

利用红外光谱分析乙酸锌催化合成 2,4-甲苯二氨基甲酸甲酯的反应机理

马 丹, 王桂荣*, 王延吉, 赵新强

河北工业大学绿色化工与高效节能河北省重点实验室, 天津 300130

摘 要 利用红外光谱技术研究了无水乙酸锌催化 2,4-二氨基甲苯与碳酸二甲酯反应生成 2,4-甲苯二氨基甲酸甲酯的甲氧基羰基化反应机理。结果表明, 碳酸二甲酯羰基碳上的氧与无水乙酸锌中的 Zn^{2+} 配位形成配合物, 无水乙酸锌的结构由双齿型转变为单齿型, 同时使 DMC 的羰基碳被活化。然后 2,4-二氨基甲苯作为亲核试剂, 其氨基进攻配合物中碳酸二甲酯上被活化的羰基碳原子, 发生甲氧基羰基化反应, 配合物中的 $Zn-O$ 配位键断裂, 生成 2,4-甲苯二氨基甲酸甲酯和甲醇, 并使无水乙酸锌的结构重新回到双齿型。

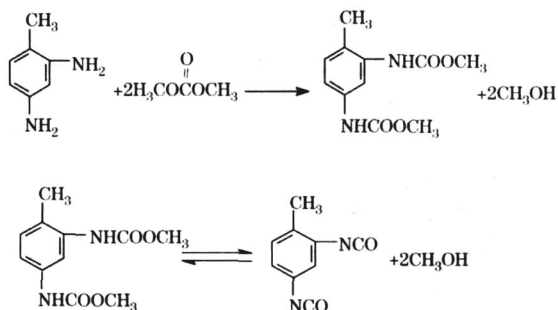
关键词 红外光谱; 2,4-甲苯二氨基甲酸甲酯; 无水乙酸锌; 碳酸二甲酯; 机理

中图分类号: O643.1; O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0331-05

引 言

甲苯二氨基甲酸甲酯(TDC)是绿色合成甲苯二异氰酸酯(TDI)的重要前体。而 TDI 是生产聚氨酯的重要原料之一, 由聚氨酯制成的泡沫材料、弹性体、氨纶、合成革、粘合剂、涂料等产品广泛应用于石油、化工、轻工、纺织、建材、电子、汽车及造纸等领域^[1]。

目前, 工业上采用光气法生产 TDI, 它以剧毒的光气为原料、反应条件苛刻、污染严重且副产物盐酸腐蚀设备^[2]。因此, 开发非光气法合成 TDI 成为国内外研究者关注的焦点, 其中最有可能实现工业化的绿色合成 TDI 工艺是碳酸二甲酯(DMC)和二氨基甲苯(TDA)反应合成 TDC, 然后 TDC 再分解为 TDI, 反应方程式如下所示。



Scheme 1 Formation of synthesis

对 DMC 与 TDA 反应合成 TDC 的研究报道多侧重于催化剂的筛选^[3-6], 有研究^[7]发现乙酸锌用作 DMC 和 TDA 反应合成 TDC 的催化剂时, 具有催化活性高、反应温和易控、后处理简便且价廉易得等诸多优点。但目前尚未有对此反应机理进行研究的报道。本文应用红外光谱技术, 对无水乙酸锌作催化剂, 以碳酸二甲酯与 2,4-二氨基甲苯为原料合成 2,4-甲苯二氨基甲酸甲酯的反应机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4-二氨基甲苯(化学纯, 上海化学试剂采购供应站五联化工厂产品); 碳酸二甲酯(唐山朝阳化工厂产品, 纯度 $\geq 99.0\%$); 二水合乙酸锌(分析纯, 天津大学科威公司产品)。将二水合乙酸锌放入坩埚, 在 110 °C 烘箱中干燥 6 h, 得无水乙酸锌。

高压反应采用威海市金鑫石化设备厂生产的 GSH-0.25 型高压釜。

常压反应装置由三口烧瓶、加热装置、 N_2 钢瓶、导气管等组成。加热装置采用 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 加热介质为二甲基硅油。

1.2 实验过程

高压反应过程, 将称量好的原料先后加入高压反应釜内, 安装好釜。加热并搅拌, 在反应温度下反应指定时间后, 通冷却水降温, 取出反应液。加热反应液至产物 TDC 溶解,

收稿日期: 2007-08-10, 修订日期: 2007-11-20

基金项目: 科技部重大基础研究前期专项项目(2005CCA06 100)和国家自然科学基金项目(20476022, 20636030)资助

作者简介: 马 丹, 女, 1983 年生, 河北工业大学化工学院在读硕士生 *通讯联系人 e-mail: wangguirong111@126.com

趁热减压过滤, 滤饼为失活固体催化剂。将滤液进行减压蒸馏, 蒸馏瓶中即析出固体 TDC, 再真空干燥得最终 TDC 产品。

在氮气保护下的常压反应过程, 将称量好的反应物加到三口烧瓶中, 通 N_2 以置换三口烧瓶内空气。然后加热, 在反应温度下反应指定时间后, 停止加热。将三口瓶从油浴中取出, 待自然冷却到室温, 关闭 N_2 , 取少量反应产物做红外表征。

1.3 分析方法

采用 Waters 515 型双泵高效液相色谱仪分析产物组成, 2487 双波长紫外检测器 ($\lambda = 254 \text{ nm}$), Kromasil C-18 色谱柱 ($\varnothing 4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$), 流动相为 $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 70 : 30$, 流速 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 固定相颗粒为 $5 \mu\text{m}$ 。

采用 Bruker Vector 22 型傅里叶红外光谱仪表征样品, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描速度 $0.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。制样时液体采用液膜法, 固体采用 KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 的相互作用机理分析

2.1.1 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 作用前、后 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 红外光谱分析

分别对不同处理方式下的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 进行红外表征, 具体处理条件如下。

(1) 未处理, 纯 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$;

(2) 物理处理, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 按 $n(\text{Zn}(\text{OAc})_2) : n(\text{DMC}) = 1 : 57$ (较好反应条件时 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 的配比, 下同) 的比例混合, 室温浸泡 6 h, 过滤, 滤饼于 60°C 下真空干燥 6 h, 得到以物理混合方式处理的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$;

(3) 化学处理, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 以与 (2) 相同的比例, 在高压反应釜中 160°C 下反应 1 h, 反应液过滤, 滤饼于 60°C 下真空干燥 6 h, 得到以化学作用方式处理的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 。上述不同处理方式 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的红外谱图如图 1 所示。

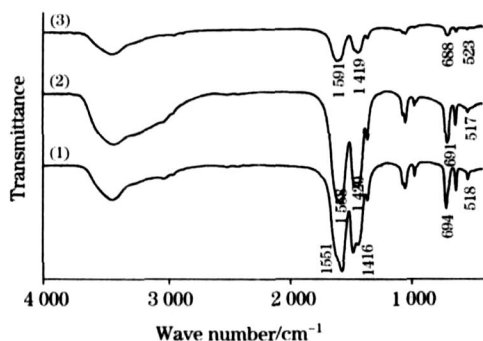


Fig 1 IR spectra of three $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ samples

(1): $\text{Zn}(\text{OAc})_2$; (2): 物理处理的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$;
(3): 化学处理的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$

由文献[8]知: $1616 \sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的乙酸根离子 $-\text{COO}^-$ 的不对称伸缩振动峰, $1450 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{COO}^-$ 的对称伸缩振动峰。由图 1 可以看出, 化学处

理使上述两峰的间距^[9]发生了变化。纯 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 在 1551 和 1416 cm^{-1} 的 $-\text{COO}^-$ 两伸缩振动峰之间距离为 135 cm^{-1} , 为双齿型配位结构^[10]。物理处理后两峰间距为 138 cm^{-1} , 也为双齿型配位结构。但化学处理后两峰间距变为 172 cm^{-1} , 为单齿型配位结构, 表明此时 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 形成了新的配合物^[11]。

$700 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[12]。纯 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的 $\text{Zn}-\text{O}$ 键在 694 和 518 cm^{-1} 处的尖峰, 物理处理后后移到 691 和 517 cm^{-1} , 变化不大。但化学处理后第一个峰发生红移, 为 688 cm^{-1} , 第二个峰发生蓝移, 为 523 cm^{-1} 。推测可能是 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的 Zn^{2+} 上连接了新的基团, 使原 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中的 $\text{Zn}-\text{O}$ 键型发生变化。

2.1.2 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 作用前、后 DMC 红外光谱分析

分别对不同处理方式下的 DMC 进行红外表征, 具体处理条件如下。

(1) 未处理, 纯 DMC;

(2) 物理处理, 物理混合方式处理的 DMC (处理条件如

2.1.1 节中 (2), 取滤液);

(3) 化学处理, 化学作用方式处理的 DMC (处理条件如

2.1.1 节中 (3), 取滤液)。

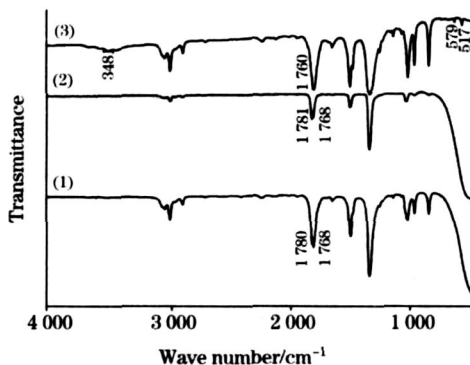


Fig 2 IR spectra of three DMC samples

(1): 物理处理的 DMC; (2): DMC; (3): 化学处理的 DMC

由图 2 可以看出, 纯 DMC 和物理处理的 DMC 的羰基伸缩振动峰都裂分为 1780 和 1768 cm^{-1} 两个尖峰, 这是因为在 DMC 分子中, 酯基 $\text{C}-\text{O}$ 中的氧和羰基可形成共轭结构^[13]。而化学处理后 DMC 羰基的伸缩振动峰在 1760 cm^{-1} 处, 与前面相比发生了红移, 且裂分消失。推测是乙酸锌的 Zn^{2+} 与 DMC 羰基碳上富电子的氧配位, 造成诱导效应, 使羰基上的共用电子对往氧的方向移动, 减小了 $\text{C}=\text{O}$ 键的力常数, 所以羰基的振动频率降低。同时破坏了酯基 $\text{C}-\text{O}$ 中的氧和羰基形成的共轭结构, 使裂分消失。

其次, 化学处理后 DMC 在 3481 cm^{-1} 处多出了一个圆头吸收峰 [图 2 (3)], 推测是在中间产物中, 乙酰基与其对应的烯醇异构体可发生互变^[14], 使这两种结构同时存在。 3481 cm^{-1} 处的新吸收峰可归属为羟基的伸缩振动, 说明中间产物中有新羟基出现。

同时, 化学处理后的 DMC 比其他两个样品在 579 和 517 cm^{-1} 处还多了两个小尖峰, 推测为乙酸锌 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的伸

缩振动峰。

2.1.3 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 的相互作用机理

根据以上的红外谱图分析,推测 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 作用机理如下。

碳酸二甲酯羰基碳上显负电的氧作为配位原子,与无水乙酸锌中的 Zn^{2+} 配位形成 $\text{Zn}-\text{O}$ 配位键,无水乙酸锌的结构由双齿型转变为单齿型,形成一种新的配位配合物。在新配合物中乙酰基及与其对应的烯醇异构体都同时存在,如图 3 所示。

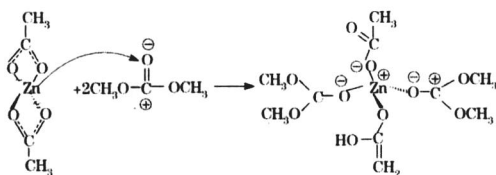


Fig 3 Interreaction mechanism of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ with DMC

2.2 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 的相互作用机理分析

为确定 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 的相互作用机理,分别对用不同方式处理的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 混合物进行红外光谱分析。

2.2.1 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 作用前、后红外变化

按 $n(\text{Zn}(\text{OAc})_2) : n(\text{TDA}) = 1 : 2$ 取料。

(1) 物理处理,室温研磨混合均匀后作红外分析。

(2) 化学处理,室温研磨后,在 N_2 保护下 160 °C 常压反应 2 h,反应结束后取反应物作红外分析。

无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, TDA 和上述两种处理方式的样品做红外分析,其红外谱图如图 4 所示。

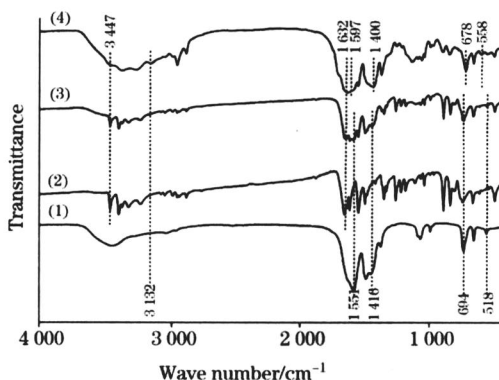


Fig 4 IR spectra of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, TDA, and their mixtures before and after reaction

(1): $\text{Zn}(\text{OAc})_2$; (2): TDA;

(3): $n(\text{Zn}(\text{OAc})_2) : n(\text{TDA}) = 1 : 2$ 室温混合物;

(4): $n(\text{Zn}(\text{OAc})_2) : n(\text{TDA}) = 1 : 2$

混合物在 N_2 保护下于 160 °C 反应 2 h

当无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 在室温下混合时,混合物的红外光谱中除了无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和 TDA 的吸收峰外,没有任何其他新的吸收峰出现[图 4(3)],表明此时 TDA 与无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 没有发生反应。

但当混合物化学处理后[图 4(4)],TDA 中的伯氨基在 3 447 和 1 623 cm^{-1} 处的吸收明显减弱,说明反应使伯氨基数量减少。无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的 $-\text{COO}-$ 不对称伸缩振动峰由 1 551 cm^{-1} 蓝移至 1 597 cm^{-1} , $-\text{COO}-$ 的对称伸缩振动峰由 1 416 cm^{-1} 红移至 1 400 cm^{-1} ,距离差值变为 197 cm^{-1} 增大了 62 cm^{-1} ,表明无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 的结构由双齿型转变成了单齿型,无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 形成了新的配位配合物。同时,在 3 132 cm^{-1} 处产生了新的吸收,推测为乙酰基与烯醇异构体发生互变,是烯醇结构中 $=\text{CH}_2$ 的伸缩振动。以上分析结论与肖福魁等^[15]对于无水乙酸锌与 1,5-萘二胺相互作用机理的推断相似。

纯乙酸锌和物理处理混合物在 694 和 518 cm^{-1} 处有两个尖峰[图 4(3)],化学处理后第一个峰发生红移,变为 678 cm^{-1} ,第二个峰发生蓝移,变为 558 cm^{-1} [图 4(4)]。因为 $\text{Zn}-\text{O}$ 键的对称伸缩振动就在 700 ~ 500 cm^{-1} ,所以推测也是原无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中的 $\text{Zn}-\text{O}$ 键型发生了变化,连接了新的基团。

2.2.2 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 的相互作用机理

根据以上的红外谱图分析,推测出 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 相互作用机理如下。

亲核试剂 TDA 中含孤对电子的氨基进攻乙酸锌中的 Zn^{2+} ,与 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 发生亲核取代反应,生成具有单齿结构的新配合物。该配合物中,乙酰基可与其对应的烯醇异构体发生互变,使这两种结构都能存在于配合物中,如图 5 所示。

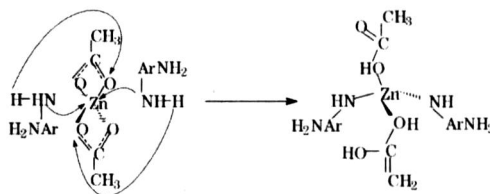


Fig 5 Interreaction mechanism of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ with TDA

2.3 乙酸锌催化合成 TDC 反应活性中间体的确定

通过以上两两作用机理的研究,发现催化剂无水 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与反应物 DMC 和 TDA 都能形成配位配合物。但配合物支链较多,两个配合物之间会有很大的空间位阻,使 DMC 与 TDA 难以彼此接触发生反应。所以认为在无水乙酸锌催化合成 2,4-甲苯二氨基甲酸甲酯的反应过程中,若两种配合物同时存在,反应更不容易发生,推测只有其中一种配合物才是反应的活性中间体。为了确定哪一种配合物是此反应真正的活性中间体,进行了以下研究。

2.3.1 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 先预处理再与 DMC 反应

在高压反应釜中,按 $m(\text{TDA}) : m(\text{Zn}(\text{OAc})_2) = 1 : 0.8$ 的配比分别加入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和 TDA, N_2 气保护下 160 °C 加热预处理 1 h,后降至室温。再按 $n(\text{TDA}) : n(\text{DMC}) = 1 : 30$ 的配比加入 DMC,再次升温至 160 °C 反应 5 h。得到产物为黑色油状物,与 TDC 白色固体的性状有很大差距。

由图 6 可以看出,无论是出峰位置还是峰形,产物的红外光谱[图 6(2)]与 TDC 标样[图 6(1)]的差别都很大,所以

可断定所得产物并不是 TDC。经产物谱图的官能团初步推断,此物质是聚脲。因此,证实了 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 TDA 形成的配位配合物并不是整个催化反应的活性中间体。

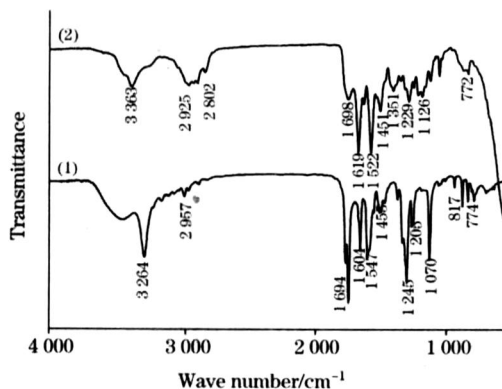


Fig. 6 IR spectra of reaction product and TDC

(1): TDC; (2): Reaction product

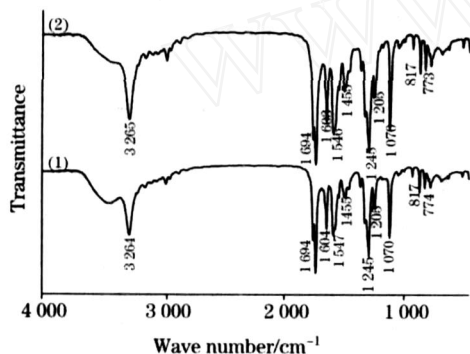


Fig. 7 IR spectra of reaction product and TDC

(1): TDC; (2): Reaction product

2.3.2 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 先预处理再与 TDA 反应

在高压反应釜中,按 2.3.1 节的配比先加入 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 和 DMC, 160 °C 下加热预处理 1 h, 后降至室温。再加入 TDA, 再次升温至 160 °C 反应 5 h。产品为白色固体。

由图 7 可看出,无论是出峰位置还是峰形,产物的红外光谱[图 7(2)]与 TDC 标样[图 7(1)]都几乎一致,且没有任何其他新的吸收峰出现,充分证明所得产物就是 TDC。通过液相色谱分析计算产物收率为 89.5%, 同样反应时间、反应温度、反应物料配比下正常反应的 TDC 收率为 89.8%, 二者收率也基本相同。所以确定 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 形成的配合物为整个催化反应的活性中间体。

2.4 乙酸锌催化 TDA 和 DMC 反应合成 TDC 反应机理

由前面分析可知,乙酸锌催化合成 TDC, 其实是 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 形成的配合物和 TDA 发生甲氧基羰基化反

应的过程。之所以乙酸锌能起催化作用,是因为 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 与 DMC 形成配合物,由于 Zn^{2+} 的吸电子能力使 DMC 的羰基氧带更多的负电,从而使羰基碳上的正电荷明显加强。这使得羰基碳被活化,更容易吸引 TDA 上的氨基,与其发生甲氧基羰基化反应生成 TDC。

综合以上分析,我们提出了无水乙酸锌为催化剂, TDA 和 DMC 反应合成 TDC 的可能反应机理如下。

DMC 羰基碳上的氧作为配位原子,与无水乙酸锌中的 Zn^{2+} 配位形成 $\text{Zn}-\text{O}$ 配位键,无水乙酸锌的结构由双齿型转变为单齿型,形成一种新的配合物,同时使 DMC 的羰基碳被活化。

TDA 作为亲核试剂,其中一个氨基进攻 DMC 中的显正电的羰基碳原子,使 TDA 与 DMC 的甲氧基羰基化反应得以发生,配合物中 DMC 与锌原子连接的 $\text{Zn}-\text{O}$ 配位键会自动断裂,生成中间产物单氨基甲酸甲酯(TMC)和甲醇。而后, TMC 中另一个没有被甲氧基羰基化的氨基,再次与配合物中 DMC 的羰基碳发生甲氧基羰基化反应,最终生成 TDC,同时无水乙酸锌的结构重新回到双齿型,如图 8 所示。

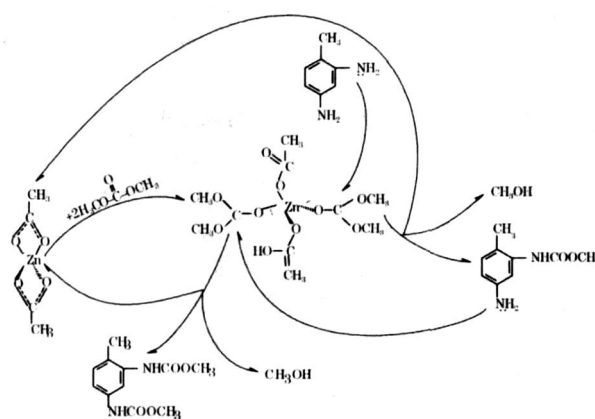


Fig. 8 Reaction mechanism of TDA with DMC to synthesize TDC catalyzed by anhydrous zinc acetate

3 结 论

应用红外光谱为主要分析手段研究发现,无水乙酸锌与 DMC 和 TDA 都能形成新的配合物,进一步研究证明无水乙酸锌与 DMC 形成的配合物才是无水乙酸锌为催化剂、TDA 和 DMC 合成 TDC 反应的活性中间体。TDA 作为亲核试剂,其氨基进攻配合物中 DMC 的羰基碳,生成 TDC 和副产物甲醇。其中,无水乙酸锌以与 DMC 形成配合物的方式活化羰基碳,是无水乙酸锌能起到催化作用的关键因素。在与 DMC 形成配合物的过程中,无水乙酸锌的结构从双齿型转变为单齿型。

参 考 文 献

- [1] WANG Yan-ji, ZHAO Xin-qiang(王延吉, 赵新强). Green Catalytic Process and Technology(绿色催化过程与工艺). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002. 102.

- [2] LI Qi-feng, WANG Jun-wei, DONG Wen-sheng, et al (李其峰, 王军威, 董文生, 等). Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报), 2003, 24(7): 1277.
- [3] Arthur E Gurgio, Lake Jackson. US 4268683, 1981-05-19.
- [4] Smith R C, Hunns J C. WO 9856758, 1998-12-17.
- [5] ZHAO Xin-qiang, WANG Yan-ji, LI Fang, et al (赵新强, 王延吉, 李芳, 等). Petrochemical Technology (石油化工), 1999, 28(9): 611.
- [6] Robert G Deleon, Akane K, Tatsuya Y. et al. Applied Catalysis A: General, 2002, 225: 43.
- [7] XUE Wei, CONG Jing-sheng, LI Fang, et al (薛伟, 丛津生, 李芳, 等). Acta Petrolei Sinica, Petroleum Processing Section (石油学报, 石油加工), 2004, 20(2): 35.
- [8] JING Xu-ying, CHEN Shi-di, YAO En-yun (荆煦英, 陈式棣, 么恩云). Practical Guide of Infrared Spectrum (红外光谱实用指南). Tianjin: Science and Technology Press (天津: 科学技术出版社), 1992. 92.
- [9] LI Xiao-jun, HU Ke-liang, HUANG Yun-lan, et al (李小俊, 胡克良, 黄允兰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 392.
- [10] Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱). Translated by HUANG De-ru, WANG Ren-qing (黄德如, 汪仁庆, 译). Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 1986. 257.
- [11] MEI Yan, NIE Zuo-ren, WANG Wei (梅燕, 聂作仁, 王为). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(2): 254.
- [12] Bachari E M, Baud G, Amor S Ben, et al. Thin Solid Film, 1999, 348: 165.
- [13] Pierre Deslongchamps. Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry (有机化学中的立体电子效应). Translated by LI Guo-qing, FANG Xi-hua (李国清, 房秀华, 译). Beijing: Peking University Press (北京: 北京大学出版社), 1991. 52.
- [14] Morrison R T, Boyd R. N. Organic Chemistry (有机化学). Translated by Organic Chemistry Teaching Groups of Fudan University (复旦大学化学系有机教研组译). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1980. 725.
- [15] XIAO Fu-kui, ZHANG De-sheng, DONG Qing-nian, et al (肖福魁, 张德胜, 董庆年, 等). Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2006, 27(7): 573.

Application of IR Spectrum to the Research on Mechanism of Synthesis of 2,4-Toluene Dicarbamate Catalyzed by Zinc Acetate

MA Dan, WANG Gui-rong*, WANG Yan-ji, ZHAO Xin-qiang

Key Laboratory of Green Chemical Technology and High Efficient Energy Saving of Hebei Province, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

Abstract The methoxycarbonylation mechanism of synthesizing 2,4-toluene dicarbamate from 2,4-toluene diamine and dimethyl carbonate catalyzed by anhydrous zinc acetate was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy. The result shows that the new coordination complex was formed by oxygen atom of dimethyl carbonate's carbonyl group attaching to zinc atom of anhydrous zinc acetate to form the Zn—O coordination bond, and the anhydrous zinc acetate changed from a bidentate ligand to a unidentate ligand. Simultaneously, dimethyl carbonate's carbonyl group was activated. 2,4-toluene diamine was a nucleophilic reagent, and it's amidos attacked the activated carbon of dimethyl carbonate's carbonyl group in the new coordination complex to produce the methoxycarbonylation compound 2,4-toluene dicarbamate, then the Zn—O coordination bond in the new coordination complex was broken. At the same time, the anhydrous zinc acetate returned to a bidentate ligand.

Keywords IR; 2,4-toluene dicarbamate; Anhydrous zinc acetate; Dimethyl carbonate; Mechanism

(Received Aug. 10, 2007; accepted Nov. 20, 2007)

* Corresponding author