# 氰基加氢还原制备有机胺的研究

来源：网络 作者：春暖花香 更新时间：2024-01-10

*有机胺化合物是广泛应用的大宗化学品，作为精细化学品也应用于医药、农药、乳化剂及增塑剂等的生产过程。当前，有机伯胺的需求最为强劲，尽管其合成方法有很多，但在非均相催化体系下有机伯胺的高选择性合成仍然是一个关键的技术问题。 总结近年来氰基加...*

有机胺化合物是广泛应用的大宗化学品，作为精细化学品也应用于医药、农药、乳化剂及增塑剂等的生产过程。当前，有机伯胺的需求最为强劲，尽管其合成方法有很多，但在非均相催化体系下有机伯胺的高选择性合成仍然是一个关键的技术问题。

总结近年来氰基加氢还原的研究可以知道，催化剂的性能是影响反应的重要因素，此外，氰基化合物的结构对于反应的结果也有着较大的影响。本文将重点对上述两方面的研究进行综述。

> 1、非均相催化剂

目前，应用于氰基化合物催化还原过程的催化剂主要包括阮尼镍、阮尼钴、Pd/C、Pt/C、Ru/C、Rh/C等。另外，上述金属在SiO2、Al2O3、MgO等载体上负载的新型催化剂也被应用于该催化反应过程的研究。

> 1.1阮尼型催化剂

阮尼型催化剂是高度分散的活性金属粒子(Co、Ni、Fe、Cu),使用过程中通常需要加入碱为助剂以抑制仲胺和叔胺化合物的生成。在众多阮尼型催化剂中阮尼镍和阮尼钴最为常用，但阮尼镍因价格便宜而逐渐成为目前工业生产中己二腈加氢还原制备己二胺的最主要催化剂。

为探索进一步改进阮尼镍的催化性能，胡荣华等[3]采用猝冷法制备了二元Ni-Al合金，用碱液处理活化得到新型镍基加氢催化剂，同时测试了催化剂对不饱和化合物如环己烯、乙腈、硝基苯、葡萄糖等的加氢性能。研究发现，在环己烯、乙腈、硝基苯和葡萄糖加氢反应中，猝冷法制备的Ni催化剂的活性均比阮尼镍催化剂提高约9.0%~34.5%不等。

> 1.2双金属催化剂

在氰基化合物加氢还原制备有机胺方面，与其他贵金属(如Rh、Pd、Pt、Cu)相比，Ru和Co被认为是对伯胺具有高选择性的催化剂。然而，仅有少量的文献对双金属Ru-Co催化剂在制备伯胺方面的协同效应进行了报道。

Kusaka等[4]在开发氰基化合物的加氢催化剂的研究中发现，非负载的Ru-Co双金属催化剂对于伯胺的合成具有高的活性及选择性，特别适用于异佛尔酮经还原胺化、氰基加氢制备异佛尔酮二胺的反应(图式2).另外，双金属的Ru-Co催化剂对于双氰基化合物选择性加氢制备相应伯胺的反应也显示了较好的活性。

> 1.3金属纳米粒子催化剂

过渡金属的纳米粒子(NPs)在催化反应中的应用引起了人们很大的兴趣，但通常需要配体、表面活性剂或聚合物(结构见图式3)保护其表面以防止NPs的聚集。

Ortiz-Cervantes课题组[5]最近致力于NPs在催化反应中的应用研究，报道了PdNPs在二苯并噻吩与格氏试剂通过交叉偶联反应脱除硫的研究以及RuNPs在芳香腈及脂肪腈加氢还原反应中的应用，但反应条件相对苛刻，对水和氧气的要求严格。

最近，合成粒度均匀的双金属NPs作为有机反应的新型催化剂引起了人们很大兴趣。在金属结构中掺入其他金属原子而带来的几何或电子效应可以使双金属的NPs具有可调的催化性能。

Yu等[6]通过在超临界CO2中还原硝酸钯及氯化钌原位合成了粒径窄分布的双金属Pd-RuNPs,并对其在2-戊烯腈的加氢反应中的应用进行了研究。

> 1.4负载型催化剂

近年来，为克服阮尼镍催化剂应用中存在的问题，如在获得伯胺产物高选择性的同时需要添加助剂(氨、NaOH等)、工艺成本较高等，负载的金属催化剂得到广泛研究。

Chen等[7]通过共沉淀法制备了Ni/MgO催化剂，发现在干燥之前用正丁醇处理将会有助于负载镍的分散及还原，从而提高负载镍的活性。

在月桂腈加氢还原制备月桂胺的反应中，Ni/MgO催化剂表面的碱性有助于伯胺产物的生成，同时对于酸性催化的仲胺及叔胺产物的生成起到了抑制作用。正丁醇处理的Ni/MgO-B催化剂与前者相比，在保持对伯胺的选择性相同水平的情况下，催化剂的活性得到进一步提高。

Segobia等[8]制备了系列SiO2负载的金属催化剂，如Co/SiO2、Ni/SiO2、Cu/SiO2、Pt/SiO2、Pd/SiO2、Ru/SiO2,用于正丁腈的液相加氢生成正丁胺的研究。他们以乙醇为溶剂，在不添加氨等助剂的情况下对制备的系列催化剂进行性能评价的结果表明，Ni/SiO2、Co/SiO2的活性及选择性最好，其中Ni/SiO2的活性较Co/SiO2略高，这可能跟其对反应物及中间体的吸附性能较强有关。

负载在无机氧化物上的羰基簇可以生成具有独特催化性能的小金属微晶，但由此制备的催化剂是否具有优势仍有待确认。Paul等[9]报道了2种簇衍生的铂基催化剂与商业的Pt/Al2O3在氢化反应中的性能对比研究。2种簇衍生的铂基催化剂制备路线。

上述2种簇衍生的铂基催化剂和商业Pt/Al2O3催化剂在苯甲腈的加氢反应中的评价表明，相同的催化剂用量下，催化剂1作用下的转化率最高;在Pt/Al2O3催化作用下，反应对苄胺的选择性然而在催化剂1或2的作用下，产物主要为肼的衍生物(Ph-CH2-NH-NH-CH2-Ph),选择性在80%~90%.同样，用上述2种簇衍生的铂基催化剂催化丁腈的加氢反应，转化率高达100%,选择性大于90%,但生成的产物仍主要为C3H7-CH2-NH-NH-CH2-C3H7.

Li等[10]对大量的聚合物半导体、聚合型的介孔碳氮化物进行了研究，发现这些材料具有较好的化学和热稳定性能，可以化学修饰成纳米结构，以应用于催化剂载体或直接应用于非均相催化反应。制备的Pd/mpg-C3N4负载型催化剂应用于正丁腈的加氢反应，在无溶剂条件下100℃反应9h,正丁腈转化率100%,三正丁胺选择性99%.然而，反应体系中若加入水、乙醇或丙酮等溶剂，反应转化率几乎为零，这可能跟氰基化合物在富电子的碳氮化合物上的吸附性较弱有关，从而抑制了催化剂的催化活性。

碳材料由于具有独特的物理与化学性能，目前已被广泛接受并应用于催化剂载体领域。用杂原子(如N、B等)掺杂碳质结构是改变该类材料表面及电性能的有效途径。以碳纳米微球及氮掺杂的碳纳米微球为载体，负载的镍金属催化剂对于氰基化合物的催化加氢反应可能会有更好的催化性能。Nieto-Mrquez等[11]在950℃下通过热解苯、苯胺、硝基苯，获得了3种碳纳米微球，分别记为CNSB、CNSA、CNSN.通过沉淀沉积法，尿素为碱化剂的条件下制备了Ni/CNS催化剂。负载的Ni/CNS催化剂应用到正丁腈的气相加氢还原反应中，研究发现，负载的Ni/CNS催化剂与非负载的催化剂相比，反应活性较高，同时对目标产物正丁胺的选择性均接近100%.他们推测认为，碳纳米微球的中性或略碱性的表面性质起到了抑制生成仲胺或叔胺的副反应的作用。

> 2、不同结构的氰基化合物

> 2.1饱和脂肪腈

常见的脂肪腈主要有乙腈、己二腈、辛二腈、癸二腈、十二碳二腈等，这些氰基化合物均可通过加氢还原制备相应的脂肪胺。其中，研究最多的为己二腈催化加氢制备己二胺的反应工艺，该法因具有工艺简单、产品质量高、成本低的优势而成为己二胺工业生产中应用的主要工艺。

另外，在双氰基化合物的加氢还原过程中，还可能生成氨基腈化合物及环化产物，环化产物主要为C-N环化[12].部分双氰基化合物分子内的C-N环化反应。

> 2.2不饱和脂肪腈

2.2.1不饱和胺的制备当前，由不饱和脂肪腈加氢还原制备不饱和胺的研究受到广泛关注。相关文献[13,14]报道，在氰基的选择性加氢还原过程中，当分子中存在碳碳双键，尤其氰基与双键较近或共轭的情况下，氰基的选择性加氢很难实现。

如果分子中碳碳双键具有空间位阻效应，还原过程中通过添加液氨等助剂，不仅可以抑制仲胺的生成，还可提高不饱和胺的选择性。同样，如果氰基和双键间的间隔较长，氰基的选择性还原也可以较高的收率得到不饱和脂肪胺。

尽管当分子中碳碳双键无空间位阻效应或与氰基较邻近情况下，该类氰基化合物选择性加氢还原制备不饱和脂肪胺存在较大困难，但通过选择适宜的催化体系，以及添加助剂等，不饱和胺的收率仍可达到较高的水平。添加的助剂一般为氨，其不仅可以抑制仲胺等副反应，还可提高不饱和胺的收率。当选用氢氧化钠或氢氧化锂等替代无机氨时，催化剂的活性提高，但对不饱和胺的选择性下降[15,16].为避免在反应体系中加入无机氨等助剂，同时又能保证对不饱和胺具有较高的选择性，开发新的催化体系极为必要。Kukula等[17]开发了掺杂有Cr的CoB或NiB合金催化剂，并应用到不饱和脂肪腈的选择性还原制备不饱和有机胺的研究中，在NiB系列催化剂的催化下，无论有无添加氨等助剂，反应产物中不饱和胺的选择性均基本为零;而CoB系列催化剂对不饱和胺的选择性相对较高，其中，CoBCr-Na催化剂对不饱和脂肪胺的选择性可达到53%,且无需添加助剂。

2.2.2饱和有机胺的制备不饱和氰基化合物也是制备某些特殊有机胺如N,N-二(3-氨基丙基)烷基胺的原料。该产品以丙烯腈和烷基伯胺为原料，经C=C的加成及氰基的加氢还原2步反应得到，其反应路线见图式8.可选用的烷基胺有己胺、辛胺、癸胺、十二烷基胺、十四烷基胺、十六烷基胺、十八烷基胺等，相应产品的收率均大于等于98%,且产品纯度较高[18,19].

> 2.3芳香腈

氰基化合物催化加氢是制备相应胺类特别是芳香胺的重要途径。目前，国内外均致力于骨架镍催化剂用于苯甲腈加氢的研究，并取得了一定成效。苯甲腈在Ni、Pd、Co、Rh等催化剂作用下催化加氢，均可生成伯胺、仲胺、叔胺等化合物，但反应的转化率及目标产物的选择性差异较大。

对于间苯二甲腈化合物，其合成工艺成熟且廉价易得，因此，催化间苯二甲腈加氢制备间苯二甲胺是一种经济有效的途径。但由于存在3-氰基苄胺加氢环化、间苯二甲胺深度加氢或发生氢解等副反应，间苯二甲胺的收率较低[20].

> 3、结语

氰基化合物加氢还原可适用于大多品种有机胺产品的合成。目前，氰基加氢制备有机胺的工业生产中应用的催化剂主要为阮尼镍，但阮尼镍一直以来存在使用寿命较短、催化体系需要添加助剂等缺点。针对该问题，虽然人们制备了许多类型的催化剂，但都没有实现工业应用，因此，如何开发出催化性能优异的氰基加氢催化剂仍是今后一段时期的重点研究方向。

> 参考文献

[1]PAChase,GCWelch,TJurcaetal.Angew.Chem.Int.Ed.,202\_,46(42):8050~8053.

[2]JKrupka,JPasek.Curr.Org.Chem.,202\_,16(8):988~1004.

[3]胡华荣，裴燕，何永根等.复旦学报(自然科学版),202\_,41(4):466~470.

[4]HKusaka,YHara,MOnukietal.J.Catal.,1996,161(1):96~106.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！