

Co(II)salen 催化选择氧化还原羰基化合成 N, N' -二苯基脲

梅 慧, 梅付名, 李光兴

(华中科技大学化学系, 湖北 武汉 430074)

摘要:将新型双水杨叉乙二胺合钴[Co(II)salen]/对甲苯磺酸(PTS)催化体系用于硝基苯、苯胺氧化还原羰基化合成 N, N' -二苯基脲(DPU)反应, 考察了反应条件的影响。以甲苯作溶剂, 在 $n[\text{Co(II)salen}] : n(\text{PhNO}_2) = 1 : 50, n[\text{Co(II)salen}] : n(\text{PTS}) = 1, n(\text{PhNH}_2) : n(\text{PhNO}_2) = 4, 150^\circ\text{C}, p(\text{CO}) = 3 \text{ MPa}, t = 7 \text{ h}$ 时, DPU 的分离产率为 74.0%, 硝基苯、苯胺的转化率分别为 86.6% 和 91.2%。

关键词: Co(II)salen; N, N' -二苯基脲; 选择氧化还原; CO 羰基化

中图分类号: TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0035-03

Selective formation of N, N' -diphenylurea by Co(II)salen-catalyzed redox carbonylation with CO

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

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

Abstract: A novel catalytic system Co(II)salen/*p*-toluenesulphonic acid(PTS) for the synthesis of N, N' -diphenylurea (DPU) by oxidative-reductive carbonylation of nitrobenzene and aniline has been developed. The effects of reaction conditions were studied. When the reaction was carried out under the conditions as follows: $n[\text{Co(II)salen}] : n(\text{PhNO}_2) = 1 : 50, n[\text{Co(II)salen}] : n(\text{PTS}) = 1, n(\text{PhNH}_2) : n(\text{PhNO}_2) = 4, 150^\circ\text{C}, p(\text{CO}) = 3 \text{ MPa}$, and $t = 7 \text{ h}$, with toluene as a solvent, the isolated yield of DPU can reach 74% with PhNO_2 and PhNH_2 conversion of 86.6% and 91.2%, respectively.

Key words: Co(II)salen; N, N' -diphenylurea; selective redox; CO carbonylation

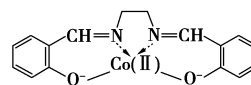
脲类化合物属农药、医药和精细化学品。 N, N' -二苯基脲(DPU)是其中重要的化合物,可作为除莠剂和杀虫剂的中间体。该产品通过聚合可得聚脲,经过醇解可得氨基甲酸酯,是合成聚氨酯的重要单体。目前工业上合成脲类化合物主要采用光气法或异氰酸酯法^[1],两者存在反应步骤多、使用高毒性的光气、反应产生腐蚀性大的氯化物和大量废液等缺点。近年来直接利用 CO 的羰基化反应来合成取代脲的方法得到广泛研究,其中较多研究集中在用贵金属(如钌、铑、钯)和它们的化合物作催化剂的硝基化合物的还原羰基化和胺的氧化羰基化反应上^[2-4],该类反应一般需要较高的温度和压力,成本较高。此外还发现硫^[5]和硒^[6]等对该类反应具有较好的催化活性,但是硫催化的羰基化反应需要较高的温度和太大的压力,且反应一般需要大幅过量的硫粉,反应完后又会产生大量的有毒含硫的废物,产品后处理比较麻烦。相比之下硒则具有良好的催化

性能且反应条件比较温和,产品的收率较高,但硒的毒性大,可能会对环境造成严重污染。Co(II)salen 的催化作用研究已经获得一定程度的进展^[7-10],但 Co(II)salen 用于 CO 的羰基化反应来合成取代脲还未见报道。笔者首次将 Co(II)salen 用于苯胺、硝基苯氧化还原羰基化合成 DPU,实验发现加入对甲苯磺酸(*p*-toluenesulphonic acid, PTS)作为助催化剂可以明显提高 DPU 的产率和硝基苯的转化率。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

催化剂 Co(II)salen(如下式所示)按照文献[11]方法合成,用质谱(MS)和元素分析方法对催化剂进行了表征。



收稿日期: 2006-06-26

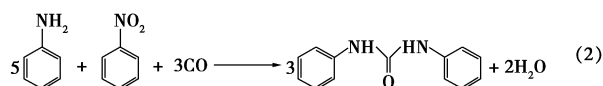
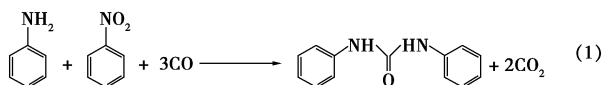
作者简介: 梅慧(1981-),女,硕士生;李光兴(1951-),男,教授,博士生导师,主要从事催化及 C₁ 化学化工研究,通讯联系人,027-87543732, ligxabc@public.wh.hb.cn。

1.2 催化羰基化反应

实验在 300 mL 不锈钢高压釜中进行,磁力搅拌。将称重后的反应物依次加入釜内,通入 1 MPa CO,置换釜内空气 3 次后放掉 CO,充入 CO 至所需压力,高压釜放于硅油浴中加热,开动搅拌器,用控温仪控制温度。反应结束后,让釜自然冷却至室温,放掉残气,打开釜盖,过滤,棕色产物沉淀析出,用无水乙醇重结晶,经干燥得无色 *N,N'*-二苯基脲针状晶体,称重。产物用熔点测定、红外、元素分析、紫外等手段确证其结构。过滤液中未反应掉的硝基苯和苯胺经减压蒸馏后用 1790 型气相色谱仪(Agilent 公司)以内标法(萘)定量分析。色谱柱为 HP-5 毛细管柱,柱长 30 m,程序升温范围:室温 ~ 110℃,升温速率 15℃/min,气化室温度 200℃,检测器温度 250℃。

2 实验结果与讨论

硝基苯与苯胺羰基化反应合成 DPU 可能按反应(1)和(2)进行^[12]:



2.1 不同催化体系对反应的影响

如表 1 所示,单独加入醋酸钴或者单独加入双水杨醛乙二胺(salen)时,因无催化活性物质生成,反应不能进行。当向体系中加入 salen 和 Co(Ac)₂ 混合物时,只有痕量的 DPU 生成。而以 Co(II)salen 作为催化剂,催化活性较好。这是因为 Co(II)salen 是一种可高度活化氧、NO 及 CO 等小分子的配合物^[13]。

表 1 不同催化体系对硝基苯和苯胺的羰基化反应的影响

反应序号	催化剂	转化率/%		DPU 产率 ^① /%	DPU 选择性 ^② /%
		硝基苯	苯胺		
1	Co(Ac) ₂	0	0	0	0
2	salen	0	0	0	0
3	Co(Ac) ₂ + salen	—	—	痕量	—
4	Co(II)salen	86.6	91.2	74.0	85.5

注:反应条件是助催化剂为 PTS, 150℃, $p(\text{CO}) = 3 \text{ MPa}$, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 0.01 \text{ mol}$, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0.04 \text{ mol}$, $n[\text{Co}(\text{II})\text{salen}]$: $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 1:50$, $n(\text{PTS}):n[\text{Co}(\text{II})\text{salen}] = 1$, 甲苯 8.5 g, 反应时间 7 h。①分离产率(基于硝基苯)等于 $2 \times$ 分离得到的 DPU 物质的量/初始加入的苯胺和硝基苯物质的量之和^[14];②基于硝基苯。

2.2 温度对反应的影响

表 2 中的数据表明,随着温度的升高,DPU 的分离产率呈现先增大后减小的趋势。实验中发现在 170℃ 反应后的产物中可见褐色的颗粒物质,可能是催化剂在高温下分解后氧化得到的 Co₃O₄。另外温度较高会促使副反应的发生,如分解等,使目的产物的产率降低。因体系有水生成,分解反应可能按 $\text{PhNHCONHPh} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{PhNH}_2 + \text{CO}_2$ 进行。

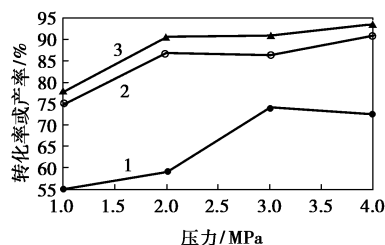
表 2 温度对硝基苯和苯胺的羰基化反应的影响

$T/\text{℃}$	转化率/%		DPU 产率/%	DPU 选择性/%
	硝基苯	苯胺		
100	—	—	痕量	—
120	15.3	25.4	4.0	26.0
150	86.6	91.2	74.0	85.5
170	53.5	55.2	42.2	78.9

注:其他反应条件同表 1, 催化剂为 Co(II)salen。

2.3 压力对反应的影响

由图 1 可以看出,压力的升高有利于 DPU 的生成。当压力达到 3 MPa 后,压力继续增大对反应的影响不大。



1—DPU 产率;2—硝基苯转化率;3—苯胺转化率
催化剂为 Co(II)salen, 其他条件如表 1

图 1 压力对硝基苯和苯胺的羰基化反应的影响

2.4 反应时间对反应的影响

硝基苯和苯胺的转化率以及 DPU 的产率和选择性都随着反应时间的延长而升高,但当反应时间超过 7 h, DPU 的产率和选择性都明显下降。很明显,而时间较长又会使生成的产物发生水解,使反应产率和选择性降低。

2.5 Co(II)salen 用量对反应的影响

实验中发现当 Co(II)salen 用量较大时反应后的物料中可见红色的 Co(II)salen 颗粒,并且产物 DPU 的产率呈下降趋势(如表 3 所示)。这是因为 Co(II)salen 浓度过大时多余的钴配合物有可能催化脲水解反应;而当 Co(II)salen 浓度过小时,则不能生成足够的活性配合物来催化羰基化反应。综合考

虑 DPU 分离产率和 Co(II)salen 的利用率, $n[\text{Co(II)salen}]:n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$ 以 2% 为宜。

表 3 Co(II)salen 用量对硝基苯和苯胺的羰基化反应的影响

$n[\text{Co(II)salen}]:$ $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$	转化率/%		DPU	DPU
	硝基苯	苯胺	产率/%	选择性/%
1:100	53.0	40.6	20.0	37.0
2:100	86.6	91.3	74.0	85.5
3:100	85.1	90.2	67.0	78.7
5:100	70.0	71.0	54.0	77.0

注:其他条件如表 1。

2.6 助催化剂用量对反应的影响

Leeuwen 等^[15]发现,当以 $\text{Pd}(\text{phen})_2(\text{OTf})_2$ 为催化剂时,芳香羧酸如苯甲酸及其衍生物,对硝基化合物的还原羰基化合成取代脲或氨基甲酸酯有明显的助催化活性,并且催化体系的催化活性对助催化剂的用量也有很大的依赖性。

笔者考察了以 Co(II)salen 为催化剂时,助催化剂 PTS 用量对羰基化反应的影响,结果见表 4。助催化剂与 Co(II)salen 的摩尔比应当在一个适宜的范围内,随着 PTS 与 Co(II)salen 摩尔比的增加,DPU 的分离产率呈现先增加后减少的趋势,当其摩尔比为 1 时 DPU 的收率达到最大。现认为 PTS 所以具有助催化活性是因为其强酸性,为反应中间体提供质子,而质子转移是完成催化循环的一个重要步骤。同时助催化剂中的阴离子也很重要,它可以与催化活性中间体配位,以提高其稳定性。但助催化剂中的阴离子如果浓度过大或是配位能力过强,则会因为与钴的配位过于稳定而不利于催化反应的进行。

表 4 助催化剂用量对硝基苯和苯胺的羰基化反应的影响

$n(\text{PTS}):$ $n[\text{Co(II)salen}]$	转化率/%		DPU	DPU
	硝基苯	苯胺	产率/%	选择性/%
0:1	30.0	37.7	16.0	53.3
1:2	81.0	84.6	51.0	63.0
1:1	86.6	91.3	74.0	85.5
2:1	12.8	20.5	7.0	54.7

注:催化剂为 Co(II)salen,其他条件如表 1。

2.7 物料比对反应的影响

d^8 金属配合物催化的硝基苯和苯胺的氧化还原羰基化合成二苯基脲通常是硝基苯先还原转化为苯胺^[16],故初始加入过量苯胺有利于反应的进行。从表 5 中结果可见,当反应使用苯胺/硝基苯摩尔比从 2 到 4 时,能使反应产率明显增加,但当苯胺过量 5 倍时,产率明显下降。Mukherjee^[17]的实验也观察到

类似的结果。当苯胺过量时,可以认为反应主要按反应式(2)进行,即反应体系中的水量也就越多,而产物 DPU 又水解为苯胺,从而 DPU 分离产率以及苯胺转化率也随之下降。

表 5 苯胺/硝基苯摩尔比对硝基苯和苯胺的羰基化反应的影响

$n(\text{苯胺}):$ $n(\text{硝基苯})$	转化率/%		DPU	DPU
	硝基苯	苯胺	产率/%	选择性/%
1:1	17.9	26.6	15.6	87.1
2:1	22.5	32.5	21.0	93.3
3:1	73.7	84.0	63.0	85.5
4:1	86.6	91.3	74.0	85.5
5:1	63.7	55.7	53.0	83.2

注:催化剂为 Co(II)salen,其他条件如表 1。

3 结语

研究了与现有文献报道的催化体系不同的新型 Co(II)salen/PTS 均相羰基化催化体系,实验表明该催化体系对硝基苯、苯胺氧化还原羰基化合成 *N,N'*-二苯基脲具有较高的活性和选择性。后续工作将进一步考察该催化体系对其他底物羰基化反应的催化性能,以及催化剂的负载化等。

参考文献

- [1] Guichard G, Semetey V, Rodriguez M, *et al.* Effective preparation of *O*-succinimidyl-2-(*tert*-butoxycarbonylamino) ethylcarbamate derivatives from β -amino acids. Application to the synthesis of urea-containing pseudopeptides and oligopeptides[J]. *J Org Chem*, 1999, 64(23): 8702 - 8705.
- [2] Gasperini M, Qagaini F, Remondini C, *et al.* The palladium-phenanthroline catalyzed carbonylation of nitroarenes to diarylureas: Effect of chloride and diphenylphosphinic acid[J]. *J Organomet Chem*, 2005, 690(20): 4517 - 4529.
- [3] Shi F, Zhang Q H, Deng Y Q, *et al.* Silica gel confined ionic liquid + Metal complexes for oxygen-free carbonylation of amines and nitrobenzene to ureas[J]. *Adv Synth & Catal*, 2005, 347(2/3): 225 - 230.
- [4] Shi F, Zhang Q H, Deng Y Q, *et al.* Silica-gel-confined ionic liquids: A new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11(18): 5279 - 5288.
- [5] Macho V, Králik M, Halmo F. New catalytic system of *N,N'*-diphenylurea synthesis from nitrobenzene, carbon monoxide and water or aniline[J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 1996, 109(2): 119 - 125.
- [6] Mei J T, Yang Y, Lu S W, *et al.* Selective formation of unsymmetric ureas by selenium-catalyzed oxidative-reductive carbonylation with CO[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 191(1): 135 - 139.

(下转第 39 页)

