

树脂担载金催化剂催化氧化羰化胺制对称二脲

石 峰 邓友全* 龚成科 司马天龙 杨宏洲
(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 树脂担载金催化剂可以高效、高选择性地催化氧化羰化胺制取对称二脲. 例如, 在使用苯胺作为反应物时, 其转化频率达到了 1475, 选择性达到了 99%. 此反应中不需要加入其它溶剂, 避免了溶剂引起的污染问题, 同时催化剂与反应体系易分离, 能够得到高纯度的产物.

关键词 氧化羰化, 胺, 树脂, 担载金

The Syntheses of Symmetric Ureas by Oxidative Carbonylation of Amines over Resin Immobilized Gold

SHI Feng DENG You - Quan* GONG Cheng - Ke SIMA Tian - Long YANG Hong - Zhou
(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract Symmetric ureas were synthesized with high efficiency and selectivity by oxidative carbonylation of aromatic and aliphatic amines in the presence of resin immobilized gold, *e. g.* 1475 of TOF and 99% of selectivity were achieved when using aniline as the substrate. No other organic solvent was used in the reactions and highly pure products could be obtained due to the high selectivity and the easy separation of the catalyst from the reaction system.

Keywords oxidative carbonylation, amines, resin, supported gold

二取代的脲作为一种重要的有机合成中间体已经在医药、高聚物、染料、汽油添加剂等各个方面得到了广泛的应用^[1]. 当前二取代脲主要由胺与酰氯、异氰酸酯和光气反应而制得^[2]. 现在人们已经普遍使用了 Pd^[3-5], Ru^[6], Co^[7], Mn^[8], Se^[9]以及 W^[10]等催化剂进行了胺的氧化羰化来制取对称二脲. 但是, 这些催化剂都存在着催化剂组成复杂、与产物分离困难、难以重复使用以及不可避免的用到其它有

机溶剂而造成环境污染等问题. 因此寻求一种高效、低污染的合成脲的方法已经成为当前研究的方向.

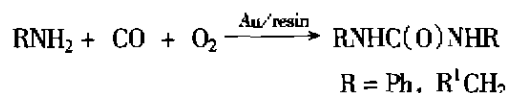
金催化剂作为一种新型的催化材料已经日益引起人们的重视. 自从无机氧化物载体担载金催化剂实现了 CO 的低温消除^[11]以来, 金催化剂已经在选择氧化^[12]、氮氧化物消除^[13]、羟醛缩合^[14]、烯烃羰化^[15]、二锡烷的合成^[16]以及催化生成新的碳碳

* E-mail: ydeng@ns.lzb.ac.cn

收稿日期: 2001-01-19, 修回日期: 2001-03-19, 定稿日期: 2001-05-19, 中国科学院知识创新和甘肃省经济贸易委员会重点技术创新支持项目(1999-549)资助

(Received January 19, 2001. Revised March 19, 2001. Accepted May 19, 2001)

键^[17]等方面得到了非常广泛的应用.最近,我们将有机金催化剂应用于含氮化合物的羰化反应并取得了非常好的结果^[18].但是该催化体系仍存在着催化效果相对较低、分离困难等问题.因此我们将金担载于树脂上,并在应用于胺类化合物的氧化羰化制取二取代的脲时取得了非常好的结果.



1 实验部分

1.1 催化剂制备

Au-Resin-1: 称取一定量的离子交换树脂(MERCK, ionexchanger IV), 用适量氢氧化钠处理后, 浸渍适量 0.004 mol/L 的氯金酸溶液, 干燥得催化剂 Au-Resin-1.

Au-Resin-2: 称取一定量离子交换树脂(MERCK, ionexchanger IV), 直接浸渍 0.004 mol/L 的氯金酸溶液, 干燥得催化剂 Au-Resin-2.

Au-Resin-3: 同 Au-Resin-1 制备步骤, 但以氢氧化钾代替氢氧化钠.

Pd-Resin-1: 同 Au-Resin-1 制备步骤, 但以

0.004 mol/L 氯钯酸代替氯金酸.

1.2 测试仪器及实验操作

使用 VG ESC ALAB 210 能谱仪、ARL 3520 ICT 原子吸收光谱仪、D/max-RBX X 射线衍射仪进行催化剂分析.

高压釜中加入反应物 3 mL (或 3 g), 催化剂 0.2 g 反应初始压力为 5.0 MPa, $p(\text{O}_2) = 1.0 \text{ MPa}$, $p(\text{CO}) = 4.0 \text{ MPa}$, 于 175℃ 反应 3 h. 反应结束后直接使用 HP 6890/5973 GC/MS 色质联用仪进行分析得到结果.

2 结果与讨论

2.1 催化剂分析表征

首先, 将实验中使用的催化剂进行了比表面积、X 光电子能谱, 以及催化剂金含量分析, 结果见表 1. 表征结果发现, 催化剂 Au-Resin-1 中金的质量百分含量为 0.51 wt%, 而其表面原子百分含量却达到了 0.81 at%, 这说明金大量集中在催化剂的表面, 同催化剂的高活性相符. 同时, 比较 Au 4f7/2 的结合能表明 Au-Resin-1 和 Au-Resin-3 中的金为还原态, 而 Au-Resin-2 中的金为离子态.

表 1 树脂担载催化剂的基本表征

Table 1 The basic properties of the immobilized catalysts

Catalyst	BET (m^2/g)	Pore radius (nm)	Binding energy (Au eV)	Au (4f 7/2 at%)	Au (Pd) (wt%)	Na (K) 1s in at%
Resin	2.82	4.64	—	—	—	—
Au-Resin-1	1.46	6.01	84.4	0.81	0.51	15.6
Au-Resin-2	—	—	85.6	0.27	0.49	—
Au-Resin-3	—	—	84.3	0.78	0.52	12.7
Pd-Resin-1	0.76	8.36	—	—	2.0	—

2.2 反应结果分析

胺氧化羰化制脲衍生物的结果列于表 2. 实验中首先使用苯胺作为反应物, 不加入其它溶剂, Au-Resin-1 作为催化剂, 探索了氧气含量对反应的影响. 结果表明, 当 $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) = 4.0:1.0$ 时效果最好 (项目 2), 其转化频率达到了 1475, 选择性达到了 99%, 远好于我们前面报道的硫酸盐修饰二氧化钨担载钯催化剂的结果 (TOF = 493)^[19]. 若进一步提高氧气的含量, 虽然其转化率稍有提高, 但选择性会有明显的下降, 因此 $p(\text{CO}):p(\text{O}_2) = 4.0:1.0$ 比较合适.

当在同一条件下使用苯胺的衍生物进行反应时发现, 随着反应物分子的增大, 其转化率明显的下

降, 特别是使用间-硝基苯胺作为反应物时则基本没有观测到反应的进行, 但是各个反应均取得了非常高的选择性 (99%, 项目 4, 5). 这表明, 该催化体系对反应物分子具有很强的选择性, 转化率降低的原因可能是空间位阻和氮原子亲电性改变共同作用的结果, 其中以甲氧基苯胺和间硝基苯胺做反应物时, 取代基使氮原子亲电性降低可能对反应转化率的影响更大. 同时, 若使用未经氢氧化钠处理的 Au-Resin-2 进行反应时发现, 该催化剂根本就没有反应活性 (项目 7). 分析表 1 中结果, 可以认为还原态的金是催化剂的活性组分, 使用氢氧化钠处理后的树脂可以促进氯金酸分解成为还原态的金. 反

应中还使用了经氢氧化钾处理的催化剂 Au-Resin-3 进行了反应(项目 8),结果表明在金的含量和状态相当的情况下,该催化剂的活性远低于使用氢氧化钠处理的催化剂 Au-Resin-1. 这表明钠在促进金离子分解的同时,还对催化剂活性位的形成起了很大的作用,是催化剂的活性组分之一.

为了进行比较,反应中同时使用了树脂担载的 Pd-Resin-1 催化剂(项目 9). 虽然钯催化剂是文献报道中活性最好的羰化催化剂之一,但担载在树脂上的钯催化剂对氧化羰化制二苯基脲的反应却基本没有活性.













为了对树脂担载金催化剂体系进行更深入的探索,实验中同时使用 Au-Resin-1 进行了脂肪族胺

的氧化羰化制二取代脲的反应(项目 10~12). 结果发现,脂肪族的胺取得了高于芳香族胺的转化率,但是其选择性较差. 其中在使用二丁胺时的副产物主要是二丁基甲酰胺(30%)和草酰四丁基脲(14%),而在丁胺作为反应物时其副产物主要是草酰二丁基脲(42%)和过度氧化的酸类化合物(12%). 但值得一提的是,在使用环己胺进行反应时,其转化率和选择性分别达到了 93% 和 97%,转化频率也达到了 1560,远好于使用二丁胺和正丁胺时的结果.

总之,树脂担载金催化剂体系可以高效、高选择性的催化氧化羰化芳胺和环胺制取二取代脲. 该体系不引入其它有机溶剂,易于分离,是一种清洁、环境友好的催化剂体系.

表 2 氧化羰化合成对称二脲结果

Table 2 Results of the oxidative carbonylation of amines to synthesize ureas

Entry	Substrate	Catalyst	Solvent	$p(\text{CO}):p(\text{O}_2)$
1		Au/Polymer 1	—	4.5:0.5
2		Au/Polymer 1	—	4.0:1.0
3		Au/Polymer 1	—	3.5:1.5
4		Au/Polymer 1	Benzene	4.0:1.0
5		Au/Polymer 1	Benzene	4.0:1.0
6		Au/Polymer 1	Benzene	4.0:1.0
7		Au/Polymer 2	—	4.0:1.0
8		Au/Polymer 3	—	4.0:1.0
9		Pd/Polymer 1	—	4.0:1.0
10		Au/Polymer 1	—	4.0:1.0
11		Au/Polymer 1	—	4.0:1.0
12		Au/Polymer 1	—	4.0:1.0

续表 2

Entry	Conversion (%)	Selectivity (%)	TOF ^a	Products
1	17	99	358	
2	70	99	1475	
3	73	90	1538	
4	43	99	780	
5	13	99	640	
6	~0	—	—	
7	~0	—	—	
8	13	99	250	
9	~0	—	—	
10	93	97	1560	
11	95	50	2040	
12	97	41	1900	

a) mol substrate/mol Au/h.

References

- McCusker, J. E.; Qian, F.; McElwee-White, L. J. *Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 159, 11.
- Yang, Y.; Lu, S. W. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 4845.
- Pri-Bar, I.; Alper, H. *Can. J. Chem.*, **1990**, 68, 1544.
- Dahlen, G. M.; Sen, A. *Macromolecules*, **1993**, 26, 1784.
- Gupte, S. P.; Chaudhari, R. V. *J. Catal.*, **1988**, 114, 246.
- Mulla, S. A.; R. Rode, C. V.; Kelkar, A. A.; Gupte, S. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 122, 103.
- Bassoli, A.; Rindone, B.; Tollan, S.; Chioccare, F. *J. Mol. Catal.*, **1990**, 60, 41.
- Dorbek, B. D.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 134, 203.
- Yoshida, T.; Kambe, N.; Murai, S.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2037.
- McCusker, J. E.; Main, A. D.; Johnson, K. S.; Grasso, C. A.; McElwee-White, L. J. *Org. Chem.*, **2000**, 65, 5216.
- Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W.-D.; Hakkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, Uzi. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 9573.
- Prati, L.; Rossi, M. *J. Catal.*, **1998**, 176, 552.
- Salama, T. M.; Okunishi, R.; Ichikawa, M. *Chem. Commun.*, **1997**, 105.
- Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J.-I.; Hosomi, A. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 7807.
- Xu, Q.; Imanura, Y.; Fujiwara, M.; Souma, Y. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 1594.
- Soloshonok, V. A.; Kacharov, A. D. *Tetrahedron*, **1996**, 52, 245.

- 17 Hashmi, A. S. K.; Schwarz, L.; Choi, Ji-Hyun.; Frost, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2285.
- 18 Shi, F.; Deng, Y. *Acta Chim. Sinica*, **2001**, *6*.
- 19 Shi, F.; Deng, Y.; SiMa, T.; Yang, H. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42/11*, 2161.

(Ed. CHENG Biao)

(DONG Hua-Zhen)

《科学出版社》化学类最新书目摘要(2)

书 名	著 者	年 份	定 价(元)
生物化学制备技术	苏拔贤	1998 年	33.00
精编分子生物学实验指南	奥斯伯	1998 年	110.00
PCR 技术实验指南	迪芬巴赫	1999 年	98.00
基因工程原理(上)(第二版)	吴乃虎	1998 年	38.80
电泳	何忠效等	1999 年	48.00
蛋白质化学研究技术与进展	夏其昌	1999 年	28.00
微生物学精要速览(影印版)	J. Nickolin 等	1999 年	45.00
遗传学精要速览(影印版)	P. C. Winter 等	1999 年	45.00
生物化学精要速览(影印版)	B. D. Hames 等	1999 年	48.00
动物生物学精要速览(影印版)	Richard D. Jurd	1999 年	38.00
生态学精要速览(影印版)	Aulay Mackenzie 等	1999 年	43.00
分子生物学精要速览(影印版)	P. C. Turner 等	1999 年	39.00
无机化学丛书(1~10 卷)	冯光熙等	1998 年	
无机化学习题精解(上册)	周井炎等著	1999 年	15.00
无机化学习题精解(下册)	胡少文等著	1999 年	12.00
表面化学	顾惕人等著	1999 年	40.00
生化生产工艺学	梅乐和等著	1999 年	38.00
化学教学论实验	李广洲等著	1999 年	15.00
大学化学新体系实验	吴泳著	1999 年	24.00
基础化学计量学	刘树深等著	1999 年	20.00
微波化学	金钦汉等编著	1999 年	42.00
有机化学习题精解(上册)	冯骏林等著	1999 年	15.00
有机化学习题精解(下册)	冯骏林等著	1999 年	22.00
图解生物化学(影印版)	Campbell, P. N. 编著	1999 年	48.00
高分子合成原理及工艺学	李克友等	1999 年	70.00
有机化合物结构鉴定与有机波谱学(第二版)	宁永成	2000 年	58.00
分析化学中的多元络合物	慈云祥	1999 年	43.00
现代原子发射光谱分析	江祖成等	1999 年	38.00
国际标准常规分析方法大全	周同惠主编	1998 年	180.00
21 世纪的分析化学	汪尔康主编	1999 年	50.00
手性合成——不对称反应及其应用	林国强等著	2000 年	55.00
化工分离工程	邓修等著	2000 年	40.00
制备色谱技术——在天然产物分离中的应用	[瑞士]K. 霍斯泰特曼等著	2000 年	25.00
稀土元素分析化学(第二版)	江祖成等	2000 年	36.00
微型无机化学实验	周宁怀主编	2000 年	25.00

邮购地址:上海枫林路 278 号科学出版社上海科学书店,邮编:200032,电话:64042123

邮购者另加邮资 15%,款到即发书