

文章编号: 1001-3555(2007)01-0087-03

生物酶催化合成甲苯二氨基甲酸甲酯反应的研究

王海鸥, 王延吉*, 李芳, 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)

关键词: 甲苯二异氰酸酯; 碳酸二甲酯; 甲苯二氨基甲酸甲酯; 木瓜蛋白酶

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

甲苯二氨基甲酸甲酯(TDC), 是碳酸酯法制备甲苯二异氰酸酯(TDI)的中间产物. 碳酸二甲酯(DMC)代替光气与2,4-二氨基甲苯(TDA)反应合成TDC, TDC经催化或热分解制得TDI, 这是一条没有污染物产生的绿色合成路线. 碳酸酯法制备TDI的关键是TDC的催化合成. 在以往的研究中, 催化以上反应采用过碱性催化剂^[1]、路易斯酸催化剂^[2]、N,N取代的氨基甲酸酯的锌或铜的配合物^[3]等类型的催化剂, 从未有应用生物酶催化剂的有关报道.

在非水介质中, 生物酶对合成反应有较强的催化活性^[4], 并具有反应条件温和、后处理容易、结构稳定、不容易失活等优点. 本文研究了生物酶催

化剂上甲苯二氨基甲酸甲酯的合成.

1 实验方法

在具塞磨口锥形瓶中加入一定量的DMC(脱水)、TDA、有机溶剂和酶, 于恒温水浴振荡器中反应. 用美国Waters公司515型双泵高效液相色谱仪(HPLC)进行主产物分析.

2 结果与讨论

2.1 生物酶催化剂的筛选

本文选择了几种在非水介质中具有催化活性的酶作为该反应的催化剂, 且在其最适温度范围内进行反应. 实验结果如表1所示.

表1 不同酶催化合成TDC的活性

Table 1 Enzymatic synthesis of TDC using different enzymes

Enzymes	Temperature /°C	Time /h	TDC Yield /%	TDC Yield of blank experiment /%
papain	40	1	3.90	----
Flavourzyme	40	27	3.75	----
Novozym435	60	72	----	----
CCL	30	72	----	----
PPL	30	72	----	----
TL IM(IM)	40	72	----	----
Pepsin	40	72	1.51	----

Reaction conditions: n(TDA)/n(DMC) = 1/20, Enzyme concentration 34.72 mg/mL

由表1可知, 木瓜蛋白酶(Papain)、风味蛋白酶(Flavourzyme)、胃蛋白酶(Pepsin)对此反应有一

定的催化活性. 其中, Papain为催化剂时, TDC产率最高, 且其成本最低. 故选择木瓜蛋白酶作为该

收稿日期: 2006-11-12.

基金项目: 国家自然科学基金项目(29976010)及河北省自然科学基金项目(202006).

作者简介: 王海鸥, 1977, 女, 研究生, 生物酶催化工艺过程.

* 通讯联系人, Tel: (022)60204061 E-mail: yjwang@hebut.edu.cn.

反应的催化剂进行研究.

2.2 有机溶剂的筛选

有机溶剂对酶的影响, 一般用 $\log P$ 来表示. 实验考察了四氢呋喃、甲苯等有机溶剂对 Papain 催化此反应的影响, 实验结果见表 2.

表 2 不同有机溶剂对 papain 的影响

Table 2 The effect of solvents on the Enzymatic synthesis of TDC

Solvent	$\log P$	TDC Yield/%
Tetrahydrofuran	0.5	3.84
tert-Butyl alcohol	0.8	2.98
Toluene	2.5	0.73
n-Hexane	3.5	1.20
No Solvent	---	3.51

Reaction conditions: $n(\text{TDA})/n(\text{DMC}) = 1/10$, Biocatalyst concentration 17.4 mg/mL, reaction temperature 40 °C, reaction time 40 min

由表 2 可知, 木瓜蛋白酶在所用的四种溶剂和无溶剂条件下对此反应均有一定的催化活性. 其中, 四氢呋喃(Tetrahydrofuran)为溶剂时 Papain 催化此反应活性最强. 本文又考察了溶剂用量对 TDC 产率的影响(图略), 得到 Tetrahydrofuran 用量为 15mL/g Papain 时, TDC 产率最高达到 3.84%.

2.3 反应条件对 Papain 催化活性的影响

分别考察了反应温度、底物配比、酶浓度和反应时间对 Papain 催化合成 TDC 的影响. 实验结果如图 1~4 所示.

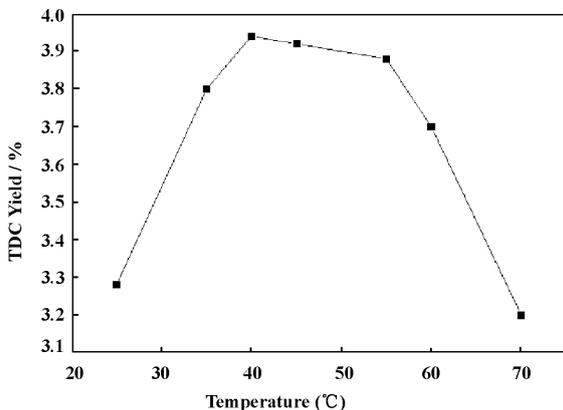


图 1 反应温度对 Papain 催化合成 TDC 产率的影响

Fig. 1 Effect of temperature on TDC yield by Papain Reaction conditions: $n(\text{TDA})/n(\text{DMC}) = 1/20$, enzyme concentration 17.36 mg/mL, reaction time 60 min, revolutions 150 rpm/min

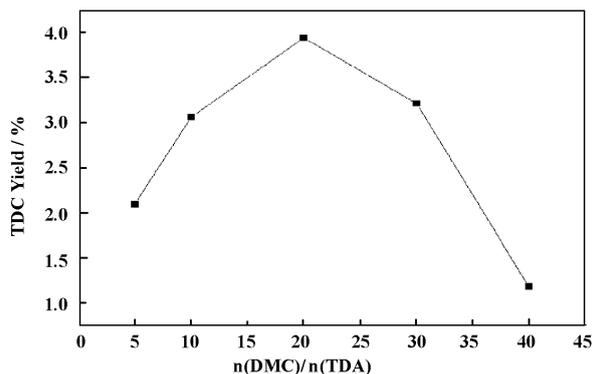


图 2 底物比对 Papain 催化合成 TDC 产率的影响

Fig. 2 Effect of substrate molar ratio on TDC yield by Papain Reaction conditions: TDA 1g, tetrahydrofuran 15 mL/g papain, reaction temperature 40 °C, reaction time 60 min, revolutions 150 rpm/min

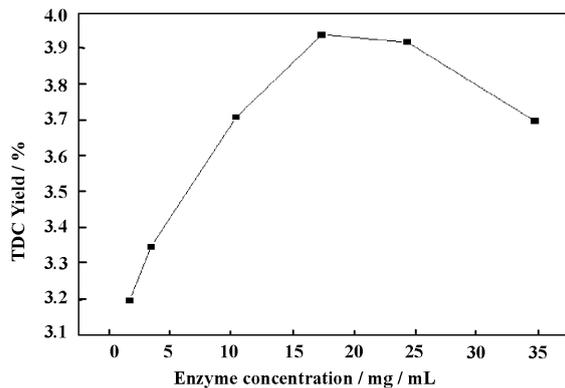


图 3 Papain 浓度对催化合成 TDC 产率的影响

Fig. 3 Effect of enzyme concentration on TDC yield by Papain Reaction conditions: TDA 1g, $n(\text{TDA})/n(\text{DMC}) = 1/20$, reaction temperature 40 °C, reaction time 60 min, revolutions 150 rpm/min

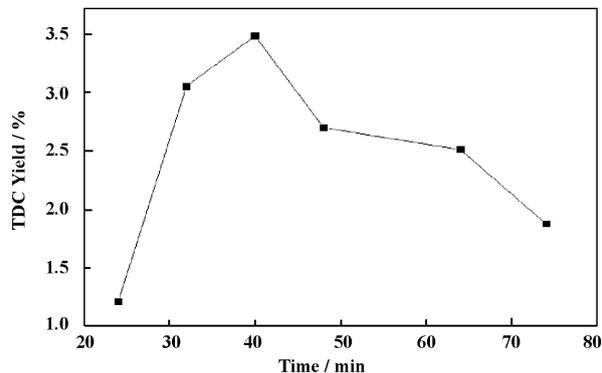


图 4 反应时间对 Papain 催化合成 TDC 产率的影响

Fig. 4 Effect of Reaction Time on TDC yield by Papain Reaction conditions: TDA 1g, $n(\text{TDA})/n(\text{DMC}) = 1/20$, reaction temperature 40 °C, revolutions 150 rpm/min, enzyme concentration 17.36 mg/mL

由图1可知,反应温度为40℃时,TDC产率达到最大为3.91%。由图2可知, $n(\text{TDA})/n(\text{DMC})=1/20$ 时,TDC产率达到最大。

由图3可知,酶浓度为17.4 mg/mL时,TDC产率达到最大值3.94%。由图4可知,反应40分钟时,TDC达到最高产率。

3 结论

(1)木瓜蛋白酶对TDA与DMC为原料合成TDC反应有较好的催化活性,适宜溶剂为四氢呋喃,其用量为15 mL/g Papain。

(2)优化了木瓜蛋白酶催化合成TDC的反应条

件。在 $n(\text{TDA})/n(\text{DMC})=1/20$ 、酶浓度为17.4 mg/mL、反应温度40℃、反应时间为40分钟时,TDC产率达到3.94%。

参考文献:

- [1] Bosetti Aldo, Cesti Pietro, Cauchi Emanuele. US[P], 5688988. 1997
- [2] Gurgiolo Arthur E. US[P], 4268684. 1981
- [3] Bosetti Aldo, Cesti Pietro. US[P], 5698731. 1997
- [4] Tian Gui-ling (田桂玲), Xing Guo-wen (邢国文), Ye Yun-hua (叶蕴华). *Chinese Journal of Organic Chemistry* (有机化学), 1998, **18**(1): 11

Study on the Synthesis of Toluene Dicarbamate over Biological Enzyme Catalyst

WANG Hai-ou, WANG Yan-ji^{*}, LI Fang, ZHAO Xin-qing

(Key Lab of Green Chemical Technology & High-efficient Energy Saving of Hebei Province, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Toluene dicarbamate (TDC) is an important precursor for preparing toluene diisocyanate (TDI). The biological enzyme catalyst for the synthesis of TDC from toluene diamine (TDA) and dimethyl carbonate (DMC) is investigated. It is found that papain exhibits the best catalytic activity and the most suitable solvent is tetrahydrofuran. The optimal reaction conditions over papain are as follows: reaction temperature, 40℃; reaction time, 40 minutes; $n(\text{TDA})/n(\text{DMC})=1/20$, the enzyme concentration, 17.4 mg/mL; the yield of TDC is 3.94%.

Key Words: Toluene diisocyanate; Dimethyl Carbonate; Toluene Dicarbamate; Papain

更正

因工作失误,发表在2006年第20卷,第6期,作者尹京花等论文“掺铁TiO₂纳米微粒的制备及光催化活性”中的图1、图2有误,更正为:

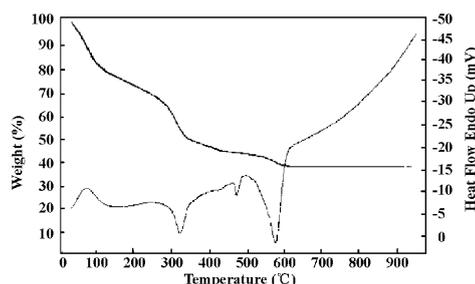


图1 TiO₂溶胶的TG-DTA图

Fig. 1 TG-DTA profile of TiO₂ gel

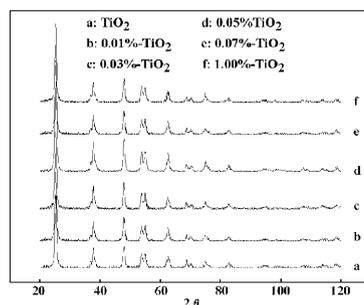


图2 不同掺铁量的TiO₂样品XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of different doping ratio Fe³⁺ - TiO₂