• 研究论文 •

非贵金属 Fe 催化剂体系催化硝基苯还原羰化反应

张 俊 李云平 赵邦屯*

(洛阳师范学院化学化工学院 洛阳 471022)

摘要 SiO_2 负载天然生物高分子材料壳聚糖(简称为 CS), 再络合 FeCl_3 , 所得催化剂 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$, 利用高分子载体对催化活性物种的保护和 Fe-Ni 双金属协同效应, 在催化硝基苯及其衍生物的还原羰化反应中表现出了较高的催化活性和选择性.

关键词 还原羰化; 氨基甲酸酯; 硝基苯; 壳聚糖

Non-noble Metallic Fe Catalyst Systems for the Reductive Carbonylation of Nitrobenzene

Zhang, Jun Li, Yunping Zhao, Bangtun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 471022)

Abstract A silica-supported chitosan-iron complex $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ has a good conversion for reductive carbonylation of nitrobenzene. The high activity and selectivity of the catalyst have been achieved by the synergic effect of Fe-Ni bimetallic system and the effect of polymer protection.

Keywords reductive carbonylation; carbamate; nitrobenzene; chitosan

氨基甲酸酯是一类重要的精细化学品, 在农药方面可用作杀虫剂、除草剂及杀菌剂, 在制药工业中可用作药物中间体. 另外, 氨基甲酸酯特别是二氨基甲酸酯是制备有机二异氰酸酯的重要前体, 而有机二异氰酸酯[如甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)]则是合成聚氨酯的主要原料^[1]. 由于氨基甲酸酯类化合物用途广泛, 其合成方法备受关注.

工业上传统的氨基甲酸酯类化合物的生产方法是光气法, 该法以胺为起始原料. 但光气剧毒、易燃, 且用量大, 通常须过量 50%~200%, 反应中产生大量含氯废物, 不但严重腐蚀设备, 污染环境, 还对人体健康极其有害; 而且残余氯难以分离, 影响产品质量; 另外, 该方法是经两步反应制得目标产物, 工业过程能耗大, 安全性差. 因此积极研究开发绿色、安全、经济、简洁、高效的氨基甲酸酯类化合物合成新方法以替代传统的

剧毒光气法已成为人们的共识. 以硝基化合物和醇为起始原料, 以一氧化碳为羰基化试剂, 通过还原羰化反应得到氨基甲酸酯^[2]. 该方法起始原料结构简单, 来源方便; 经一步反应即可制得目标产物, 合成路线简短; 用一氧化碳作羰基化试剂, 避免了剧毒光气的使用及腐蚀性废物的产生. 但该方法所用的催化剂为 $\text{Ru}^{[3]}$, $\text{Pd}^{[4]}$, $\text{Rh}^{[5]}$ 等金属或其配合物作用, 多为贵金属, 价格昂贵, 分离回收困难, 重复使用性也较差.

关于非贵金属 Fe 催化硝基苯还原羰化的反应, 文献中的报道极少, 在已报道的文献中, Fe 都是以羰基簇合物或极为复杂的络合物的催化剂形式参与反应. Alper 等^[6]报道用 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 催化该反应得到 52% 的转化率和 61% 的选择性. Geoffroy 等^[7]报道用 $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-NPh})_2(\text{CO})_9$ 催化该反应得到了与 Alper 相同的结果. 由于 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 以及 Fe 的其它络合物结构复杂, 制备困难, 毒性很大,

* E-mail: zhjosso@sina.com

Received May 16, 2011; revised September 14, 2011; accepted September 26, 2011.

Project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20872058).

国家自然科学基金(No. 20872058)资助项目.

价格昂贵, 催化剂不能重复使用, 没有工业应用价值.

我们发现用 SiO_2 负载天然生物高分子材料——壳聚糖(1,4-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖)(简称为 CS), 再络合 FeCl_3 , 所得催化剂 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$, 利用高分子载体对催化活性物种的保护和 Fe-Ni 双金属协同效应, 在催化硝基苯及其衍生物的还原羰化反应中表现出了较高的催化活性和选择性. $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂体系对底物有很宽的适应性, 可以合成多种二氨基甲酸酯. 由于催化剂体系 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 制备简单、价格低廉, 催化活性很高且除乙醇外不使用其他溶剂, 所以该催化剂体系环境友好, 有一定的工业应用前景.

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.

1.3 催化剂的制备

1.3.1 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂的制备

称取 1 g 甲壳素与 57 mL 1.5% 乙酸混合, 磁力搅拌下加热使之溶解, 然后再加入 2 g SiO_2 , 常温下搅拌, 滴加 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 至 $\text{pH}=13$, 抽滤, 水洗至 $\text{pH}=8$; 红外灯下烘干, 得到 $\text{SiO}_2\text{-CS}$ 载体. 称取 270.3 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加入 10 mL 乙醇, 搅拌使 FeCl_3 溶解. 称取 $\text{SiO}_2\text{-CS}$ 载体 0.5 g 于 50 mL 圆底烧瓶中, 量取 2.2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{FeCl}_3\text{-EtOH}$ 溶液, 10 mL EtOH, 80°C 回流. 抽滤, 用乙醇洗 2 次, 烘干, 得到 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂.

1.3.2 催化剂 PVP-FeCl_3 的制备

称取 270.3 mg $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 加入 10 mL 乙醇, 搅拌使 FeCl_3 溶解. 再加入 1 g 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP), 搅拌 24 h.

1.3.3 催化剂制备

催化剂 MCM41-FeCl_3 , $\text{SiO}_2\text{-FeCl}_3$ 用浸渍法制备.

1.4 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 II 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°C , 检测室 260°C . 程序升温: 初温 70°C , 恒定 2 min, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 终温 170°C , 保持 20 min.

2 结果与讨论

用高分子负载双金属催化剂催化硝基苯还原羰化反应, 反应如 Eq. 1 所示.

主要生成苯氨基甲酸酯 3 和苯胺 2 以及少量的苯基异氰酸酯 1.

2.1 不同 Fe 催化体系的影响

由表 1 可以看到, 由于高分子载体对催化活性物种的保护, CS 和 PVP 催化硝基苯还原羰化反应的活性明显高于无机化合物载体, 其中 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化体系的催化性能最佳. 而且由于 CS 不溶于普通有机溶剂, 所以该催化剂易于从反应体系中分离, 有利于产物的纯化及催化剂的回收再利用.

表 1 不同催化体系的影响^a

Table 1 Effect of different catalyst systems

Catalyst	Conv./%	Selectivity/%		
		Isocyanate	Aniline	Carbamate
FeCl_3	9.3	0.0	74.6	25.4
$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$	97.4	5.9	33.9	60.2
PVP-FeCl_3	96.0	9.5	35.4	55.1
MCM41-FeCl_3	22.1	8.2	49.5	42.3
$\text{SiO}_2\text{-FeCl}_3$	19.6	9.2	52.3	38.5

^a Reaction conditions: Cat. = 0.20 g (0.4 mmol Fe/g); $V(\text{nitrobenzene}) = 0.5 \text{ mL}$; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5 \text{ mL}$; $n(\text{NiCl}_2) = 0.16 \text{ mmol}$; $n(\text{PPh}_3) = 0.48 \text{ mmol}$; $n(p\text{-TsOH}) = 1.6 \text{ mmol}$; Temperature = 180°C ; CO Pressure = 4.0 MPa; Time = 4 h.

2.2 催化剂第二金属组分的影响

多相催化中双(多)金属催化是常见的, 但在络合催化中, 这种例子却少的多. 络合催化剂中双金属的协同效应正逐渐受到人们的重视. 如表 2 所示, 对于 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂体系, 添加不同金属离子作为助催化剂对反应有明显的影

性和选择性(Entry 3); 所以, 找寻合适的第二种金属组分是利用双金属协同效应的关键. 对于该反应体系, NiCl_2 是最佳的选择(Entry 8). 但 NiAc_2 (Entry 7) 的结果却并不理想. 这可能是由于不但金属阳离子对反应有协同作用, 氯阴离子也可以稳定催化活性物种. 同时第二种金属与铁的比例也对反应没有明显的影响(Entries 8, 9).

表 2 第二金属组分对反应的影响^a

Table 2 Effect of the second metal on the reaction

Entry	Catalyst	Conv./%	Selectivity/%		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$	62.8	16.4	46.6	37.0
2	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{FeCl}_2$	69.8	22.8	48.4	28.8
3	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{CuCl}_2$	35.1	15.8	72.2	12.0
4	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{CrCl}_3$	75.1	21.1	54.7	24.2
5	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{MnCl}_2$	90.1	16.8	36.4	46.8
6	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{CoCl}_2$	80.7	16.7	44.6	38.7
7	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{NiAc}_2$	49.1	17.8	61.3	21.0
8	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/2\text{NiCl}_2$	97.4	5.9	33.9	60.2
9	$\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3/4\text{NiCl}_2$	96.6	4.2	31.0	64.8

^a Reaction conditions: Cat.=0.20 g (0.4 mmol Fe/g); $V(\text{nitrobenzene})=0.5$ mL; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=5$ mL; $n(\text{PPh}_3)=0.48$ mmol; $n(p\text{-TsOH})=1.6$ mmol; Temperature=180 °C; CO pressure=4.0 MPa; Time=4 h.

2.3 反应温度的影响

反应温度是影响羰化反应的重要因素之一, 在分子负载型双金属催化剂催化硝基苯还原羰化反应过程中, 温度的影响如表 3 所示. 随着温度的升高, 反应的转化率和生成苯氨基甲酸酯的选择性都明显升高(Entries 1~4). 但过高的反应温度会破坏高分子载体的结构, 导致催化剂体系活性降低(Entry 5).

表 3 反应温度对反应的影响^a

Table 3 Effect of temperature on the reaction

Entry	Tem./°C	Conv./%	Selectivity/%		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	120	25.3	3.6	96.4	0.0
2	140	33.3	6.0	68.7	25.2
3	160	96.8	16.3	35.9	47.8
4	180	97.4	5.9	33.9	60.2
5	200	84.9	1.5	53.7	44.8

^a Reaction conditions: Cat.=0.20 g (0.4 mmol Fe/g); $V(\text{nitrobenzene})=0.5$ mL; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=5$ mL; $n(\text{NiCl}_2)=0.16$ mmol; $n(\text{PPh}_3)=0.48$ mmol; $n(p\text{-TsOH})=1.6$ mmol; CO pressure=4.0 MPa; Time=4 h.

2.4 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Fe})$ 的影响

$n(\text{PPh}_3)/n(\text{Fe})$ 的影响如表 4 所示. PPh_3 对硝基苯的转化极为重要, 如不向反应体系中加入 PPh_3 , 反应的转化率只有 10.9%; 随着 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Fe})$ 的增加, 硝基苯的转化率也随之不断增加, 但苯氨基甲酸酯的选择性却随

之降低.

表 4 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Fe})$ 对反应的影响^a

Table 4 Effect of $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Fe})$ on the reaction

Entry	$n(\text{PPh}_3)/n(\text{Fe})$	Conv./%	Selectivity/%		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	0	10.9	0	41.8	58.2
2	2	73.2	6.8	27.8	65.4
3	4	90.6	9.7	27.6	62.7
4	6	97.4	5.9	33.9	60.2
5	8	98.9	4.2	53.0	42.8

^a Reaction conditions: Cat.=0.20 g (0.4 mmol Fe/g); $V(\text{nitrobenzene})=0.5$ mL; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=5$ mL; $n(\text{NiCl}_2)=0.16$ mmol; $n(\text{PPh}_3)=0.48$ mmol; $n(p\text{-TsOH})=1.6$ mmol; Temperature=180 °C; CO Pressure=4.0 MPa; Time=4 h.

2.5 不同溶剂的影响

不同溶剂的影响如表 5 所示. 在 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂体系作用下, 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, 但随着醇的碳链的增长, 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. 反应在过量的醇中进行, 不需要加入另外的溶剂.

表 5 不同溶剂对硝基苯还原羰化反应结果的影响^a

Table 5 Effect of different solvent on the reductive carbonylation of nitrobenzene

Entry	Sol.	Conv.%	Selectivity/%		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	EtOH	97.4	5.9	33.9	60.2
2	<i>n</i> -PrOH	82.1	9.0	48.8	42.2
3	<i>i</i> -PrOH	65.7	18.8	69.0	12.2
4	<i>n</i> -BuOH	59.6	12.5	62.2	25.3
5	<i>i</i> -BuOH	22.4	0.0	98.1	1.9

^a Reaction conditions: Cat.=0.20 g (0.4 mmol Fe/g); $V(\text{nitrobenzene})=0.5$ mL; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=5$ mL; $n(\text{NiCl}_2)=0.16$ mmol; $n(\text{PPh}_3)=0.48$ mmol; $n(p\text{-TsOH})=1.6$ mmol; Temperature=180 °C; CO pressure=4.0 MPa; Time=4 h.

2.6 不同底物的影响

硝基苯及其衍生物的还原羰化反应如表 6 所示. 利用 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂体系, 分别以对硝基甲苯、硝基萘、间二硝基苯、对二硝基苯等一系列硝基苯的衍生物作为底物, 也都取得了非常好的结果. 这说明 $\text{SiO}_2\text{-CS-FeCl}_3$ 催化剂体系对底物有很宽的适应性. 由于真正具有工业应用价值的是多硝基底物通过还原羰化反应得到的多异氰酸酯, 而在以前的研究中, 很少涉及多硝基底物的还原羰化反应, 所以该体系具有很高的工业应用前景.

表 6 不同底物的影响
Table 6 Effect of different substrates

Substrate	Product 1	Product 2	Product 3	Conv./%	Selectivity/%		
					1	2	3
				97.4	60.2	33.9	5.9
			—	95.1	52.1	47.9	—
				96.3	55.6	39.9	4.5
				90.1	30.8	63.7	5.5
				92.6	56.1	34.7	9.2

Reaction conditions: Cat.=0.20 g (0.4 mmol Fe/g); $n(\text{raw material})=0.1$ mol; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=5$ mL; $n(\text{NiCl}_2)=0.16$ mmol; $n(\text{PPh}_3)=0.48$ mmol; $n(p\text{-TsOH})=1.6$ mmol; Temperature=180 °C; CO pressure=4.0 MPa; Time=4 h.

2.7 SiO₂-CS-NiCl₂ 催化剂体系

对于双金属效应, 当一种金属为贵金属, 一种为常见金属时, 一般视贵金属为主催化剂, 常见金属为助催化剂. 我们发现, 当两种金属都为常见金属时, 两种金属的催化作用并不相同. 如表 7 所示, 将 NiCl₂ 负载在分子载体上, 催化剂体系 SiO₂-CS-NiCl₂ 的活性没有明显提高(Entry 1). 加入第二金属组分, 也没有得到理想的结果(Entries 2~7). 这些都说明, 在双金属效应的研究过程中, 当两种金属都为常见金属时, 两种金属的催化作用并不相同, 如果互换, 则得到不同的催化结果.

表 7 SiO₂-CS-NiCl₂ 催化剂体系
Table 7 SiO₂-CS-NiCl₂ catalyst systems

Entry	Catalyst	Conv./%	Selectivity/%		
			Isocyanate	Aniline	Carbamate
1	SiO ₂ -CS-NiCl ₂	30.5	7.16	79.8	13.0
2	SiO ₂ -CS-NiCl ₂ /2CrCl ₃	13.3	0	100	0
3	SiO ₂ -CS-NiCl ₂ /2CuCl ₂	19.1	2.68	89.0	8.30
4	SiO ₂ -CS-NiCl ₂ /2MnCl ₂	14.4	0	96.6	3.34
5	SiO ₂ -CS-NiCl ₂ /2CoCl ₂	24.7	5.35	86.7	7.96
6	SiO ₂ -CS-NiCl ₂ /2FeCl ₂	47.0	11.2	60.1	28.7
7	SiO ₂ -CS-NiCl ₂ /2FeCl ₃	53.1	17.7	47.2	35.1

^a Reaction conditions: Cat.=0.20 g (0.4 mmol Ni/g); $V(\text{nitrobenzene})=0.5$ mL; $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=5$ mL; $n(\text{PPh}_3)=0.48$ mmol; $n(p\text{-TsOH})=1.6$ mmol; Temperature=180 °C; CO pressure=4.0 MPa; Time=4 h.

3 结论

SiO₂-CS-FeCl₃ 催化剂体系对底物有很宽的适应性, 可以催化许多多硝基底物在乙醇中进行还原羰化反应. 由于真正具有工业应用价值的是多硝基底物通过还原羰化反应得到的多异氰酸酯, 而以前的研究中很少涉及多硝基底物的还原羰化反应, 所以该体系具有很高的工业应用前景.

致谢 感谢中国科学院兰州化学物理研究所夏春谷研究员的帮助和指导.

References

- Zhao, X. O.; Hu, L. Y.; Geng, L. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 276, 168.
- Tafesh, A. M.; Wei, G. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2035.
- Ragaini, F.; Cenini, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 161, 31.
- Ragaini, F.; Cenini, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 109, 1.
- Kim, J. H.; Kim, D. W.; Cheong, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 1621.
- Alper, H.; Khaled, E. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6514.
- Williams, G. D.; Whittle, R. R.; Geoffroy, G. L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3936.

(A1105163 Zhao, C.)