

# 乙酰丙酮钌催化硝基苯氢转移氢化制苯胺

王巍 刘晶晶 张龙\*

(长春工业大学化学工程学院, 吉林省石化资源与生物质综合利用工程实验室 长春 130012)

**摘要** 以自制的乙酰丙酮钌配合物( $\text{Ru}(\text{acac})_3$ )为催化剂, 甲酸钠为氢供体, 十六烷基三甲基溴化铵为乳化剂, 研究了水溶液中催化硝基苯氢转移氢化制苯胺的工艺。确定了适宜反应条件为: 甲酸钠和硝基苯摩尔比为2:1, 反应温度80℃, 反应时间4.0 h,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 用量为硝基苯质量的4%。硝基苯的转化率和苯胺产率分别为100%和96.65%, 表明 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 对硝基苯氢转移氢化制苯胺具有优异的催化作用。

**关键词** 乙酰丙酮钌, 氢转移, 硝基苯, 苯胺

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)04-0389-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20372

铂族金属乙酰丙酮(acac)配合物对化学反应具有亲电性、亲核性和特殊的氧化还原选择性, 已成为有机合成反应较理想的均相高效催化剂<sup>[1]</sup>。如 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 可分别催化 $\alpha, \beta$ -不饱和酸酯二聚硅的氢化反应及不对称氧化还原反应<sup>[2]</sup>和 $\text{CO}/\text{H}_2$ 合成乙二醇及催化选择性还原二羧酸单酯<sup>[3]</sup>。 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 是苯基吡啶水溶液的较强光还原剂, 用于催化含硫芳烃的氢化<sup>[4]</sup>。 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 是一种结构简单、稳定的配合物, 多被用作金属有机化合物化学气相沉淀(MOCVD)前驱体<sup>[5]</sup>和甲烷燃烧的均相催化剂<sup>[6]</sup>。

苯胺是一种重要的精细化学品和有机中间体, 广泛用于医药、染料、农药、炸药、香料、橡胶硫化促进剂及聚氨酯等工业。目前, 苯胺的工业生产是采用硝基苯高压催化加氢法。

催化氢转移氢化法<sup>[7]</sup>使用含氢的多原子化合物代替氢气作为氢源, 可使氢化过程在常压和较低反应温度下进行。该方法最早出现在石油催化裂化过程的二次反应中。近年来, 国内外对催化氢转移氢化法的反应条件、催化剂和氢供体均开始深入研究。Liou等<sup>[8]</sup>报道了以铈配合物作催化剂, 用不同仲醇做氢供体, 在150℃, 经7.0 h反应, 还原芳香族硝基化合物制芳胺, 芳胺的产率在14.1%~100%之间。

本文以 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 为催化剂, 甲酸钠为氢供体, 十六烷基三甲基溴化铵为乳化剂, 在水溶液中, 常压下, 80℃, 反应时间4.0 h, 完成了硝基苯氢转移氢化制苯胺。硝基苯的转化率可达100%, 苯胺的产率高达96.65%。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

AVATAR-360型傅里叶红外光谱仪(美国Nicolet公司); AV400型核磁共振波谱仪(400 MHz, 瑞士Bruker公司); X-6型精密显微熔点测定仪(北京中仪博腾科技有限公司); vario EL型自动元素分析仪(德国Elementar公司); GC6890型气相色谱仪(美国Agilent公司), 气相色谱条件为: 进样口温度为220℃; 检测器温度为240℃; 色谱柱Agilent 19091N-133 HP-INNOWAX Polyethylene Glycol; 氢离子火焰检测器。

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $w(\text{Ru}) > 37.00\%$ , 上海久岭化工有限公司); 乙酰丙酮(工业级, 西陇化工股份有限公司); 硝基苯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 其它试剂均为分析纯。

催化剂  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 按文献[9]方法制得。所得产物熔点为  $260 \sim 262\text{ }^\circ\text{C}$  ,与文献值<sup>[9]</sup>  $260\text{ }^\circ\text{C}$ 一致,元素分析(计算值)/% :C 45.27(45.18) ,H 5.21(5.27)。

1.2 硝基苯的催化氢化制苯胺

将 27.20 g (0.4 mol) 甲酸钠溶于 50 mL 水中,依次加入 20.0 mL (0.2 mol) 硝基苯、0.96 g  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 及 0.05 g 十六烷基三甲基溴化铵。在 150 mL 三口烧瓶中,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  搅拌回流反应 4 h 后将反应体系过滤,滤液用 30 mL 乙醚萃取后用气相色谱检测产物和反应物的含量,计算产率和转化率。

2 结果与讨论

2.1 氢供体种类的选择

在常压、 $80\text{ }^\circ\text{C}$  ,反应 4 h,水 50 mL,底物硝基苯为 20 mL(0.2 mol) ,催化剂  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  为 0.96 g ,十六烷基三甲基溴化铵 0.05 g 条件下,分别加入不同氢供体。考察了氢供体对硝基苯催化氢化反应的影响结果见表 1。

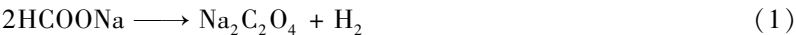
表 1 氢转移试剂对硝基苯氢转移氢化过程的影响

Table 1 Effect of the hydrogen transfer reagent on the hydrogenation of nitrobenze to aniline

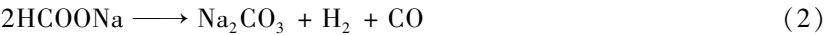
Hydrogen donor	Added amount/g	Yield of aniline/%	Nitrobenzene conversion ration/%
Sodium formate	27.20	96.65	100
Ammonium formate	25.20	95.68	100
Sodium hypophosphite	42.40	92.91	93.24
Isopropanol	24.04	11.19	14.1
Hydrazine hydrate	20.02	29.72	26.55

Reaction conditions :nitrobenzene 0.2 mol ,  $m(\text{catalyst})/m(\text{nitrobenzene})=0.04$  ,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  , 4 h.

由表 1 可知,甲酸钠和甲酸铵为氢供体比次磷酸钠、异丙醇和水合肼的反应活性好。这是因为甲酸盐在反应中先电离出甲酸根离子,再与催化剂作用进行催化加氢反应,甲酸根与其阳离子的分离取决于键的极性和分子内甲酸的氧与阳离子的距离<sup>[10]</sup>。甲酸钠分解的主要机理<sup>[7]</sup>为:



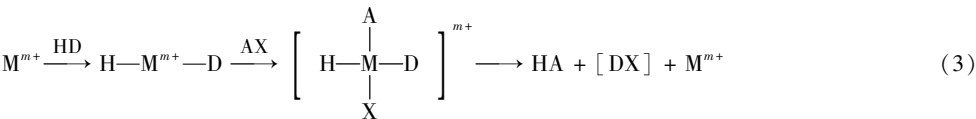
平行反应有:



在氢化制苯胺的反应中,无气体产生;反应结束后,反应液 pH 值为 8.5 左右,为碱性溶液,滴入盐酸无气体产生;原溶液反应完经乙醚萃取后剩余的副产物溶液滴加硫酸后,加热有刺激性气味生成。滴加酸性高锰酸钾,高锰酸钾的紫色退去;滴加氯化钙溶液,有白色沉淀生成,由此确定副产物中有草酸根离子。因而本反应中甲酸钠首先按反应式(1)分解生成草酸钠和  $\text{H}_2$  气。

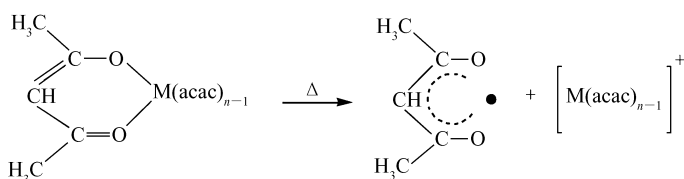
实验结果表明,甲酸钠为氢供体的反应效果略优于甲酸铵,故选择甲酸钠为硝基苯氢转移氢化制苯胺反应的氢供体。

关于氢转移氢化催化机理,可用式(3)予以说明。一个金属催化中心  $\text{M}^{m+}$  ( $m=0,1,2\cdots$ ) 与氢供体(HD)和受体(AX)结合,然后 HA 及 DX 从  $[\text{HAXDM}]^{m+}$  上消除,重新释放出  $\text{M}^{m+}$  ,用于下一循环<sup>[11]</sup>。

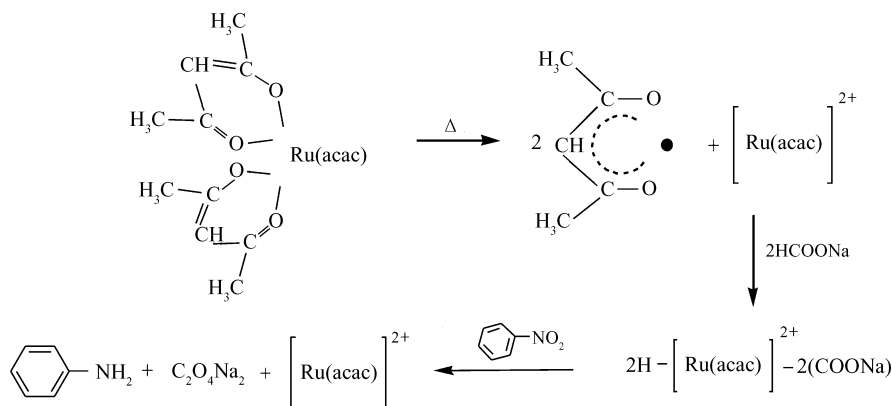


金属中心的催化活性要看它与供体、受体和溶剂之间的作用是否适宜。它与任何一种物质作用过强均不利于氢转移氢化催化反应的进行。在配位催化中,除了中心金属离子外,配体的选择也至关重要。通常配体通过改变中心原子的电子云密度以及空间环境影响催化剂的性能。由于中心金属原子的这些变化,导致了反应物在中心金属原子上的配位以及在中心金属原子上发生的一系列变化。

在  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  分子中,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$  中的氧与  $\text{Ru}^{3+}$  形成螯合环, 在加热条件下, 乙酰丙酮配合物经热分解可产生自由基<sup>[12]</sup>:



上述的催化氢转移的催化机理可表示为:



## 2.2 反应时间的确定

在上述反应条件下, 以甲酸钠为氢供体, 考察反应时间对硝基苯转化率和苯胺产率的影响, 结果如图1所示。由图1可以看出, 反应初期, 苯胺的产率和硝基苯的转化率均随着反应时间增加而升高, 当反应时间达到 4.0 h 时, 苯胺的产率达最高 96.65%, 硝基苯的转化率达到 100%。从 4.0 ~ 6.0 h 苯胺产率和硝基苯的转化率基本不再变化, 故确定反应时间为 4 h。这比文献<sup>[8]</sup>报道以铈配合物为催化剂, 环己醇为氢供体 150 °C 反应 7 h, 催化硝基苯氢转移氢化制苯胺反应的苯胺产率 74.2% 高很多, 且反应时间缩短。

## 2.3 反应温度的确定

其它条件不变, 改变反应温度, 考察反应温度对催化硝基苯氢转移氢化制苯胺的影响, 结果如图2所示。由图2可见, 反应温度从 60 °C 升至 80 °C, 苯胺的产率从 0 达到 96.65%, 硝基苯的转化率从 1.00% 达到 100%。温度继续升高硝基苯的转化率和苯胺的产率几乎不变。这是因为 80 °C 是催化剂最佳活性温度。这比硝基苯在醇溶液中, 分别用  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、NiB 或 Renay-Ni 为催化剂的催化反应温度 190 ~ 230 °C 低很多, 且反应时间缩短<sup>[13]</sup>。

## 2.4 催化剂用量的确定

其它条件不变, 改变  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  用量, 考察催化剂用量对苯胺产率和硝基苯转化率的影响, 结果如图3所示。由图3可见, 随着催化剂  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  用量增加, 硝基苯的转化率和苯胺的产率逐渐增加, 当催化剂的质量为硝基苯质量的 4% 时, 苯胺的产率达到最大 96.65%, 硝基苯的转化率达到 100%, 而当催化剂的质量继续增加至 6% 时, 苯胺的收率不再有明显增加, 硝基苯的转化率保持不变。因此, 催化剂  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  的最佳用量为反应物硝基苯质量的 4%。

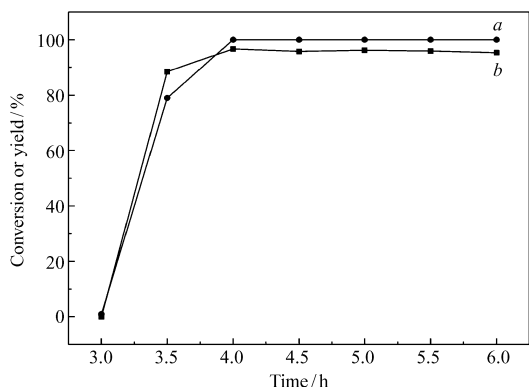


图1 反应时间对硝基苯氢转移加氢的影响  
Fig.1 Effect of reaction time on the hydrogenation of nitrobenzene to aniline

a. conversion of nitrobenzene; b. yield of aniline

Reaction conditions: nitrobenzene 0.2 mol,  $m$  (catalyst)/ $m$  (nitrobenzene) = 0.04, sodium formate as hydrogen donor, 80 °C

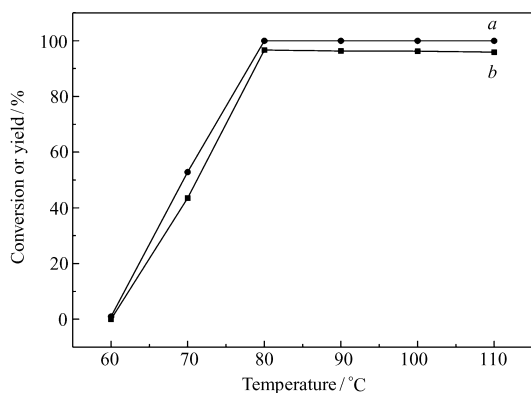


图2 反应温度对苯胺产率和硝基苯转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the hydrogenation of nitrobenzene to aniline

a. conversion of nitrobenzene; b. yield of aniline

Reaction conditions: nitrobenzene 0.2 mol,  $m(\text{catalyst})/m(\text{nitrobenzene}) = 0.04$ , sodium formate as hydrogen donor, 4 h

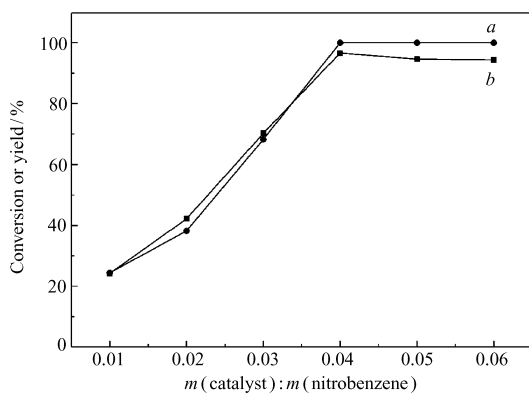


图3 催化剂用量对硝基苯氢转移加氢的影响

Fig. 3 Effect of catalyst dosage on the hydrogenation of nitrobenzene to aniline

a. conversion of nitrobenzene; b. yield of aniline

Reaction conditions: nitrobenzene 0.2 mol, sodium formate as hydrogen donor, 4 h, 80 °C

### 3 结 论

以自制的  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  配合物为催化剂, 甲酸钠为氢供体, 十六烷基三甲基溴化铵为乳化剂, 研究了在水中  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  催化硝基苯氢转移氢化制苯胺的工艺。发现在甲酸钠和硝基苯摩尔比 2:1, 反应温度 80 °C, 反应时间 4.0 h,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  用量为硝基苯质量的 4% 条件下, 硝基苯的转化率和苯胺的产率分别为 100% 和 96.65%。表明  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  催化剂对硝基苯氢转移氢化制苯胺有良好的选择性能和催化活性, 是一种新型、高效、安全的硝基苯氢转移氢化制苯胺的新工艺。

### 参 考 文 献

- [1] CHANG Qiaowen, LIU Weiping, ZHANG Ni, *et al.* Synthesis and Application of Acetylacetonate Platinum Group Metal Organic Complexes[J]. *Precious Met*, 2009, **30**(1): 63-68 (in Chinese).  
常桥稳, 刘伟平, 张妮, 等. 乙酰丙酮铂族金属有机配合物的合成现状及用途[J]. *贵金属*, 2009, **30**(1): 63-68.
- [2] Lewis F D, Salvi G D. Platinum(II) Bis( $\beta$ -diketonates) as Photoactivated Hydrosilation Catalysts[J]. *Inorg Chem*, 1995, **34**: 3182-3189.
- [3] Duranleau R G. Process for Preparing Low Molecular Weight Oxygenated Compounds from Syngas Using a Novel Catalyst System; USA, 4421863[P], 1983-12-20.
- [4] Dedeian K, Djurovich P I, Garces F O, *et al.* A New Synthetic Route to the Preparation of a Series of Strong Photoreducing Agents: fac Tris-Ortho-Metalated Complexes of Iridium(III) with Substituted 2-Phenylpyridines[J]. *Inorg Chem*, 1991, **30**(8): 1685-1687.
- [5] Kodas T T, Hampden-Smith M J. The Chemistry of Metal CVD[M]. New York: Wiley-VCH, 1994: 394-395.
- [6] Zaspalis V T, Van Praag W, Keizer K, *et al.* Reactor Studies Using Alumina Separation Membranes for the Dehydrogenation of Methanol and *n*-Butane[J]. *Appl Catal A*, 1991, **74**(2): 223-234.
- [7] GONG Ling, ZHOU Shaodong, CHEN Xinzhi. Research Progress in Hydrogen Transfer Reaction[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2010, **29**(3): 478-483. (in Chinese).  
龚灵, 周少东, 陈新志. 氢转移反应的研究概述[J]. *化工进展*, 2010, **29**(3): 478-483.
- [8] Liou K F, Cheng C H. Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Secondary Alcohols Using Rhodium Complexes as Catalysts[J]. *Org Chem*, 1982, **47**(15): 3018-3021.
- [9] Akira Endo, Masatsugu Kajitani, Masao Mukaida, *et al.* A New Synthetic Method for Ruthenium Complexes of  $\beta$ -Diketones from 'Ruthenium Blue Solution' and Their Properties[J]. *Inorg Chim Acta*, 1988, **150**: 25-34.
- [10] Rajagopal S, Spatola A F. Mechanism of Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenolysis of Aryl Chlorides by Formate Salts[J]. *Org Chem*, 1995, **60**(5): 1347-1355.
- [11] SHU Chang, ZHENG Chunzhi, WANG Rijie, *et al.* Catalytic Hydrogenation and Its Applications in Organic Synthesis[J]. *Chemistry*, 2004, **67**: 1-9 (in Chinese).

舒畅,郑纯智,王日杰,等. 催化转移加氢[J]. 化学通报,2004,67:1-9.

[12] Lenka S, Tripathy A K. Grafting Vinyl Monomers onto Cellulose; VII. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Cellulose Using Acetylacetonato Cobalt( III ) Complex[J]. *Appl Polym*, 1982, 27(5):1859-1863.

[13] YAN Xinhuan, LI Xiaonian, LUO Xiongjun, et al. A Method for Preparation Aniline; CN, 1660771. A[P], 2005-08-31 (in Chinese).

严新焕, 李小年, 罗雄军, 等. 一种苯胺的制备方法: 中国, 1660771. A[P], 2005-08-31.

## Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline *via* a Hydrogen Transfer Process Catalyzed by Tris( acetylacetonato ) ruthenium( III )

WANG Wei, LIU Jingjing, ZHANG Long\*

(Jilin Provincial Engineering Laboratory for Complex Utilization of Biomass and Petroresources, School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

**Abstract** Using home-made tris( acetylacetonato ) ruthenium( III ),  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ , as catalyst, the hydrogenation of nitrobenzene to aniline *via* a hydrogen transfer process using sodium formate as hydrogen donor was investigated. The effects of reaction conditions such as temperature, time, dosage of catalyst and categories of hydrogen donor were investigated. The optimized reaction conditions are: the reaction temperature is 80 °C, the reaction time is 4 h and the molar ratio of sodium formate to nitrobenzene is 2:1. Under optimized conditions, the conversion of nitrobenzene is nearly 100% with 96.65% yield of aniline. This result shows that  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  exhibits good catalytic activities in the hydrogenation of nitrobenzene.

**Keywords** tris( acetylacetonato ) ruthenium( III ), catalytic transfer hydrogenation, nitrobenzene, aniline

### 第十三届应用化学年会组委会第一轮通知

由中国化学会应用化学专业委员会主办,中国科学院长春应用化学研究所承办的“应用化学与社会和谐发展”第十三届全国应用化学年会将于2013年8月23~26日在长春召开,这是中国应用化学界学者的一次盛会。本届学术会议旨在促进应用化学的学术交流与发展。届时来自全国各地的著名科学家及青年学者将汇聚一堂,报道应用化学领域的最新研究成果,研讨应用化学领域的发展趋势、学科前沿与研究热点。热诚欢迎各高等院校、科研院(所)以及企事业单位的科研、工程技术人员和管理人员与研究生踊跃参加。

**会议主题:**(A)应用化学与环境友好材料;(B)应用化学与绿色储能及转换材料;(C)应用化学与社会安全;(D)应用化学与化工新材料;(E)应用化学与教育;(F)应用化学企业论谈。

**征文要求:**(1)符合会议主题、未公开发表的论文均可应征。(2)应征论文需提供1~2页中文摘要,同时接受英文撰写稿件。组委会聘请专家对论文进行审核,录用后,将发通知告知作者。优秀论文将推荐在《应用化学》发表。(3)应征论文请用E-mail投到《应用化学》编辑部邮箱 yyhxn@ciac.jl.cn,投稿时主题中请注明论文所属征文范围(征文领域编号)。征文请用Word文件保存以便编排收录在光盘中。版面24 cm×16 cm(A4纸),作图尺寸8 cm×6 cm,论文标题用小二号黑体;作者用小四号仿宋体(报告人用下划线标明),工作单位、邮编及摘要均用小五号宋体,正文均用五号宋体,采用单倍行距。(4)摘要首页脚注注明通讯作者职称、电话、E-mail和简介。

会议联系地址:长春市人民大街5625号 中国科学院长春应用化学研究所 2013年全国应用化学年会秘书组  
邮编:130022 E-mail:yyhxn@ciac.jl.cn 联系人:孙智权 电话:0431-85262016 传真:0431-85262881  
详情请登录 <http://www.ciac.jl.cn/yyhxn>