

研究简报 ·

硝基苯还原羰化反应制备氨基甲酸酯选择性的研究

张 俊 夏春谷^{* *}

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 在硝基苯还原羰化反应和还原反应的竞争中,使用高分子载体,加入第二金属组分,升高反应温度有利于还原羰化反应的进行,并且实现了利用双金属效应,在不含有有机配体的体系中高选择性地进行了硝基苯还原羰化反应。

关键词 硝基苯,还原羰化,氨基甲酸酯,双金属协同效应

Study on Selectivity of Reductive Carbonylation of Nitrobenzene to Carbamates

ZHANG, Jun XIA, Chun Gu^{*}

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract In the process of reductive carbonylation of nitrobenzene to carbamates, another reduction reaction of nitrobenzene to amine proceeded at the same time. By investigation of various reaction conditions, it is found that the selectivity of reductive carbonylation of nitrobenzene can be remarkably increased by using PVP as a carrier, incorporating FeCl_3 as a second metal component, and raising the temperature. When the organic ligands were replaced by inorganic compound, high selectivity was achieved by a synergic effect of bimetallic systems.

Keywords nitrobenzene, reductive, carbonylation, carbamate, synergic effect of bimetal

有机配体能与过渡金属形成有机金属配合物,稳定催化活性物种,提高催化剂活性,在均相络合催化中有着重要的作用。有机配体在催化加氢、选择氧化、氢甲酰化、氢酯基化等反应中的应用和作用机理得到了人们广泛的关注。在由硝基化合物制备氨基甲酸酯的反应中^[1~6],以 Pd 催化体系为主的催化体系,主要研究了含氮杂环配体的 Pd 配合物或其相应的混合物的催化性能。研究证明^[1,2],在 Pd 催化体系中,双齿配体可以帮助提高反应的活性和选择性,双氮配体(如 1,10-菲咯啉)的活性高于双膦配体(如 DPPM, DPPE)。

但有机配体大都含有剧毒,价格昂贵,而且难以回收再利用。在环保意识日益增强的今天,人们越来越关注绿色化学。在这里,我们报道了利用双金属效应,在不含有有机配体(如 1,10-菲咯啉, DPPM, PPh_3)的体系中高选择性的进行硝基苯还原羰化反应。应用双金属络合催化剂,增加了调变络合催化的方法,开辟了用无机金属代替传统有机配体的新思路,这不但使产物的提纯和催化剂的回收再利用简单化,而

且对揭示金属络合催化的本质具有重要意义。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

三苯基膦(PPh_3): Fluka 公司产品;甲壳素(CS):脱乙酰度 91.3%,分子量 6.33×10^6 ;硝基苯:国产分析纯,使用前重新蒸馏;一氧化碳(CO):纯度 99.95%,兰州光明特种气体有限公司产;其余试剂均为国产分析纯。

1.2 硝基苯还原羰化反应

反应在自制的 YC-1 均相催化微型反应装置中进行。向反应管中按比例依次加入硝基苯,三苯基膦,乙醇,催化剂等。密闭反应器,用 CO 置换 3 次,开启摇摆装置至反应所需时间,停止加热,冷却至室温,泄压出料。

* E-mail: cgxia@ns.lzb.ac.cn; Tel.: 0931-8276531

Received September 24, 2002; revised November 11, 2002; accepted December 6, 2002.

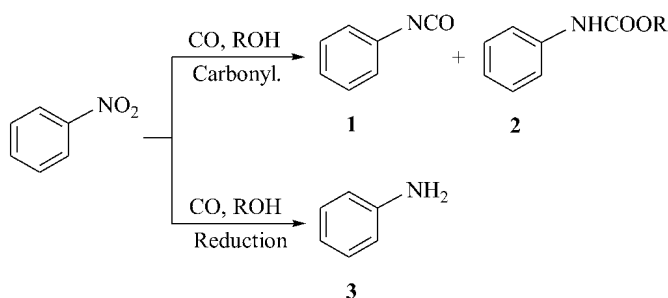
国家自然科学基金(No. 29933050)资助项目。

1.3 产物分析

产物直接用气相色谱-质谱(GC/MS)联用仪(HP6890/5973)进行定性分析,用 HP5890 气相色谱仪进行定量分析,所得数据由色谱工作站按峰面积给出. 色谱条件:氢离子火焰检测器,汽化室 260 ,检测室 260 . 程序升温:初温 70 ,恒定 2 min,升温速率 10 / min,终温 170 ,保持 20 min.

2 结果与讨论

反应如 Scheme 1 所示:



Scheme 1

硝基苯在进行还原羰化反应生成芳香族氨基甲酸酯(2)以及少量的异氰酸酯(1)的同时还在进行还原反应生成苯胺(3).

在硝基苯还原羰化反应和还原反应的竞争中,如何促进羰化反应是本实验研究的重点.

首先,探讨了第二金属组分对反应的影响.如表 1 所示:不是每种金属离子都可以促进羰化反应的进行,而且提高的程度也有较大的差别,对于该反应体系,FeCl₃ 是最佳的选择(Entry 9).

表 1 第二金属组分对反应的影响

Table 1 Effect of the second metal on the reaction

Entry	MCl _n	n(M)/ n(Pd)	Conv. / %	Selectivity/ %		
				Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	—	0	54.0	10.0	74.2	17.6
2	CuCl ₂	2	29.5	9.1	78.5	12.4
3	CoCl ₂	2	54.3	5.9	73.5	20.6
4	LiCl	2	74.7	18.3	48.4	33.3
5	CrCl ₃	2	100	8.4	75.2	16.4
6	FeCl ₂	2	100	9.7	67.7	22.6
7	MnCl ₂	2	100	8.9	59.5	31.6
8	NiCl ₂	2	100	5.4	35.3	59.4
9	FeCl ₃	2	100	2.4	35.9	61.7

Reaction conditions: 0.1 mol/L PVP-PdCl₂-C₂H₅OH 0.8 mL; nitrobenzene = 2.0 mL; C₂H₅OH = 5 mL; n(PPh₃)/n(Pd) = 2; *p*-TsOH = 1.6 mmol; temperature = 200 ; CO pressure = 4.0 MPa; time = 4 h.

由表 2 可以看到,有机高分子载体 PVP (Polyvinylpyrrolidone)和无机化合物载体 MCM41 (一种新型介孔分子筛), SiO₂ 都可以明显促进羰化反应,但有机高分子载体的活性较高.这可能是因为 Pd()与 PVP 中的 N 原子发生了配位作用形成配位键,将金属离子高度分散地锚定在载体上,有效地阻止金属钯聚集成钯黑沉淀^[7]. 同时发现,单独使用 FeCl₃,催化活性很低(Entry 5).

表 2 不同催化体系对反应的影响

Table 2 Effect of different catalyst systems on the reaction

Entry	Catalyst	Conv. / %	Selectivity/ %		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	PVP-PdCl ₂	100	2.4	35.9	61.7
2	MCM41-PdCl ₂	87.3	3.3	41.8	54.8
3	SiO ₂ -PdCl ₂	62.6	4.2	46.2	49.6
4 ^a	PdCl ₂	24.0	11.2	82.4	6.4
5 ^b	FeCl ₃	9.3	0	74.6	25.4

Reaction conditions: nitrobenzene = 2.0 mL; C₂H₅OH = 5 mL; n(PPh₃)/n(Pd) = 2; n(Fe)/n(Pd) = 2; *p*-TsOH = 1.6 mmol; temperature = 200 ; CO pressure = 4.0 MPa; time = 4 h. ^a PdCl₂ 0.1 mmol; n(PPh₃)/n(Pd) = 2; ^b FeCl₃ 0.2 mmol.

进一步研究反应温度对 PVP-PdCl₂/FeCl₃ 体系的影响,结果如表 3 所示:随着温度的升高,反应向羰化反应的方向移动,反应的转化率和生成苯氨基甲酸酯的选择性都明显升高.同时异氰酸酯的选择性明显下降,这说明反应过程中生成的异氰酸酯不是通过氨基甲酸酯分解而来的.

表 3 反应温度对反应的影响

Table 3 Effect of temperature on the reaction

Entry	Temp. / °C	Conv. / %	Selectivity/ %		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	120	62.7	19.8	69.3	10.9
2	140	77.1	20.8	51.9	27.3
3	160	99.8	8.1	37.8	54.1
4	180	100.0	5.9	33.9	60.2
5	200	100.0	2.4	35.9	61.7

Reaction conditions: 0.1 mol/L PVP-PdCl₂-C₂H₅OH 0.8 mL; nitrobenzene = 2.0 mL; FeCl₃ · 6H₂O = 0.16 mmol [n(Fe)/n(Pd) = 2/1]; C₂H₅OH = 5 mL; n(PPh₃)/n(Pd) = 2; *p*-TsOH = 1.6 mmol; CO pressure = 4.0 MPa; time = 4 h.

不同溶剂的影响如表 4 所示:在 PVP-PdCl₂/FeCl₃ 体系作用下,硝基苯在许多醇介质中可以进行还原羰化反应获得各种苯氨基甲酸酯产物,这表明该反应体系对不同的醇底物有一定的适应性,但随着醇的碳链增长,生成苯氨基甲酸酯的选择性下降,同时,对于同碳数的醇,支链醇的选择性低于直链醇,这可能是由于位阻的影响.

如表 5 所示:在没有 PPh₃,也没有 FeCl₃ 的体系中(Entry

表4 不同溶剂对反应的影响

Table 4 Effect of different solvent on the reaction

Entry	Solv.	Conv. / %	Selectivity/ %		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	EtOH	100.0	2.4	35.9	61.7
2	<i>n</i> -PrOH	82.1	9.0	48.8	42.2
3	<i>i</i> -PrOH	65.7	8.8	69.0	22.2
4	<i>n</i> -BuOH	59.6	7.5	62.2	30.3
5	<i>i</i> -BuOH	22.4	0.0	89.2	10.8

Reaction conditions: 0.1 mol/L PVP-PdCl₂-C₂H₅OH 0.8 mL; nitrobenzene = 2.0 mL; $n(\text{Fe})/n(\text{Pd}) = 2/1$; solvent = 5 mL; $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Pd}) = 2$; i -PrTsOH = 1.6 mmol; temperature = 200 °C; CO pressure = 4.0 MPa; time = 4 h.

表5 P/Pd 和 Fe/Pd 摩尔比对反应的影响

Table 5 Effect of P/Pd and Fe/Pd molar ratios on the reaction

Entry	$n(\text{P})/n(\text{Pd})$	$n(\text{Fe})/n(\text{Pd})$	Conv. / %	Selectivity/ %		
				Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	0	0	12.6	0.0	25.9	74.1
2	1	0	56.2	1.0	48.3	50.7
3	0	2	47.2	2.9	5.4	91.7
4	1	2	87.7	1.2	22.5	76.2
5	2	2	100.0	2.4	35.9	61.7
6	4	2	100.0	1.3	46.3	52.4
7	2	4	100.0	1.1	34.4	64.5
8	0	4	69.1	0.0	6.8	93.3
9	0	6	87.9	0.7	9.8	89.5
10	0	8	97.5	0.6	14.3	85.1

Reaction conditions: 0.1 mol PVP-PdCl₂-C₂H₅OH 0.8 mL; nitrobenzene = 2.0 mL; C₂H₅OH = 5 mL; i -PrTsOH = 1.6 mmol; temperature = 200 °C; CO pressure = 4.0 MPa; time = 4 h.

1) 反应的转化率很低,加入配体 PPh₃ (Entry 2),反应的转化率明显升高,但生成苯氨基甲酸酯的选择性却有所下降;加入第二金属组分 FeCl₃ (Entry 3),反应的转化率和生成苯氨基甲酸酯的选择性都明显升高.同时加入 PPh₃ 和 FeCl₃ (Entry 4),反应的转化率进一步升高,生成苯氨基甲酸酯的选择性没有明显的变化.保持 $n(\text{Fe})/n(\text{Pd})$ 不变,增加 $n(\text{P})/n(\text{Pd})$ (Entries 3~6),反应的转化率逐渐升高,但生成苯氨基甲酸酯的选择性却不断下降.保持 $n(\text{P})/n(\text{Pd})$ 不变,增加 $n(\text{Fe})/n(\text{Pd})$ (Entries 5,7),生成苯氨基甲酸酯的选择性有所增加.这表明,配体 PPh₃ 和第二金属组分 FeCl₃ 都能提高催化剂的活性,增加反应的转化率.但配体 PPh₃ 促进硝基苯还原反应,生成苯胺;第二金属组分 FeCl₃ 促进硝基苯还原羰化反应,生成苯氨基甲酸酯.所以,为了提高生成苯氨基甲酸酯的选择性,只使用第二金属组分 FeCl₃,随着 $n(\text{Fe})/$

$n(\text{Pd})$ 的增加 (Entries 8~10),反应的转化率也明显升高,当 $n(\text{Fe})/n(\text{Pd}) = 8$ 时,取得比较理想的结果.

络合催化中的双金属协同效应的作用机理,文献中尚无具有充分实验依据的解释.一般认为:由于 Pd, Pt 等贵金属在 H₂, CO 等的还原性反应气氛下容易形成零价态原子,而第二种非贵金属组分 M (M = Ni²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺) 不能形成零价态原子,因而就不能形成双金属簇,所以双金属体系中的第二种过渡金属组分 M 对第一种金属 (Pd, Pt) 可能起到类似配体的作用^[8].通过本实验进一步证明了,第二金属组分可以代替有机配体,促进反应的进行.双金属络合催化剂的出现,增加了调变络合催化的方法,开辟了用无机金属代替传统有机配体的新思路,这不但使产物的提纯和催化剂的回收再利用简单化,而且对揭示金属络合催化的本质具有重要意义.

3 结论

由高分子载体 PVP 负载的催化剂体系 PVP-PdCl₂/8FeCl₃ 与传统的催化剂体系 PdCl₂/PPh₃ 相比,因为 Pd() 与 PVP 中的 N 原子发生了配位作用形成配位键,将金属离子高度分散地锚定在载体上,有效地阻止金属钯聚集成钯黑沉淀,从而大大提高了反应的转化率和选择性.同时利用双金属协同效应,用无机金属化合物代替传统的有机配体,来控制反应的方向,提高反应的选择性.这对揭示金属络合催化的本质具有重要意义.进一步的研究正在进行之中.

References

- 1 Wehman, P.; Dol, G. C.; Moorman, E. R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Fraanje, J.; Gubitz, K. *Organometallics* **1994**, 13, 4856.
- 2 Bontempi, A.; Alessio, E.; Charos, G.; Mestroni, G. *J. Mol. Catal.* **1987**, 42, 67.
- 3 Wan, B. S.; Liao, S. J.; Yu, D. R. *Appl. Catal., A* **1999**, 183, 81.
- 4 Shi, F.; Deng, Y. Q. *Chem. Commun.* **2001**, 443.
- 5 Skupinska, J.; Karpinska, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 161, 69.
- 6 Shi, F.; Zhou, H. C.; Ma, Y. C.; Deng, Y. Q. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 1517 (in Chinese).
(石峰,周瀚成,马宇春,邓友全,化学学报, **2002**, 60, 1517.)
- 7 Li, Y. Y.; Xia, C. G. *Appl. Catal., A* **2001**, 5407, 1.
- 8 Wan, B.; Liao, S.; Xu, Y. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, 63, 397.