

羰基化法合成氨基甲酸酯催化剂的研究进展

梅付名, 梅 慧, 李光兴

(华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要:对氧化羰基化法、还原羰基化法及氧化还原羰基化法3种羰基化合成氨基甲酸酯方法中催化剂的研究进展进行了综述,其中着重讨论了各种配体及助剂对催化剂活性的影响。指出今后的研究应集中在寻找高效、价廉及可重复使用的催化体系或对高效的均相催化体系进行负载化以及研究多相催化体系的催化机理。

关键词:氨基甲酸酯;氧化羰基化;还原羰基化;胺;硝基化合物

中图分类号:TQ225.26

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)08-0014-05

Advances in synthesis of carbamate esters catalyst by carbonylation

MEI Fu-ming, MEI Hui, LI Guang-xing

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The research advances in catalysts used in the synthesis of carbamate esters by oxidative, reductive and redox carbonylation are reviewed, with the emphasis on the effects of a variety of ligands and co-catalysts on the activities of catalysts. It is pointed out that the further development is to search for effective, cheap and reusable catalytic system or load active component on homogenous catalytic system, and to research into the mechanism of multiphase system.

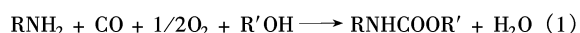
Key words: carbamate esters; oxidative carbonylation; reductive carbonylation; amines; nitro-compounds

氨基甲酸酯是非常重要的医药、农药和有机化合物中间体,被广泛用作消炎剂、肌肉松弛剂、镇痛剂、抗癫痫药和杀虫剂、除草剂以及杀菌剂等,近年来也有一些结构较复杂的氨基甲酸酯类化合物用作抗癌药物。氨基甲酸酯类化合物作为有机合成的中间体可用于合成异氰酸酯、杂环化合物、无毒聚氨酯、氨基树脂等,与烯烃、醛酮发生加成反应可生成各种用途的产品。目前,工业上合成氨基甲酸酯主要使用光气法,即由胺类化合物和醇与光气反应制得,在使用剧毒的光气为主要原料的同时,该工艺还副产氯化氢,存在环境危害严重、工艺复杂、分离纯化难度大等缺点。为此,非光气制氨基甲酸酯类化学品清洁生产技术的研究开发已成为世界各国的化学科研机构与化工企业关注的热点。非光气合成氨基甲酸酯包括羰基化法、有机碳酸酯法及脲醇解法。有机碳酸酯法是以有机碳酸酯和有机胺为原料合成氨基甲酸酯,由于受碳酸酯来源及反应的热力学平衡的制约,该法的应用受到限制,脲醇解法也具有上述两方面的缺点。羰基化法以基础化工原料——有机胺或硝基化合物和醇一步合成氨基甲酸酯,反应

工艺简单,原子利用率高,无污染,是一个典型的绿色合成路线,但是催化剂的选择是关键。因此,本文将对羰基化法合成氨基甲酸酯催化剂的研究情况进行详细综述。

1 氧化羰基化法

氧化羰基化胺类化合物合成氨基甲酸酯按反应(1)进行:



其中,R为烷基或芳香基;R'为直链烷基。

目前氧化羰基化胺类化合物合成氨基甲酸酯的催化剂有如下几种。

1.1 贵金属催化体系

在贵金属催化剂中,钯催化剂是研究得最多的由胺类化合物氧化羰基化合成氨基甲酸酯的催化剂。Alper等^[1]首次报道了利用PdCl₂/CuCl₂为催化剂,在大量的甲醇溶剂中催化氧化羰基化合成氨基甲酸酯,该催化剂对伯胺转化率和选择性均很好,而对仲胺就比较差。由于均相钯催化剂与产物分离困难,目前的研究主要集中在各种负载型钯催化剂上。

收稿日期:2006-05-12;修回日期:2006-06-18

作者简介:梅付名(1964-),男,博士,副教授,主要从事催化化学与有机合成的研究,027-87543723, mfuming@yahoo.com.cn;李光兴(1951-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为催化化学与绿色化工,027-87543732, ligxabc@public.wh.hb.cn。

Pd/C 催化剂是用途最广泛的负载型钯催化剂,也被用作氧化羰基化合成氨基甲酸酯的催化剂^[2],但是只有加入助剂 NaI 才能明显地提高 Pd/C 的催化活性。聚合物担载的双金属催化剂可以很有效地催化苯胺的氧化羰基化反应,其中将以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)担载的 PdCl₂-MnCl₂ 用于催化苯胺的氧化羰基化反应时,其转化率可达 85%,苯胺基甲酸乙酯的选择性达到 98%^[3]。如果上述反应使用以 PVP 担载的 PdCl₂-CuCl₂ 时,苯胺的转化率为 97%,苯胺基甲酸乙酯的选择性为 99%^[4]。但是由于该过程中需要一定量的碱(醋酸钠等)存在才可以很好地进行,这就限制了其研究和应用。Shi 等^[5]成功地合成了由硫酸盐修饰的二氧化锆负载的钯催化剂,并将其用于苯胺的氧化羰基化反应。当该反应使用甲醇为溶剂时,苯胺的转化率可达 100%,选择性约 99%。而以萘胺为原料时,反应 15 min 后转化率及选择性均可达到 95%,表现出良好的催化活性,催化体系潜在的强酸性可能是其在该过程具有高活性的重要原因。但是由于该催化剂负载不牢固,其分离和重复使用问题仍然难以解决。

中国科学院兰州化物所的 Shi 等^[6]开发了金催化剂,并将其用于氧化羰基化合成氨基甲酸酯。研究表明,Au(PPh₃)⁻和 Au(PPh₃)₂⁻是一类有效的胺类化合物羰基化催化剂,三苯基膦的加入可以提高该催化体系的活性和稳定性,当以 Au(PPh₃)NO₃+PPh₃ 为催化剂时苯胺的转化率可达 96%,选择性达到 83%。尽管该过程取得了较好的转化率和选择性,但其转化频率(TOF)只有 36,并且催化剂的分离和重复使用问题也难以解决。为了提高金催化剂的催化效率并解决其重复使用问题,他们进一步开展了金催化剂的固载化工作。当将金固载到树脂高聚物上时发现其催化效率大幅度提高,并且具有很好的重复使用性能。研究表明,该催化剂中金的质量分数为 1%时苯胺的转化率可达 95%,选择性接近 100%,并且该催化剂重复使用 3 次而活性基本保持不变^[7]。

另外, Li 等^[8]合成了双金属束催化剂 Os₄Au(μ-H)₃(CO)₁₂(PPh₃),并用单晶 X 射线衍射表征了其结构,用循环伏安法测定了催化剂的氧化还原电位,该催化剂可有效地催化苯胺氧化羰基化合成苯胺基甲酸甲酯的反应,苯胺的转化率为 93%,苯胺基甲酸甲酯的选择性为 82%,催化剂的转化频率达到 248。

1.2 硒催化体系

硒化合物是近几年研究得比较多的一类胺氧化羰基化催化剂体系。Kim 等^[9]的研究表明,加入碱金属碳酸盐可以有效地提高 SeO₂ 在苯胺氧化羰基化制备氨基甲酸酯反应中的催化活性,并且不同的碱金属具有如下活性顺序:SeO₂-Cs₂CO₃>SeO₂-Rb₂CO₃>SeO₂-K₂CO₃>SeO₂-Na₂CO₃>SeO₂-Li₂CO₃。其中当以 SeO₂ 为催化剂、Cs₂CO₃ 为助催化剂时,苯胺的转化率达到 81.6%,氨基甲酸酯的选择性达到 92%。Zhang 等^[10]研究了在硒催化下,在 CO 和 O₂ 作用下苯胺和各种硫醇发生氧化羰基化反应直接生成相应的硫代氨基甲酸酯,产率从中等到良好,反应在室温和无溶剂条件下进行,催化剂硒能分别加以回收且能循环使用。

1.3 铜催化体系

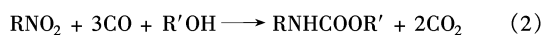
Chen 等^[11]研究发现,在 438 K、3.79 MPa、*p*(CO):*p*(O₂)=10:1 的条件下,以 CuCl₂-NaI 为催化剂氧化羰基化苯胺合成苯胺基甲酸甲酯时,苯胺的转化率为 48.6%,苯胺基甲酸甲酯的产率和选择性分别为 44.0%和 90.5%;而以 PdCl₂-NaI 为催化剂时,苯胺的转化率为 50.7%,苯胺基甲酸甲酯的产率和选择性分别为 39.8%和 78.5%。他们还用原位红外法研究了 CuCl₂-NaI 催化剂的催化机理,发现 Cu⁰(CO)₂ 是中间态^[12]。该研究组^[13]也研究了负载型铜催化剂,发现 CuO/MCM-41 和 CuCl₂/HZSM-5 具有较好的催化活性。

1.4 离子液体催化体系

Shi 等^[14]使用钯邻啡咯啉配合物为催化剂,以离子液体为催化反应介质成功地实现了苯胺的高效催化羰基化反应,其中当以 1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐离子液体(BMImBF₄)为反应介质时,该反应的 TOF 接近 5 000,进一步红外表征发现,钯配合物与离子液体发生了一定的相互作用,这可能是由于该催化体系活性高的原因。为了提高离子液体催化体系的催化效率和分离能力,他们进一步开展了固载化实验。当用溶胶-凝胶法将钯-离子液体催化体系担载于硅溶胶中时,可以大大降低离子液体的用量、催化反应的温度而催化活性基本保持不变。进一步研究表明,适量钛氧化物的引入有助于提高该催化剂的催化活性^[15]。硒-离子液体催化体系也被成功地用于苯胺的氧化羰基化反应并取得了非常好的效果^[16]。当以 [KSeO₂(OCH₃)] 为催化剂、以离子液体为反应介质时,苯胺可以被高效地转化为氨基甲酸酯,其 TOF 接近 4 000。

2 还原羰基化法

硝基化合物还原羰基化合成氨基甲酸酯按反应(2)进行:



其中, R 为烷基或芳香基; R' 为直链烷基。在反应(2)中, 以芳香硝基化合物在低碳直链醇中进行羰基化反应研究得最多。该反应需要在高温和高压(170℃、5.0~10.0 MPa)条件下进行, 同时催化剂的选择也是关键。

2.1 钯、铑和钌催化体系

近年来这方面的研究工作主要集中在配体与催化剂性能的研究上。Gasperini 等^[17]使用 $[\text{Pd}(\text{Phen})_2][\text{BF}_4]_2$ 为催化剂, 详细研究了在不同助剂条件下硝基苯的还原羰基化反应, 其中以邻氨基苯甲酸为助催化剂时转化率达到 95%, 并研究了相关机理(图 1)。研究表明, 二羰基邻啡咯啉钯配合物是反应的中间态。

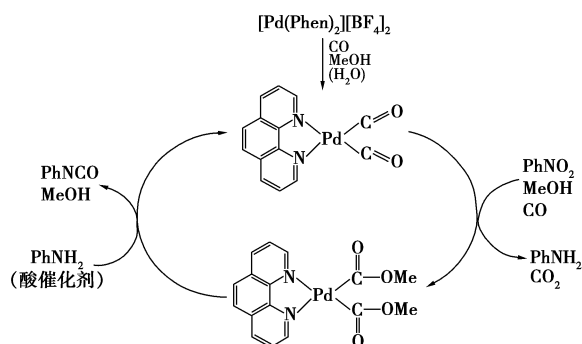


图 1 $[\text{Pd}(\text{Phen})_2][\text{BF}_4]_2$ 催化硝基苯还原羰基化机理

Gasperini 等^[18]使用 $[\text{Pd}(\text{Phen})_2][\text{BAR}_4^F][\text{Ar}^F = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$ 为催化剂, 研究了其催化二硝基甲苯羰基化合成二氨基甲酸甲酯甲苯的反应, 发现有机磷酸对其有很好的助催化作用, 当二硝基甲苯与 Pd 的摩尔比为 2 920:1 时, 在最优化的反应条件下生成二氨基甲酸甲酯甲苯的选择性为 77.6%。

P/N、P/P 双齿配体也是常见的钯盐配体。Wehman 等^[19]合成了一系列 P/N、P/P 双齿配体, 研究了 Pd 配合物催化硝基苯羰基化合成苯胺基甲酸甲酯的活性。结果表明, 钯(P/N)配合物的活性很差, 甚至根本没有活性, 不同钯(P/P)配合物的活性差异很大, 如 $\text{Pd}(\text{dppm})(\text{OAc})_2$ 完全没有催化活性, 而 $\text{Pd}(\text{dppb})(\text{OAc})_2$ 则表现出较好的催化活性, 合成的苯胺基甲酸甲酯产率为 83%。

Wehman 等^[20]研究了各种有机羧酸对

$\text{Pd}(\text{Phen})_2(\text{OTf})_2$ 的助催化性能, 结果表明, 芳香羧酸(如 2-氯苯甲酸)是 $\text{Pd}(\text{Phen})_2(\text{OTf})_2$ 的有效助剂, 在 135℃、CO 压力 8.0 MPa、2 h 反应条件下, 硝基苯的转化率为 100%, 苯胺基甲酸甲酯的选择性为 93%。Ragaini 等^[21]发现, 杂多酸也可作为 PdCl_2 的有效助剂。当催化剂为 $\text{PdCl}_2 + \text{H}_4\text{Mo}_{11}\text{PO}_{40}$ 时, 在 170℃、CO 压力 4.1 MPa、2 h 条件下, 硝基苯的转化率为 86%, 苯胺基甲酸甲酯的选择性为 87%。

Skupinska 等^[22]发现 $\text{PdCl}_2/\text{Py}/\text{Fe}/\text{I}_2$ 是一个非常有效的硝基苯还原羰基化催化体系, 当 $m(\text{PdCl}_2):m(\text{Fe}):m(\text{I}_2):m(\text{Py})$ 为 0.1:0.5:0.2:0.5 时, 硝基苯的转化率可达 100%, 苯胺基甲酸乙酯的选择性达到 96%。随后, 他们又提出了 $\text{PdCl}_2/\text{Py}/\text{Fe}/\text{I}_2$ 催化硝基苯还原羰基化的机理^[23], 见图 2。

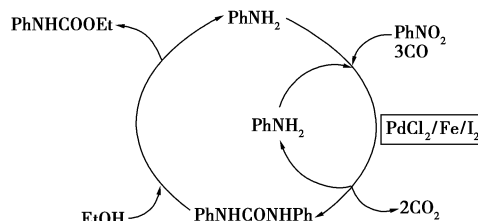


图 2 $\text{PdCl}_2/\text{Py}/\text{Fe}/\text{I}_2$ 催化硝基苯还原羰基化的机理

他们还详细研究了 $\text{PdCl}_2/\text{Py}/\text{Fe}/\text{I}_2$ 催化硝基苯还原羰基化合成苯胺基甲酸乙酯的动力学^[24], 结果表明, 硝基苯的转化速率与硝基苯的浓度、CO 的压力及催化剂的浓度均成正比。

Choudary 等^[25]使用高岭土为载体对 $\text{Pd}(\text{Bipy})_2(\text{OAc})_2$ 进行负载化, 该多相催化剂具有很好的催化活性及选择性, 容易回收, 重复使用数次后活性与选择性仍然保持不变。张俊和夏春谷^[26]比较了无机载体 SiO_2 、MCM-41 和有机高聚物载体聚乙烯吡咯烷酮(PVP)负载的钯催化剂的催化活性。当负载催化剂 PdCl_2 -PVP 和 FeCl_3 助催化剂共同存在时, 可以高效地催化硝基苯还原羰基化制氨基甲酸酯。PVP 负载钯催化剂有助于提高催化剂的活性并易于分离回收, 避免使用传统的双氮配体和双磷配体。

双核铑配合物 $[(\text{PPh}_3)_4\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ 被发现是一种高效的芳香硝基类化合物还原羰基化反应的催化剂, 当以联吡啶为助剂, 得到苯胺基甲酸甲酯的产率为 94%, 选择性接近 100%^[27]。Islam 等^[28]使用 $\text{RhA}(\text{CO})_2$ (A = 邻氨基苯甲酸) 为催化剂进行了多种硝基类化合物的还原羰基化反应研究, 并考察了 FeCl_3 、 ScCl_4 、Py、 Et_3N 、甲醇钠等助催化剂

和水、甲醇、乙醇等溶剂对反应的影响,结果表明,当使用硝基苯为原料、甲醇钠为助催化剂、甲醇为溶剂时硝基苯的转化率可达100%,苯胺基甲酸甲酯的选择性超过90%。而使用双硝基芳香化合物为原料时该催化体系未表现出很好的催化效果。

将钌催化体系应用于催化硝基类化合物还原羰基化制备氨基甲酸酯的研究较少。Ragaini等^[29]发现 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Et}_3\text{NCl}$ 是一个高活性的还原羰基化硝基类化合物的催化体系,他们对 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Et}_3\text{NCl}$ 催化硝基类化合物还原羰基化制备氨基甲酸酯的反应机理进行了深入的研究,给出了详细的机理(图3),并证明该过程的中间产物为苯胺。

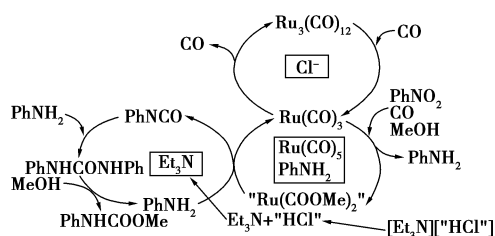


图3 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Et}_3\text{NCl}$ 催化硝基苯还原羰基化制苯胺基甲酸甲酯机理

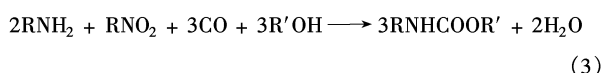
2.2 非金属催化体系

硫或硫化物是研究得较早的硝基类化合物还原羰基化催化剂。当 S 或 $\text{CS}_2 + \text{NaOAc} + \text{V}_2\text{O}_5$ 组成催化体系时,在甲醇中硝基苯被还原羰基化生成苯胺基甲酸甲酯和苯胺^[30]。当催化体系为 S 或 S 化合物(CS_2 、 H_2S 、 COS) + 甲醇钠/甲醇钾/三乙胺 + $\text{V}_2\text{O}_5/\text{NH}_4\text{VO}_3$ 时, S 、 CS_2 、 H_2S 、 COS 的催化活性比为1:1.6:7.9:13,碱的助催效果的顺序为: $\text{CH}_3\text{OK} > \text{CH}_3\text{ONa} = \text{NaOH} > \text{Et}_3\text{N}$,而 NH_4VO_3 的助催化效果比 V_2O_5 好^[31]。当使用硫催化剂时,反应需在高温和高压条件下进行。

非金属元素硒也被发现是一个很有用的硝基类化合物还原羰基化催化剂。杨瑛等^[32]使用硒为催化剂研究了硝基苯与各种醇的还原羰基化反应,结果表明,当使用直链醇进行反应时,相应氨基甲酸酯的收率随着醇碳原子数的增加而增加,当使用正己醇和正十醇为原料时,产品收率均达到95%。

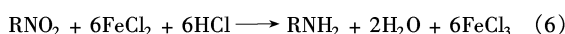
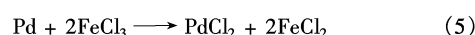
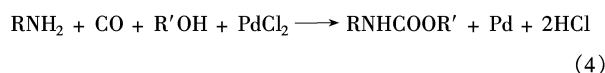
3 氧化还原羰基化法

在硝基化合物还原羰基化合成氨基甲酸酯的反应中,胺是由硝基化合物产生的中间产物^[23,29],因此当反应开始时就加入大量的胺,胺、硝基化合物和醇进行羰基化反应时可一步合成氨基甲酸酯^[33]:



其中, R 为烷基或芳香基; R' 为直链烷基。

反应(3)也可看作是有机胺氧化羰基化合成氨基甲酸酯的反应,其中硝基化合物取代氧气为氧化剂,因此反应(3)所使用的催化剂与反应(1)类似,主要是 Pd 、 Ru 和 Rh 等贵金属催化剂,但催化反应机理有所不同,例如当催化剂为 $\text{PdCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{HCl}$ 时,反应(3)的催化反应机理如下^[34]:



笔者在德国留学期间对反应(3)进行了深入的研究,发现钴-Schiff碱配合物是一类高效的催化剂^[35]。当将硝基苯、苯胺和甲醇进行羰基化反应时,在 170°C 、 CO 压力5.0 MPa、6 h的条件下,硝基苯的转化率为99%,苯胺基甲酸甲酯的选择性为98%。该催化剂对2,4-二硝基甲苯和2,4-二氨基甲苯羰基化反应也有很好的活性,得到2,4-二氨基甲酸甲酯甲苯的产率为93%,选择性为95%。该催化剂制备工艺简单,价格便宜,不含卤素离子,对设备腐蚀性小,因此具有很好的应用前景。

总之,近20年来国内外对于羰基化法合成氨基甲酸酯催化剂进行了深入的研究,得到了许多创新的催化体系,如离子液体催化体系,但是羰基化法合成氨基甲酸酯的研究目前还停留在实验室阶段,尚未见中试或工业化的报道,这主要是因为催化体系价格昂贵,催化剂的TOF不高,回收困难。而羰基化法合成氨基甲酸酯的反应过程简单,成本较低,无污染,可取代目前污染严重的光气法工艺,具有非常诱人的工业化前景。因此今后羰基化法合成氨基甲酸酯的研究应集中在以下2个方面:①寻找高效、价廉及可重复使用的催化体系或对高效的均相催化体系进行负载化,取代回收困难的贵金属催化体系;②目前对于羰基化法合成氨基甲酸酯反应的机理研究主要是集中在钯-双齿N-N配合物均相体系上,而对多相催化体系的催化机理研究很少,因此加强这方面的研究可有效地提高催化剂的活性,延长催化剂的寿命。

参考文献

- [1] Alper H, Hartstock F W. An exceptionally mild, catalytic homogeneous method for the conversion of amines into carbamate ester[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1985(16): 1141 - 1142.

- [2] Pisanu T, Chuang S S C. Carbamates synthesis on Pd/C catalysts: Gas-solid versus slurry-processes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 1192 – 1199.
- [3] Wan B, Liao S, Yu D. Polymer-supported palladium-manganese bimetallic catalysts for the oxidative carbonylation of amines to carbamate esters[J]. *Appl Catal A: General*, 1999, 183(1): 81 – 84.
- [4] Wan B, Liao S, Yu D. Oxidative carbonylation of aniline over a polymer-supported palladium-copper catalyst[J]. *Reactive & Functional Polymer*, 2000, 45: 55 – 59.
- [5] Shi F, Deng Y, Sima T, *et al.* A novel PdCl₂/ZrO₂-SO₄²⁻ catalyst for synthesis of carbamates by oxidative carbonylation of amines[J]. *J Catal*, 2001, 203(2): 525 – 528.
- [6] Shi F, Deng Y. First gold(I) complex-catalyzed oxidative carbonylation of amines for the syntheses of carbamates[J]. *Chem Commun*, 2001(5): 443 – 444.
- [7] Shi F, Deng Y Q. Polymer-immobilized gold catalysts for the efficient and clean syntheses of carbamates and symmetric ureas by oxidative carbonylation of aniline and its derivatives[J]. *J Catal*, 2002, 211(2): 548 – 551.
- [8] Li Y, Pan W, Wong W. The X-ray structure, electrochemistry and catalytic reactivity of Os₄Au(μ-H)₃(CO)₁₂(PPh₃) towards the oxidative carbonylation of aniline[J]. *J of Cluster Science*, 2002, 13(2): 223 – 233.
- [9] Kim H S, Kim Y J, Lee H, *et al.* Oxidative carbonylation of aromatic amines by selenium compounds[J]. *J Catal*, 1999, 184(2): 526 – 534.
- [10] Zhang X, Lu S. A new and facile route for the synthesis of thiocarbamates from aniline, carbon monoxide, and thiols mediated by selenium[J]. *Chemistry Letters*, 2005, 34: 606 – 607.
- [11] Chen B, Chuang S S C. CuCl₂ and PdCl₂ catalysts for oxidative carbonylation of aniline with methanol[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2003, 195(1): 37 – 45.
- [12] Chen B, Chuang S S C. In situ infrared study of oxidative carbonylation of aniline with methanol on Cu-based catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(4): 484 – 489.
- [13] Toochinda P, Chuang S S C, Chi Y. Carbamate and dicarbamate syntheses from CO/O₂/methanol/aminas[J]. *Chemical Industries (Dekker)*, 2003, 89: 369 – 378.
- [14] Shi F, Peng J, Deng Y. Highly efficient ionic liquid-mediated palladium complex catalyst system for the oxidative carbonylation of amines[J]. *J Catal*, 2003, 219(2): 372 – 375.
- [15] 石峰, 马宇春, 周瀚成, 等. 钯-离子液体/钛硅复合氧化物催化剂的合成及在胺羰化中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(9): 1781 – 1784.
- [16] Kim H S, Kim Y J, Lee H, *et al.* Ionic liquids containing anionic selenium species: Applications for the oxidative carbonylation of aniline[J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2002, 41(22): 4300 – 4303.
- [17] Gasperini M, Ragaini F, Cenini S, *et al.* Carbonylation of nitrobenzene to *N*-methyl phenylcarbamate catalyzed by palladium-phenanthroline complexes: Bifunctional activation by anthranilic acid[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2003, 204/205: 107 – 114.
- [18] Gasperini M, Ragaini F, Cazzaniga C, *et al.* Carbonylation of dinitrotoluene to dimethyl toluenedicarbamate; high efficiency of phosphorus acids as promoters for palladium-phenanthroline catalytic system[J]. *Adv Synth Catal*, 2005, 347: 105 – 120.
- [19] Wehman P, Hans M A, van Donge, *et al.* Influence of various P/N and P/P ligands on the palladium-catalysed reductive carbonylation of nitrobenzene[J]. *J Organomet Chem*, 1997, 535: 183 – 193.
- [20] Wehman P, Borst L K, Paul C J, *et al.* Influence of an aromatic carboxylic acid as cocatalyst in the palladium-catalyzed reductive carbonylation of aromatic nitro compounds[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1996, 112(1): 23 – 36.
- [21] Ragaini F, Macchi M, Cenini S. Carbonylation of nitrobenzene catalysed by palladium and heteropolyanions; a mechanistic approach[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1997, 127(1/2/3): 33 – 42.
- [22] Skupinska J, Karpinska M. Nitrobenzene carbonylation in the presence of PdCl₂/Fe/I₂ and PdCl₂/Fe/I₂/Py systems[J]. *J Mol Catal A: General*, 2000, 161(1): 69 – 73.
- [23] Skupinska J, Karpinska M. Nitrobenzene transformations in the carbonylation reaction in the presence of the PdCl₂/Fe/I₂/Py catalyst system[J]. *Appl Catal A: General*, 2004, 267: 59 – 66.
- [24] Skupinska J, Karpinska M, Olowek M. The nitrobenzene activation step in the carbonylation reaction using PdCl₂/Fe/I₂/Py catalytic system[J]. *Appl Catal A: General*, 2005, 284: 147 – 154.
- [25] Choudary B M, Rao K K, Pirozhkov S D, *et al.* An efficient heterogenized palladium catalytic system for the reductive carbonylation of nitrobenzene to methyl *N*-phenylcarbamate[J]. *J Mol Catal*, 1994, 88(1): 23 – 29.
- [26] 张俊, 夏春谷. 硝基苯还原羰化反应制备氨基甲酸酯选择性研究[J]. *化学学报*, 2003, 61(3): 427 – 429.
- [27] Mizuno T, Alper H. Reductive carbonylation of nitrobenzenes catalyzed by a new binuclear rhodium complex[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1997, 121(1): 119 – 122.
- [28] Islam S M, Mal D, Palit B K, *et al.* Reductive carbonylation of nitroaromatics using RhA(CO)₂[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1999, 142(2): 169 – 181.
- [29] Ragaini F, Ghitti A, Cenini S. Mechanistic study of the Ru₃(CO)₁₂/tetraalkylammonium chloride catalyzed carbonylation reactions of nitroarenes to carbamates and ureas: A completely revised picture[J]. *Organometallics*, 1999, 18: 4925 – 4933.
- [30] Macho V, Moravek S, Ilavsky J. Catalytic reductive carbonylation of nitrobenzene to methyl *N*-phenylcarbamate[J]. *Chemical Papers*, 1991, 45(3): 363 – 368.
- [31] Macho V, Vojcek L, Schmidtova M, *et al.* Effect of components of based catalytic system on reductive carbonylation of nitrobenzene[J]. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1992, 57(12): 2605 – 2614.
- [32] 杨瑛, 陆世维. 硒催化硝基苯的还原羰基化生成氨基甲酸酯[J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 224 – 226.
- [33] Ragaini F, Cenini S. Mechanistic studies of palladium-catalysed carbonylation reactions of nitrocompounds to isocyanates, carbamates and ureas[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1996, 109(1): 1 – 25.
- [34] Catalytica Associates, Haldor Topsoe A/S. Preparation of carbamate esters: US, 4603216[P]. 1986 – 07 – 29.
- [35] Mei F, Sundermeyer J. Synthesis of carbamate esters: DE, 102005026500. 6[P]. 2005 – 06 – 09. ■