样为环状碳酸酯造价相对较高、催化剂毒性大且难回收等。

[0004] 考虑到温室气体 CO₂ 资源丰富、安全及价格低廉等原因,直接利用 CO₂ 碳源制备氨基甲酸羟烷基酯既节省成本,又简化了操作过程,受到人们的广泛关注。Kojima 等利用有机仲胺、CO₂ 和环氧化合物在有机铝配合物催化剂条件下,一步合成一系列氨基甲酸羟烷基酯(F. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 391-395)。该过程的缺点为转化频率较低(约为 8mol/mol/h)、目标产物选择性较低(约 50-60%)、难于分离和重复使用,限制了其进一步工业应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法。

[0006] 我们使用负载型固体催化剂代替均相催化剂,利用环氧化合物活化 CO₂ 并和有机胺一步合成相应的氨基甲酸酯。

[0007] 一种催化合成氨基甲酸羟烷基酯的方法,其特征在于采用一种负载型固体催化剂,以环氧化合物、CO₂ 和有机胺作为反应物,在不加任何溶剂条件下,控制反应压力为

0.5-4MPa, 反应温度为 50 ~ 160°C, 一步原子经济反应合成氨基甲酸羟烷基酯; 所述负载型固体催化剂中的活性组分为金, 载体为 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 , 金对载体的质量担载量为 1 ~ 10%。

[0008] 本发明所述的催化剂中, 金对载体的质量担载量较好的为 2 ~ 7%。

[0009] 催化剂我们采用共沉淀法制备。具体使用 $\text{HAuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为制备氧化铁负载金催化剂的前体, 将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HAuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中, 然后滴加 Na_2CO_3 水溶液中。在室温条件下继续老化 1 ~ 2 小时后, 过滤沉淀物, 使用蒸馏水洗涤该沉淀物。干燥, 得到褐色固体, 在 280-320°C 下焙烧, 得到褐色 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂。将 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂继续在氢气气氛下 380-420°C 还原, 得到黑色 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂。

[0010] 本发明的反应物之一的环氧化合物其结构式为:

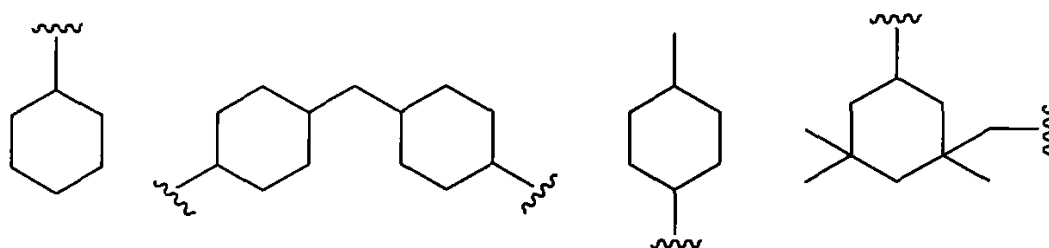


[0011] 其中 R^1 代表 H、Cl、Br、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$, R^2 代表 H、Cl、Br、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 。

[0012] 本发明的反应物之一的有机胺的结构式为 $\text{R}^3\text{-NH}_2$ 或 $\text{H}_2\text{N-R}^3\text{-NH}_2$, 其中

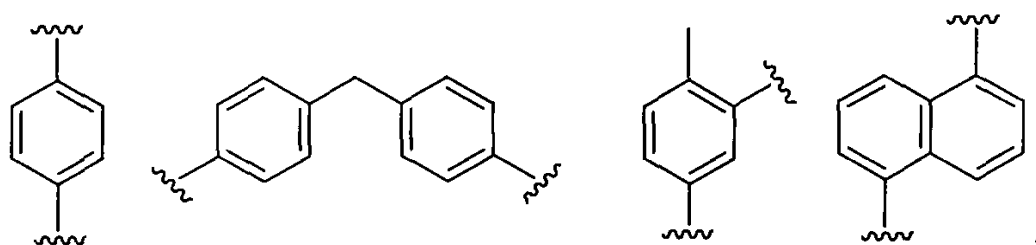
[0013] R^3 代表烷基, 碳原子数为 1 ~ 10; 或者 R^3 代表环烷基, 结构为

[0014]



[0015] 或者 R^3 代表芳香基, 结构为

[0016]



[0017] 本发明所述氨基甲酸酯的合成反应, 对于催化剂的用量, 并无特别的限定, 有机胺与催化剂的质量比优选为 1 : 10 ~ 1 : 100; 有机胺与环氧化合物的摩尔比优选为 1 : 2 ~ 1 : 10。

[0018] 本发明所述氨基甲酸酯的合成反应, 优选的反应时间为 4 ~ 20 小时。

[0019] 本发明以铁氧化物负载金为催化剂, 直接利用 CO_2 和反应条件温和; 催化剂易制备、保存、回收和重复使用性好; 产物易分离且转化频率高 (240mol/mol/h), 由于高选择性 (99% 以上) 基本没有其他副产物, 是合成氨基甲酸羟烷基酯较理想的方法, 因此其具有较好的工业应用前景。

[0020] 实验室的分离、纯化过程如下: 当反应结束后, 冷却后排放掉 CO_2 , 打开反应釜, 离心回收催化剂, 可以直接重复使用; 滤液无色澄清, 对滤液进行常压蒸馏, 环氧化合物回收, 可以重复使用。

[0021] 所述的目的产物氨基甲酸酯的定量分析, 可以利用 Agilent 6820GC 完成, 该 Agilent 6820GC 具有 $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.33 \mu\text{m}$ 的毛细管 (FID 检测器)。或利用 Agilent 1120HPLC 完成, 该 Agilent 1120HPLC 具有为 DDA 检测器和其流动相为乙腈: 四氢呋喃 =

55% : 45%, 色谱柱为 Waters XTerra RP C18 (250×4.6mm, 5 μm)。氨基甲酸酯利用外标法定量。所述反应的产物及其它可能的副产品的定性分析, 可以利用 HP 6890/5973 GC-MS 完成, 该 HP 6890/5973 GC-MS 具有 30m×0.25mm×0.33 μm 的毛细管柱及带有 NIST 光谱数据库的化学工作站。或利用 ^1H NMR (Bruker AMX FT 400-MHz) and ^{13}C NMR (Bruker AMX FT 100-MHz) 对其进行核磁定性。

[0022] 与已报道的方法相比, 本发明氨基甲酸羟烷基酯合成方法的优点是:

[0023] 1. 反应条件温和、反应过程简单易操作;

[0024] 2. 反应原料容易回收利用;

[0025] 3. 反应选择性高, 副产物少, 无腐蚀性气体产生。

[0026] 4. 催化剂和产物都易于分离。催化剂可以多次重复使用。

[0027] 5. 反应利用廉价的 CO_2 环境友好, 符合绿色化学定义, 满足新型化学工业的需求。

具体实施方式

[0028] 实施例 1

[0029] Au/Fe₂O₃ 催化剂的制备

[0030] 使用 HAuCl₃·4H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 作为制备氧化铁负载金催化剂的前体, 该催化剂的制备方法为共沉淀。在强烈搅拌下, 将 20.2g Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 0.364g HAuCl₃·4H₂O 溶于 50mL 水溶液中, 然后滴加 300mL (0.47mol/L) Na₂CO₃ 水溶液中。在室温条件下继续老化 1~2 小时后, 过滤沉淀物, 使用 80~100mL 蒸馏水洗涤该沉淀物约三次。在 120℃ 下干燥 16 小时, 得到褐色固体, 进一步在 300℃ 下焙烧 5 小时, 得到 4g 的褐色 Au/Fe₂O₃ 催化剂, 即催化剂 A。

[0031] 实施例 2

[0032] Au/Fe₃O₄ 催化剂的制备

[0033] 将催化剂 1 其在 400℃ 氢气气氛下还原 1 小时后, 得到的黑色 Au/Fe₃O₄ 催化剂其中包含 5.05wt% 的 Au, 即催化剂 B。。

[0034] 实施例 3

[0035] 在 100mL 高压反应釜中, 加入 9.3g (0.1mol) 苯胺, 0.2g 催化剂 A, 环氧丙烷 20mL (17.4g, 0.3mol), 充入 CO₂ 压力为 1.5MPa。在温度为 100℃ 和搅拌转速为 500rpm 条件下, 反应 8h 后结束, 冷却至室温后排放掉 CO₂, 打开反应釜, 离心回收催化剂 A, 可以直接重复使用; 滤液无色澄清, 取滤液进行气相色谱分析。在 25℃ 条件下对滤液进行常压蒸馏, 环氧丙烷回收, 可以重复使用。色谱分析结果为苯胺的转化率 > 99%, 选择性大于 99%, 苯氨基甲酸异丙醇酯分离收率 > 95%。副产物为 N-异丙醇苯胺, 色谱收率小于 1%。

[0036] 实施例 4

[0037] 在 100mL 高压反应釜中, 加入 9.3g (0.1mol) 苯胺, 0.2g 催化剂 B, 环氧丙烷 20mL (17.4g, 0.3mol), 充入 CO₂ 压力为 1.5MPa。在温度为 100℃ 和搅拌转速为 500rpm 条件下, 反应 8h 后结束, 冷却至室温后排放掉 CO₂, 打开反应釜, 离心回收催化剂 B, 可以直接重复使用; 滤液无色澄清, 取滤液进行气相色谱分析。在 25℃ 条件下对滤液进行常压蒸馏, 环氧丙烷回收, 可以重复使用。色谱分析结果为苯胺的转化率 > 99%, 选择性大于 99%, 苯氨基甲酸异丙醇酯分离收率 > 95%。副产物为 N-异丙醇苯胺, 色谱收率小于 1%。

[0038] 实施例 5

[0039] 在 100mL 高压反应釜中,加入 11.6g(0.1mol)1,6-己二胺,0.2g 催化剂 A,环氧丙烷 20mL(17.4g,0.3mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 110℃和搅拌转速为 600rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,离心回收催化剂 A,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 25℃条件下对滤液进行常压蒸馏,环氧丙烷回收,可以重复使用。色谱分析结果为 1,6-己二胺的转化率 96%,选择性 > 98%,1,6-己二氨基甲酸异丙醇酯分离收率 > 92%。副产物为 1-N-异丙醇己二氨基甲酸异丙醇酯,色谱收率小于 2%。

[0040] 实施例 6

[0041] 在 100mL 高压反应釜中,加入 11.6g(0.1mol)1,6-己二胺,0.2g 催化剂 B,环氧丙烷 20mL(17.4g,0.3mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 110℃和搅拌转速为 600rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 B,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 25℃条件下对滤液进行常压蒸馏,环氧丙烷回收,可以重复使用。色谱分析结果为 1,6-己二胺的转化率 96%,选择性 > 99%,1,6-己二氨基甲酸异丙醇酯分离收率 > 95%。副产物为 1-N-异丙醇己二氨基甲酸异丙醇酯,色谱收率小于 1%。

[0042] 实施例 7

[0043] 在 100mL 高压反应釜中,加入 19.8g(0.1mol)4,4'-二苯基甲烷二胺,0.3 催化剂 A,环氧乙烷 20mL(17.2g,0.4mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 100 和搅拌转速为 600rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 A,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 10℃条件下对滤液进行常压蒸馏,环氧乙烷回收,可以重复使用。色谱分析结果为 4,4'-二苯基甲烷二胺的转化率 96%,选择性 > 99%,4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸乙醇酯分离收率 > 94%。副产物为 4-N-乙醇二苯基甲烷二氨基甲酸异丙醇酯,色谱收率小于 1%。

[0044] 实施例 8

[0045] 在 100mL 高压反应釜中,加入 19.8g(0.1mol)4,4'-二苯基甲烷二胺,0.3 催化剂 B,环氧乙烷 20mL(17.2g,0.4mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 110 和搅拌转速为 600rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 B,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 10℃条件下对滤液进行常压蒸馏,环氧乙烷回收,可以重复使用。色谱分析结果为 4,4'-二苯基甲烷二胺的转化率 96%,选择性 > 98%,4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸乙醇酯分离收率 > 92%。副产物为 4-N-乙醇二苯基甲烷二氨基甲酸异丙醇酯,色谱收率小于 2%。

[0046] 实施例 9

[0047] 在 100mL 高压反应釜中,加入 12.2g(0.1mol)2,4-甲苯二胺,0.2g 催化剂 A,环氧氯丙烷 24mL(28g,0.3mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 100℃和搅拌转速为 500rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 A,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 80℃条件下对滤液进行减压蒸馏,回收环氧氯丙烷,可以重复使用。色谱分析结果为 2,4-甲苯二胺的转化率 95%,选择性 98%,2,4-甲苯二氨基甲酸氯异丙醇酯分离收率 90%。副产物为 1-N-氯异丙醇甲苯二氨基甲酸氯异丙醇酯,色

谱收率 2%。

[0048] 实施例 10

[0049] 在 100mL 高压反应釜中,加入 12.2g(0.1mol) 2,4- 甲苯二胺,0.2g 催化剂 B,环氧氯丙烷 24mL(28g,0.3mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 110℃和搅拌转速为 500rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 B,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 80℃条件下对滤液进行减压蒸馏,回收环氧氯丙烷,可以重复使用。色谱分析结果为 2,4- 甲苯二胺的转化率 95%,选择性 96%,2,4- 甲苯二氨基甲酸氯异丙醇酯分离收率 88%。副产物为 1-N- 氯异丙醇甲苯二氨基甲酸氯异丙醇酯,色谱收率 4%。

[0050] 实施例 11

[0051] 在 100mL 高压反应釜中,加入 17g(0.1mol) 异佛尔酮二胺,0.3g 催化剂 A,环氧氯丙烷 24mL(28g,0.3mol),充入 CO₂ 压力为 3.5MPa。在温度为 100℃和搅拌转速为 500rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 A,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 80℃条件下对滤液进行减压蒸馏,环氧氯丙烷回收,可以重复使用。色谱分析结果为异佛尔酮二胺的转化率 95%,选择性 > 97%,异佛尔酮二氨基甲酸氯异丙醇酯分离收率 > 91%。副产物为 1-N- 氯异丙醇己二氨基甲酸氯异丙醇酯,色谱收率小于 3%。

[0052] 实施例 12

[0053] 在 100mL 高压反应釜中,加入 17g(0.1mol) 异佛尔酮二胺,0.3g 催化剂 B,环氧氯丙烷 24mL(28g,0.3mol),充入 CO₂ 压力为 2.0MPa。在温度为 110℃和搅拌转速为 500rpm 条件下,反应 12h 后结束,冷却至室温后排放掉 CO₂,打开反应釜,过滤回收催化剂 B,可以直接重复使用,对滤液进行色谱分析。在 80℃条件下对滤液进行减压蒸馏,环氧氯丙烷回收,可以重复使用。色谱分析结果为异佛尔酮二胺的转化率 95%,选择性 96%,异佛尔酮二氨基甲酸氯异丙醇酯分离收率 89%。副产物为 1-N- 氯异丙醇己二氨基甲酸氯异丙醇酯,色谱收率 4%。

[0054] 虽然本发明已将较佳实施例如上表述,但并非用以限定本发明,因此发明的保护范围应以申请专利的权利要求范围为准。