

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 4 月 24 日 (24.04.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/059757 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 31/04 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01) B01J 31/24 (2006.01)
C07C 29/136 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/073095
- (22) 国际申请日: 2013 年 3 月 22 日 (22.03.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210403332.5 2012 年 10 月 19 日 (19.10.2012) CN
- (71) 申请人: 中国科学院上海有机化学研究所
(SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES)
[CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。
- (72) 发明人: 丁奎岭 (DING, Kuiling); 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。 韩召斌 (HAN, Zhaobin); 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。
- (74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区真北路 958

号天地科技广场 1 号楼 106 室, Shanghai 200333 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: NOVEL RUTHENIUM COMPLEX AND METHOD FOR PREPARING METHANOL AND DIOL

(54) 发明名称: 新型钌络合物及制备甲醇和二醇的方法

(57) Abstract: Provided is a method for preparing methanol and diol from cyclic carbonate and polycarbonate, comprising: under a hydrogen atmosphere, in an organic solvent, and with the presence of a ruthenium complex (Ru (L) XYY') and an alkali, conducting a hydrogenation reduction reaction on the cyclic carbonate or polycarbonate to obtain methanol and diol. Also provided is a ruthenium complex prepared from ruthenium and a tridentate amido diphosphine ligand. Also provided is a deuterated methanol and deuterated diol preparation method by substituting the hydrogen and ruthenium complex with deuterium.

(57) 摘要: 提供一种从环碳酸酯和聚碳酸酯制备甲醇和二醇的方法, 包括在氢气气氛下, 在有机溶剂中, 在钌络合物 (Ru (L) XYY') 和碱的存在下, 对环状碳酸酯或聚碳酸酯进行氢化还原反应, 得到甲醇和二醇。还提供钌与三齿氨基双磷配体形成的钌络合物。还提供用氘气替代氢气和钌络合物制备氘代甲醇和氘代二醇的方法。



WO 2014/059757 A1

新型钌络合物及制备甲醇和二醇的方法

技术领域

本发明涉及有机合成领域。更具体地说，本发明涉及利用钌络合物作为催化
5 剂制备甲醇和二醇的方法。

背景技术

甲醇是最简单、最安全、最易储运的液态含氧碳氢化合物燃料，也是一种可
替代石油的重要化工原料，可用于合成多种产品，如甲醇制烯烃(MTO)、甲醇制
10 丙烯(MTP)、甲醇制芳烃(MTA)等。作为重要的能量载体，甲醇是应对后油气时代
石油、煤炭、天然气资源的日益减少所产生的能源问题的一条有效的解决途径
[Olah, G. A., Geopfert, A. & Surya Prakash, G. K. *Beyond Oil and Gas: The
Methanol Economy*, Wiley-VCH, 2006.]。近年来甲醇的生产规模增长迅速（2010
年仅中国甲醇生产 3800 万吨），但这些生产工艺都以煤、天然气或石油等为原料，
15 面临化石燃料资源日渐枯竭且不易再生的问题。

另一方面，二醇类化合物也是有重大用途的燃料和工业原料，如 1,2-乙二醇
是一种极其重要的化工原料和溶剂，在聚酯纤维、薄膜、树脂以及发动机冷却剂
等方面有广泛的应用。传统工艺通过环氧乙烷水解生产 1,2-乙二醇，但产生多种
副产物直接影响产品的品质。针对这个问题，英国壳牌石油公司开发了一种称为
20 OMEGA 的新工艺，即首先通过环氧乙烷与二氧化碳作用形成环状乙烯碳酸酯，
后者在催化剂的作用下发生水解得到 1,2-乙二醇并放出二氧化碳
[http://en.wikipedia.org/wiki/OMEGA_process#cite_note-0.]。虽然通过 OMEGA 工
艺可以 99%的选择性获得 1,2-乙二醇，但此工艺的一个不足之处是二氧化碳并没
有得到有效的利用，反应结束后又重新放出回到环境中。

25 二氧化碳既是影响环境的温室气体，又是一种取之不尽用之不竭、廉价、安
全以及可再生的碳资源[Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, (Ed.: M. Aresta),
Wiley-VCH, Weinheim, 2010)]。通过二氧化碳催化加氢生产甲醇，是实现甲醇经
济的一条重要路径。该反应虽然在热力学上是可行的，但由于其中碳氧双键的高
度惰性，二氧化碳直接还原通常十分困难，是目前工业上和学术界的重大挑战。
30 目前对这一反应报道了少量的非均相催化剂体系，但普遍存在的缺陷是反应不仅
需要在较苛刻的高温高压(250°C, 50 atm)条件下进行，而且效率和选择性也都不高

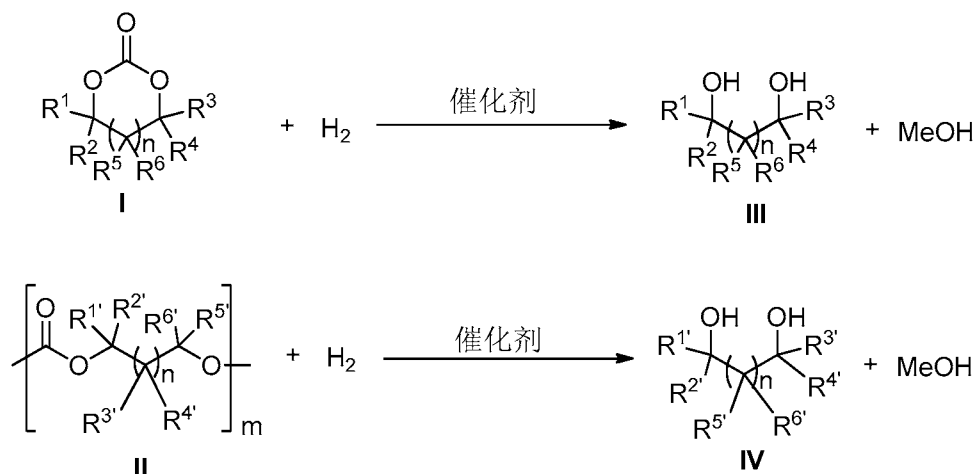
[W. Wang, S. P. Wang, X. B. Ma, J. L. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703-3727]。另一方面，目前使用均相催化体系以氢气为氢源直接将二氧化碳氢化成为甲醇仅有两例报道，但这两种方法的催化效率都较低(催化剂最高转化数 ≤ 221) [C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122-18125], [S. Wesselbaum, T. vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7499-7502]。总之，到目前为止还没有二氧化碳催化氢化成为甲醇实用的催化工艺。另一方面，2011年Milstein等人报道了以钌的络合物为均相催化剂氢化碳酸二甲酯合成甲醇的方法 [E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 609-614]。现有技术中碳酸二甲酯是通过环状的碳酸乙烯酯与甲醇的酯交换反应制备的 (Aresta, M. (ed.) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Wiley-VCH, 2010)。然而，碳酸二甲酯的市场价格明显高于甲醇，因此这一催化体系显然还不具备实用性和经济价值。此外，本领域技术人员熟知，以金属络合物为催化剂时，所用的配体结构对所得络合物的催化活性有很大影响；换言之，配体结构发生微小变化也会造成得到的金属络合物没有催化活性。

综上所述，本领域急需能在温和条件下直接或间接将二氧化碳转化为甲醇的方法，该方法不仅应具备高转化效率，还应具备优秀的经济性。此外，现有技术中聚碳酸酯材料的降解依靠水解，降解产物为二醇及二氧化碳，其中二氧化碳又重新排放到环境中，因此本领域还急需能在温和条件下将聚碳酸酯氢化还原降解的方法。

发明内容

本发明的目的在于提供在温和条件下利用环状碳酸酯制备甲醇和二醇的方法，以及将聚碳酸酯氢化还原降解的方法。

在第一方面，本发明提供一种制备甲醇和二醇的方法，所述方法包括：在氢气气氛下，在催化剂的作用下，对环状碳酸酯或聚碳酸酯进行如下反应，得到甲醇和二醇，



在结构式 I 和 III 中：

$n = 0 \sim 20$, $m = 2 \sim 1000000$;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 可以独立选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、 $C_5 \sim C_{25}$ 的芳基烷基、 $-(C_1 \sim C_8)-OR^7$ 、 $-(C_1 \sim C_8)-SR^8$ 或 $-(C_1 \sim C_8)-NR^9R^{10}$;

R^5 、 R^6 还可以独立选自 4-10 个碳原子的环烷基;

其中, R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基或 $C_5 \sim C_{25}$ 的芳基烷基, R^9 、 R^{10} 还可以相连与氮原子共同形成环胺基;

当 $n = 0$ 时, R^1 与 R^3 可以相连成脂环基或为芳环;

10 当 $n \geq 1$ 时, R^1 与 R^5 , R^3 与 R^6 可以相连成脂环基或为芳环;

在结构式 II 和 IV 中:

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 可以独立选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、 $C_5 \sim C_{25}$ 的芳基烷基、 $-(C_1 \sim C_8)-OR^{7'}$ 、 $-(C_1 \sim C_8)-SR^{8'}$ 或 $-(C_1 \sim C_8)-NR^{9'}R^{10'}$;

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 还可以独立选自 4-10 个碳原子的环烷基;

15 其中, $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基或 $C_5 \sim C_{25}$ 的芳基烷基, $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 还可以相连与氮原子共同形成环胺基;

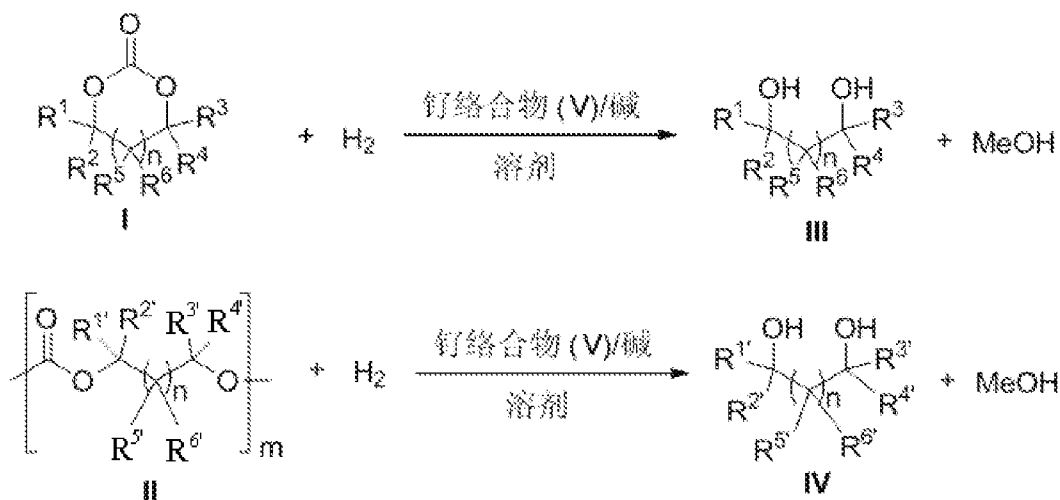
当 $n = 0$ 时, $R^{1'}$ 与 $R^{3'}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 时, $R^{1'}$ 与 $R^{5'}$, $R^{3'}$ 与 $R^{6'}$ 可以相连成脂环基或为芳环。

在优选的实施方式中, 所述催化剂是 VIII B 族过渡金属的化合物。

20 在优选的实施方式中, 所述 VIII B 族过渡金属选自 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 或 Pt。

在另一优选的实施方式中, 所述方法包括在有机溶剂和碱的存在下进行如下反应:



其中，结构式 I、II、III 和 IV 所示化合物如权利要求 1 所定义，钆络合物 V 具有结构通式 V：



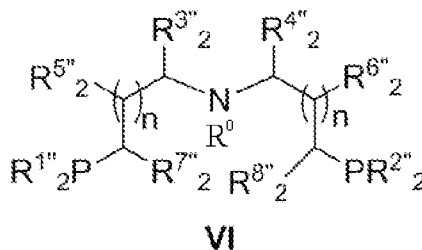
5 在式 V 中:

X 为一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃或二甲亚砆;

Y、Y'独立选自：氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、

$$\text{BH}_3\text{CN}^-、\text{BH}(\text{Et})_3^-、\text{BH}(\text{sec-Bu})_3^-、\text{AlH}_4^- \text{或} \text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^-;$$

其中 L 是结构通式 VI 所示的三齿氨基双膦配体:



在通式 VI 中, $n = 0 \sim 3$;

 R^0 为 H :

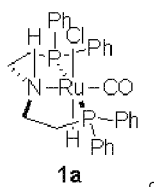
R^{1''}、R^{2''}独立选自 C₁~C₁₀ 的烷基、C₃~C₁₀ 的环烷基、C₄~C₂₄ 的芳基或金刚烷基，其中所述芳基包括未取代的或取代的芳基；

15 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 独立选自氢、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷氧基或 $C_4\sim C_{36}$ 的芳基;

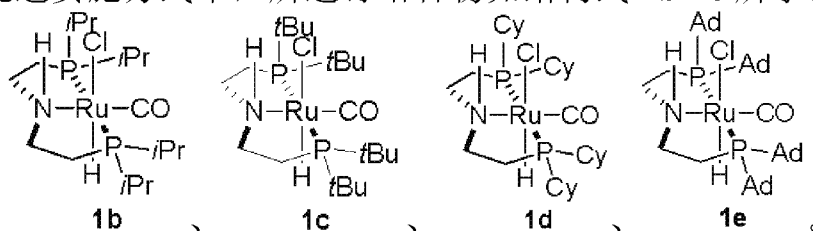
当 $n = 0$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$, $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$, $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环。

20 在进一步优选的实施方式中, 所述钨络合物 V 如结构式 **1a** 所示:



在其它的优选实施方式中，所述钌络合物如结构式 **1b-1e** 所示：



在具体的实施方式中，所述的环状碳酸酯或聚碳酸酯与钌络合物的摩尔比为
5 100~1000000: 1。

在优选的实施方式中，所述的环状碳酸酯或聚碳酸酯与钌络合物的摩尔比为
1000~100000，更优选为 10000~100000。

在具体的实施方式中，所述的碱为醇的碱金属盐、碱金属碳酸盐、或碱金属
氢氧化物。

10 在优选的实施方式中，所述的碱为叔丁醇钾、叔丁醇钠、异丙醇钾、异丙醇
钠、乙醇钠、或碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钠或氢氧化钾。

在进一步的优选实施方式中，所述的碱为叔丁醇钾。

在具体的实施方式中，所述的钌络合物在中性条件下催化环状碳酸酯的氢化
得到甲醇和相应的二醇。

15 在具体的实施方式中，所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1~100: 1。

在优选的实施方式中，所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1-20: 1，更优选 1-5:1。

在进一步的优选实施方式中，所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1: 1。

在具体的实施方式中，所述反应的温度为 60~180℃。

在优选的实施方式中，所述反应的温度为 80-150℃，更优选 80-140℃。

20 在具体的实施方式中，所述反应的反应时间为 0.1-1000 小时。

在优选的实施方式中，所述反应的时间为 0.5-100 小时，更优选 1-72 小时。

在具体的实施方式中，所述反应中的氢气压力为 1-100 大气压。

在优选的实施方式中，所述反应中的氢气压力为 5-60 大气压，更优选为 50
大气压。

25 在优选的实施方式中，所述惰性溶剂为四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧六
环、乙二醇二甲醚、叔丁基甲基醚、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、

叔丁醇。

在进一步的优选实施方式中，所述有机溶剂为四氢呋喃、二氧六环或甲苯。

在第二方面，本发明提供一种式 V 所示的钌络合物，

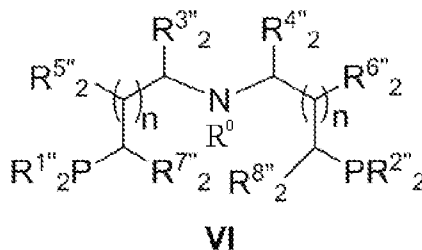


在式 V 中：

X 为一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃或二甲亚砜；

Y、Y' 独立选自：氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、 BH_3CN^- 、 $\text{BH}(\text{Et})_3^-$ 、 $\text{BH}(\text{sec-Bu})_3^-$ 、 AlH_4^- 、 $\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^-$ ；

其中 L 是结构式 VI 所示的三齿氨基双膦配体：



在通式 VI 中， $n = 0 \sim 3$ ；

R^0 为 H；

$R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、金刚烷基，其中所述芳基是未取代的或取代的芳基；

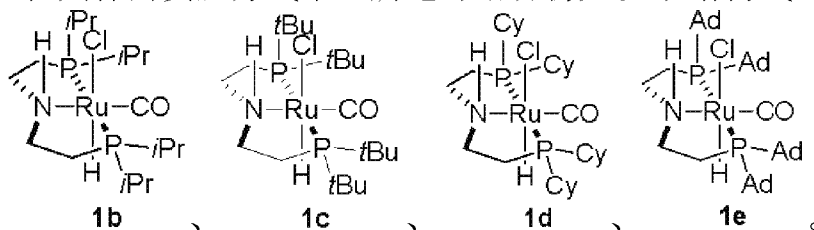
$R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 独立选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基、或 $C_4 \sim C_{36}$ 的芳基；

当 $n = 0$ 时， $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环；

当 $n \geq 1$ 且 $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$ ， $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$ ， $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环；

其中当 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 和 $R^{8''}$ 都为 H 时， $R^{2''}$ 不为苯基。

在具体的实施方式中，所述钌络合物如以下结构式 1b、1c、1d 和 1e 所示：



在优选的实施方式中，所述钌络合物用于氢化还原碳酸酯。

在进一步的优选实施方式中，所述钌络合物用于氢化还原环状或聚合碳酸酯以制

得甲醇和二醇。

在第三方面，本发明提供一种制备氘代甲醇和氘代二醇的方法，所述方法利用氘气 D_2 替代氢气 H_2 实施本发明第二方面所述的方法，从而得到氘代甲醇和氘代二醇。

在第四方面，本发明提供一种制备醇的方法，所述方法包括在有机溶剂中，在钌络合物(V)和碱的存在下，对碳酸酯进行氢化还原，从而得到醇，其中钌络合物如式 V 所示

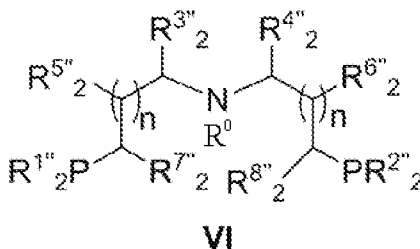


在式 V 中：

X 为一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃或二甲亚砜；

Y、Y' 独立选自：氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、 BH_3CN^- 、 $BH(Et)_3^-$ 、 $BH(sec-Bu)_3^-$ 、 AlH_4^- 、 $AlH_2(OCH_2CH_2CH_3)_2^-$ ；

其中 L 是结构通式 VI 所示的三齿氨基双膦配体：



在通式 VI 中， $n = 0 \sim 3$ ；

R^0 为 H；

$R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、金刚烷基，其中所述芳基是未取代的或取代的芳基；

$R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 独立选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基、 $C_4 \sim C_{36}$ 的芳基；

当 $n = 0$ 时， $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环；

当 $n \geq 1$ 且 $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$ ， $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$ ， $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环。

应理解，在本发明范围内中，本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)

中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合，从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅，在此不再一一累述。

具体实施方式

5 发明人经过广泛而深入的研究，出乎意料地发现利用钨与三齿氨基双膦 PNP 钳形配体形成的络合物作为催化剂，以氢气为氢源对环状碳酸酯进行氢化还原反应，能够高效率和高选择性地得到甲醇和 1,2-乙二醇及其衍生物，从而间接实现了二氧化碳至甲醇的化学转化。发明人还首次发现利用本发明的催化剂能将聚碳酸酯高效地催化氢化降解为甲醇和二醇，从而可从废弃的聚碳酸酯类材料中回收
10 二醇和甲醇。此外，发明人发现本发明的催化剂能高效催化环状碳酸酯的氢化还原，从而能制备氘代甲醇和氘代二醇。在此基础上完成了本发明。

基团定义

本发明中，“C₁~C₁₀ 的烷基”表示直链或支链的含有至多 10 个碳原子的烷基，
15 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、叔己基、庚基、异庚基、辛基及异辛基。类似地，“C₁~C₁₀ 的烷氧基”表示通过氧原子连接的如上文所定义的烷基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

在本发明中，“芳基”表示具有芳香环结构的性质的取代基，如苯基、呋喃
20 基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、吲哚基。在本发明中，芳基包括未取代的或取代的芳基，其中取代指具有一个或多个取代基，代表性的取代基包括但不限于：上述的烷基、烷氧基以及卤素原子和硝基等。代表性的芳基包括带有给电子和/或吸电子取代基的芳基，如对甲苯基、对甲氧基苯基、对氯苯基等。类似地，“芳基烷基”表示芳基和烷基相连的取代基，如苯基甲基、苯基乙基、苯基丙基等。

25

二醇

如本文所用，术语“二醇”可以与“二羟基化合物”互换使用，指具有两个位于末端的羟基的化合物。本领域普通技术人员应理解，在具体的实施方式中，根据与羟基相连的具体基团，所述术语可以包括醇、酚等化合物。

30 在其它实施方式中，本发明的“二醇”除了含有位于末端的二个羟基 (可通过本发明方法催化裂解形成)外，还可任选地含有位于其它位置的羟基。

转化效率

本文所用的术语“转化效率”(或称效率率)是指在化学反应中已消耗掉的反应物的量与初始加入的该反应物总量的百分比率。对于本发明中的反应,以环状碳酸酯的氢化反应为例,转化率是在特定条件下在某一反应时间内,所消耗的环状碳酸酯的摩尔数与初始加入的环状碳酸酯总量的摩尔数比值,用百分数表示。

转化数

本文所用的术语“转化数”是指某一时间段内,已经转化的反应物的摩尔数与
10 催化剂的摩尔数的比值。在本发明的反应中,以环状碳酸酯的氢化反应为例,转
化数是在特定条件下在某一反应时间内,所消耗的环状碳酸酯的摩尔数与催化剂
的摩尔数的比值。

在本发明的反应中,转化率和转化数是通过气相色谱法,以对二甲苯为内标使用标准曲线法对碳酸酯进行测定来计算的;即,以对二甲苯为内标,对碳酸酯、15 甲醇以及二醇在气相色谱谱图上,以峰面积与对二甲苯的峰面积比值做标准曲线。通过测定反应体系中的峰面积的比例,进而确定反应体系中碳酸酯、甲醇和二醇的含量。

碳酸酯

20 本文所用的术语“碳酸酯”包括直链碳酸酯(即, 非环状、非聚合的碳酸酯, 例如碳酸二甲酯)、环状碳酸酯、聚碳酸酯。具体地说, 本发明的环状碳酸酯和聚碳酸酯分别如式 I 和 II 所示:



式 I 中:

25 n = 0~20; m = 2~1000000;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 独立为氢、 $C_1\sim C_{20}$ 的烷基、 $C_4\sim C_{24}$ 的芳基、 $C_5\sim C_{25}$ 的芳基烷基、 $-(C_1\sim C_8)-OR^7$ 、 $-(C_1\sim C_8)-SR^8$ 或 $-(C_1\sim C_8)-NR^9R^{10}$;

R⁵、R⁶还可以独立为 4-10 碳原子的环状取代基:

R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 独立选自 C₁~C₁₀ 的烷基、C₄~C₂₄ 的芳基、或 C₅~C₂₅ 的芳基

烷基；

R^9 、 R^{10} 还可以相连与氮原子共同形成环胺基；

当 $n = 0$ 时， R^1 与 R^3 可以相连成脂环基或为芳环；

当 $n \geq 1$ 时， R^1 与 R^5 ， R^3 与 R^6 可以相连成脂环基或为芳环；

5 式 II 中：

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 可以独立选自氢、 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、 $C_5 \sim C_{25}$ 的芳基烷基、 $-(C_1 \sim C_8)-OR^{7'}$ 、 $-(C_1 \sim C_8)-SR^{8'}$ 或 $-(C_1 \sim C_8)-NR^{9'}R^{10'}$ ；

$R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 还可以独立选自 4-10 个碳原子的环烷基；

其中， $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、或 $C_5 \sim C_{25}$

10 的芳基烷基， $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 还可以相连与氮原子共同形成环胺基；

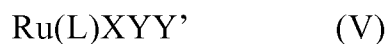
当 $n = 0$ 时， $R^{1'}$ 与 $R^{3'}$ 可以相连成脂环基或为芳环；

当 $n \geq 1$ 时， $R^{1'}$ 与 $R^{5'}$ ， $R^{3'}$ 与 $R^{6'}$ 可以相连成脂环基或为芳环。

本领域技术人员知道，环状碳酸酯是一类重要的化工原料和溶剂，可由二氧
15 化碳和环氧化合物反应大规模生产，例如，从二氧化碳和环氧乙烷制备碳酸乙烯
酯的过程已经实现工业化。对环状碳酸酯催化氢化，既可实现二氧化碳的间接有
效利用，又可得到甲醇和 1,2-乙二醇等重要的燃料和工业原料，具有重大的应用
价值。

20 本发明的催化剂

本发明的催化剂是具有通式结构 V 的钌络合物。该钌络合物包含通式结构为
VI 的三齿氨基双磷配体 L。

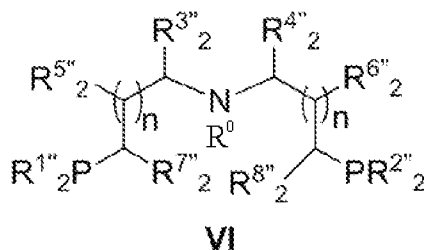


在通式 V 中：

25 X 独立选自一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃、二甲亚砜。

Y、Y' 独立选自氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、 BH_3CN^- 、 $BH(Et)_3^-$ 、 $BH(sec-Bu)_3^-$ 、 AlH_4^- 、或 $AlH_2(OCH_2CH_2CH_3)_2^-$ 。Y 和 Y' 可以相同也可以不同。

通式 V 中包含的三齿氨基双磷配体 L 的结构通式 VI 为：



在通式 **VI** 中, $n = 0 \sim 3$;

R_0 为 H;

$R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、或金刚

5 烷基;

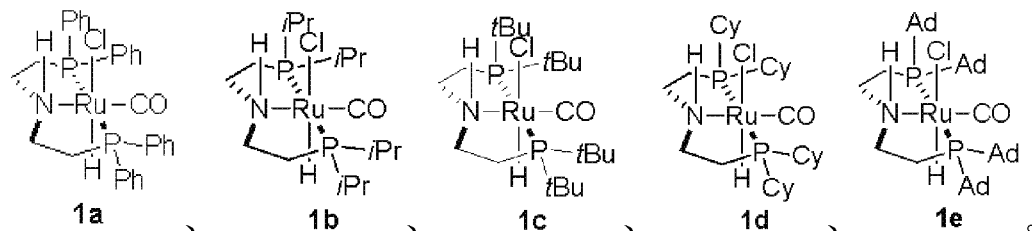
$R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 独立选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基、或 $C_4 \sim C_{36}$ 的芳基;

当 $n = 0$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 且 $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$, $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$, $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环

10 基或为芳环。

在具体的实施方式中, 本发明的催化剂, 即, 钌络合物如以下结构式 **1a-1e** 所示:



15 本发明催化剂的制备方法

本发明的钌催化剂可通过以下方法制备:

在惰性气体, 如氮气或氩气气氛下, 在 $60 \sim 120^\circ\text{C}$, 将 1 当量的钌金属前体, 例如 $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ 、 $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{nbd})\text{Cl}_2]$ 与 1~1.2 当量的三齿氨基双磷配体在溶剂中反应 0.5-20 h 制得。其中所述的 DMSO 代表二甲亚砜, cod 代表 1,5-环辛二烯, nbd 代表降冰片二烯。

本发明催化剂的应用

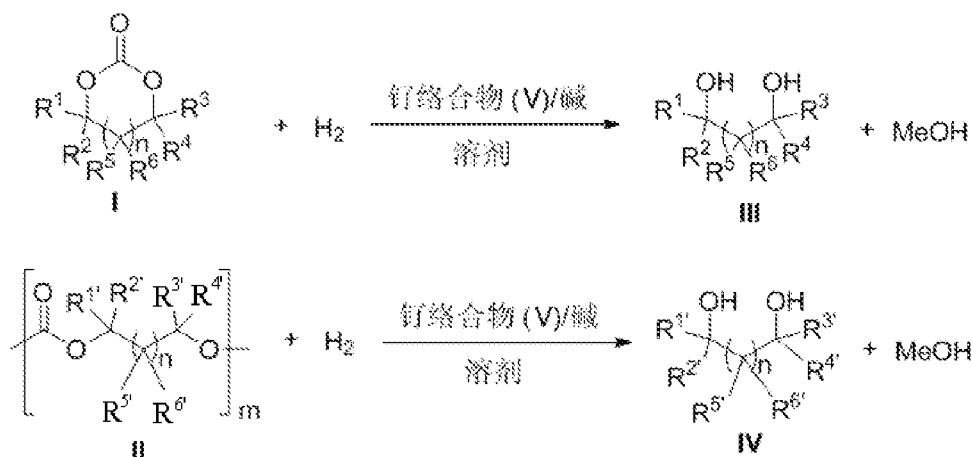
本发明的催化剂, 即钌络合物可用于在温和条件下将碳酸酯, 包括环状碳酸

酯、聚合碳酸酯和直链碳酸酯氢化还原成甲醇和相应的其它醇类或二醇，从而能将二氧化碳间接转化为甲醇，并得到相应的二醇。利用本发明的钌络合物氢化还原碳酸酯不仅具备高转化效率，还具备优秀的经济性以及操作便利性。

5 本发明制备甲醇和二醇的方法

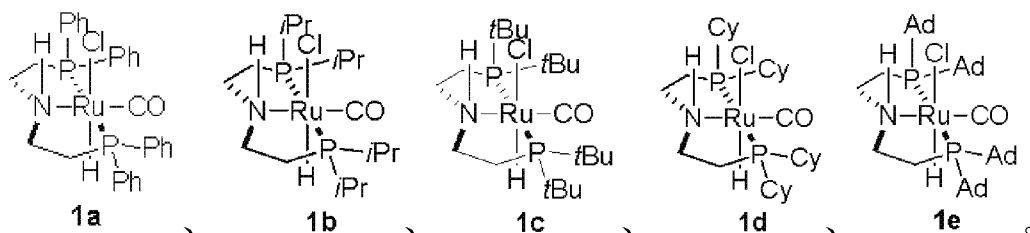
本发明提供催化氢化制备甲醇和 1,2-乙二醇及其它二醇类衍生物的原创性方法。本发明方法采用钌与配体形成的络合物作为催化剂，以氢气为氢源对环状碳酸酯或聚碳酸酯进行氢化还原反应，高效率和高选择性地得到甲醇和 1,2-乙二醇及其衍生物。

- 10 在具体的实施方式中，本发明方法是：在氢气气氛下，在有机溶剂中，在钌络合物(V)和碱的存在下，对环状碳酸酯（通式 I）或聚碳酸酯（通式 II）进行如下氢化还原反应，从而得到甲醇和相应的二醇 III 或 IV，



以上反应式中所示的各取代基和钌络合物如上文所定义。

- 15 在具体的实施方式中，以上反应中采用以下结构式 **1a-1e** 所示的钌络合物：



本发明方法中可使用的碱包括醇的碱金属盐，如叔丁醇钾、叔丁醇钠、异丙醇钾、异丙醇钠、乙醇钠，碱金属碳酸盐，如碳酸钾、碳酸钠，碱金属氢氧化物，如氢氧化钠、氢氧化钾。在优选的实施方式中，利用醇的碱金属盐作为碱，更优选叔丁醇钾为碱。

- 20 在具体的实施方式中，所述的环状碳酸酯或聚碳酸酯与钌络合物的摩尔比为

100~1000000: 1。在优选的实施方式中,所述的环状碳酸酯或聚碳酸酯与钌络合物的摩尔比为 1000~100000,更优选 10000~1000001000~100000。

在具体的实施方式中,所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1~100: 1。在优选的实施方式中,所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1-20: 1,更优选 1-5: 1。在进一步
5 优选的实施方式中,所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1: 1。

在具体的实施方式中,所述反应的温度可以为 60~180℃。在优选的实施方式中,所述反应的温度为 80-150℃,更优选 80-140℃。

在具体的实施方式中,所述反应的反应时间为 0.1-1000 h。在优选的实施方式中,所述反应的时间为 0.5-100 小时,更优选 1-72 小时。

10 在具体的实施方式中,所述反应中的氢气压力为 1-100 大气压。在优选的实施方式中,所述反应中的氢气压力为 5-60 大气压,更优选 10-50 大气压。

本发明方法可用的有机溶剂包括四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧六环、乙二醇二甲醚、叔丁基甲基醚、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等。在优选的实施方式中,本发明方法利用四氢呋喃、二氧六环等醚类以及甲苯
15 等溶剂。

此外,根据本发明的教导以及本领域的现有技术,本领域普通技术人员不难明白,利用直链碳酸酯,即,非环状、非聚合的碳酸酯为原料进行氢化反应,还能相应制备甲醇和其它一元醇。

20 本发明制备氘代甲醇和氘代二醇的方法

按照本发明所述的制备甲醇和二醇的方法,本发明人还利用氘气代替氢气将环状碳酸酯还原生成氘代甲醇和氘代二醇。

此外,利用环状碳酸酯、聚合碳酸酯或普通碳酸酯,本领域技术人员还能灵活地制备氘代的其它一元醇。

25

本发明的主要优点:

1. 由于环状碳酸酯可由环氧化合物与二氧化碳反应方便地工业化大规模制备,因此,本发明方法能将环状碳酸酯催化氢化生成甲醇和二醇,实现了间接将二氧化碳转化成甲醇的目标,所得到的二醇也是极有价值的燃料和化工业原料;

30 2. 本发明方法可从废弃的聚碳酸酯类材料中高效率和高选择性地将聚碳酸酯材料催化氢化生成甲醇和二醇,与聚碳酸酯水解的方法相比具有更高的原子经

济性;

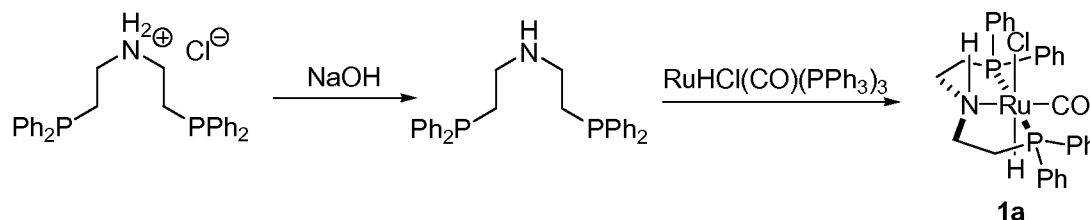
3. 本发明方法不产生废料, 符合经济环保的可持续发展技术要求;
4. 本发明方法操作简便, 能在温和条件下实施, 成本低廉;
5. 本发明方法还可用于制备氙代甲醇和氙代二醇。

5

以下将结合具体实施例对本发明做进一步详细描述, 但应该理解, 本发明并不限于这些具体实例。以下实施例中未注明的具体实验条件通常按照本领域技术人员熟知的常规操作条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明, 否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

10

实施例 1: 催化剂钌络合物 1a 的制备

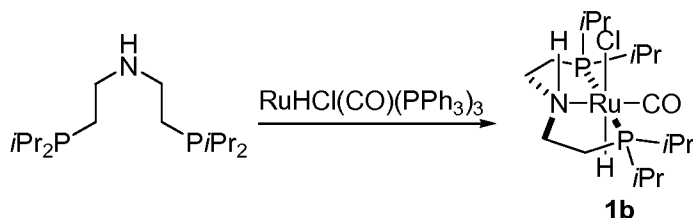


在惰性气体如氮气或氩气气氛下, 向 100 mL Schlenk 管中加入 HCl·HN(CH₂CH₂PPh₂)₂ (1.20 g, 2.51 mmol)、甲苯 (20 mL) 和 15% 氢氧化钠水溶液 (10 mL)。反应混合物在室温下搅拌至固体完全溶解。在惰性气氛下分出有机相, 并用蒸馏水洗涤两次 (2×5 mL)。合并的水相用甲苯萃取两次 (2×10 mL)。将所有的有机相合并后用无水硫酸钠干燥。过滤除去干燥剂后, 真空减压除去溶剂得到游离的氨基双磷配体粗产物。将这一粗产物中溶于甲苯 (18 mL) 中, 加入 RuHCl(CO)(PPh₃)₃ (2.28 g, 2.39 mmol), 回流反应 2 小时。反应体系冷却到室温后, 加入己烷 (10 mL)。析出的沉淀过滤, 并用己烷洗涤。真空干燥后得钌络合物 1a 1.42 g, 97% 产率。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.80-7.70 (m, 8H), 7.52-7.16 (m, 12H), 4.36 (br s, 1H), 3.38-3.25 (m, 2H), 2.82-2.76 (m, 2H), 2.45-2.35 (m, 4H), -15.41 (t, *J* = 19.6 Hz, 1H) ppm; ³¹P NMR (161.9 MHz, CDCl₃) δ 52.6 (d, *J* = 18.1 Hz) ppm; HRMS (MALDI) *m/z* calcd. for C₂₉H₂₈NOP₂⁹⁶Ru: 564.0717, Found: 564.0699 [M-H₂-Cl]⁺, IR (film) 1972, 1904 cm⁻¹.)

25

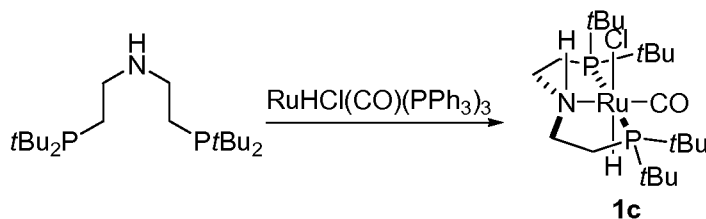
实施例 2: 催化剂钌络合物 1b 的制备



将 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ (217 mg, 0.710 mmol) 和 $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (644 mg, 0.676 mmol) 溶于甲苯 (4 mL), 加热回流 5 小时。反应液冷却到室温后, 加入己烷 (6 mL)。将析出的固体过滤, 抽干后得到钌络合物 **1b** 288 mg, 90% 产率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.50-3.39 (m, 1H), 3.31-3.26 (m, 2H), 2.77-2.65 (m, 2H), 2.35-2.09 (m, 6H), 1.86-1.74 (m, 2H), 1.60-1.44 (m, 6H), 1.34-1.08 (m, 18H), -16.30 (t, $J = 19.2$ Hz, 0.12H), -16.54 (t, $J = 18.0$ Hz, 0.88H) ppm; ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ 74.6 (s, br) ppm; HRMS (MALDI) m/z calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NOP}_2^{96}\text{Ru}$: 430.1499, Found: 430.1502 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; IR (film) 1973, 1960, 1910 cm^{-1} .

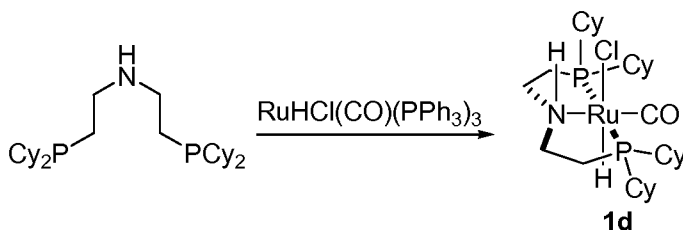
实施例 3: 催化剂钌络合物 1c 的制备



按照实施例 2 的操作步骤, 用 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ 代替 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ 可得钌络合物 **1c**, 85% 产率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.44 (br s, 1H), 3.52-3.37 (m, 0.9H), 3.31-3.19 (m, 2.1H), 3.06-2.91 (m, 2.1H), 2.81-2.69 (m, 0.9H), 2.46-2.14 (m, 4H), 1.77-1.25 (m, 36H), -16.03 (t, $J = 19.4$ Hz, 0.6), -22.32 (t, $J = 18.4$ Hz, 0.4 H) ppm; ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ 89.0 (d, $J = 9.1$ Hz), 87.6 (s) ppm; HRMS (MALDI) m/z calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NOP}_2^{96}\text{Ru}$: 486.2125, Found: 486.2120 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; IR (film) 1897 cm^{-1} .

实施例 4: 催化剂钌络合物 1d 的制备

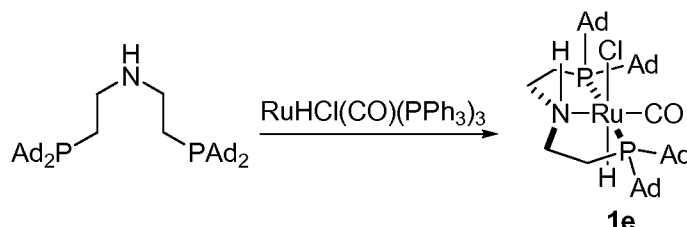


按照实施例 2 的操作步骤, 用 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2$ 代替 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ 可得

钌络合物 **1d**, 98%产率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 3.85-2.80 (m, 4H), 2.53-1.15 (m, 48H), -16.59 (br s, 1H) ppm; ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ 65.2 (s), 47.6 (s) ppm; HRMS (MALDI) m/z calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{NOP}_2^{96}\text{Ru}$: 590.2751, Found: 590.2730 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; IR (film) 1910 cm^{-1} .

实施例 5: 催化剂钌络合物 **1e** 的制备



按照实施例 2 的操作步骤, 用 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PAd}_2)_2$ 代替 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2)_2$ 可得钌络合物 **1e**, 92%产率。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (br s, 1H), 3.69-3.52 (m, 2H), 2.59-1.60 (m, 66H), -26.05 (t, $J = 15.6$ Hz, 1H) ppm; ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ 84.4 (d, $J = 9.2$ Hz) ppm; HRMS (MALDI) m/z calcd. for $\text{C}_{45}\text{H}_{70}\text{NOP}_2^{96}\text{Ru}$: 798.4003, Found: 798.3985 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$; IR (film) 1914 cm^{-1} .

实施例 6: 钌络合物 **1a** 催化的碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (17.4 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾 (3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃 (20 mL)、碳酸乙烯酯 (2.52 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 0.5 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法(使用标准曲线法, 即以对二甲苯为内标, 对碳酸酯、甲醇以及二醇在气相色谱上以峰面积与对二甲苯的峰面积比值做标准曲线, 通过测定反应体系中的峰面积的比例, 进而确定反应结束后反应体系混合物中所含的碳酸酯、甲醇和二醇的质量。)确定反应的转化率为>99%。甲醇和乙二醇的产率都为 99%。

实施例 7: 钌络合物 **1a** 催化的碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (1.7 mg, 0.00286

mmol)、叔丁醇钾 (0.32 mg, 0.00286 mmol)的四氢呋喃溶液(5 mL)、四氢呋喃(15 mL)、碳酸乙烯酯 (2.52 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 48 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法
5 确定反应的转化率为>99%。甲醇和乙二醇的产率都为 99%。

实施例 8: 钌络合物 1a 催化的碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入含有钌络合物 1a (0.17 mg, 0.000286 mmol)、叔丁醇钾(0.032 mg, 0.000286 mmol)的四氢呋喃溶液(2 mL)、四
10 氢呋喃(18 mL)、碳酸乙烯酯 (2.52 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 60 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 72 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定反应的转化率为 89%。甲醇和乙二醇的产率分别为 84%和 87%。

15 实施例 9: 钌络合物 1b 催化的碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 1b (13.5 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾(3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、碳酸乙烯酯 (2.52 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 0.5 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉
20 过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定反应的转化率为 74%。甲醇和乙二醇的产率分别为 45%和 74%。

实施例 10: 钌络合物 1d 催化的碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 1d (18.0 mg, 0.0286
25 mmol)、叔丁醇钾 (3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、碳酸乙烯酯 (2.52 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 0.5 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定反应的转化率为 76%。甲醇和乙二醇的产率分别为 48%和 76%。

30

实施例 11: 钌络合物 1a 催化的碳酸丙烯酯的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (3.5 mg, 0.057 mmol)、叔丁醇钾(0.5 mg, 0.057 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、碳酸丙烯酯(2.92 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。

5 以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定反应的转化率为 99%。甲醇和二醇的产率都为 99%。

实施例 12: 钌络合物 **1a** 催化的环状碳酸酯 4-乙基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

10 在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4-乙基-1,3-二噁烷-2-酮 (3.32 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定反应的转化率为>99%。甲

15 醇和二醇的产率分别为 99%和 96%。

实施例 13: 钌络合物 **1a** 催化的环状碳酸酯 4-丁基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4-丁基-1,3-二噁烷-2-酮 (4.12 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 4 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇

20 的分离收率为 99%。

实施例 14: 钌络合物 **1a** 催化的环状碳酸酯 4-苯基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol), 四氢呋喃(20 mL), 4-苯基-1,3-二噁烷-2-酮 (4.69 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140 °C 的油浴中加热搅拌反应 4 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放

30

掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇的分离收率为 99%。

实施例 15：钌络合物 1a 催化的环状碳酸酯 4-苄基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反

5 应

在手套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4-苄基-1,3-二噁烷-2-酮 (5.09 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 4 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇的分离收率为 98%。

实施例 16：钌络合物 1a 催化的环状碳酸酯 4-甲氧基甲基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

15 在手套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4-甲氧基甲基-1,3-二噁烷-2-酮 (3.78 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 4 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇的分离收率为 99%。

实施例 17：钌络合物 1a 催化的环状碳酸酯 4-苄氧基甲基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

25 在手套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾 (1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4-苄氧基甲基-1,3-二噁烷-2-酮 (5.94 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 4 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇的分离收率为 97%。

30

实施例 18：钌络合物 1a 催化的环状碳酸酯 4,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮的氢

化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4,5-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮(3.32 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇的分离收率为 98%。

10 实施例 19: 钌络合物 **1a** 催化的环状碳酸酯 4,4-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾 (1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4,4-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮(3.32 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 12 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定甲醇的产率为 99%。二醇的分离收率为 97%。

20 实施例 20: 钌络合物 **1a** 催化的环状碳酸酯 4,4,5,5-四甲基-1,3-二噁烷-2-酮的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (17.4 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾(3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4,4,5,5-四甲基-1,3-二噁烷-2-酮 (4.12 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 20 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定甲醇的产率为 95%。二醇的分离收率为 96%。

实施例 21: 钌络合物 **1a** 催化的环状碳酸酯 1,3-二氧杂环己烷-2-酮的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (8.7 mg, 0.0143 mmol)、叔丁醇钾(1.6 mg, 0.0143 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、1,3-二氧杂环己烷-2-酮 (2.92 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C

的油浴中加热搅拌反应 2 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定反应的转化率为>99%。甲醇和二醇的产率分别为 99%和 99%。

5 实施例 22: 钌络合物 1a 催化的聚碳酸丙烯酯的降解氢化反应

在手套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 1a (15.8 mg, 0.0260 mmol)、叔丁醇钾(2.9 mg, 0.0260 mmol)、四氢呋喃(25 mL)、聚碳酸丙烯酯 [$M_w = 100,698$ ($M_w/M_n = 1.77$), > 99%碳酸酯连接] (2.69 g, 26.0 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 24 小时。
10 将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定反应的转化率为>99%。甲醇和二醇的产率分别为 99%和 99%。

15 实施例 23: 钌络合物 1a 催化的碳酸乙烯酯的氙化反应制备氙代甲醇和氙代乙二醇

在手套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 1a (17.4 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾(3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、碳酸乙烯酯 (2.52 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氙气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 0.5 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氙气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定反应的转化率为>99%。甲
20 醇的产率为 99%，甲基上氙原子的含量为 87%(通过将甲醇转化为苯甲酸甲酯后用核磁方法测定)。乙二醇的产率为 99%，碳原子上氙的含量为 49%(通过将乙二醇转化为二苯甲酸乙二醇酯后用核磁方法测定)。

25 实施例 24: 钌络合物 1a 催化的四甲基碳酸乙烯酯的氙化反应制备氙代甲醇

在手套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 1a (17.4 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾 (3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(20 mL)、4,4,5,5-四甲基-1,3-二噁烷-2-酮 (4.12 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氙气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 24 小时。将反应釜在冰水浴中冷却
30 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氙气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定反应的转化率为>99%。甲醇的产率为 99%，甲基上氙原子的含量为>99%(通过将甲醇

转化为苯甲酸甲酯后用核磁方法测定)。

实施例 25: 钌络合物 **1c** 和 **1e** 催化的碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇

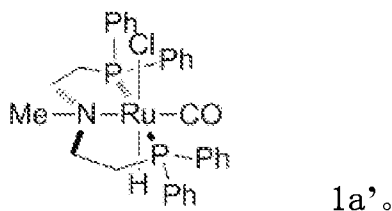
5 采取与实施例 6 相同的流程, 利用钌络合物 **1c** 和 **1e** 催化碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇。采用与上述实施例相同的气相色谱方法测定, 利用钌络合物 **1c** 和 **1e** 催化碳酸乙烯酯的氢化反应制备甲醇和乙二醇得到相当的转化率和产率。

10 实施例 26: 钌络合物 **1a** 催化的碳酸二甲酯的氢化反应制备甲醇

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (17.4 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾 (3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(10 mL)、碳酸二甲酯(2.57 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定碳酸二甲酯的转化率为 95%, 甲醇的产率为 94%。

实施例 27: [P(N-Me)P] 钳形配体与钌形成的络合物 **1a'** 催化的碳酸丙烯酯的氢化反应

20 采用与实施例 1-5 相似的步骤, 制备结构式 **1a'** 所示的钌络合物:



$\text{RuHCl}(\text{CO})[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]$ (**1a'**): 收率 98%, 浅黄色固体。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.90-7.65 (m, 8H), 7.48-6.79 (m, 12H), 4.01-3.90 (m, 0.6H), 3.21-2.72 (m, 7.4H), 2.53 (s, 2H), 2.35 (s, 1H), -14.16 (t, $J = 19.6$ Hz, 0.3H), -14.75 (t, $J = 19.6$ Hz, 0.7H) ppm; ^{31}P NMR (161.9 MHz, CDCl_3) δ 54.4 (s), 49.5 (d, $J = 6.3$ Hz) ppm; HRMS (MALDI) m/z calcd. for $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NOP}_2^{96}\text{Ru}]^+$: 578.0873, Found: 578.0863 $[\text{M}-\text{H}_2-\text{Cl}]^+$; IR (film) 1975, 1903 cm^{-1} .

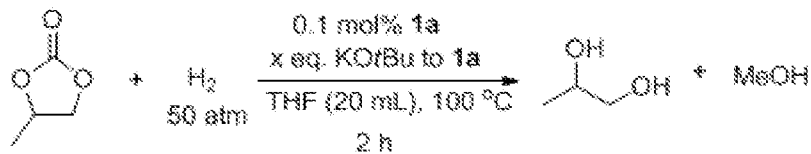
采用与实施例 11 相似的步骤, 利用结构式 **1a'** 所示钌络合物进行碳酸丙烯酯

的催化氢化反应，结果没有甲醇和丙二醇产生，因此，结构式 **1a'** 所示钌络合物没有活性。

从结构式 **1a'** 可以看出，其与结构式 **1a** 所示钌络合物非常相似，差别仅在于结构式 **1a** 中与 N 相连的是 H，而结构式 **1a'** 中与 N 相连的是甲基。因此，本实施
5 例的结论进一步佐证了金属催化剂领域中关于不同配体结构可能导致所得金属络合物具有不同催化活性的共识。

实施例 28：不同碱用量对钌络合物 **1a** 催化的碳酸丙烯酯氢化反应的影响

采用与实施例 11 相似的步骤，以钌络合物 **1a** 为催化剂，在不同的碱与钌络
10 合物 **1a** 的摩尔比用量和下示反应条件下，进行碳酸丙烯酯的催化氢化，100℃ 下反应 2 个小时，反应结果如下表所示：



序号	KOtBu[x]	转化率 [%]	二醇产率 [%]	甲醇产率[%]
1	0	0	0	0
2	0.5	27	26	26
3	1	81	79	79
4	1.5	75	73	75
5	2	71	66	69
6	3	42	40	40
7	6	48	46	46
8	10	37	37	36
9	20	30	28	28

上表中：碳酸丙烯酯: 28.6 mmol，碳酸丙烯酯的转化率、二醇以及甲醇的产率都通过气相色谱以对二甲苯为内标测定。

从上表所示的反应结果可以看出，在没有碱的情况下，仅使用钌络合物 **1a** 反
15 应不能发生。碱的用量对反应效果有一定的影响，优选用量为相对于钌络合物的 1 到 2 倍的摩尔当量时，效果最好。

实施例 29：钌络合物 **1a** 催化碳酸丙烯酯在甲苯中的氢化反应

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (1.8 mg, 0.028 mmol)、叔丁醇钾(0.25 mg, 0.028 mmol)、甲苯(20 mL)、碳酸丙烯酯(2.92 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 100°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。

5 以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定原料的转化率为 99%。甲醇和二醇的产率都为 99%。

实施例 30: 钌络合物 **1a** 催化碳酸丙烯酯在二氧六环中的氢化反应

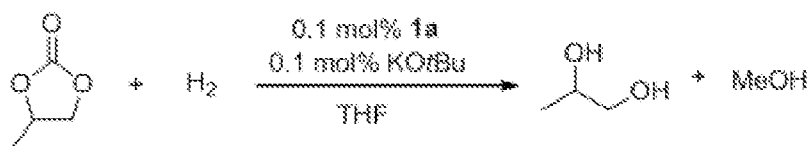
在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 **1a** (1.8 mg, 0.028 mmol)、叔丁醇钾(0.25 mg, 0.028 mmol)、二氧六环(20 mL)、碳酸丙烯酯(2.92 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 100°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定原料的转化率为 99%。甲醇和二醇的产率都为 99%。

10

15

实施例 31: 不同温度下钌络合物 **1a** 催化的碳酸丙烯酯氢化反应

采用与实施例 11 相似的步骤, 以钌络合物 **1a** 为催化剂, 在不同的反应温度下, 进行碳酸丙烯酯的催化氢化, 反应结果如下表所示:



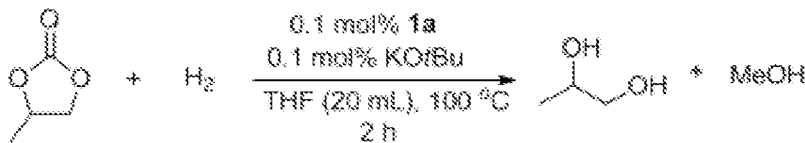
序号	温度(°C)	时间[小时]	转化率[%]	二醇产率[%]	甲醇产率[%]
1	80	72	>99	99	99
2	100	10	>99	99	99
3	120	6	>99	98	98
4	140	2	>99	99	99

20 上表中: 碳酸丙烯酯: 28.6 mmol, 碳酸丙烯酯的转化率、二醇以及甲醇的产率都通过气相色谱以对二甲苯为内标测定。

从上表所示的反应结果可以看出, 在不同的反应温度下, 碳酸丙烯酯完全转化所需要的时间也有所不同。在较高温度下, 反应物在较短时间即可完全转化。

实施例 32: 不同氢气压力下利用钌络合物 1a 催化碳酸丙烯酯氢化反应

采用与实施例 11 相似的步骤, 以钌络合物 1a 为催化剂, 在不同的氢气压力下进行碳酸丙烯酯的催化氢化, 100℃下反应 2 个小时, 得到如下表所示的反应结果:



序号	H ₂ 压力(atm)	转化率[%]	二醇产率[%]	甲醇产率[%]
1	50	81	79	79
2	30	50	48	47
3	20	41	40	38
4	10	26	25	24

上表中: 碳酸丙烯酯: 28.6 mmol, 碳酸丙烯酯的转化率、二醇以及甲醇的产率都通过气相色谱以对二甲苯为内标测定。

从上表所示的反应结果可以看出, 在其它反应条件相同的情况下, 在相同反应时间内, 提高氢气压力, 有助于加快钌络合物 1a 催化的碳酸丙烯酯氢化。

实施例 33: 钌络合物 1a 催化的碳酸二苯酯的氢化反应制备甲醇和苯酚

在手套箱中, 向一个 125 mL 高压釜中加入钌络合物 1a (17.4 mg, 0.0286 mmol)、叔丁醇钾 (3.2 mg, 0.0286 mmol)、四氢呋喃(10 mL)、碳酸二苯酯(0.61 g, 2.86 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出, 充入氢气 50 atm。反应釜在 140℃的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后, 缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标, 用气相色谱方法确定碳酸二苯酯的转化率为 100%, 甲醇的产率为 95%, 苯酚产率为 99%。

因此, 本实施例说明, 该体系也可以有效地催化酚类所形成的碳酸二酯的氢化反应, 从而获得甲醇和相应的酚类产物。

实施例 34: 中性条件下钌络合物催化的碳酸丙烯酯氢化反应

在惰性气体气氛下, 将钌络合物 1a (17.4 mg, 0.0286 mmol)与叔丁醇钾(3.2 mg, 0.0286 mmol)在四氢呋喃(10 mL)中混合, 室温下搅拌 30 分钟后减压抽干溶剂, 再加入苯(20 mL), 室温下搅拌 10 分钟后过滤, 滤液抽干得到新的钌络合物。在手

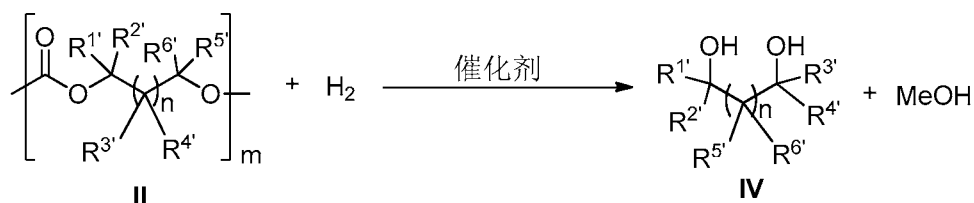
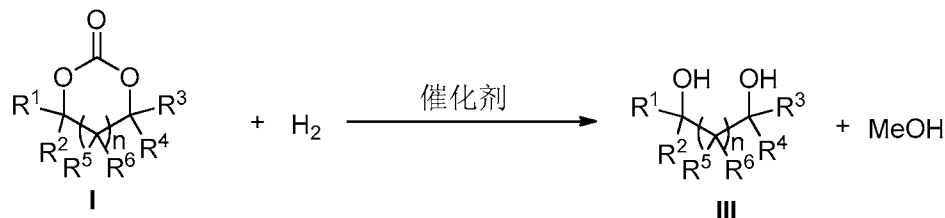
套箱中，向一个 125 mL 高压釜中加入此中性的钨络合物、四氢呋喃(20 mL)、碳酸丙烯酯(2.92 g, 28.6 mmol)。将高压釜封好后从手套箱中取出，充入氢气 50 atm。反应釜在 140°C 的油浴中加热搅拌反应 10 小时。将反应釜在冰水浴中冷却 1.5 小时后，缓慢放掉过量的氢气。以对二甲苯为内标，用气相色谱方法确定反应的转化率为 99%。甲醇和二醇的产率都为 99%。

因此，本实施例说明适当的钨络合物在中性条件下也可以有效地催化环状碳酸酯的氢化反应，并获得甲醇和相应的二醇。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权利要求

1. 一种制备甲醇和二醇的方法，其特征在于，在氢气气氛下，在催化剂的作用下，对环状碳酸酯或聚碳酸酯进行如下反应，得到甲醇和二醇，



在结构式 I 和 III 中:

n = 0~20, m = 2~1000000:

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶可以独立选自氢、C₁~C₂₀的烷基、C₄~C₂₄的芳基、C₅~C₂₅的芳基烷基、-(C₁~C₈)-OR⁷、-(C₁~C₈)-SR⁸或-(C₁~C₈)-NR⁹R¹⁰;

R⁵、R⁶还可以独立选自 4-10 个碳原子的环烷基：

其中, R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰ 独立选自 C₁~C₁₀ 的烷基、C₄~C₂₄ 的芳基或 C₅~C₂₅ 的芳基烷基, R⁹、R¹⁰ 还可以相连与氮原子共同形成环胺基;

当 $n=0$ 时, R^1 与 R^3 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n > 1$ 时, R^1 与 R^5 , R^3 与 R^6 可以相连成脂环基或为芳环;

在结构式 II 和 IV 中:

R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}可以独立选自氢、C₁~C₂₀的烷基、C₄~C₂₄的芳基、C₅~C₂₅的芳基烷基、-(C₁~C₈)-OR^{7'}、-(C₁~C₈)-SR^{8'}或-(C₁~C₈)-NR^{9'}R^{10'};

R^{5'}、R^{6'}还可以独立选自 4-10 个碳原子的环烷基；

其中, R^{7'}、R^{8'}、R^{9'}、R^{10'}独立选自 C₁~C₁₀ 的烷基、C₄~C₂₄ 的芳基或 C₅~C₂₅ 的芳基烷基, R^{9'}、R^{10'}还可以相连与氮原子共同形成环胺基;

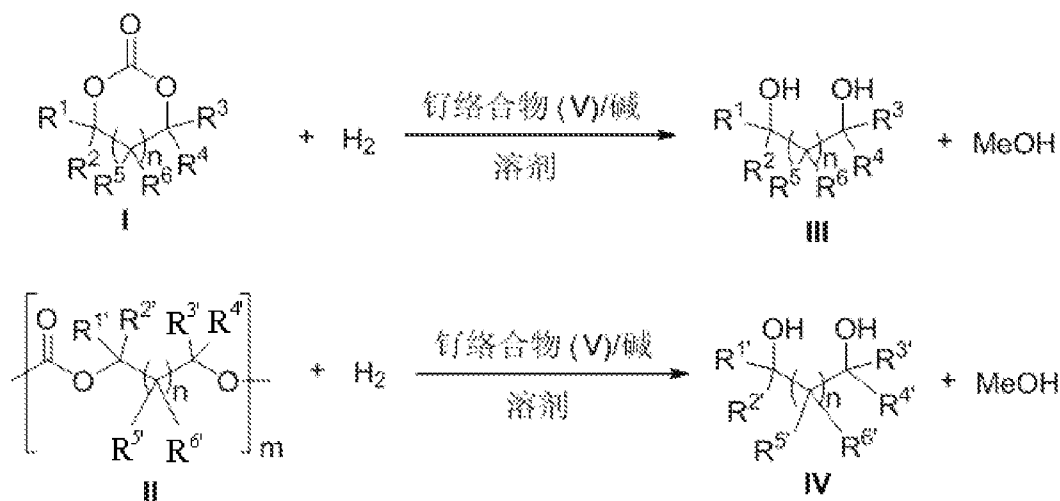
当 $n = 0$ 时, $R^{1'}$ 与 $R^{3'}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 时, R^1 与 R^5 , R^3 与 R^6 可以相连成脂环基或为芳环。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述催化剂是 VIII B 族过渡金属的化合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述 VIIB 族过渡金属选自 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir 或 Pt。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 其特征在于, 在有机溶剂和碱的存在下进行如下反应:



其中，结构式 I、II、III 和 IV 所示化合物如权利要求 1 所定义，钆络合物 V 具有结构通式 V：

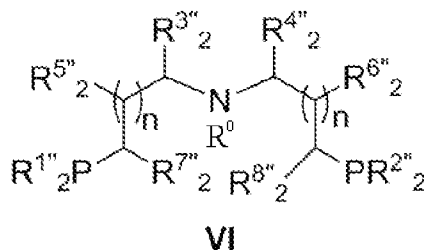


在式 V 中:

10 X 为一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃或二甲亚砜;

Y、Y'独立选自：氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、 BH_3CN^- 、 $\text{BH}(\text{Et})_3^-$ 、 $\text{BH}(\text{sec-Bu})_3^-$ 、 AlH_4^- 或 $\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^-$ ；

其中 L 是结构通式 VI 所示的三齿氨基双磷配体:



在通式 VI 中, $n = 0 \sim 3$;

 R^0 为 H ;

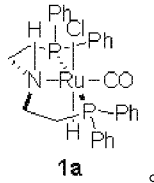
R^{1''}、R^{2''}独立选自 C₁~C₁₀ 的烷基、C₃~C₁₀ 的环烷基、C₄~C₂₄ 的芳基或金刚烷基，其中所述芳基包括未取代的或取代的芳基；

R^{3''}、R^{4''}、R^{5''}、R^{6''}、R^{7''}、R^{8''}独立选自氢、C₁~C₁₀的烷基、C₃~C₁₀的环烷基、C₁~C₁₀的烷氧基或C₄~C₃₆的芳基；

当 $n = 0$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$, $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$, $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环。

5 示:



6. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述的环状碳酸酯或聚碳酸酯与钌络合物的摩尔比为 100~1000000: 1。

7. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述的碱为醇的碱金属盐、碱金属碳酸盐、或碱金属氢氧化物。

8. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述的碱与钌络合物的摩尔比为 1~100: 1。

9. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述反应的温度为 60~180℃。

10. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述反应的反应时间为 0.1-1000 小时。

11. 如权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述反应中的氢气压力为 1-100 大气压。

12. 一种式 V 所示的钌络合物,

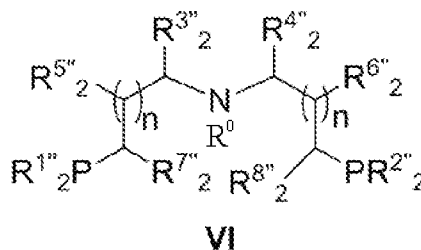


20 在式 V 中:

X 为一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃或二甲亚砜;

Y、Y' 独立选自: 氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、 BH_3CN^- 、 $\text{BH}(\text{Et})_3^-$ 、 $\text{BH}(\text{sec-Bu})_3^-$ 、 AlH_4^- 、 $\text{AlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2^-$;

其中 L 是结构式 VI 所示的三齿氨基双磷配体:



在通式 VI 中, $n = 0 \sim 3$;

R^0 为 H;

$R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、金刚烷基, 其中所述芳基是未取代的或取代的芳基;

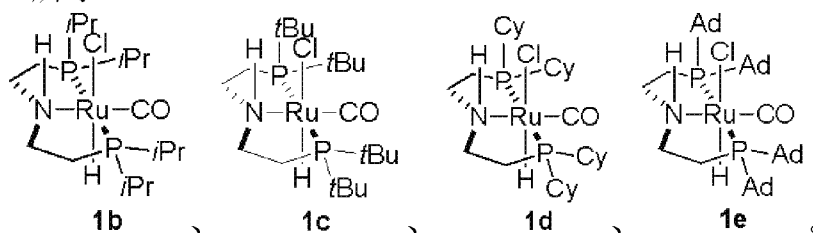
5 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 独立选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基、或 $C_4 \sim C_{36}$ 的芳基;

当 $n = 0$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 且 $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$, $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$, $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

10 其中当 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 和 $R^{8''}$ 都为 H 时, $R^{2''}$ 不为苯基。

13. 如权利要求 12 所述的钌络合物, 其特征在于, 所述钌络合物如以下结构式 1b、1c、1d 和 1e 所示:



14. 一种制备氙代甲醇和氙代二醇的方法, 其特征在于, 利用氙气 D_2 替代氢气 H_2 实施权利要求 1-11 中任一项所述的方法, 从而得到氙代甲醇和氙代二醇。

15. 一种制备醇的方法, 其特征在于, 在有机溶剂中, 在钌络合物(V)和碱的存在下, 对碳酸酯进行氢化还原, 从而得到醇, 其中钌络合物如式 V 所示

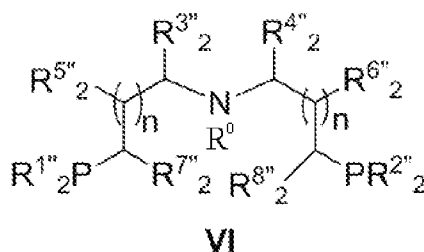


在式 V 中:

20 X 为一氧化碳、三苯基膦、吡啶、四氢呋喃或二甲亚砜;

Y、Y' 独立选自: 氢负离子、氢氧根、氯离子、溴离子、碘离子以及 BH_4^- 、 BH_3CN^- 、 $BH(Et)_3^-$ 、 $BH(sec-Bu)_3^-$ 、 AlH_4^- 、 $AlH_2(OCH_2CH_2CH_3)_2^-$;

其中 L 是结构通式 VI 所示的三齿氨基双磷配体:



25 在通式 VI 中, $n = 0 \sim 3$;

R^0 为 H;

$R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 独立选自 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_4 \sim C_{24}$ 的芳基、金刚烷基, 其中所述芳基是未取代的或取代的芳基;

5 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 独立选自氢、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷氧基、 $C_4 \sim C_{36}$ 的芳基;

当 $n = 0$ 时, $R^{3''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{4''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环;

当 $n \geq 1$ 且 $R^{3''}$ 与 $R^{5''}$, $R^{4''}$ 与 $R^{6''}$, $R^{5''}$ 与 $R^{7''}$ 以及 $R^{6''}$ 与 $R^{8''}$ 可以相连成脂环基或为芳环。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/073095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 31/-; C07C 29/-; C07F 19/-; B01J 31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CA, CNPAT, CNKI: the Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, PC, polycarbonate, cyclic, carbonate, hydrogenation, reduction, ethylene, Ru, ruthenium, alcohol, methanol, glycol, hydrogen, diol, 96-49-1, 107-21-1,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102177170 A (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) 07 September 2011 (07.09.2011) description, paragraphs [0049] to [0109]	12-13
A		1-11, 14-15
A	CN 101142155 A (FIRMENICH SA) 12 March 2008 (12.03.2008) claims 1 to 16	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 July 2013 (01.07.2013)	Date of mailing of the international search report 01 August 2013 (01.08.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer AN, Na Telephone No. (86-10) 82245226

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/073095

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102177170 A	07.09.2011	WO 2011/048727 A1	28.04.2011
		EP 2492275 A1	29.08.2012
		US 2011/0237814 A1	29.09.2011
		IN 201102290 P1	23.03.2012
CN 101142155 A	12.03.2008	EP 1868965 A1	26.12.2007
		US 8124816 B2	28.02.2012
		CN 101142155 A	12.03.2008
		CN 101137601 A	05.03.2008
		CN 101142155 B	01.06.2011
		CN 101137601 B	10.08.2011
		RU 2007140870 A	20.05.2009
		IL 186318 A	30.11.2011
		IL 186319 D0	20.01.2008
		US 2008/071098 A1	20.03.2008
		WO 2006/106484 A1	12.10.2006
		IL 186319 A	30.11.2011
		US 2008/071121 A1	20.03.2008
		IL 186318 D0	20.01.2008
		JP 2008538352 A	23.10.2008
		EP 1868964 A1	26.12.2007
		US 7763758 B2	27.07.2010
		MX 2007012298 A	16.10.2007
		US 2010/280273 A1	04.11.2010
		MX 2007012299 A	16.10.2007
		JP 2008537946 A	02.10.2008
		US 2010/130754 A1	27.05.2007
		US 2010/125144 A1	20.05.2010
		US 7989665 B2	02.08.2011
		WO 2006/106483 A1	12.10.2006
		RU 2007140871 A	20.05.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/073095

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 31/04 (2006.01) i

C07C 31/20 (2006.01) i

C07C 29/136 (2006.01) i

C07F 19/00 (2006.01) i

B01J 31/24 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/073095

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07C 31/-; C07C 29/-; C07F 19/-; B01J 31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CA, CNPAT, 中国期刊网全文数据库: 中国科学院上海有机化学研究所, 碳酸酯, 聚碳酸酯, 环, 氢化, 加氢, 还原, 钌, 络合, 膦, 三齿, 碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 甲醇, 二醇, 氢气, 氙, cyclic, carbonate, ethylene, Ru, ruthenium, alcohol, methanol, hydrogen, diol, 96-49-1, 107-21-1, 67-56-1

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102177170 A (高砂香料工业株式会社) 07. 09 月 2011 (07.09.2011) 说明书第[0049]-[0109]段	12-13
A		1-11, 14-15
A	CN 101142155 A (弗门尼舍有限公司) 12. 03 月 2008 (12.03.2008) 权利要求 1-16	1-15



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

01. 7 月 2013 (01.07.2013)

国际检索报告邮寄日期

01.8 月 2013 (01.08.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

安娜

电话号码: (86-10) **822465226**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/073095

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102177170 A	07.09.2011	WO 2011/048727 A1	28.04.2011
		EP 2492275 A1	29.08.2012
CN 101142155 A	12.03.2008	US 2011/0237814 A1	29.09.2011
		IN 201102290 P1	23.03.2012
CN 101142155 A	12.03.2008	EP 1868965 A1	26.12.2007
		US 8124816 B2	28.02.2012
CN 101142155 A	12.03.2008	CN 101142155 A	12.03.2008
		CN 101137601 A	05.03.2008
CN 101142155 A	12.03.2008	CN 101142155 B	01.06.2011
		CN 101137601 B	10.08.2011
CN 101142155 A	12.03.2008	RU 2007140870 A	20.05.2009
		IL 186318 A	30.11.2011
CN 101142155 A	12.03.2008	IL 186319 D0	20.01.2008
		US 2008/071098 A1	20.03.2008
CN 101142155 A	12.03.2008	WO 2006/106484 A1	12.10.2006
		IL 186319 A	30.11.2011
CN 101142155 A	12.03.2008	US 2008/071121 A1	20.03.2008
		IL 186318 D0	20.01.2008
CN 101142155 A	12.03.2008	JP 2008538352 A	23.10.2008
		EP 1868964 A1	26.12.2007
CN 101142155 A	12.03.2008	US 7763758 B2	27.07.2010
		MX 2007012298 A	16.10.2007
CN 101142155 A	12.03.2008	US 2010/280273 A1	04.11.2010
		MX 2007012299 A	16.10.2007
CN 101142155 A	12.03.2008	JP 2008537946 A	02.10.2008
		US 2010/130754 A1	27.05.2007
CN 101142155 A	12.03.2008	US 2010/125144 A1	20.05.2010
		US 7989665 B2	02.08.2011
CN 101142155 A	12.03.2008	WO 2006/106483 A1	12.10.2006
		RU 2007140871 A	20.05.2009

续 A. 主题的分类

C07C 31/04 (2006.01) i

C07C 31/20 (2006.01) i

C07C 29/136 (2006.01) i

C07F 19/00 (2006.01) i

B01J 31/24 (2006.01) i