



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856483 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：112101509

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/34 (2006.01)****C07C251/20 (2006.01)****B01D53/74 (2006.01)****B01D53/62 (2006.01)****B01D51/02 (2006.01)****B01D51/00 (2006.01)**

(30)優先權：2022/03/17 美國

17/655,198

(71)申請人：美商萬國商業機器公司(美國) INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (US)

美國

美國哥倫比亞大學紐約市信託會(美國) THE TRUSTEES OF COLUMBIA UNIVERSITY IN THE CITY OF NEW YORK (US)

美國

(72)發明人：黑德立克 詹姆士 L HEDRICK, JAMES L. (US)；帕克 那薩尼爾 H PARK, NATHANIEL H. (US)；坎博斯 路易斯 M CAMPOS, LUIS M. (US)；吳 迪 WU, DINO (CH)；馬林諾瓦斯基 丹尼爾 MALINOWSKI, DANIEL (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

WO 2012/169909A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：14 共 43 頁

(54)名稱

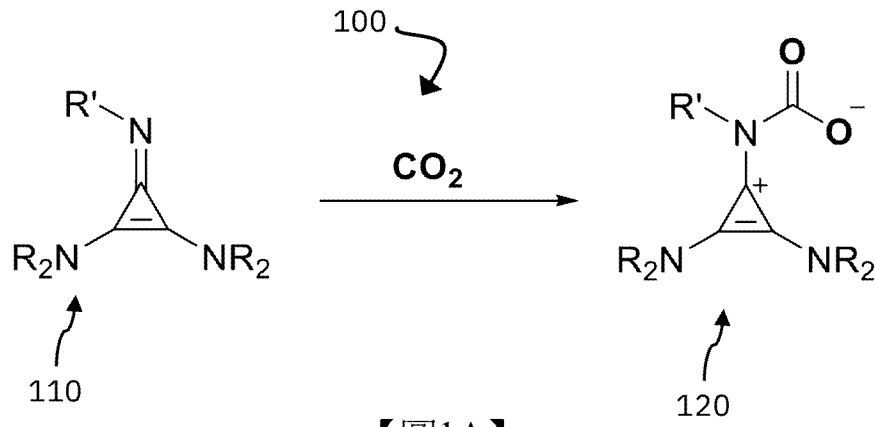
用於捕獲及轉移二氧化碳之環丙烯亞胺

(57)摘要

本發明揭示一種組合物、方法及裝置。該組合物包括環丙烯亞胺-二氧化碳(CPI-CO₂)加合物。該方法包括藉由使 CPI 與 CO₂ 氣體反應來形成該 CPI-CO₂ 加合物。該裝置包括用於提供該 CPI 及使該 CPI 與 CO₂ 氣體混合之組件。該混合引起該 CPI-CO₂ 加合物之形成。

A composition, process, and apparatus are disclosed. The composition includes a cyclopropeneimine-carbon dioxide (CPI-CO₂) adduct. The process includes forming the CPI-CO₂ adduct by reacting a CPI with CO₂ gas. The apparatus includes components for providing the CPI and mixing the CPI with CO₂ gas. The mixing results in formation of the CPI-CO₂ adduct.

指定代表圖：



【圖1A】

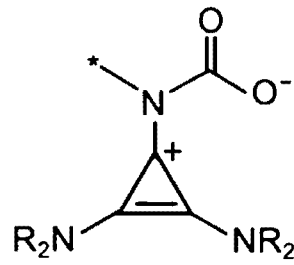
符號簡單說明：

100:程序

110:CPI

120:CPI-CO₂ 加合物

特徵化學式：





I856483

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於捕獲及轉移二氧化碳之環丙烯亞胺

【英文發明名稱】

CYCLOPROPENEIMINES FOR CAPTURE AND TRANSFER OF
CARBON DIOXIDE

【中文】

本發明揭示一種組合物、方法及裝置。該組合物包括環丙烯亞胺-二氧化碳(CPI-CO₂)加合物。該方法包括藉由使CPI與CO₂氣體反應來形成該CPI-CO₂加合物。該裝置包括用於提供該CPI及使該CPI與CO₂氣體混合之組件。該混合引起該CPI-CO₂加合物之形成。

【英文】

A composition, process, and apparatus are disclosed. The composition includes a cyclopropeneimine-carbon dioxide (CPI-CO₂) adduct. The process includes forming the CPI-CO₂ adduct by reacting a CPI with CO₂ gas. The apparatus includes components for providing the CPI and mixing the CPI with CO₂ gas. The mixing results in formation of the CPI-CO₂ adduct.

【指定代表圖】

圖1A

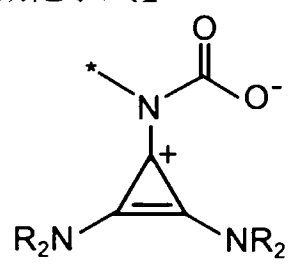
【代表圖之符號簡單說明】

100: 程序

110: CPI

120: CPI-CO₂加合物

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於捕獲及轉移二氧化碳之環丙烯亞胺

【英文發明名稱】

CYCLOPROPENEIMINES FOR CAPTURE AND TRANSFER OF CARBON DIOXIDE

【技術領域】

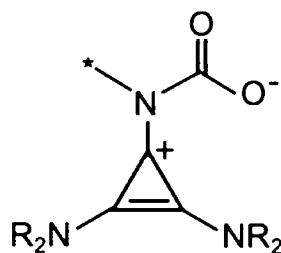
【0001】 本發明係關於二氧化碳(CO₂)捕獲及轉移，且更具體而言，係關於用於捕獲及轉移CO₂之環丙烯亞胺化合物。

【先前技術】

【0002】 用於捕獲大氣CO₂之技術(例如，直接空氣捕獲(DAC))可用於抵消CO₂排放。當前DAC技術通常涉及吸附材料，其可吸收大氣水平之CO₂氣體，且隨後以指定間隔將氣體作為隔離流脫附。用於轉移及化學轉化CO₂之技術可用於合成生產有用的化合物。例如，捕獲之CO₂可在合成聚合物材料中用作原料。使CO₂升級回收(upcycling)為有用單體亦可促進自使用諸如光氣之劇毒化學物質之標準化石燃料密集型方法的生產上轉變。

【發明內容】

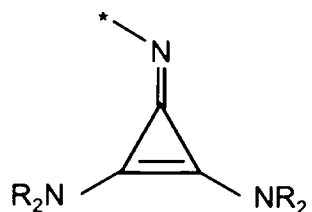
【0003】 各種實施例係關於一種組合物。組合物包括環丙烯亞胺-二氧化碳(CPI-CO₂)加合物，其具有以下結構：



，其中各R為有機取代基且加星鍵連接至碳原子(例

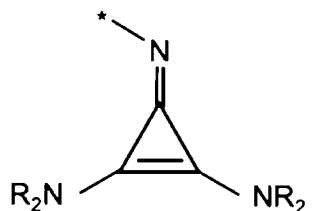
如有機取代基R'或聚合物重複單元之碳原子)。加合物可藉由使CPI與CO₂反應而形成。在一些實施例中，加合物活化CO₂用於化學反應中。此外，CPI-CO₂加合物可回應於外部刺激而釋放CO₂。

【0004】 其他實施例係關於一種方法，該方法包括藉由使CPI與CO₂氣體反應而形成CPI-CO₂加合物。該CPI具有以下結構：



，其中各R為有機取代基且加星鍵連接至碳原子(例如有機取代基R'或聚合物重複單元之碳原子)。該方法亦可包括使CPI-CO₂加合物與金屬鹵化物在水性溶液中反應以形成碳酸鹽，在化學反應中使用CPI-CO₂加合物作為CO₂源及/或使用CPI-CO₂加合物促進催化CO₂還原。此外，CPI-CO₂加合物可回應於外部刺激而釋放CO₂。

【0005】 其他實施例係關於一種裝置，該裝置包括用於提供具有以下結構之CPI的組件：



該裝置亦包括用於使CPI與CO₂氣體混合之組件。該混合引起CPI-CO₂加合物之形成。該裝置亦可包括用於施加外部刺激以釋放CO₂的組件或用於CO₂之其他加工(例如在礦化或其他化學反應中)的組件。

【圖式簡單說明】

【0006】 包括於本申請案中之圖式併入至說明書中並形成說明書之部分。圖式說明本發明之實施例，且連同說明書一起用以解釋本發明之原理。圖式僅說明某些實施例且不限制本發明。

【0007】 圖1A係繪示根據本發明之一些實施例形成環丙烯亞胺-二氧化碳(CPI-CO₂)加合物之程序的化學反應圖式。

【0008】 圖1B係繪示根據本發明之一些實施例CPI促進CO₂還原之程序的化學反應圖式。

【0009】 圖2係繪示根據本發明的一些實施例形成CPI之程序的化學反應圖式。

【0010】 圖3繪示根據本發明之一些實施例形成CPI之程序的實驗實例。

【0011】 圖4A係繪示根據本發明之一些實施例具有一系列R基團之CPI的化學結構圖式。

【0012】 圖4B係繪示根據本發明的一些實施例具有一系列R'基團之CPI的化學結構圖式。

【0013】 圖5A係繪示根據本發明之一些實施例使用CPI-CO₂加合物120作為CO₂源合成5員環狀碳酸酯之程序的化學反應圖式。

【0014】 圖5B係繪示根據本發明之一些實施例使用有機催化縮合合成環狀碳酸酯之程序的化學反應圖式。

【0015】 圖6A繪示根據本發明之一些實施例量測R'對碳酸酯形成之影響的實驗結果。

【0016】 圖6B係繪示根據本發明之一些實施例使CPI-CO₂加合物與2-氯乙醇反應形成環狀碳酸酯之程序的化學反應圖式。

【0017】 圖7繪示根據本發明之一些實施例使用CPI-CO₂加合物形成碳酸酯及胺基甲酸酯之程序及其自實驗實例獲得之產物產率。

【0018】 圖8繪示根據本發明之一些實施例自涉及炔丙基之實驗反

應獲得的 H^1 -NMR光譜。

【0019】 圖9係繪示根據本發明之一些實施例使用醇衍生之環氧化物催化環化之程序的化學反應圖式。

【0020】 圖10A係繪示根據本發明之一些實施例涉及CPI-CO₂加合物之一般聚合程序的化學反應圖式。

【0021】 圖10B係繪示根據本發明之一些實施例涉及CPI-CO₂加合物之聚合程序的化學反應圖式。

【0022】 圖11係繪示根據本發明之一些實施例形成CPI-官能化聚甲基丙烯酸酯之程序的化學反應圖式。

【0023】 圖12係繪示根據本發明的一些實施例形成CPI-官能化聚苯乙烯之程序的化學反應圖式。

【0024】 圖13係繪示根據本發明的一些實施例形成CPI-官能化聚胺酯之程序的化學反應圖式。

【0025】 圖14繪示根據本發明之一些實施例涉及具有CPI側基之三嵌段共聚物的溶膠-凝膠CO₂捕獲/釋放程序。

【0026】 儘管本發明容許各種修改及替代性形式，但其細節已藉助於實例在圖式中展示且將詳細地描述。然而，應理解不意欲將本發明限制在所描述之特定實施例中。實情為，意欲涵蓋屬於本發明之精神及範疇內的所有修改、等效物及替代方案。

【實施方式】

【0027】 本發明之實施例大體上係關於二氧化碳(CO₂)之直接空氣捕獲(DAC)，且更具體而言，係關於用於捕獲及轉移CO₂之環丙烯亞胺化合物。雖然本發明不必限於此類應用，但可藉由使用此上下文論述實例來

理解本發明之各種態樣。

【0028】 用於減少大氣CO₂之技術對於到2050年將全球溫度升高限制在1.5°C的目標至關重要。目前排放量為35千兆噸/年(gigatonne per year, Gt/yr)，預期到2050年將升高至約40至45 Gt/yr。點源捕獲、零排放技術(諸如用於能源生產之可再生能源)及減排計劃有望降低排放量(例如，約800-900 Mt/yr)。然而，此等努力無法抵消長距離旅行/貨物運輸及某些重工業(預期每年排放占超過15%)產生之CO₂，其亦無法自大氣移除已排放CO₂。

【0029】 使用DAC之負排放可克服此等挑戰。當前DAC技術通常涉及吸附材料，其可吸收大氣水平之CO₂氣體，且隨後以指定間隔將氣體作為隔離流脫附。DAC之另一優勢係捕獲之CO₂可在合成聚合物材料中用作原料。使CO₂升級回收為有用單體亦可促進自使用諸如光氣之劇毒化學物質之標準化石燃料密集型方法的生產上轉變。然而，在充分規模化DAC中仍然存在挑戰。例如，目前大氣中CO₂之負載量為較稀的415 ppm，但估計大氣中之總碳負載量為900+ Gt。開發、優化及規模化DAC以確保經濟可行性及碳中和將需要新的高效化學轉化。本發明之實施例可用於克服此等挑戰。

【0030】 本文揭示可用於CO₂之升級回收及捕獲/釋放的基於環丙烯亞胺(CPI)之分子及聚合物。由於來自環丙烯鎊(cyclopropenium)離子之芳族穩定性，所揭示之CPI可為超鹼性(例如具有pK_{BH+}約27-28之共軛酸)。所揭示之CPI可與CO₂形成加合物(CPI-CO₂加合物)且「活化」CO₂以用於後續化學轉化。在一些實施例中，自CPI-CO₂加合物釋放低能CO₂可藉由外部刺激(例如，機械或光化學活化)實現。另外，所揭示之材料可

自容易獲得的便宜基材大規模合成且加工成可整合於CO₂反應器內之乳液、膜、粒子等。此等材料可使DAC系統能夠使用本地化的可再生能源在環境條件下操作。

【0031】 現參看圖式，其中相同編號表示相同或類似元件，圖1A係繪示根據本發明之一些實施例，藉由使CPI與CO₂氣體反應形成CPI-CO₂加合物之程序100的化學反應圖示。所繪示CPI 110為雙(胺基)CPI，其中R及R'為有機取代基(參見下文)。在本文中，除非另外指明，否則「CPI」係指雙(胺基)CPI。當CPI 110與CO₂反應時，形成CPI-CO₂加合物120。此反應可在環境條件下進行。CPI-CO₂加合物120係一種特徵在於芳族環丙烯鎊(參(胺基)環丙烯鎊或TAC)離子之兩性離子，其可藉由供電子之胺取代基及陰離子碳酸根部分穩定化。CPI之芳族穩定性及合成模組性已使得其能夠用於催化轉化，包括邁克爾(Michael)加成、曼尼希(Mannich)反應、威悌(Wittig)重排及開環聚合。CPI之環丙烯鎊共軛酸亦已用作涉及側氧碳鎊加成及烯烴之氫胺化的反應中的Brønsted酸催化劑。

【0032】 圖1B繪示根據本發明之一些實施例CPI促進CO₂還原的程序102。程序102包括CO₂之礦化且可用於回收CPI。例如，大規模程序可用於DAC及/或將CO₂轉換為更有用的化學物種。在程序102中，使CPI(例如CPI 110)與CO₂反應以形成CPI-CO₂加合物。此在操作140處繪示。在操作150，加合物與金屬鹵化物(MX或MX₂)混合，該金屬鹵化物諸如金屬氯化物，其中M為鈉、鉀、鎂、鈣等。例如，在一些實施例中，MX可為NaCl，且MX₂可為MgCl₂或CaCl₂·2H₂O。此使得形成CPI共軛酸(CPI-H⁺)鹵化物(X⁻)及碳酸氫鹽(MHCO₃)或碳酸鹽(MCO₃)。例如，當MX為NaCl時可形成碳酸氫鈉(NHCO₃)，當MX₂為CaCl₂·2H₂O時可形成碳酸鈣

(CaCO₂)，且當MX₂為MgCl₂時可形成碳酸鎂(MgCO₃)。可藉由過濾自混合物移除固體碳酸(氫)鹽。在操作150，CPI-H⁺可經由鹼化轉化回游離鹼CPI。例如，可將諸如氫氧化銨之鹼添加至溶液中。CPI可作為固體分離及/或與額外CO₂反應(在操作130)。

【0033】 使用CPI與環己基R基團及正丁基R'基團進程序102之實驗實例。然而，應理解，可使用其他CPI、金屬鹵化物、溶劑、反應規模等進行CPI促進之CO₂礦化。使CPI懸浮於乙腈(CH₃CN)中且暴露於含有約4% CO₂ (例如呼出空氣中CO₂之量)之空氣。此引起兩性離子CPI-CO₂加合物之形成，其可溶於CH₃CN中。此溶液在「索爾維(Solvay)」程序中與鹽水(NaCl水溶液)混合，產生CPI-H⁺氯化物與碳酸氫鈉(NaHCO₃)之混合物。過濾且乾燥碳酸氫鈉，且用氫氧化銨後處理CPI-H⁺氯化物以提供游離鹼CPI。此CPI作為固體分離。

【0034】 圖2繪示根據本發明之一些實施例形成諸如CPI 110 (圖1A)之CPI的程序200。程序200可涉及第一步驟210，其中四氯環丙烯與二級胺R₂NH (例如二環己胺，其中R=環己基(「Cy」))在諸如二氯甲烷(DCM)之溶劑中反應。在第二步驟220中，所得二胺氯化鹽可與一級胺R'-NH₂反應形成CPI共軛酸(CPI-H⁺)氯化物。在第三步驟240中，CPI-H⁺之鹼化產生CPI。基於二級及一級胺選擇之改變R及R'基團的能力藉由允許調諧諸如反應性、溶解度等參數為CPI核提供模組性。下文更詳細地論述R及R'基團之實例及作用。

【0035】 圖3繪示根據本發明之一些實施例形成CPI之程序300的實驗實例。在此實例中，將二胺與所選一級胺(R'-NH₂)及N,N'-二異丙基乙胺(DIPEA)在二氯甲烷(CH₂Cl₂)中混合且使其反應隔夜(例如，程序200之

步驟220)。隨後用1 M HCl洗滌反應混合物，然後用1 M NaOH鹼化以將共軛酸CPI-H⁺ (未圖示)轉化為CPI (例如程序200之步驟240)。在實質上類似反應條件下使用不同R'-NH₂反應物重複程序300以形成一系列CPI 320，其在圖3中以其對應產率百分比繪示。在本文中，「Me」表示甲基，且「Ph」表示苯基。

【0036】 圖4A繪示根據本發明之一些實施例具有一系列R基團之CPI的結構400。R基團可經修改以調節溶解性、鹼性、穩定性等。例如，具有嗎啉基R基團之CPI 410可比分別具有異丙基及環己基R基團之CPI 420及CPI 430更易溶解。另外，由於空間相互作用，R基團可經改質以誘導環丙烯環與-NR₂部分之間的平面的扭轉。此可影響CPI之鹼性及反應性。CPI 410-430之R'基團可為任何適合有機取代基(參見例如圖3、圖4B及圖6A)。

【0037】 圖4B繪示根據本發明之一些實施例具有一系列R'基團之CPI的結構401。CPI 440及CPI 450之R'基團分別包括直鏈烷基及環狀芳族部分。CPI 460之R'基團包括醇部分。在CPI 440-460中，R¹及R²可獨立地為氫原子或任何適合反應性或非反應性官能基。R'基團可經改質以調諧與CO₂之相互作用。例如，當R'包括醇部分時(例如當R¹具有羥基時CPI 460或CPI 440/450)，可賦予類似於含醇胍及脒系統之對CO₂捕獲的協同效應。R'基團對反應性之影響參看圖6A及圖6B更詳細地論述。CPI 440-470之R基團可為任何適合有機取代基(參見例如圖4A)。

【0038】 圖5A繪示根據本發明之一些實施例使用CPI-CO₂加合物120作為CO₂源合成5員環狀碳酸酯的程序500。在一些實施例中，程序500可在環境條件(例如，大約室溫及室壓)下進行。加合物120提供可在輔

催化劑(例如鹵素鹽)存在下與環氧化物520反應之 CO_2 。環氧化物520具有 R^1 基團，其可為任何適合官能基/取代基(例如具有脂族直鏈、分支鏈、環狀及/或芳族部分，視情況具有一或多個雜原子及/或反應性官能基之取代基)。此反應產生環狀5員碳酸酯物種530。

【0039】 在一些實施例中，CPI- CO_2 加合物120可與環氧化物520及輔催化劑在共用反應容器中混合。所得反應產生5員碳酸酯產物530及CPI副產物535。此反應之CPI副產物535可在分離碳酸酯化合物530之後經由鹽形成或萃取回收。在其他實施例中，可使用具有用於氣體交換之共用頂部空間的雙室反應器。在此等情況下， CO_2 可藉由CPI- CO_2 加合物120在第一腔室中釋放且在第二腔室中與環氧化物520及輔催化劑之混合物反應。在程序500中使用雙室反應器可允許在進一步 CO_2 捕獲中再使用CPI 535，而無需如在共用容器中自反應混合物分離。此外，雙室反應器可防止碳酸酯化合物530與CPI 535之間的潛在不合需求反應性。

【0040】 圖5B繪示根據本發明之一些實施例使用有機催化縮合合成環狀碳酸酯的程序506。如參看圖5A所論述，程序506可在雙室反應器中進行。此可防止在形成6員或更大環狀碳酸酯時發生開環/寡聚副反應。第一腔室中自CPI- CO_2 加合物(例如加合物120，其在圖5B中未繪示)釋放之 CO_2 可進入第二腔室之頂部空間。第二腔室可含有具有式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ 之二醇，其中 n 為大於或等於1之整數。例如，二醇可為1,3-二醇($n=2$)或1,5-二醇($n=4$)，分別用於合成6員或8員環。

【0041】 在一些實施例中，程序506中之二醇在以對甲苯磺醯氯作為活化劑的反應混合物中。在此等情況下，反應混合物亦可包括四甲基乙二胺(TMEDA)及三乙胺(未圖示)。包括此TMEDA/三乙胺混合物之實驗

結果顯示反應時間更快且可防止開環/寡聚反應。在其他實施例中，程序506可經修改以消除可在CO₂/二醇反應中形成之化學計量甲苯磺酸鹽廢料。

【0042】 例如，雙脲改質之CPI (CPI-U)/環丙烯酮(CPO)催化劑系統可用於使二醇與CO₂之間縮合以形成環狀碳酸酯。在所繪示之CPI-U結構中，Z可為氧或硫。在此情形下，CPI之模組性可藉由將CPI轉化為Brønsted酸/氫鍵供體(HBD)而非Brønsted鹼而再次利用。此可允許基於CPI之HBD (CPI-U或其類似物，諸如其中環己基(Cy)經另一R基團置換之類似物)活化CPO且在溫和條件下促進縮醛形成。所得環狀CPO縮醛可隨後在相同CPI-U催化劑及CO₂存在下反應以形成環狀碳酸酯。在一些實施例中，在環境溫度或接近環境溫度下進行此程序可在不需要自系統移除與涉及自縮醛或二醇形成碳酸酯的高溫縮合反應之程序相比那麼多的水的情況下實現。

【0043】 圖6A繪示根據本發明之一些實施例量測R'對碳酸酯形成之影響的實驗結果。監測使CPI-CO₂加合物(其中R為環己基(Cy))與1-溴-3-丙醇反應形成三亞甲基氯的程序600以確定二階速率常數 k (M⁻¹s⁻¹)。使用具有不同R'基團之CPI-CO₂加合物重複程序600。表605 (第1列)中說明所使用之R'基團以及在氘化乙腈(CD₃CN，第2列)及二甲亞砜(DMSO，第3列)中量測之對應的速率常數。此等反應中形成之化合物可用於合成多種化合物。例如，使用其中R'為環己基(最右行，CD₃CN中1.64 M⁻¹s⁻¹)之CPI監測的反應產生碳酸三亞甲酯，其可用於與乙醇酸形成嵌段聚合物用於聚合正溫度係數(PPTC)器件中。

【0044】 圖6B繪示根據本發明之一些實施例使CPI-CO₂加合物與2-

氯乙醇反應形成環狀碳酸酯的程序610。程序610中之CPI-CO₂加合物具有環己基R及R'基團。在程序610中，所繪示之CPI-CO₂加合物與2-氯乙醇之間形成環狀碳酸酯的反應經測定具有1.51 M⁻¹s⁻¹之二階速率常數。在程序600 (圖6A)中監測此加合物與3-溴-1-丙醇之間形成環狀碳酸酯的反應且確定其具有1.64 M⁻¹s⁻¹ (表605，最右行)之二階速率常數。

【0045】 圖7繪示根據本發明之一些實施例使用CPI-CO₂加合物形成碳酸酯及胺基甲酸酯之程序700及其自實驗實例獲得之產物產率。CPI及CO₂氣體可形成CPI-CO₂加合物，該加合物與醇(HO-R¹)或胺(H₂N-R¹)及有機鹵化物(例如，Br-R²)反應以分別形成碳酸酯(其中X=O)或胺基甲酸酯(其中X=N)。此反應之實驗實例係在室溫(RT)下在乙腈(CH₃CN)中使用1×10⁵ (1 atm) CO₂及CPI進行，其中R為環己基且R'為正丁基。反應時間不同且指示於圖7中之對應產物結構下方。各產物之產率百分比亦指示於圖7中之對應結構下方。如一般熟習此項技術者所理解，所繪示產物之身分(identity)取決於所選擇反應物中R¹、R²及X之身分。在本文中，縮寫Bn、oNB及Cbz分別表示苯甲基、鄰硝基苯甲基及羧基氧基苯甲基。

【0046】 在一些實施例中，CPI及CO₂可催化環化炔丙基官能基。此反應之實驗實例(程序800)顯示於圖8中。圖8繪示根據本發明之一些實施例自與1-乙炔基環己醇之反應獲得的H¹-NMR光譜810A及810B。為獲得NMR光譜810A及810B，將CO₂添加至反應混合物中，該等反應混合物包括CD₃CN中之1-乙炔環己醇、乙酸銀(AgOAc)及DavePhos (2-二環己基膦基-2'-(N,N-二甲基胺基)聯苯)。光譜810A繪示將混合物置放隔夜後獲得的溶液。此混合物不包括CPI，且在NMR光譜810A中未觀測到環化。

【0047】 然而，當反應包括CPI (NMR光譜810B)時，在三十分鐘後

觀測到1-乙炔環己醇至環化產物之約50%轉化率。NMR光譜810B顯示程序800之產物，其中CPI (R=環己基且R'=正丁基)用於用CO₂環化1-乙炔環己醇上之炔丙醇部分。1-乙炔環己醇及環化產物之選定H¹-NMR峰特徵藉由圖8中之箭頭指示。

【0048】 圖9繪示根據本發明之一些實施例使用醇衍生之環氧化物催化環化的程序900。程序900之所繪示實驗實例係使用所繪示CPI與縮水甘油在約60°C下於乙腈中混合的5%溶液進行。將CO₂添加至反應混合物中且在約六小時後反應之經分離產物為94%丙甘油1,2-碳酸酯。在一些實施例中，程序900可使用不同環氧化物、CPI及/或反應條件進行。使用CPI/CO₂之環氧化物催化環擴展可用於產生多種雜環化合物。

【0049】 在一些實施例中(未示出)，可使用藉由使CO₂氣體與CPI(例如，4% CPI於乙腈中)反應形成之CPI-CO₂加合物來還原矽烷。例如，三苯基矽烷與CPI-CO₂加合物之間的室溫反應可催化產生甲酸三苯基矽烷酯。可使用甲酸矽烷酯進行額外反應以形成合成有用的化合物。例如，甲酸三苯基矽烷酯可與胺反應以製備甲醯胺物種(例如將哌啶轉化為*N*-甲醯基哌啶)。在其他實施例中(未圖示)，CPI可與CS₂氣體反應以形成加合物(CPI-CS₂)，該加合物可用於形成諸如二硫胺甲酸酯及二硫碳酸酯之化合物。諸如此等之化合物可用作RAFT(自由基加成-斷裂鏈-轉移聚合)劑及/或自由基引發劑。

【0050】 圖10A繪示根據本發明之一些實施例涉及CPI-CO₂加合物的一般聚合程序1000。在程序1000中，CPI-CO₂加合物(例如，加合物120)充當CO₂之化學計量來源以形成聚碳酸酯或聚胺酯。在本文中，縮寫Nu表示親核試劑，諸如O、NH或N-R¹(R¹=有機取代基)。亦即，-NuH可

為羥基(-OH)、一級胺(-NH₂)或二級胺(-NHR¹)。當Nu=O時，程序1000之產物可為聚碳酸酯。當Nu=NH或NR¹時，程序1000之產物可為聚胺酯。此等化合物之標記為A及B的部分可包括任何適合有機部分，其選擇可基於其與CPI-CO₂加合物之反應性、聚合物產物之所需特性等。

【0051】 圖10B繪示根據本發明之一些實施例涉及CPI-CO₂加合物之聚合的程序1010及1020。程序1010及1020係由圖10A中所繪示之一般程序1000表示之反應的實例。在程序1010中，CPI-CO₂加合物與1,8-二胺基-3,6-二噁辛烷(胺基-PEG2-胺)及1,4-雙(溴甲基)苯在乙腈中反應形成聚胺酯(其中n為大於1之整數)。在程序1020中，CPI-CO₂加合物與約400 Da聚乙二醇及1,4-雙(溴甲基)苯在乙腈中反應形成聚碳酸酯(其中n為大於1之整數)。

【0052】 其他實施例可包括含有CPI及/或參[胺基]環丙烯鎗(TAC)側基之聚合物。此等聚合物可使用含有側接CPI及TAC離子之可聚合建構嵌段形成。在其他實施例中，CPI及/或TAC側基可在聚合後添加。可用此等側基合成多種聚合物，諸如聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醚、聚酯、環氧樹脂、聚胺等。

【0053】 在一些實施例中，CPI-官能化甲基丙烯酸酯聚合物可藉由使胺官能化甲基丙烯酸酯或甲基丙烯醯胺與各種氯-CPI前驅物(例如圖2之化合物215)反應產生一系列甲基丙烯酸酯CPI鹽來形成。例如，TAC單體可使用一級胺R'-NH₂ (例如程序200之一級胺220)形成，其中R'包括甲基丙烯酸酯部分。TAC單體可藉由多種可逆失活自由基聚合(RDRP)反應進行聚合及共聚合。

【0054】 圖11繪示根據本發明之一些實施例形成CPI-官能化聚甲基

丙烯酸酯的程序1100。在此實例中，提供TAC單體1110。TAC單體具有TAC離子部分且可例如在程序200中使用2-胺基乙基甲基丙烯酸醯胺形成。TAC單體1110可經聚合(例如經由RDRP)且在聚合之後中和為游離鹼CPI。此產生CPI聚合物1120。雖然圖11繪示均聚物1120，但TAC單體1110可與諸如具有各種官能基之甲基丙烯酸酯的其他單體共聚。此可允許藉由利用相鄰側基(例如羥基)之作用調諧CPI反應性。

【0055】 圖12繪示根據本發明的一些實施例形成CPI-官能化聚苯乙烯的兩個程序1201及1202。程序1201及1202分別以苯乙烯-TAC單體1210及1220開始。此等單體之聚合提供相應陽離子型TAC-官能化聚苯乙烯(未圖示)，其可藉由鹼化中和以產生CPI-官能化聚苯乙烯1230 (程序1201)及1240 (程序1202)。在程序1202中，TAC-三級丁酯之脫保護產生兩性離子聚苯乙烯1240。

【0056】 在其他實施例中，可產生一系列CPI-官能化苯乙烯單體且將其用於生成可併入至連續捕獲及轉化程序中之固相樹脂。

【0057】 圖13繪示根據本發明之一些實施例形成CPI-官能化聚胺酯的程序1300。在一些實施例中，胺基醇可用於形成用於有機催化之加成聚合的TAC-二醇單體1310，在中和後提供CPI-官能化聚胺酯1320。例如，可使絲胺醇與氯-CPI反應以形成圖13中所繪示之TAC-二醇單體1310。與二異氰酸酯之加成聚合可獲得相應之TAC-官能化聚胺酯(未圖示)。藉由添加鹼來中和可產生所繪示之CPI-官能化聚胺酯1320。TAC-二醇單體之聚合可作為均質溶液、乳液或懸浮液或塊體完成。在一些實施例中，交聯劑可用於形成各種CPI-官能化聚胺酯。使用諸如此等技術，TAC-二醇可用作聚合物沈澱物、交聯聚合物珠粒或使用習知合成方法之

高表面積聚合物發泡體之建構嵌段。

【0058】 可使用具有此等側基之聚合物及聚合物網路製造多種CPI-官能化材料。在一些實施例中，聚合物可為用於捕獲CO₂及將CO₂轉化為新化學物質或經由外部刺激將其釋放的多官能聚合物。建構嵌段(例如，單體或寡聚物)與其他官能性單體之共聚合可用於調諧最終聚合物之CO₂吸收及可加工性兩者。各種大分子架構考慮因素亦可用於調諧此等特性。聚合物架構之實例可包括線性、分枝、樹枝狀、瓶刷、表面接枝等。可採用自動聚合、高通量表徵、預測建模等技術促進材料組合物之選擇。經由選擇此等程序中所用之單體/寡聚物，可產生均勻及分段兩種形態，從而容許控制空氣滲透、模數、親水性/疏水性平衡及其他關鍵結構特徵。

【0059】 在一些實施例中，具有側接CPI及/或TAC離子衍生物之聚合物可在諸如粒子、懸浮液、膜、凝膠等模組架構中加工。在一些實施例中，CPI及/或TAC單體/小分子及寡聚物亦可用於使諸如此等之材料官能化。例如，奈米微粒或微粒可由具有CPI/TAC側基的聚合物形成及/或經CPI分子表面官能化。CPI界面活性劑亦可用作塗料。此等材料可用於隔離及升級回收CO₂。

【0060】 另外，CPI-官能化材料可提供各種平台以回應於刺激而釋放CO₂氣體。在一些實施例中，CO₂可自CPI-CO₂加合物熱釋放。然而，亦可使用較低能量釋放方法。例如，聚合物可用於形成用於變濕捕獲/釋放之氫氧化物浸漬材料。變濕DAC使用水優先置換呈碳酸酯形式的CO₂，且在使用環境熱量以再生聚合物材料的脫水狀態時可具有低能量輸入。

【0061】 在另一實例中，光氧化還原催化可經由簡單的光照射(例如，利用可見光及/或紫外光)用作CO₂之低能量釋放機制。在此等情況

下，聚合物CPI-CO₂加合物可在光氧化還原催化劑存在下進行輻照，其可經由單電子轉移程序使加合物不穩定且引起CO₂之釋放。此脫羧基亦可與各種有機化合物之光氧化還原催化之羧化串聯使用。

【0062】 另外，在一些實施例中，機械/機械化學力可用於促進CO₂之釋放及游離鹼CPI之再生。例如，聚合物加合物之音波處理可誘發CPI與CO₂之間不穩定N-C鍵的鍵斷裂。亦可使用一般熟習此項技術者已知的其他N-C鍵斷裂技術，諸如適當的化學反應。

【0063】 在自CPI-CO₂加合物轉化為CPI + CO₂時，聚合物自極性兩性離子形式變為非極性中性游離鹼形式。此化學變化可用於驅動藉由CO₂捕獲及釋放可逆誘發之大分子相變。例如，可使用具有衍生自CPI之疏水性A嵌段及衍生自親水性聚合物之中心B嵌段的ABA三嵌段共聚物之相變。此之實例繪示於圖14中。此等三嵌段共聚物可由雙官能親水性嵌段製備。在一些實施例中，CPI上之R-基團可用於驅動相變。例如，經嗎啉取代之CPI可能為親水性的，且可因此用作中間嵌段以增加整個三嵌段內CO₂捕獲位點之數量。

【0064】 圖14繪示根據本發明之一些實施例涉及具有CPI側基之三嵌段共聚物的溶膠-凝膠CO₂捕獲/釋放程序1400。如上文所描述，所繪示之聚合物1410具有三嵌段ABA組態，該組態具有疏水性CPI A-嵌段(H)及親水性B嵌段(P)。受抑外部疏水性嵌段向後摺疊形成疏水性袋或「花樣」微胞。在水性溶液中高於約3-5%濃度，輕度攪拌可引起疏水性鏈相互交錯，從而連接微胞且產生水凝膠。如圖14所示，藉由使空氣穿過凝膠1410來之捕獲CO₂可引起自凝膠至溶膠1420之相變。此係因為CPI-CO₂加合物為親水性的且其形成引起微胞展開。可捕獲溶膠共聚物1420且在釋

放CO₂後將其轉化回1410。

【0065】 各種類型之裝置可用於調節DAC之吸收。例如，用於CO₂捕獲/轉移之CPI-聚合物材料可用於填充珠粒反應器、盤式吸附塔、噴霧塔、噴霧乾燥器等(參見下文)。可使用一般熟習此項技術者已知之用於氣-液質傳的技術，且可調諧諸如流動速率、溫度、濃度、滯留時間、填料或塔盤類型、噴嘴設計、液滴大小(在噴霧方法中)之參數。

【0066】 在填充珠粒反應器中，可存在使用聚合微米及/或奈米粒子作為CPI-官能化固體載體樹脂之吸收塔。吸收塔可用CPI-官能化粒子填充，且含CO₂之氣相(例如，大氣氣體)可通過塔直至觀測到CO₂穿透為止。在CO₂暴露之後，該塔可使用諸如上文所論述之彼等技術的技術(例如藉由光氧化還原/輻射、諸如音波處理之機械力等)分離、再生及釋放氣體。在一些實施例中，CPI-官能化粒子係使用充當界面活性劑的CPI-苯乙烯單體形成的。在此等情況下，以疏水性苯乙烯及各種濃度之二乙烯基苯(DVB)為核心的聚合可藉由微乳液聚合產生高度交聯之粒子。

【0067】 在盤式吸收塔中，可在該塔底部連續引入含CO₂之氣體，而在該塔頂部引入包括CPI-官能化小分子或聚合物溶液的CO₂吸收液體。當氣相及液相在塔中混合時，氣體可在位於塔中之塔盤上滲透以使得有足夠滯留時間將氣體吸收至液相中。隨後可在該塔頂部收集經洗滌之氣體，且可在該塔底部收集含CPI-CO₂之液體用於進一步後續加工(例如包括所捕獲之CO₂的升級回收及/或釋放)。

【0068】 噴霧塔可使用CPI-官能化聚合物或CPI小分子之水性溶液或乳液。可將此含CPI之液體自該塔頂部噴灑至含CO₂之氣體中。如同盤式吸收塔，含有所捕獲之CO₂ (CPI-CO₂加合物)的溶液可隨後在底部收集

用於進一步後續加工。

【0069】 噴霧乾燥器可類似於噴霧塔。例如，含CO₂之液體的受控霧可與含CO₂之空氣(例如經加熱之含CO₂之空氣)同時引入塔(tower)或塔(column)中。在此組態中，可加熱液體以確保液相之完全蒸發，且產生固態氣溶膠及「濕」空氣。旋風分離器可用於使固體材料(小分子或聚合物CPI-CO₂加合物)自流動空氣分離。

【0070】 在本文中參考相關圖式描述本發明之各種實施例，其中相同編號係指相同組件。可在不脫離本發明之範疇的情況下設計出替代實施例。應注意不同連接及位置關係(例如，在之上、在之下、鄰接，等)係在以下描述及圖式中之元件之間闡述。除非另外規定，否則此等連接及/或位置關係可為直接或間接的，且本發明在此態樣不意欲為限制性的。相應地，實體之耦接可指直接或間接耦接，且實體之間的位置關係可為直接或間接位置關係。作為間接位置關係之實例，參考當前描述在層「B」之上形成層「A」包括一或多個中間層(例如，層「C」)在層「A」與層「B」之間的情形，只要層「A」及層「B」之相關特性及功能實質上並未被中間層改變即可。

【0071】 以下定義及縮寫將用於解釋申請專利範圍及本說明書。依本文所使用，術語「包含 (comprises/comprising)」、「包括 (includes/including)」、「具有 (has/having)」、「含有 (contains 或 containing)」或其任何其他變體意欲涵蓋非排他性包括。例如，包含一系列元件之組合物、混合物、程序、方法、物品或裝置未必僅限於彼等元件，而是可包括未明確地列出或此類組合物、混合物、程序、方法、物品或裝置所固有的其他元件。此外，依本文所使用，字語「提供」可指各種

行為，諸如產生、購買、獲得、合成、製造可用等或其組合。

【0072】依本文所使用，在元件或組件之前的冠詞「一(a及an)」意欲關於元件或組件之個例(亦即，出現)的數目為非限制性的。因此，「一(a或an)」應理解為包括一個或至少一個，且除非該數字顯然意謂單數，否則元件或組件之單數字語形式亦包括複數。

【0073】依本文所使用，術語「本發明(invention或present invention)」係非限制性術語且不意欲指特定本發明之任何單個態樣，而是涵蓋說明書及申請專利範圍中所描述之所有可能態樣。

【0074】除非另外指出，否則本文所指示之範圍(例如，時間、濃度、溫度等)包括端點及端點之間的所有數字。除非另外規定，否則波浪符(~)或術語(諸如「約(about)」、「實質上(substantially)」、「大約(approximately)」、「略低於(slightly less than)」)及其變體的使用意欲包括與基於在申請本申請案時可用的設備量測特定數量相關聯的誤差程度。例如，「約」可包括既定值之 $\pm 8\%$ 或 5% 或 2% 的範圍、數值範圍、或一或多個數值範圍之端點。除非另外指示，否則術語(諸如與範圍有關之術語)的使用適用於該範圍之兩端(例如，「大約1 g至5 g」應理解為「大約1 g至大約5 g」)，且與範圍清單有關之術語適用於清單中之各個範圍(例如，「約1 g至5 g、5 g至10 g等」應理解為「約1 g至約5 g、約5 g至約10 g等」)。

【0075】依上文所論述，本文中之CPI及其他化合物包括R基團(例如，R、R'及R^x，其中x為整數)，其可為一般熟習此項技術者已知之任何適合有機取代基。在一些實施例中，R基團可包括經取代或未經取代之脂族基團。依本文所使用，術語「脂族」涵蓋術語烷基、烯基及炔基。

【0076】 依本文所使用，「烷基」基團係指含有1至20個(例如2至18個、2至8個、2至6個或2至4個)碳原子之飽和脂族烴基。烷基可為直鏈、分支鏈、環狀或其任何組合。烷基之實例包括但不限於甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、正庚基或2-乙基己基。烷基可經一或多個取代基取代或可為如下文所闡述之多環。除非另外規定，否則依本文所使用，術語「烷基」以及諸如「烷氧基」及「硫烷基」之衍生物術語在其範疇內包括直鏈、分支鏈及環狀部分。

【0077】 依本文所使用，「烯基」基團係指含有2至20個(例如2至18個、2至8個、2至6個或2至4個)碳原子及至少一個雙鍵的脂族碳基團。類似烷基，烯基可為直鏈、分支鏈或環狀或其任何組合。烯基之實例包括但不限於烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基及2-己烯基。烯基可經一或多個如下文所闡述之取代基取代。

【0078】 依本文所使用，「炔基」係指含有2至20個(例如2至18個、2至8個、2至6個或2至4個)碳原子且具有至少一個參鍵的脂族碳基團。類似烷基，炔基可為直鏈、分支鏈或環狀或其任何組合。炔基之實例包括但不限於炔丙基及丁炔基。炔基可經一或多個如下文所闡述之取代基取代。

【0079】 術語「烷硫基」包括直鏈烷硫基、分支鏈烷硫基、環烷硫基、環狀烷硫基、雜原子-未經取代之烷硫基、雜原子-經取代之烷硫基、雜原子-未經取代之 C_n -烷硫基及雜原子-經取代之 C_n -烷硫基。在一些實施例中，涵蓋低碳烷硫基。

【0080】 術語「鹵烷基」係指經一個至最大可能數目之鹵素原子取代的烷基。術語「鹵烷氧基」及「鹵硫烷基」係指經一至五個鹵素原子取

代之烷氧基及硫烷基。

【0081】 依本文所描述，本發明之化合物可視情況經一或多個取代基取代，諸如上文總體上所說明或如藉由本發明之特定類別、亞類及物種所例示。特定基團之各取代基可進一步經例如鹵素、氰基、磺醯基、亞磺醯基、羰基、側氧基烷氧基、羥基、胺基、硝基、芳基、鹵烷基及烷基中之一至三者取代。例如，烷基可經烷基磺醯基取代且該烷基磺醯基可視情況經鹵素、氰基、磺醯基、亞磺醯基、羰基、側氧基烷氧基、羥基、胺基、硝基、芳基、鹵烷基及烷基中之一至三者取代。

【0082】 通常，術語「經取代」係指用指定取代基之基團置換給定結構中之氫基。特定取代基在上文定義中及下文化合物及其實例之描述中描述。除非另有指示，否則視情況經取代之基團可在基團之各可取代位置處具有取代基，且當任何既定結構中之超過一個位置可經超過一個選自特定基團之取代基取代時，取代基在每一位置處可為相同或不同。環取代基(諸如雜環烷基)可鍵結至另一個環(諸如環烷基)以形成螺-雙環系統，例如兩個環共用一個共同原子。如一般熟習此項技術者將認識到，本發明所設想之取代基組合係使得形成穩定或化學可行化合物的彼等組合。

【0083】 所揭示之化合物之修飾或衍生物預期可用於本發明之方法及組合物。可製備衍生物且可藉由熟習此項技術者已知之任何方法分析此類衍生物之特性以獲得其所需特性。在某些態樣中，「衍生物」係指在化學修飾之前仍保留化合物之所需作用的經化學修飾之化合物。

【0084】 已出於說明之目的呈現本發明之各種實施例之描述，但該等描述並不意欲為詳盡的或限於所描述之實施例。在不脫離所描述實施例之範疇及精神的情況下，許多修改及變化對一般熟習此項技術者而言將顯

而易見。本文所使用之術語經選擇以最佳解釋實施例之原理、實際應用或對市場中發現之技術的技術改良，或使得其他一般熟習此項技術者能夠理解本文中所描述之實施例。

【符號說明】

【0085】

100: 程序

102: 程序

110: CPI

120: CPI-CO₂加合物

130: 操作

140: 操作

150: 操作

200: 程序

210: 第一步驟

220: 第二步驟

240: 第三步驟

300: 程序

320: CPI

400: 結構

410: CPI

420: CPI

430: CPI

401: 結構

- 440: CPI
- 450: CPI
- 460: CPI
- 470: CPI
- 500: 程序
- 520: 環氧化物
- 535: CPI
- 530: 碳酸鹽化合物
- 506: 程序
- 600: 程序
- 605: 表
- 610: 程序
- 700: 程序
- 800: 程序
- 810A: H¹-NMR光譜
- 810B: H¹-NMR光譜
- 900: 程序
- 1000: 一般聚合程序
- 1010: 程序
- 1020: 程序
- 1100: 程序
- 1110: TAC單體
- 1120: CPI聚合物/均聚物

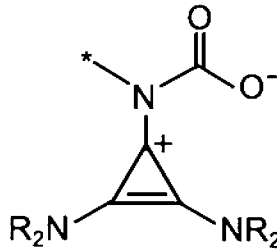
- 1201: 程序
- 1202: 程序
- 1210: 苯乙烯-TAC單體
- 1220: 苯乙烯-TAC單體
- 1230: CPI-官能化聚苯乙烯
- 1240: CPI-官能化聚苯乙烯
- 1240: 兩性離子聚苯乙烯
- 1300: 程序
- 1310: TAC-二醇單體
- 1320: CPI-官能化聚胺酯
- 1400: 溶膠-凝膠CO₂捕獲/釋放程序
- 1410: 凝膠
- 1420: 溶膠/溶膠共聚物

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種組合物，其包含：

環丙烯亞胺-二氧化碳(CPI-CO₂)加合物，其具有以下結構：



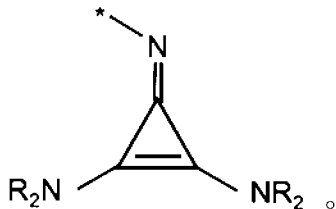
，其中各R為有機取代基，且其中加星鍵連接至碳原子。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其中該CPI-CO₂加合物係藉由使環丙烯亞胺與CO₂反應而形成。

【請求項3】

如請求項2之組合物，其中該CPI具有以下結構：



【請求項4】

如請求項2之組合物，其中該CPI-CO₂加合物活化該CO₂以用於化學反應中。

【請求項5】

如請求項4之組合物，其中該化學反應選自由催化性CO₂還原、小分子合成以及聚合組成之群。

【請求項6】

如請求項1之組合物，其中該CPI-CO₂加合物回應於外部刺激而釋放CO₂。

【請求項7】

如請求項1之組合物，其中該加星鍵將該CPI-CO₂加合物連接至有機取代基R'。

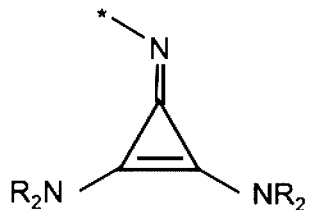
【請求項8】

如請求項1之組合物，其中該加星鍵將該CPI-CO₂加合物連接至聚合物重複單元。

【請求項9】

一種用於捕獲或轉移二氧化碳(CO₂)之方法，其包含：

提供具有以下結構之環丙烯亞胺(CPI)：



其中各R為有機取代基，且其中加星鍵連接至碳原子；及

使該CPI與二氧化碳(CO₂)反應以形成CPI-CO₂加合物。

【請求項10】

如請求項9之方法，其進一步包含使該CPI-CO₂加合物與金屬鹵化物在水性溶液中反應以形成碳酸鹽。

【請求項11】

如請求項9之方法，其進一步包含在化學反應中使用該CPI-CO₂加合物作為CO₂源。

【請求項12】

如請求項9之方法，其進一步包含使用該CPI-CO₂加合物來促進催化CO₂還原。

【請求項13】

如請求項9之方法，其進一步包含施加外部刺激以使CO₂自該CPI-CO₂加合物釋放。

【請求項14】

如請求項9之方法，其中該加星鍵將該CPI-CO₂加合物連接至有機取代基R'。

【請求項15】

如請求項9之方法，其中該加星鍵將該CPI-CO₂加合物連接至聚合物重複單元。

【請求項16】

一種裝置，其包含：

第一組件，其經組態以提供具有以下結構之環丙烯亞胺(CPI)：



碳原子；及

第二組件，其經組態以將該CPI與二氧化碳(CO₂)混合以形成CPI-CO₂加合物。

【請求項17】

如請求項16之裝置，其進一步包含第三組件，該第三組件經組態以施加引起CO₂自該CPI-CO₂加合物釋放之外部刺激。

【請求項18】

如請求項16之裝置，其進一步包含第三組件，該第三組件經組態以加工來自該CPI-CO₂加合物之CO₂。

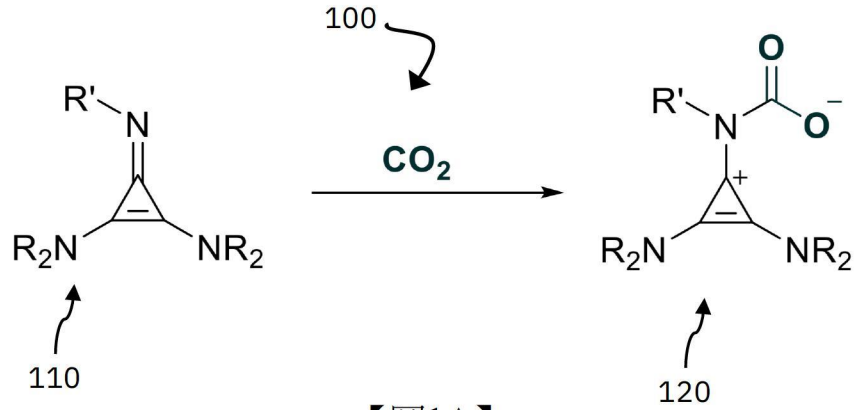
【請求項19】

如請求項18之裝置，其中該加工包含與該CO₂之化學反應。

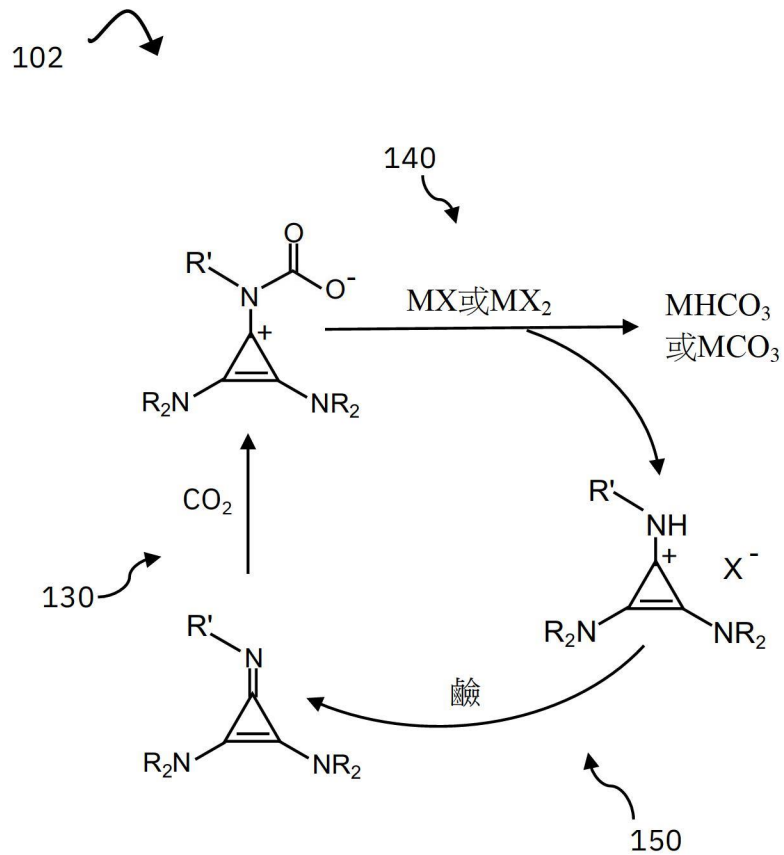
【請求項20】

如請求項18之裝置，其中該加工包含該CO₂之礦化。

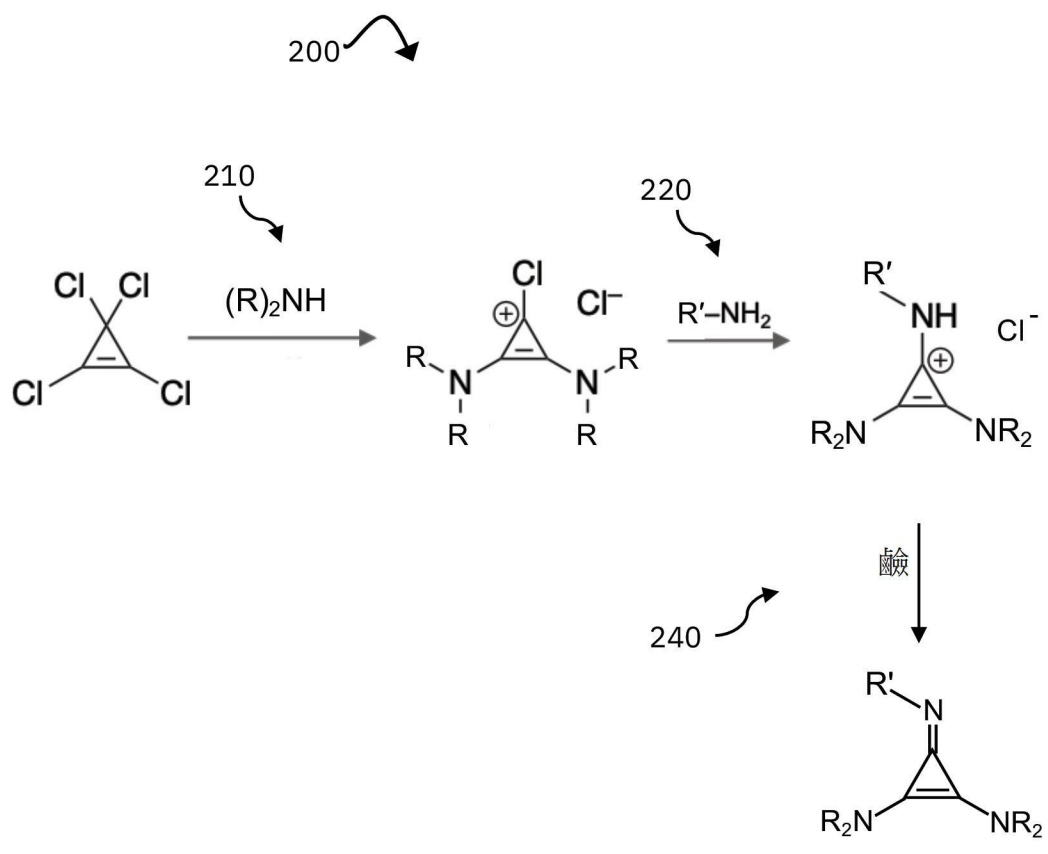
【發明圖式】



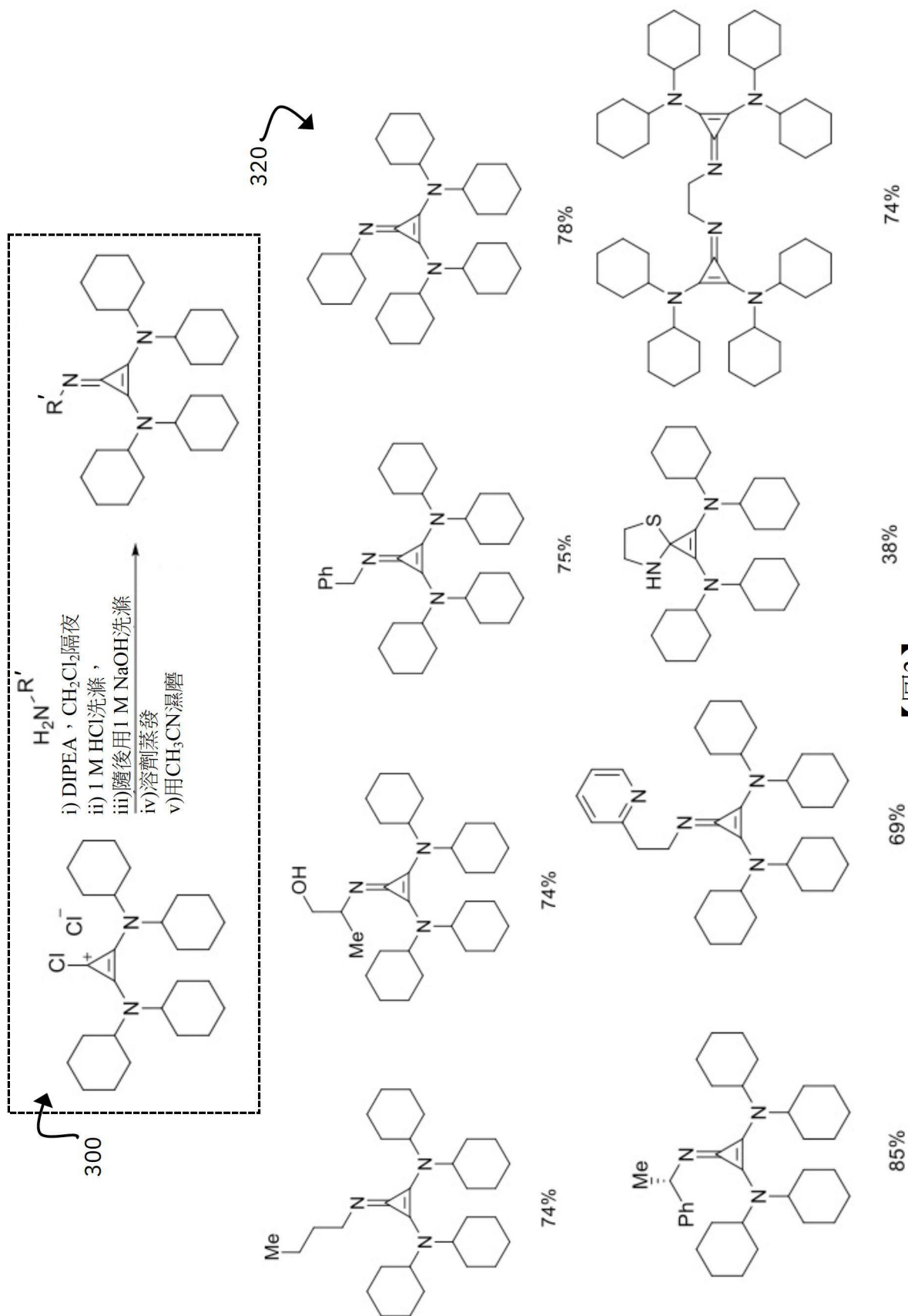
【圖1A】



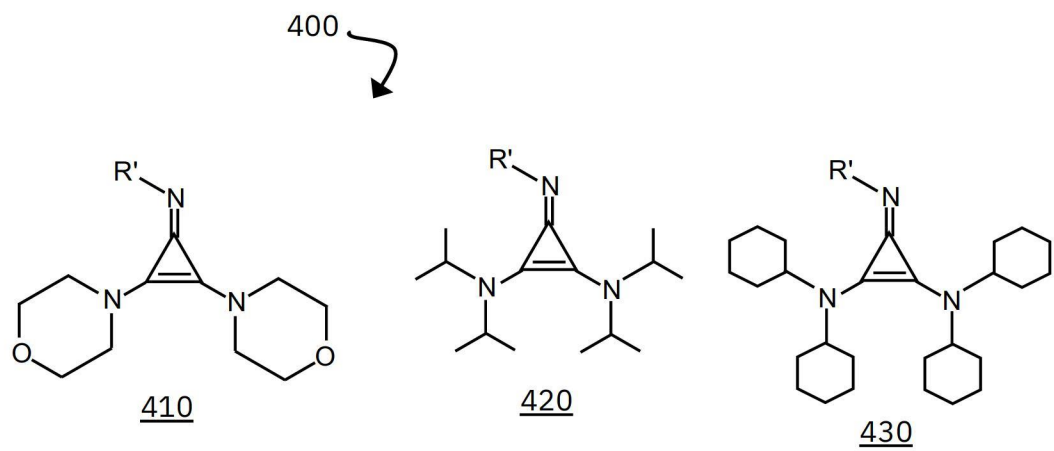
【圖1B】



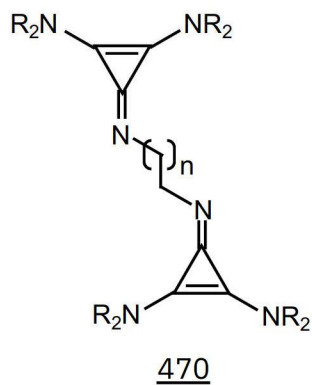
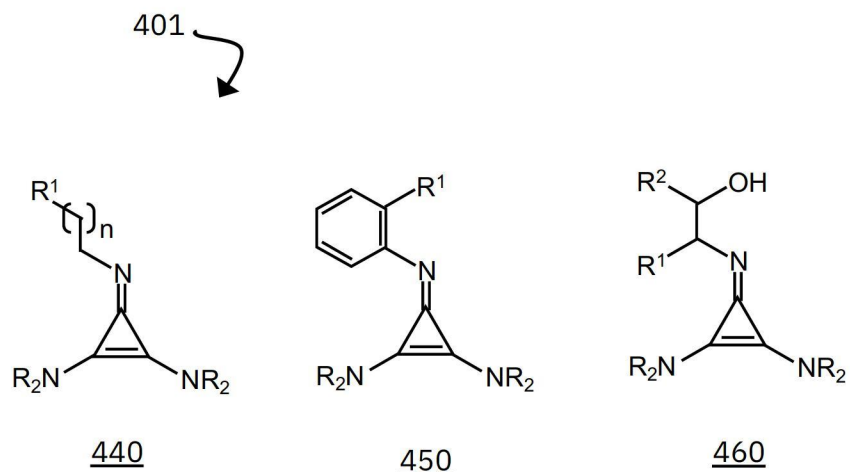
【圖2】



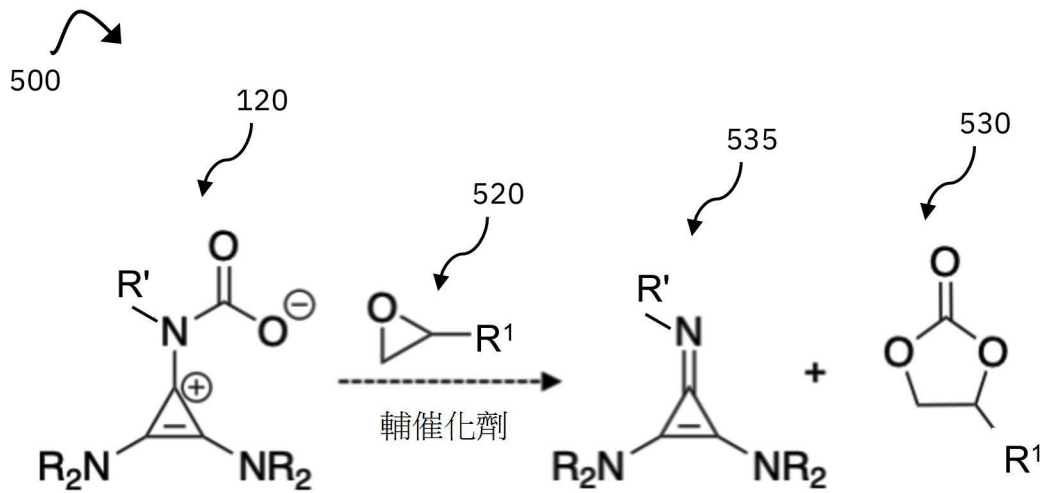
【圖3】



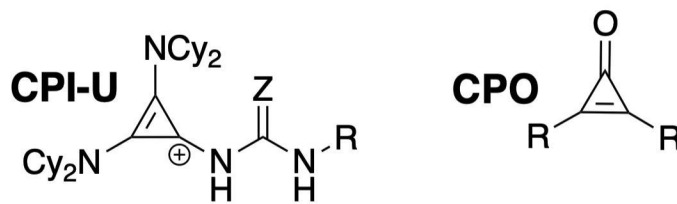
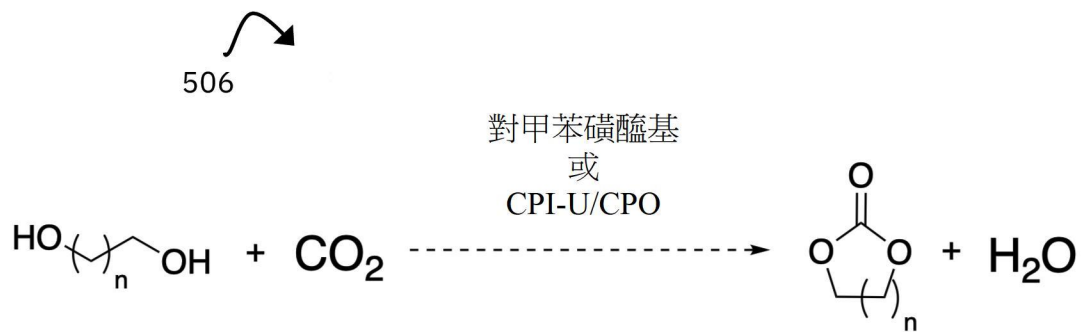
【圖4A】



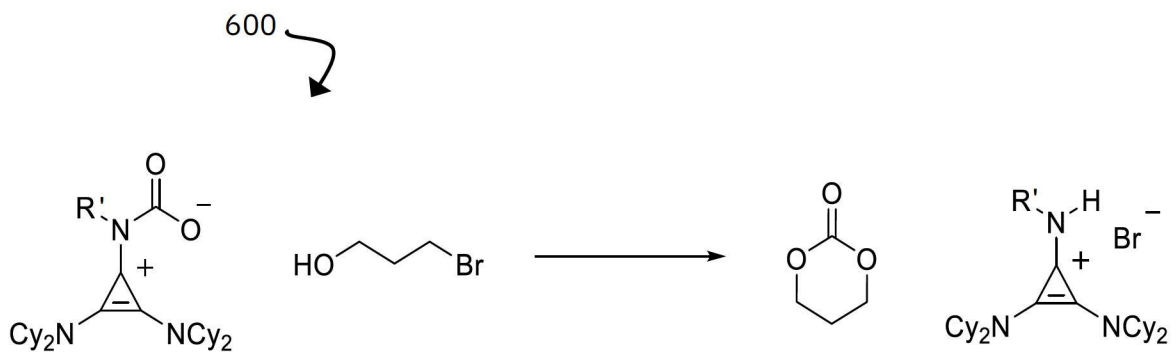
【圖4B】



【圖5A】



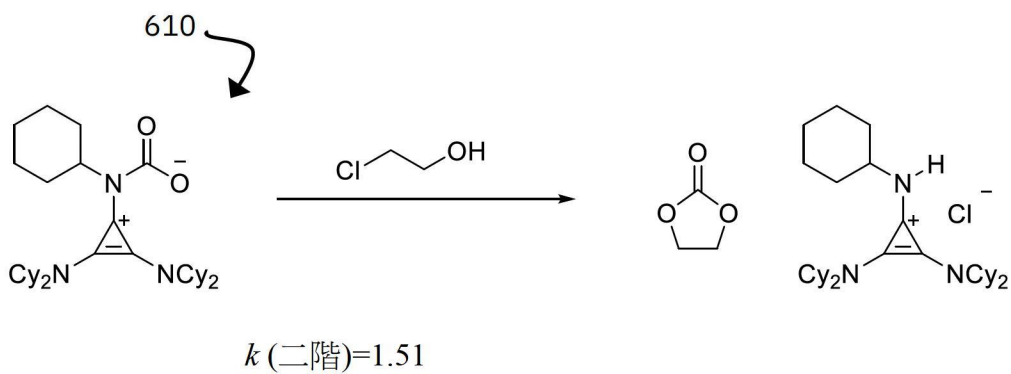
【圖5B】



605

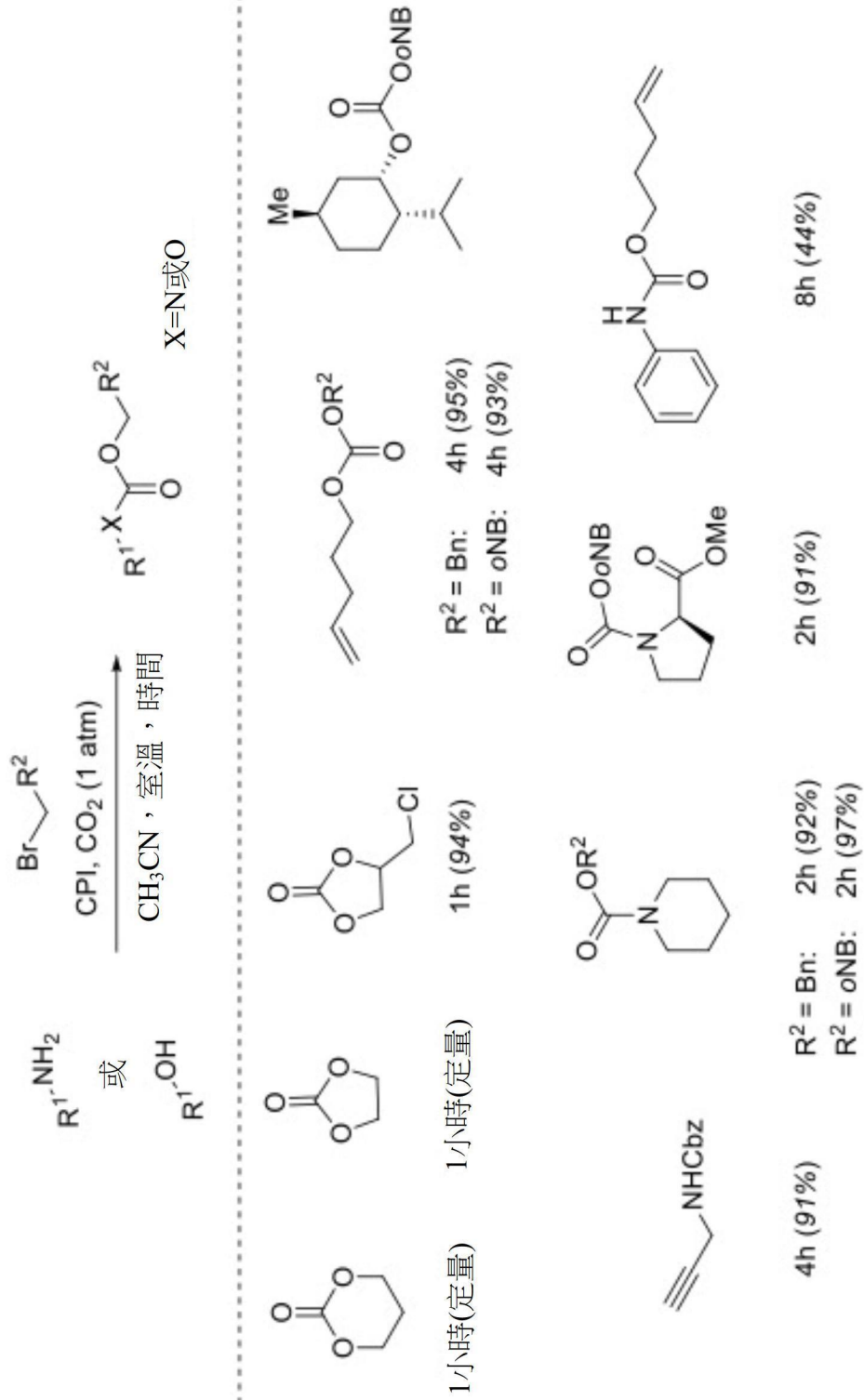
| | | | | | | |
|---|----------------------|-------------|------|------|------|------|
| 1 | $R' =$ | | | | | |
| 2 | CD_3CN 中之 k (二階) | 0.26 & 0.13 | 0.86 | 1.04 | 0.86 | 1.64 |
| 3 | $DMSO$ 中之 k (二階) | 0.34 | 0.26 | | | |

【圖6A】



【圖6B】

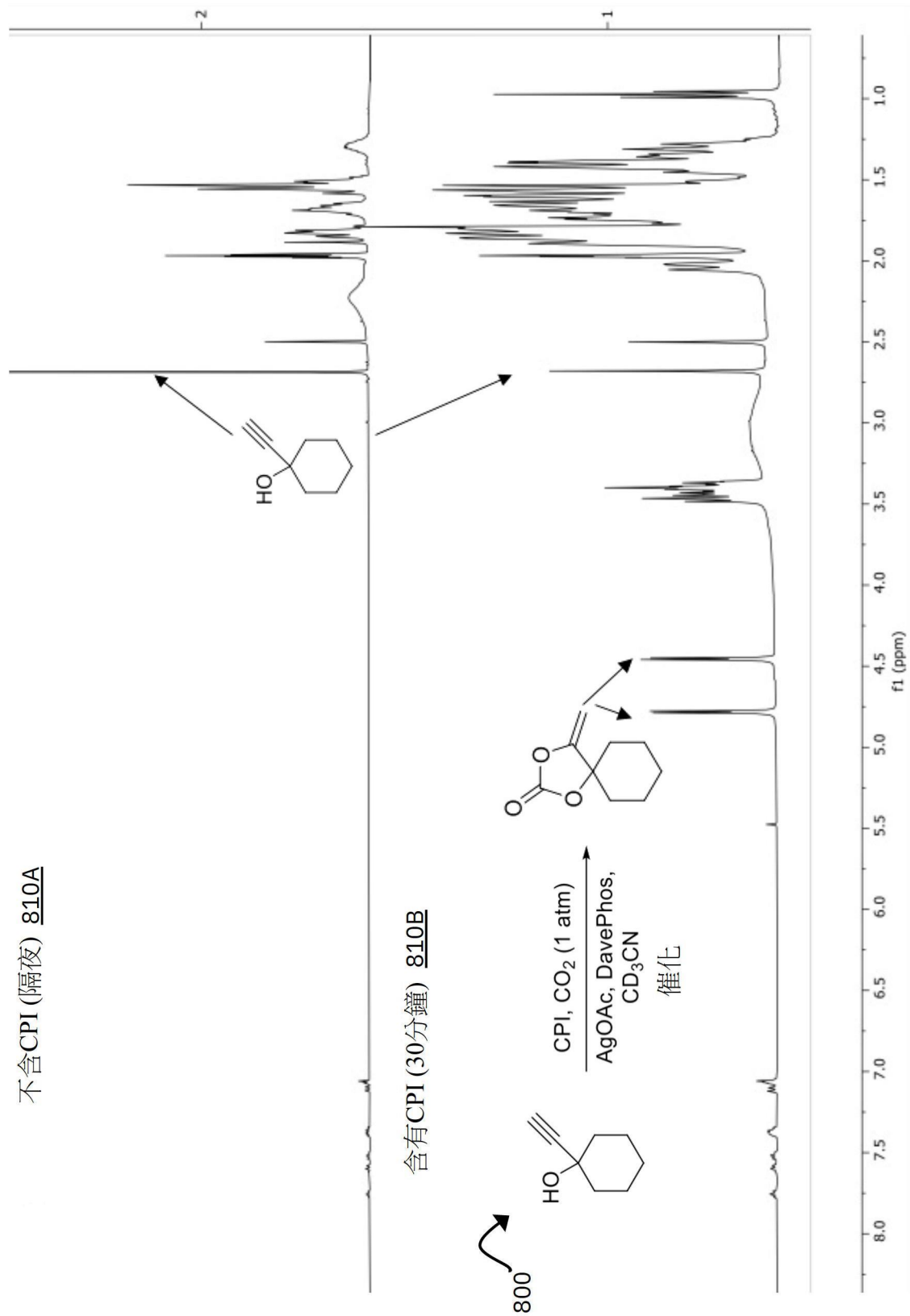
700



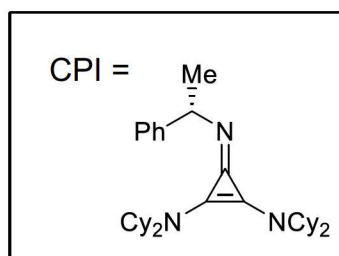
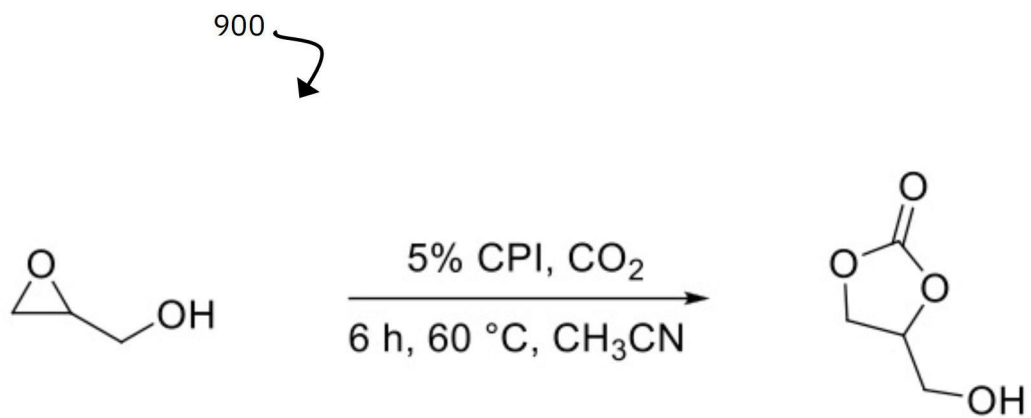
【圖7】

不含CPI (隔夜) 810A

含有CPI (30分鐘) 810B

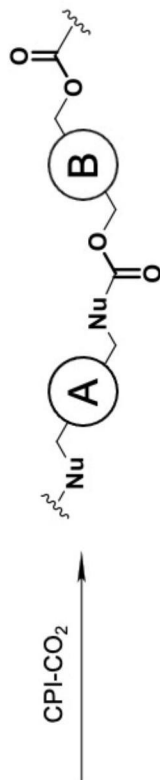
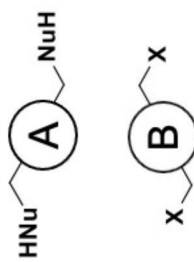


【圖8】



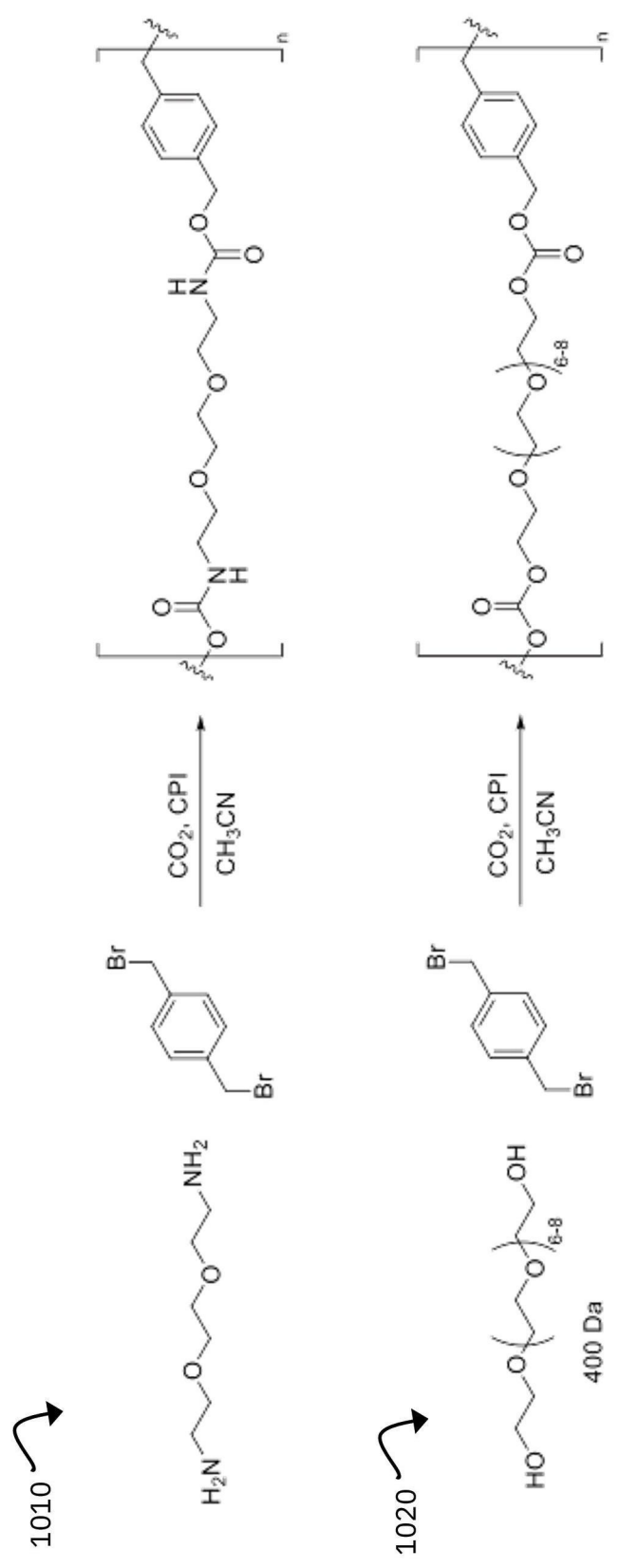
【圖9】

1000 ↷

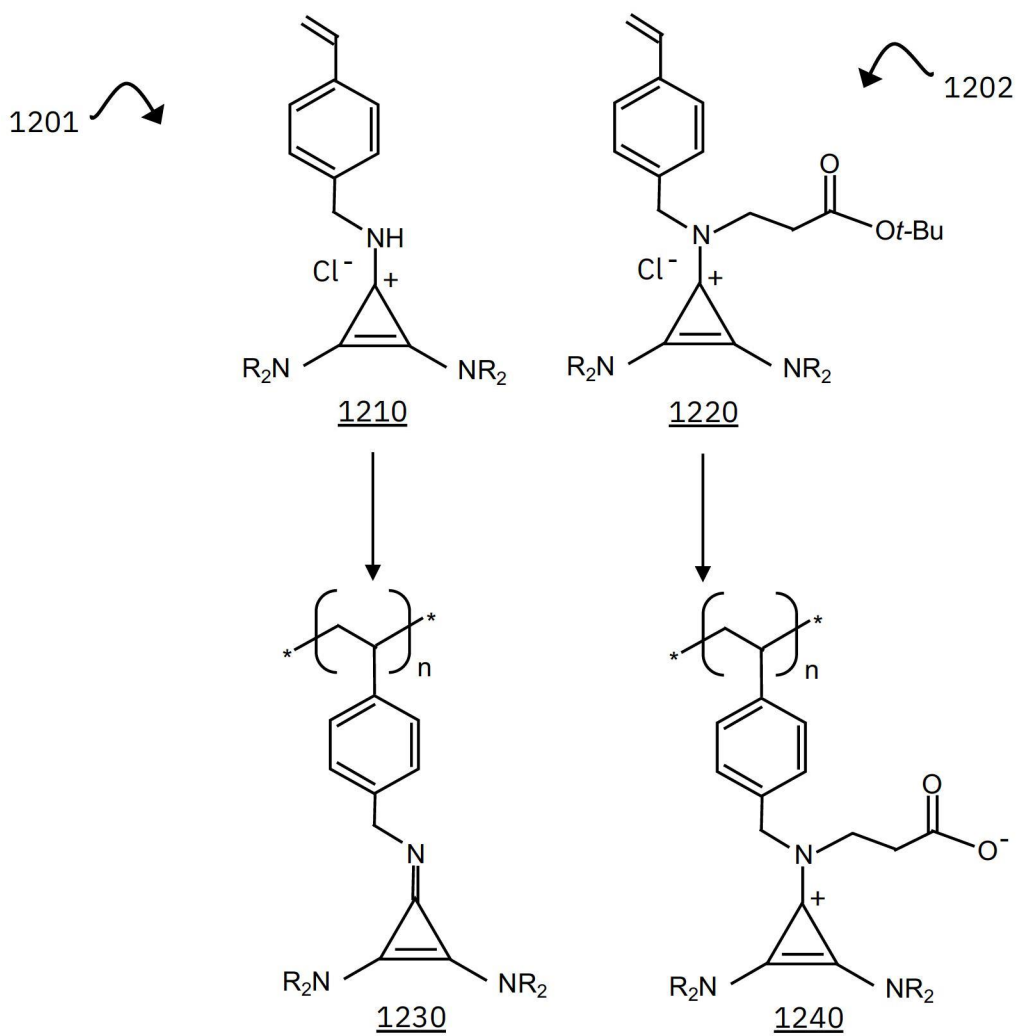
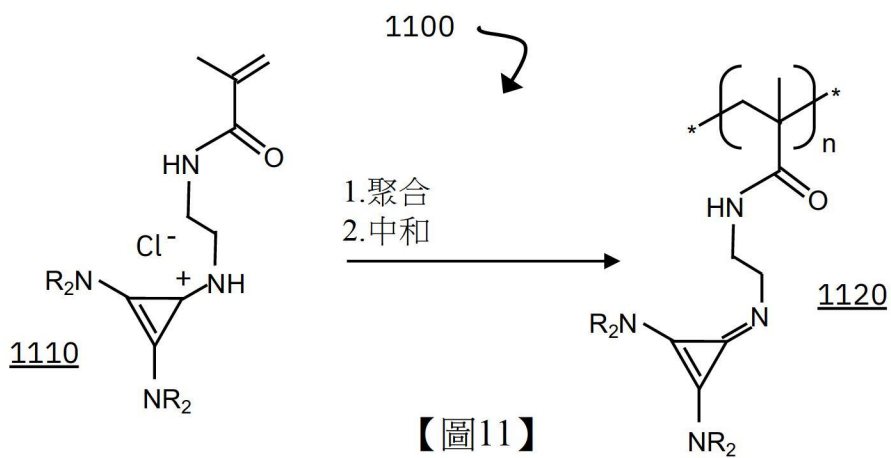


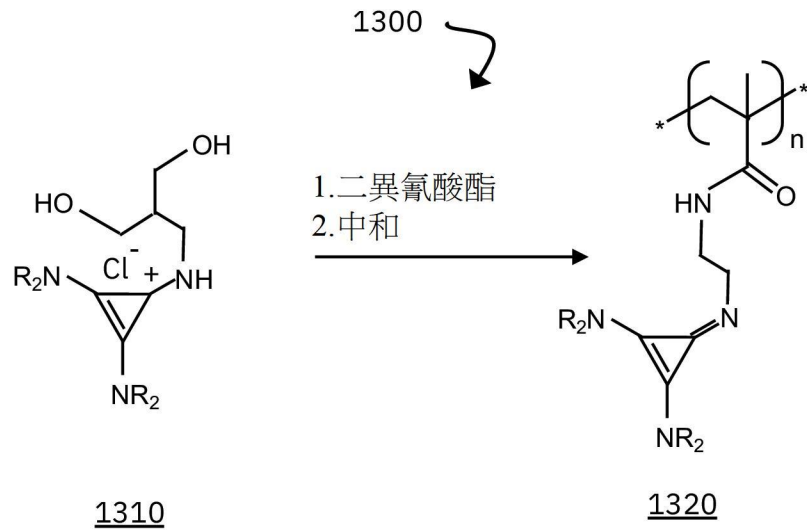
Nu=O、N-H或N-R!

【圖10A】

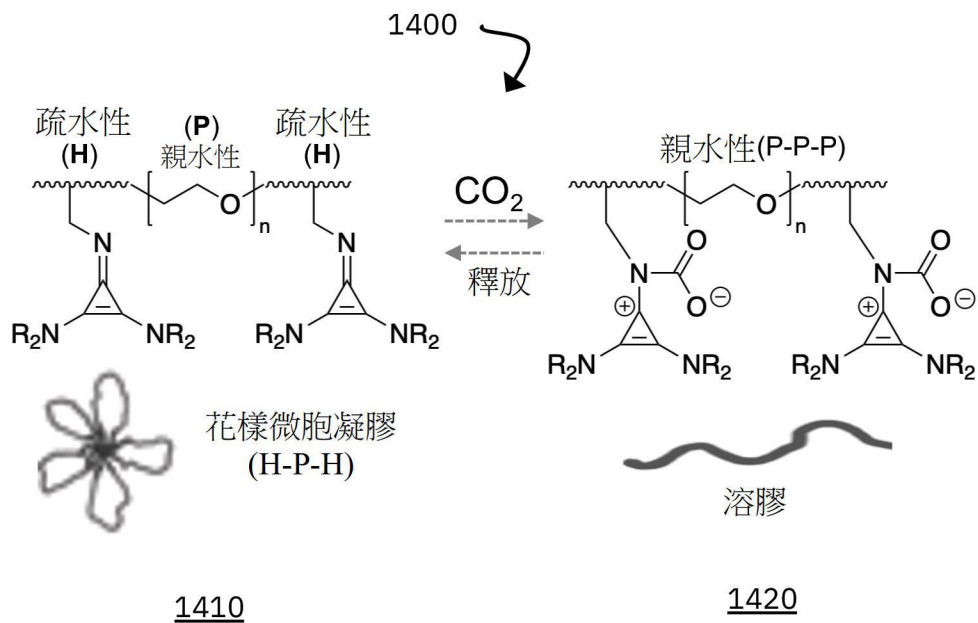


【圖10B】





【圖13】



【圖14】