

# 碳酸铯催化胺与 CO<sub>2</sub> 有效转化制备有机脲类化合物

熊南妮, 王春蓉, 陈阳\*, 周明东\*

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 以 CO<sub>2</sub> 和有机胺为原料直接制备有机脲类化合物, 反应过程中无任何脱水剂参与, 考察反应的温度、压力、反应物浓度、时间、溶剂、催化剂与助剂种类及用量对反应的影响, 得到的最佳反应条件为: 温度 190 °C、CO<sub>2</sub> 压力 4.5 MPa、以无机盐碳酸铯 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 为碱性催化剂、溴化四正丁铵 (*n*-Bu<sub>4</sub>NBr) 为助剂、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂、有机胺的浓度为 6.67 mol/L、反应时间 6 h (部分 24 h), 在该条件下制备了 15 种对称型不同烷基或芳基取代的有机脲类化合物, 气相色谱 (GC) 分离产率可达 42%~80%, 采用 <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 对所得产物的结构进行了表征, 并分析了可能的反应机理。该法具有方便高效、环境友好和原子经济的特点。

**关键词:** 二氧化碳; 有机胺; 无机盐碳酸铯; 对称型有机脲; 机理; 精细化工中间体

中图分类号: O622 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2082-07

## Preparation of organic urea compounds by efficient conversion of amines and CO<sub>2</sub> catalyzed by cesium carbonate

XIONG Nanni, WANG Chunrong, CHEN Yang\*, ZHOU Mingdong\*

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** Organic urea compounds were prepared directly from CO<sub>2</sub> and organic amines without any dehydrating agent participating in the reaction process. With regulation of factors such as temperature, pressure, reactant concentration, time, solvent, type and dosage of catalysts and additives, the optimal reaction conditions were obtained as follows: temperature of 190 °C, carbon dioxide pressure of 4.5 MPa, inorganic salt Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as catalyst, *n*-Bu<sub>4</sub>NBr as additive, and *N*-methyl pyrrolidone (NMP) as solvent, amine of 6.67 mol/L, reaction time of 6 h (certain reaction 24 h), 15 symmetric organic urea compounds with different alkyl or aryl substitutions prepared under the optimal reaction conditions exhibited separation yields ranging from 42% to 80%. The compounds obtained were then characterized by <sup>1</sup>HNMR and <sup>13</sup>CNMR, and analyzed for possible reaction mechanism exploration. This method showed characteristics of convenience, efficiency, environmental friendliness, and atomic economy.

**Key words:** carbon dioxide; organic amines; inorganic salt cesium carbonate; symmetric organic ureas; mechanism; fine chemical intermediates

碳捕获、利用与封存 (CCUS) 是应对全球气候变化的关键技术之一, 受到人们的高度重视, 世界各国纷纷加大研发力度, 努力实现工业大规模减排。近年来, 利用 CO<sub>2</sub> 转化为各种化学品的研究成果报道很多<sup>[1-7]</sup>。其中, 有机脲是一类羰基化合物<sup>[8-9]</sup>, 是重要的精细化学品和化工原料, 可广泛应用于药物<sup>[10]</sup>、医药中间体<sup>[11]</sup>、农业化学品<sup>[12]</sup>和光学功能材

料<sup>[13]</sup>等的合成。但有机脲类化合物的传统合成方法需使用光气<sup>[14]</sup>、异氰酸酯<sup>[15]</sup>、过渡金属<sup>[16]</sup>、CO<sup>[17]</sup>等对环境污染较大且剧毒的化学品, 而碳酸二甲酯 (DMC) 法<sup>[18]</sup>由于其价格较昂贵, 生产工艺复杂, 不适用于工业化生产。

CO<sub>2</sub> 作为丰富、廉价、可再生的碳一资源, 将其与胺类物质直接羰基化合成有机脲是非常具有吸

收稿日期: 2023-08-30; 定用日期: 2023-10-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230719

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金资助项目 (2021-BS-249); 辽宁省自然科学基金资助项目 (LJKZ0373)

作者简介: 熊南妮 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 852182458@qq.com。联系人: 陈阳 (1989—), 男, 讲师, E-mail: chenyang@lnpu.edu.cn; 周明东 (1980—), 女, 教授, E-mail: mingdong.zhou@lnpu.edu.cn。

引力的,也是应对 CO<sub>2</sub> 温室气体减排化工利用的发展方向<sup>[19-20]</sup>。近年来,以无机碱或有机碱为催化剂的反应体系受到了人们的关注。KONG 等<sup>[21]</sup>研究了 KOH/聚乙二醇(PEG)1000 为共同催化剂下的有机胺与 CO<sub>2</sub> 合成有机脲的反应,烷基胺的转化率为 40%~84%,相应有机脲产物的收率为 33%~82%,但该反应体系的底物普适性受到限制,芳胺在该体系下不发生反应。CHOI 等<sup>[22]</sup>报道了 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中 K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对烷基胺与 CO<sub>2</sub> 合成 1,3-二烷基脲的催化性能,该反应体系的最大收率可达 87%,然而,所制备的不同烷基脲的收率相差较大且种类较少。方涛等<sup>[23]</sup>探究了以乙腈为溶剂, CsOH 催化的正丁胺与 CO<sub>2</sub> 合成 *N,N'*-二丁基脲的反应,原料的转化率可达 94%,但有副产物 *N*-丁基乙酰胺生成,其反应体系并未考察其他烷基脲的普适性及催化剂的回收利用。REN 等<sup>[24]</sup>使用有机碱 1,8-二偶氮杂双螺环[5.4.0]十一-7-烯(DBU)为催化剂,考察了 DBU 对芳胺混合烷基胺与 CO<sub>2</sub> 合成芳基烷基有机脲的影响,该反应体系具有较好的底物普适性和产物收率,但需要加入添加剂, -60 °C 的反应温度也限制了该体系的工业化应用。ZHAO 等<sup>[25]</sup>以有机碱 1,5,7-三叠氮双环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)为催化剂,催化有机胺与 CO<sub>2</sub> 反应合成有机脲,该反应体系下芳基胺和烷基胺都可顺利转化,产物收率良好,但反应时间较长,而且额外加入的金属添加剂及硅烷限制了催化剂的回收利用。

本文属于 CCUS 领域的子集,其中 CO<sub>2</sub> 为直接利用。为开展 CO<sub>2</sub> 高效、清洁的化学转化与利用、合成高附加值的精细化学品,以 CO<sub>2</sub> 和有机胺为原料,无机盐碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)为碱性催化剂,合成了高端有机脲类精细化学品。对反应条件进行了优化,讨论了不同烷基及芳基的有机胺底物对反应体系的影响,考察了催化剂的循环使用性能,分析了反应的可能机理。反应过程中未加入任何脱水剂,水为唯一的副产物。该工作有望替代光气法或异氰酸酯法的传统工艺,为国内有机脲类产品清洁合成技术开拓一条温室气体 CO<sub>2</sub> 化学方法固定的新途径。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

正丁胺、正戊胺、正辛胺、正癸胺、对甲基苯胺、氟化钠(NaF)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸钾(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、氢氧化钾(KOH)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 分析纯,阿达玛斯贝塔(上海)化学试剂有限公司;正壬胺,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正庚胺,分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;乙胺、正丙胺、正己胺、环己胺、环己甲胺、苯胺、对氯

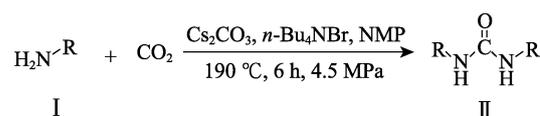
苯胺、对甲氧基苯胺、NMP、三苯基膦(PPh<sub>3</sub>)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、四正丁基氯化铵(*n*-Bu<sub>4</sub>NCl)、四正丁基溴化铵(*n*-Bu<sub>4</sub>NBr)、四正丁基碘化铵(*n*-Bu<sub>4</sub>NI)、4Å 分子筛,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、乙腈(CH<sub>3</sub>CN)、二甲基亚砜(DMSO)、1,4-二氧六环,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乙酸乙酯、石油醚,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;CO<sub>2</sub> (体积分数 99.99%),抚顺市兴旺有限公司。

AUY120 型电子天平,日本 Shimadzu 公司;A60 气相色谱仪,常州磐诺公司;YZPR-100 型高压平行反应釜,上海岩征仪器公司;DZ-2BCIV 真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;AVANCE III 400 MHz 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;SR 80-2 离心机,常州苏瑞仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 对称型有机脲类化合物(II)的合成

合成路线如下所示:



R=乙基(a),正丙基(b),正丁基(c),正戊基(d),正己基(e),正庚基(f),正辛基(g),正壬基(h),正癸基(i),环己基(j),环己基甲基(k),对甲基苯基(l),苯基(m),4-氯苯基(n),4-甲氧基苯基(o)

向 100 mL 高压反应釜中依次加入 0.326 g (1.0 mmol) Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、0.323 g (1 mmol) *n*-Bu<sub>4</sub>NBr、有机胺 I (60 mmol)、NMP 9 mL,其中,有机胺与 NMP 已提前用 4Å 分子筛除水,高压反应釜室温通入已干燥的 CO<sub>2</sub> 并排出釜内空气,加料后升温至 190 °C,反应 6 h。反应结束后,将高压反应釜冷却至室温。将釜内液体倒入 500 mL 烧杯中,加入 200 mL 去离子水沉降,有白色固体析出,抽滤,放入 40 °C 真空干燥箱中干燥 1 h,得到白色固体产物 II a~k。反应结束后,釜内液体通过柱层析〔洗脱液: V(石油醚): V(乙酸乙酯)=5:1〕分离纯化,得到白色固体产物 II l~o。未反应完的原料 I 经柱层析〔洗脱液: V(石油醚): V(乙酸乙酯)=1:1〕后进行回收。按式(1)计算产物的分离产率(Y),按式(2)计算原料 I 的回收率(R):

$$Y/\% = \frac{\text{实际得到的产物质量}}{\text{理论产物质量}} \times 100 \quad (1)$$

$$R/\% = \frac{\text{实际回收的原料 I 质量}}{\text{投入反应的原料 I 质量}} \times 100 \quad (2)$$

#### 1.2.2 气相色谱分析条件

ABELBONDED AB-5 色谱柱,体积分数分别为

5%的苯基聚硅氧烷和 95%的二甲基聚硅氧烷,规格为  $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ;载气为氮气;分流方式:不分流;毛细管柱出口流量为  $5.2\text{ mL/min}$ ;柱温:初始温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持  $1\text{ min}$ ,升温速率  $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ ,终温  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持  $1\text{ min}$ ;汽化温度为  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ;检测温度为  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ;检测器为氢火焰离子化检测器;进样量为  $1\text{ }\mu\text{L}$ ;分析方法为面积外标法。

### 1.2.3 催化剂回收与循环使用

按 1.2.1 节步骤,以正丁胺为原料,未添加季铵盐助剂的条件下进行反应,考察催化剂重复使用性能。反应结束后,将高压反应釜冷却至室温,将反应液以  $1000\text{ r/min}$  进行离心,收集离心液,将沉淀的催化剂用 NMP 洗涤后继续在相同转速下离心,重复该操作 3 次后,将催化剂放入  $100\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥  $3\text{ h}$  后取出,用于下次实验。合并的离心液用  $200\text{ mL}$  去离子水沉降后,在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥箱中烘干  $1\text{ h}$ ,得到白色固体产物,并计算产率。

### 1.2.4 产物 II a~o 的表征分析

1,3-二乙基脲 (II a): 白色固体  $2.54\text{ g}$ , 分离产率  $73\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $5.21$  (br, s, 2H, NH),  $3.20$  (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.12$  (td,  $J = 7.2$ 、 $1.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $160.0$ ,  $35.0$ ,  $15.5$ 。

1,3-二丙基脲 (II b): 白色固体  $3.37\text{ g}$ , 分离产率  $78\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $5.24$  (br, s, 2H, NH),  $3.11$  (d,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.60\sim 1.39$  (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $0.91$  (ddd,  $J = 7.5$ 、 $5.5$ 、 $3.7\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $159.1$ ,  $42.1$ ,  $23.5$ ,  $11.4$ 。

1,3-二丁基脲 (II c): 白色固体  $4.13\text{ g}$ , 分离产率  $80\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.35$  (br, s, 2H, NH),  $3.16$  (td,  $J = 7.0$ 、 $5.8\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.54\sim 1.42$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $1.41\sim 1.28$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $0.92$  (t,  $J = 7.2\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.6$ ,  $40.2$ ,  $32.4$ ,  $20.0$ ,  $13.8$ 。

1,3-二戊基脲 (II d): 白色固体  $4.63\text{ g}$ , 分离产率  $77\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.45$  (br, s, 2H, NH),  $3.15$  (dt,  $J = 12.9$ 、 $6.5\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.56\sim 1.41$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ),  $1.39\sim 1.21$  (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $0.89$  (t,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.4$ ,  $40.6$ ,  $30.0$ ,  $29.1$ ,  $22.4$ ,  $14.0$ 。

1,3-二己基脲 (II e): 白色固体  $5.14\text{ g}$ , 分离产率  $75\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.35$  (br, s, 2H, NH),  $3.26\sim 3.12$  (m, 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.56\sim 1.41$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_9$ ),  $1.35\sim 1.25$  (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $0.88$  (t,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.3$ ,  $40.7$ ,  $31.5$ ,  $30.2$ ,  $26.6$ ,  $22.6$ ,  $14.0$ 。

1,3-二庚基脲 (II f): 白色固体  $5.77\text{ g}$ , 分离产率  $75\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.35$  (br, s, 2H, NH),  $3.14$  (td,  $J = 7.2$ 、 $5.7\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.48$  (q,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ ),  $1.30$  [dp,  $J = 10.4$ 、 $4.5$ 、 $3.5\text{ Hz}$ , 16H,  $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ],  $0.89$  (t,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.3$ ,  $40.7$ ,  $31.8$ ,  $30.3$ ,  $29.0$ ,  $26.9$ ,  $22.6$ ,  $14.1$ 。

1,3-二辛基脲 (II g): 白色固体  $6.31\text{ g}$ , 分离产率  $74\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.32$  (br, s, 2H, NH),  $3.14$  (td,  $J = 7.2$ 、 $5.7\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.48$  (q,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ ),  $1.33\sim 1.21$  [m, 20H,  $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ],  $0.89$  (t,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.3$ ,  $40.7$ ,  $31.8$ ,  $30.3$ ,  $29.3$ ,  $29.2$ ,  $26.9$ ,  $22.6$ ,  $14.1$ 。

1,3-二壬基脲 (II h): 白色固体  $6.56\text{ g}$ , 分离产率  $70\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.32$  (br, s, 2H, NH),  $3.14$  (td,  $J = 7.2$ 、 $5.7\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.48$  (t,  $J = 7.1\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ),  $1.35\sim 1.21$  [m, 24H,  $(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ ],  $0.88$  (t,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.3$ ,  $40.7$ ,  $31.9$ ,  $30.2$ ,  $29.5$ ,  $29.4$ ,  $29.3$ ,  $26.9$ ,  $22.7$ ,  $14.1$ 。

1,3-二癸基脲 (II i): 白色固体  $7.36\text{ g}$ , 分离产率  $72\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $4.32$  (br, s, 2H, NH),  $3.14$  (td,  $J = 7.2$ 、 $5.7\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.50\sim 1.42$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ ),  $1.36\sim 1.20$  [m, 28H,  $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ],  $0.88$  (t,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.3$ ,  $42.3$ ,  $40.7$ ,  $33.9$ ,  $31.9$ ,  $30.3$ ,  $29.6$ ,  $29.3$ ,  $26.9$ ,  $22.7$ ,  $14.1$ 。

1,3-二环己基脲 (II j): 白色针状晶体  $4.17\text{ g}$ , 分离产率  $62\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{MeOH-}d_4$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $3.48\sim 3.41$  (m, 2H, NH),  $3.31\sim 3.29$  (m, 2H,  $\text{NH-H-Cy}$ ),  $1.89\sim 1.55$  (m, 10H, Cy),  $1.43\sim 1.05$  (m, 10H, Cy);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{MeOH-}d_4$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $156.8$ ,  $49.2$ ,  $39.6$ ,  $30.7$ ,  $26.9$ 。

1,3-双(环己基甲基)脲 (II k): 白色固体  $4.39\text{ g}$ , 分离产率  $58\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $5.72$  (t,  $J = 5.9\text{ Hz}$ , 2H, NH),  $2.81$  (t,  $J = 6.3\text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NHCH}_2$ ),  $1.73\sim 1.54$  (m, 10H, Cy),  $1.33\sim 1.09$  (m, 8H, Cy),  $0.92\sim 0.74$  (m, 4H, Cy);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $158.7$ ,  $46.0$ ,  $38.7$ ,  $30.1$ ,  $26.6$ ,  $25.9$ 。

1,3-二对甲苯基脲 (II l): 白色晶体  $4.04\text{ g}$ , 分离产率  $45\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $8.48$  (s, 2H, NH),  $7.32$  (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 4H, ArH),  $7.07$  (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 4H, ArH),  $2.23$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $100\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $153.1$ ,  $137.7$ ,  $130.9$ ,  $129.6$ ,  $118.7$ ,  $20.8$ 。

1,3-二苯基脲 (II m): 白色固体  $3.76\text{ g}$ , 分离产率  $47\%$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $400\text{ MHz}$ ),  $\delta$ :  $8.64$  (s,

2H, NH), 7.48~7.41 (m, 4H, ArH), 7.27 (dd,  $J = 8.6$ 、 $7.3$  Hz, 4H, ArH), 6.96 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, ArH); <sup>13</sup>CNMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$ : 153.0, 140.2, 129.2, 122.3, 118.6。

1,3-双(4-氯苯基)脲 (II n): 白色固体 4.64 g, 分离产率 42%; <sup>1</sup>HNMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$ : 8.82 (s, 2H, NH), 7.48 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH), 7.32 (d,  $J = 8.9$  Hz, 4H, ArH); <sup>13</sup>CNMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$ : 152.8, 139.0, 129.1, 126.0, 120.3。

1,3-双(4-甲氧基苯基)脲 (II o): 白色固体 4.66 g, 分离产率 46%; <sup>1</sup>HNMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$ : 8.35 (s, 2H, NH), 7.34 (d,  $J = 9.0$  Hz, 4H, ArH), 6.85 (d,  $J = 9.0$  Hz, 4H, ArH), 3.71 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>CNMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$ : 154.8, 153.4, 133.4, 120.4, 114.4, 55.6。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件的优化

#### 2.1.1 催化剂种类的筛选

以 9 mL NMP 为溶剂, 4.388 g (60 mmol) 正丁胺为原料, 其浓度为 6.67 mol/L, 催化剂用量为 1.0 mmol, 在 170 °C、CO<sub>2</sub> 压力为 2.5 MPa、无助剂参与下反应 4 h, 考察不同催化剂对反应的影响, 结果见表 1。

表 1 催化剂种类的筛选  
Table 1 Selection of catalyst types

序号	催化剂	GC 产率/%
1	—	29.3
2	NaF	13.9
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	27.8
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29.2
5	KOH	30.1
6	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50.2

注: “—”代表未添加。

由表 1 可知, 在无催化剂的条件下, 产物的产率并不高 (29.3%); 当其他条件相同时, 无机钠盐与钾盐对提高反应产率并无明显改善; 但 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为催化剂时, 产率提升明显, 达到 50.2%。这可能是由于 Cs<sup>+</sup> 的原子半径较大, 高温下其在 NMP 中的溶解度较好, 可以稳定地催化有机胺与 CO<sub>2</sub> 生成氨基甲酸盐类中间体, 并与 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 进行离子交换, 使其转化为氨基甲酸铯盐, 促进反应进一步转化。因此, 选用 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为该体系的催化剂进行后续反应。

#### 2.1.2 催化剂用量对反应的影响

选用 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂, 按 2.1.1 节的反应条件, 考察催化剂用量对反应的影响, 结果见表 2。

表 2 催化剂用量对反应的影响

Table 2 Effect of catalyst dosage on reaction

序号	催化剂用量/mmol	GC 产率/%
1	0.5	41.4
2	1.0	50.2
3	2.0	48.7
4	3.0	48.7

由表 2 可以看出, 当催化剂用量为 1.0 mmol 时, 反应产率最高, 为 50.2%, 再继续增加催化剂用量, 产物的产率略有减少; 而当催化剂用量减至 0.5 mmol 时, 反应产率明显下降。因此, 该反应体系的最佳催化剂用量为 1.0 mmol。

#### 2.1.3 助剂对反应的影响

其他反应条件同 2.1.1 节, 选用 1.0 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂, 向反应体系中加入助剂, 其中, 催化剂与助剂的物质的量比为 1 : 1, 考察不同助剂对反应的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 助剂对反应的影响

Table 3 Effect of additives on reaction

序号	助剂	GC 产率/%
1	PPh <sub>3</sub>	52.8
2	DMAP	57.7
3	<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NCl	62.1
4	<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NBr	68.2
5	<i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NI	64.9

由表 3 可知, 向体系中加入助剂可明显提高产物的产率。PPh<sub>3</sub> 作为助剂时, 产率有所提高, 但并不明显; DMAP 作为助剂时, 产率提升至 57.7%; 而当季铵盐类化合物作为助剂时, 产率有进一步的提升, 其对产率的影响为 *n*-Bu<sub>4</sub>NBr (68.2%) > *n*-Bu<sub>4</sub>NI (64.9%) > *n*-Bu<sub>4</sub>NCl (62.1%)。这可能是由于, 季铵盐类化合物具有阴阳离子型结构, 可以和催化剂进行很好的配合, 能够更好地稳定反应过程中有机胺与 CO<sub>2</sub> 产生的氨基甲酸盐类中间体 (RNHCOO<sup>-</sup>)。因此, 以下选用 *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 为反应助剂。

#### 2.1.4 催化剂与季铵盐助剂物质的量比对反应的影响

其他反应条件同 2.1.3 节, 向反应体系中加入 *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 助剂, 考察其与催化剂物质的量比对反应的影响, 结果见表 4。

表 4 催化剂与 *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 物质的量比对反应的影响  
Table 4 Effect of molar ratio of catalyst to *n*-Bu<sub>4</sub>NBr on reaction

序号	<i>n</i> (催化剂) : <i>n</i> (助剂)	GC 产率/%
1	1 : 0.33	68.2
2	1 : 0.50	68.2
3	1 : 2.00	46.3
4	1 : 3.00	46.3

由表 4 可知,提高催化剂的占比对反应产率并无明显的影响,这一结果也与表 2 的实验结果相互印证,表明过多的催化剂对提高反应产率并无明显的改善;而增加助剂的用量,反应产率有所下降,表明过多的助剂对反应不利,这可能是由于过多季铵盐助剂的加入会影响其与催化剂之间的配合,使催化剂在反应过程中的离子浓度降低,减缓了催化剂对氨基甲酸酯类中间体的转化,导致催化效果下降。因此,催化剂与助剂最佳物质的量比为 1:1。

#### 2.1.5 溶剂对反应的影响

在 2.1.4 节的条件下,催化剂与助剂最佳物质的量比为 1:1,分别向反应体系中加入不同的溶剂,考察溶剂种类对反应的影响,结果如表 5 所示。

表 5 溶剂对反应的影响  
Table 5 Effect of solvents on reaction

序号	溶剂	GC 产率/%
1	DMSO	11.1
2	CH <sub>3</sub> CN	34.9
3	1,4-二氧六环	36.2
4	THF	37.3
5	DMF	40.3
6	NMP	68.2

由表 5 可知,DMSO、CH<sub>3</sub>CN、1,4-二氧六环、THF 及 DMF 作溶剂时反应效果并不是很好,而 NMP 体系产物产率最高。这是由于 NMP 在该反应体系中最稳定,会产生高碱性催化活性,除了可以吸收 CO<sub>2</sub> 外,还能够很好地稳定反应过程中产生的离子中间体,因此,选择 NMP 为反应的最佳溶剂。

#### 2.1.6 反应温度对产率的影响

其他条件同 2.1.4 节,向反应体系中加入 1.0 mmol 的 *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 助剂,考察反应温度对反应的影响,结果见表 6。

表 6 反应温度对反应的影响  
Table 6 Effect of reaction temperature on reaction

序号	反应温度/°C	GC 产率/%
1	150	30.8
2	160	52.4
3	170	68.2
4	180	70.3
5	190	74.2
6	200	62.9

由表 6 可知,升高反应温度,产物产率有所提高。在 190 °C 时,产率达到 74.2%,但在 200 °C 时,产率明显降低。这可能是温度升高后使反应具有更多的活化能,有利于氨基甲酸盐中间体的生成与转化,而在更高温度下该中间体可能会表现出一定程

度的不稳定,导致产率下降。因此,确定反应的最佳温度为 190 °C。

#### 2.1.7 反应压力对产率的影响

其他反应条件同 2.1.6 节不变,反应温度为 190 °C,考察不同反应压力对反应的影响,结果如表 7 所示。

表 7 反应压力对反应的影响  
Table 7 Effect of reaction pressure on reaction

序号	反应压力/MPa	GC 产率/%
1	2.5	74.2
2	3.5	77.8
3	4.5	81.3
4	5.5	81.3

由表 7 可知,升高反应压力,产物产率有所提高,当反应压力为 4.5 MPa 时,产率最大,为 81.3%。原因在于,提高反应压力可能增加了 CO<sub>2</sub> 在反应体系中的溶解度,有助于和有机胺反应生成氨基甲酸盐中间体。继续升高压力后反应产率并未提高,这可能是由于 CO<sub>2</sub> 在体系中的溶解度已达饱和,继续升高压力对氨基甲酸盐中间体的生成并无助力,产率并未提高。故选择 4.5 MPa 作为反应的最佳压力。

#### 2.1.8 反应物浓度对产率的影响

反应压力为 4.5 MPa,其他条件同 2.1.7 节,改变正丁胺的投料量,考察其浓度对反应的影响,结果见表 8。

表 8 反应物浓度对反应的影响  
Table 8 Effect of reaction concentration on reaction

序号	反应物浓度/(mol/L)	GC 产率/%
1	10.00	50.1
2	8.00	67.9
3	6.67	81.3
4	5.00	71.4
5	4.00	75.3

由表 8 可知,增大反应物浓度 (> 6.67 mol/L),反应产率明显降低,这是由于增大反应物浓度会影响原料在体系中的分散,导致反应转化效率降低;降低反应物浓度 (< 6.67 mol/L),反应产率也会略有下降,原因可能在于反应物浓度降低后,反应体系内各物质之间的反应速率变缓,导致反应产率降低。所以,反应物最佳浓度为 6.67 mol/L。

#### 2.1.9 反应时间对产率的影响

其他条件同 2.1.7 节,考察反应时间对反应的影响,结果见表 9。

由表 9 可知,反应时间为 2 h,产物产率仅为 38.9%,说明反应时间较短,反应体系内各物质之间未来得及进行很好的转化,生成的产物较少。延长

反应时间至 6 h, 得到 83.2% 的产率, 继续延长反应时间, 产率皆略有下降, 但并不是非常明显, 因而, 从能耗及产率最大化的角度考虑, 反应时间以 6 h 为宜。

表 9 反应时间对反应的影响  
Table 9 Effect of reaction time on reaction

序号	反应时间/h	GC 产率/%
1	2	38.9
2	4	81.3
3	6	83.2
4	8	79.1
5	12	77.4
6	24	76.4

基于以上实验结果, 以 60 mmol 正丁胺制备 1,3-二丁基脲 (II c) 的反应为例, 最佳反应条件为: 反应温度 190 °C、CO<sub>2</sub> 压力 4.5 MPa、1.0 mmol Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂、1.0 mmol *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 为助剂、9 mL NMP 为溶剂、反应物正丁胺浓度为 6.67 mol/L、反应时间为 6 h。

## 2.2 底物普适性考察

在最佳反应条件下, 对该反应进行了底物普适性考察, 拓展合成了 15 种对称型烷基或芳基取代的有机脲类化合物, 结果如表 10 所示。由表 10 可知, 15 种产物的分离产率可达 42%~80%。

表 10 底物普适性考察  
Table 10 Investigation of substrate universality

编号	R 取代基	分离产率/%	转化率/%	回收率/%
II a	乙基	73	76	23
II b	正丙基	78	83	17
II c	正丁基	80	83	17
II d	正戊基	77	80	20
II e	正己基	75	79	21
II f	正庚基	75	80	20
II g	正辛基	74	77	23
II h	正壬基	70	73	27
II i	正癸基	72	76	24
II j	环己基	62	66	34
II k	环己基甲基	58	63	37
II l <sup>①</sup>	对甲基	45	49	51
II m <sup>①</sup>	苯基	47	50	50
II n <sup>①</sup>	4-氯苯基	42	46	54
II o <sup>①</sup>	4-甲氧基苯基	46	49	51

①反应 24 h。

通过表 10 中烷基、芳基等不同底物的电子效应对反应的影响结果可知, 当 R 为烷基取代基时, 反应都能很好地进行, 分别以 70%~80% 的分离产率得到了相应的目标产物 (II a~i); 当 R 为脂环族取代

基时, 反应也能够以中等分离产率收获相应的目标产物 (II j~k); 而 R 为芳基时, 反应的分离产率有所降低, 这可能是由于芳胺类化合物中的苯环能与氮原子上的孤对电子产生共轭, 降低了 N 上的电子云密度, 不利于其与 CO<sub>2</sub> 反应, 使反应的转化受到一定程度的阻碍。以上结果表明, 反应的底物普适性较好, 脂肪胺与芳香胺都能够转化为有机脲类化合物。

## 2.3 催化剂的循环使用性

为了考察催化剂的稳定性, 在最佳反应条件基础上, 以正丁胺为原料, 在无助剂的条件下进行催化剂的循环使用实验, 结果见图 1。由图 1 可知, 重复使用 4 次的催化剂与新鲜催化剂可获得相同的 1,3-二丁基脲产率, 证明催化剂较为稳定, 不易失活。

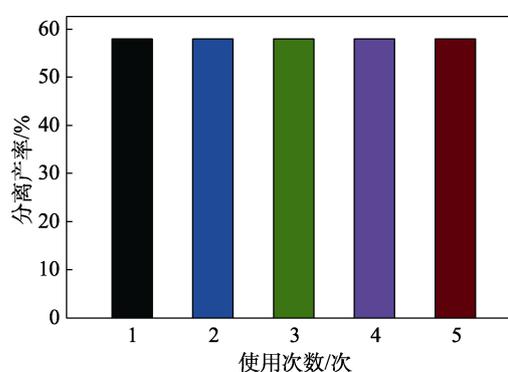


图 1 催化剂的循环性能

Fig. 1 Recycling property of catalyst

## 2.4 反应机理分析

基于以上的实验结果, 结合该类型反应的相关文献报道<sup>[9,26-27]</sup>, 推测该反应的机理如图 2 所示。

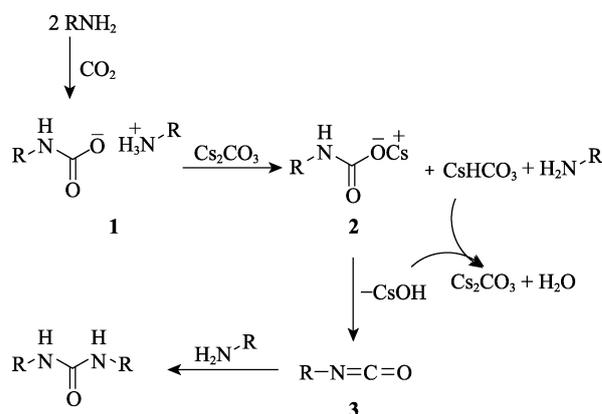


图 2 可能的反应机理

Fig. 2 Possible mechanism of reaction

图 2 表明, 有机胺原料在高温高压下与 CO<sub>2</sub> 作用生成氨基甲酸铵盐类中间体 1<sup>[9,26]</sup>, 而后与催化剂进行离子交换, 生成氨基甲酸铯盐中间体 2<sup>[9,27]</sup>, 有机胺和 CsHCO<sub>3</sub>, 2 经分子内消除进一步脱掉一分子

CsOH 后产生异氰酸酯类中间体 **3**<sup>[9,26]</sup>, 同时 CsOH 与 CsHCO<sub>3</sub> 反应完成催化剂再生, 并产生惟一的副产物 H<sub>2</sub>O, 最后 **3** 与有机胺进行亲核加成, 生成有机脲类产物。

### 3 结论

(1) 通过对反应条件的优化获得了该体系的最佳反应条件: 以 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂、*n*-Bu<sub>4</sub>NBr 为助剂、二者物质的量比为 1:1、NMP 为溶剂、反应物浓度为 6.67 mol/L, 在 190 °C、4.5 MPa CO<sub>2</sub> 下反应 6 h (或 24 h)。

(2) 在最佳反应条件下制备了 15 种不同烷基或芳基取代的有机脲类化合物, 该反应体系具有较好的底物普适性, 脂肪胺与芳香胺都可转化为有机脲类化合物。

(3) 通过循环实验, 证明了催化剂具有很好的稳定性, 在该反应体系下不易失活, 可重复使用。

(4) 推测了可能的反应机理: 首先, 有机胺原料与 CO<sub>2</sub> 作用生成氨基甲酸酯类中间体, 然后在催化剂的作用下进一步转化为异氰酸酯类中间体, 进而与有机胺发生亲核加成, 得到有机脲类化合物。

(5) 该工作为有机脲类精细化学品的制备提供了理论支持, 有望替代光气法或异氰酸酯法传统工艺, 为国内有机脲类产品清洁合成技术开拓一条温室效应气体 CO<sub>2</sub> 化学方法固定的新途径。

### 参考文献:

- [1] LI D, LI W, QI C R, *et al.* Palladium-catalyzed carbonylation of aryl bromides with carbon dioxide to access aryl carboxylic acids under mild conditions[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2023, 88(8): 5205-5211.
- [2] SUN Z H, WANG X Y, HUANG K L, *et al.* Heterogeneous catalytic carbonylation of terminal alkynes with CO<sub>2</sub> over a copper (II)-based metal-organic framework catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2022, 169: 106472.
- [3] HU Y Y, WEI Z H, FREY A, *et al.* Catalytic, kinetic, and mechanistic insights into the fixation of CO<sub>2</sub> with epoxides catalyzed by phenol-functionalized phosphonium salts[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(1): 363-372.
- [4] FAN L (范琳), YANG L (杨磊), CHE X Z (车晓甄), *et al.* Research progress of metal catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2022, 35(6): 48-58.
- [5] WANG Y (王彦), WANG X Y (王晓月), CAO R W (曹瑞文), *et al.* Research progress of reaction mechanism of carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Liaoning Shihua University (辽宁石油化工大学学报)*, 2020, 40(4): 11-20.
- [6] SHI H L (史红玲), WANG Y (王瑶), YUAN S W (袁书玮), *et al.* Advances in formate dehydrogenase for carbon dioxide reduction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2089-2097, 2206.
- [7] NA W (纳薇), ZUO J Y (左俊怡), YANG X L (杨学磊), *et al.* Application of solid solution catalyst in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2415-2421, 2497.
- [8] SMOLOBOCHKIN A V, GAZIZOY A S, BURILLOY A R, *et al.* Ureas bearing alkylaromatic moieties: Their synthesis and biological activity[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2019, 68(4): 662-670.
- [9] ZHANG Q, HOU J, HUANG Y, *et al.* Visible light-promoted synthesis of ureas and formamides from amines and CO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(29): 4599-4602.
- [10] STEWART H L, BON M, WILLS C, *et al.* Conformational study into *N*-alkyl-*N'*-aryl ureas to inform drug discovery[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2023, 91: 117387.
- [11] GHOSH A K, BRINDISI M. Urea derivatives in modern drug discovery and medicinal chemistry[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2019, 63(6): 2751-2788.
- [12] LIU W Y, PRICE S, BENNETT G, *et al.* A landscape review of controlled release urea products: Patent objective, formulation and technology[J]. *Journal of Controlled Release*, 2022, 348: 612-630.
- [13] CAI W Y (蔡文艳), PAN Y (潘悦), ZHANG Q W (张琪伟), *et al.* Preparation and photothermal studies on a cucurbit[8]uril-based near-infrared organic supramolecular photothermal agent[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science) [华东师范大学学报(自然科学版)]*, 2023(1): 186-193.
- [14] BIGI F, MAGGI R, SARTORI G. Selected syntheses of ureas through phosgene substitutes[J]. *Green Chemistry*, 2000, 2(4): 140-148.
- [15] BARRETT A G M, BOORMAN T C, CRIMMIN M R, *et al.* Heavier group 2 element-catalysed hydroamination of isocyanates[J]. *Chemical Communications*, 2008, 44(41): 5206-5208.
- [16] CAO Y W, YANG J G, DENG Y, *et al.* Amine-responsive disassembly of AuI-CuI double salts for oxidative carbonylation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(5): 2080-2084.
- [17] LI J W, TU D H, LI Y N, *et al.* Co-N-doped carbon nanotubes supported on diatomite for highly efficient catalysis oxidative carbonylation of amines with CO and air[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 549: 112-116.
- [18] HATSUMURA S, HASHIMOTO Y, HOSOKAWA S, *et al.* Reactivity and product selectivity of fluoroalkyl carbonates in substitution reactions with primary alcohols and amines[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2022, 87(17): 11572-11582.
- [19] ZHANG Z N, PAN S Y, LI H, *et al.* Recent advances in carbon dioxide utilization[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 125: 109799.
- [20] GÜR T M. Carbon dioxide emissions, capture, storage and utilization: Review of materials, processes and technologies[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 89: 100965.
- [21] KONG D L, HE L N, WANG J Q. Synthesis of urea derivatives from CO<sub>2</sub> and amines catalyzed by polyethylene glycol supported potassium hydroxide without dehydrating agents[J]. *Synlett*, 2010, 2010, (8): 1276-1280.
- [22] CHOI Y S, KIM H, SHIN S H, *et al.* K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-catalyzed carbonylation of amines to 1,3-disubstituted ureas: A mechanistic consideration[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 317-324.
- [23] FANG T (方涛), LUO S S (罗珊珊), LIAO C J (廖崇静), *et al.* Synthesis of *N,N*-dibutylurea from carbon dioxide and butylamine[J]. *Journal of Wuhan Polytechnic University (武汉轻工大学学报)*, 2015, 34(1): 42-46.
- [24] REN Y, ROUSSEAU S A L. Metal-free synthesis of unsymmetrical ureas and carbamates from CO<sub>2</sub> and amines via isocyanate intermediates[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2018, 83(2): 913-920.
- [25] ZHAO Y L, GUO X Q, SI Z Y, *et al.* Hydrosilane-assisted synthesis of urea derivatives from CO<sub>2</sub> and amines[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2020, 85(20): 13347-13353.
- [26] WU C Y, CHENG H Y, LIU R X, *et al.* Synthesis of urea derivatives from amines and CO<sub>2</sub> in the absence of catalyst and solvent[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(10): 1811-1816.
- [27] ION A, PARVULESCU V, JACOBS P, *et al.* Synthesis of symmetrical or asymmetrical urea compounds from CO<sub>2</sub> via base catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(2): 158-161.