

**РГБ ОД**  
**25 ДЕК 2000**

На правах рукописи

УДК 542.971.2:547.562: 546.262.1-31

**СУХОВ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИФЕНИЛКАРБОНАТА  
ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ КАРБОНИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛА**

02.00.03 Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

МОСКВА 2000г

Работа выполнена в Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, д.х.н.

Лapidус А.Л.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,

Усачев Н.Я.

доктор химических наук,

Бурдейная Т.Н.

Ведущая организация:

Московская государственная академия

тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 5 декабря 2000г в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета К 002.62.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте органической химии им Н.Д. Зелинского РАН (117913, ГСП-1, Москва В-334, Ленинский пр., 47, конференц-зал).

Автореферат разослан «        » «        » 2000г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета К 002.62.01, д.х.н., проф.



Крылова А.Ю.

Г252.411.1-271.5,0  
Г252.641.5-40

### Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время в промышленности органические карбонаты получают с применением фосгена, который весьма токсичен и опасен. Отходом этого производства является HCl, вследствие чего аппаратура и коммуникации должны быть изготовлены из коррозионно-устойчивых материалов, причем HCl необходимо утилизировать.

Таким образом, весьма актуальна задача разработки новых экологически приемлемых методов синтеза органических карбонатов и, в частности, дифенилкарбоната, находящего широкое применение в полимерной промышленности. С этой точки зрения перспективен процесс получения этого соединения окислительным карбонилированием фенола в присутствии катализаторов на основе металлов VIIIВ группы Периодической системы. При этом из производства может быть исключен фосген. Актуальность этого процесса обусловлена не только тем, что на основе дифенилкарбоната получают поликарбонаты - практически важные полимерные материалы, но и возможностью расширения областей применения реакций карбонилирования. Вовлечение широкого круга субстратов в этот процесс позволит установить общие закономерности активации монооксида углерода и его взаимодействия с катализаторами, что имеет важное научное значение.

Целью работы явилось систематическое изучение каталитического синтеза дифенилкарбоната (ДФК) окислительным карбонилированием фенола и разработка эффективной каталитической системы для его осуществления.

Научная новизна и практическая ценность работы. Впервые систематически изучен каталитический синтез ДФК окислительным карбонилированием фенола. Предложена каталитическая система для этого процесса. Проведено сравнение активности каталитических систем на основе различных катализаторов и сокатализаторов. Установлена связь условий осуществления процесса и его показателей. Сделано предположение о стадиях каталитического цикла процесса окислительного карбонилирования фенола. Осуществлена оптимизация условий проведения процесса.

На основании проведенных исследований сделаны предположения о механизме каталитического синтеза ДФК из фенола и монооксида углерода в присутствии каталитической системы на основе соединений палладия.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: VII конференции по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ (Москва, 1996г), на конференции по катализу в превращениях угля, (Новосибирск, 1997г), III семинаре по теоретическим проблемам катализа & Российско-Японском семинаре по катализу (Черноголовка, 1998г), XII международной конференции по производству и применению химических реактивов и реагентов (Уфа-Москва, 1999г), на международной конференции по химии синтез-газа (Дрезден, 2000).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 121 стр. машинописного текста, содержит 17 табл. и 22 рис. Список цитируемой литературы включает 114 наименования. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В главе 1 (литературном обзоре) рассмотрены сведения о каталитическом синтезе ДФК из фенола, его механизме и катализаторах.

В главе 2 изложены методики проведения экспериментов и анализа продуктов синтеза, а также характеристики примененных реагентов.

В главе 3 приведены экспериментальные данные о синтезе ДФК на палладийсодержащих катализаторах и обсуждены полученные результаты.

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 5 печатных работ.

### **Катализаторы и методики эксперимента**

Применяли каталитические системы на основе диацетата палладия с различными сокатализаторами (соединения металлов переменной валентности). Синтез ДФК изучали в каталитической установке (в автоклаве) при повышенном давлении.

В автоклав из хастеллора С<sup>®</sup> емкостью 50 мл загружали фенол, рассчитанные количества катализатора, сокатализатора и другие добавки, 10 мл растворителя - дихлорметана. Затем добавляли осушитель и закрывали автоклав. Для проведения реакции в автоклав подавали кислородно-гелиевую смесь из расчета трехкратного избытка кислорода по отношению к стехиометрии реакции и добавляли монооксид углерода.

Включали мешалку (возвратно-поступательное движение) и нагрев. Реакцию проводили при выбранной температуре в течение 1-6 часов, записывая показания манометра сначала через 15 мин, затем через 30 мин, а потом через каждый час. По окончании проведения реакции автоклав охлаждали и снижали давление до атмосферного. Реакционную массу переносили в приемник и взвешивали.

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа ЛХМ-8, сопряженного с ЭВМ\* (колонка стальная, длина 1 м, диаметр- 4 мм, хроматографическая фаза - 15% SE-30 на хроматоне, газ-носитель - гелий, расход 30 мл/мин).

### Методика расчета показателей процесса окислительного карбонилирования фенола.

Конверсию фенола ( $\chi_{\phi}$ ) определяли по отношению разности количества фенола в реакционной массе и в исходной смеси к количеству фенола в исходной смеси:

$$\chi_{\phi} = \frac{a'_{\phi} - a_{\phi}}{a'_{\phi}} 100\%$$

где  $a'_{\phi}$  - содержание фенола в исходной смеси

$a_{\phi}$  - содержание фенола в реакционной массе после опыта

Выход дифенилкарбоната ( $\eta_{\text{ДФК}}$ ) определяли по отношению его содержания в реакционной массе к теоретически возможному при полной конверсии фенола и 100%-ной селективности образования ДФК:

$$\eta_{\text{ДФК}} = \frac{a_{\text{ДФК}} \cdot 2 \cdot M_{\text{М}\phi}}{a'_{\phi} \cdot M_{\text{М}\text{ДФК}}} 100\%$$

где  $a_{\text{ДФК}}$  - содержание дифенилкарбоната в реакционной массе

$a'_{\phi}$  - содержание фенола в исходной смеси

$M_{\text{М}\phi}$  - молекулярная масса фенола

$M_{\text{М}\text{ДФК}}$  - молекулярная масса дифенилкарбоната

---

\* Исследования проведены совместно с к.х.н. Бондаренко Т.Н., которой автор приносит благодарность.

Селективность вычисляли как отношение выхода дифенилкарбоната к конверсии фенола:

$$\sigma_{\text{ДФК}} = \frac{\eta_{\text{ДФК}}}{X_{\text{Ф}}} 100 \%$$

TON - количество каталитических циклов (моль продукта/моль катализатора)

$$\text{TON} = \frac{Q_{\text{ДФК}}}{Q_{\text{Cat}}}$$

где  $Q_{\text{ДФК}}$  - количество образовавшегося ДФК (моль)

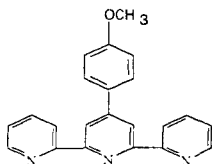
$Q_{\text{Cat}}$  - количество загруженного катализатора (моль)

### Принятые сокращения :

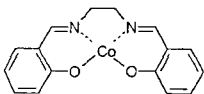
асас -ацетилацетонат (анион енолизированной формы пропандиона-2,4)

bpy -2,2'-дипиридил

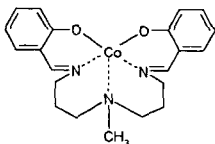
ТП1- 2,6-бис(2'-пиридил)-4-(п-метоксифенил) пиридин,



Co(Salen)- N,N'-бис(салицилиден)этилендиамино кобальт(II) (Salcomine).

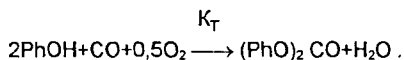


Aldrich 36,015-5 - Бис(салицилидениминато-3-пропил)метиламино кобальт (II)



**Каталитический синтез ДФК окислительным карбонилированием фенола**

Реакция протекает по схеме:



Нами изучено влияние состава каталитической системы и условий осуществления процесса на его показатели.

### ***Влияние природы соединения палладия***

В табл.1 представлены примененные соединения палладия. Как видно из данных, приведенных в табл.1, дибромид палладия, дихлорид бис(бензонитрил)палладия и дихлорид 2,2'-дипиридилпалладия не катализируют в заметной степени образование ДФК. При использовании в качестве катализатора дихлорида палладия ДФК образуется, но с небольшим выходом и низкой селективностью. Это может быть связано как с низкой растворимостью дихлорида палладия в растворителе - дихлорметане, так и с незначительной диссоциацией соли в органическом растворителе. Нитрат палладия катализирует процесс окислительного карбонилирования фенола в ДФК с



невысокой селективностью. Лучшим из исследованных катализаторов оказался диацетат палладия, обеспечивший в данных условиях (при наличии сокатализатора - дихлорида меди, четвертичной аммониевой соли и осушителя) 35%-ный выход ДФК при 92%-ной селективности его образования.

**Табл. 1 Влияние природы соединения палладия на процесс окислительного карбонилирования фенола**

PhOH-25,5ммоль, Pd-0,2ммоль, CuCl<sub>2</sub>-0,2ммоль, Bu<sub>4</sub>NBr-360мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-10мл, T=120°C, Время-1час, P<sub>CO</sub>=12МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа, P<sub>не</sub>=0,2МПа

Катализатор	Выход ДФК, %	Конверсия фенола, %	Селективность, %
PdBr <sub>2</sub>	0	3,7	0
PdCl <sub>2</sub>	9,7	16,9	57,4
Pd(PhCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	0	0
PdbpyCl <sub>2</sub>	0	5,3	0
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26,1	38,3	68,1
Pd(OAc) <sub>2</sub>	35,0	38,0	92,1

#### **Влияние сокатализаторов**

В процессе окислительного карбонилирования фенола палладий в катализаторе изменяет свою степень окисления ( $Pd^{2+} \rightarrow Pd^0$ ). Для того, чтобы выход продукта превысил стехиометрический и процесс стал каталитическим необходимо перевести  $Pd^0$  в более высокую степень окисления. С этой целью нами были применены различные сокатализаторы - соли, способные окислять  $Pd^0$  (табл.2).

Табл. 2 Влияние природы сокатализатора на синтез ДФК

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>-0,2ммоль, Pd/сокатализатор-1(мольн.), В<sub>4</sub>NBr-360мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл, T=120°C, Время-1час, P<sub>CO</sub>=12,0МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа, P<sub>He</sub>=0,2МПа

Сокатализатор	Выход ДФК, %	Конверсия фенола, %	Селективность, %
Без сокат.	7,8	11,4	68,4
Pb(OAc) <sub>2</sub>	27,1	31,3	86,6
Mn(acac) <sub>3</sub>	26,3	34,1	77,1
CuBr	28,7	36,0	79,7
CuBr <sub>2</sub>	13,5	13,6	99,3
CuCl	41,3	44,5	93,5
CuCl <sub>2</sub>	35,1	37,5	93,6
Co(acac) <sub>3</sub>	21,8	23,5	92,8
CoSalen	30,6	34,4	89,0
Aldrich 36,05-5	48,6	60,3	80,6

При использовании в качестве окислителя молекулярного кислорода без сокатализатора окисление палладия протекает очень медленно, и, как следствие, выход ДФК низок (8%), а селективность его образования невысока (68%).

Таким образом для реокисления палладия кислородом требуется катализатор окисления, который является сокатализатором. В качестве таких сокатализаторов использованы соединения меди, кобальта, марганца, и других металлов переменной валентности. Лучшими из примененных сокатализаторов

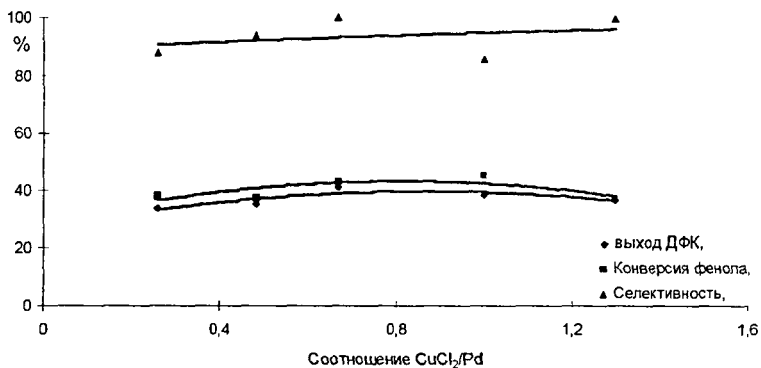
оказались  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuCl}_2$ , а также комплексы кобальта CoSalen и Aldrich 36,05-5, в присутствии которых выход ДФК изменялся в пределах 31-49% при селективности до 94%.

В табл.2 приведены данные экспериментов с использованием сокатализаторов в эквимольном соотношении к палладию. На рис.1 отображены результаты, полученные при изменении соотношения сокатализатор/палладий.

Как видно из рассмотрения рис.1, при изменении соотношения  $\text{CuCl}_2/\text{Pd}$  выход ДФК и конверсия фенола не претерпевают значительных изменений. Как конверсия фенола, так и выход ДФК находятся на уровне 40% во всей изученной области соотношений  $\text{CuCl}_2/\text{Pd}$ .

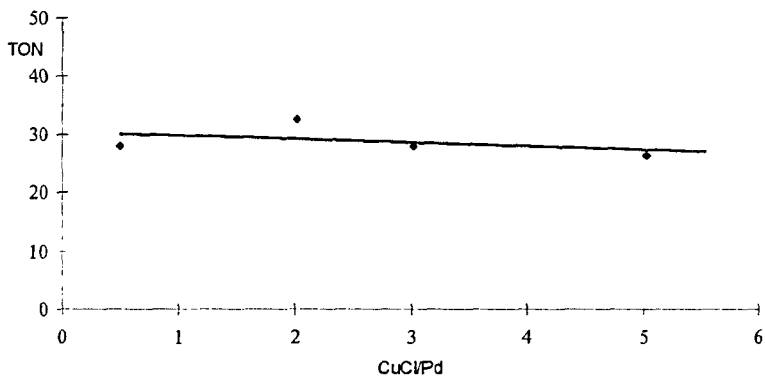
При проведении экспериментов с использованием  $\text{CuCl}$  получены данные, аналогичные результатам с дихлоридом меди. На рис.2 представлено изменение TON палладиевого катализатора при различных соотношениях  $\text{CuCl}/\text{Pd}$ . Можно заключить, что увеличение концентрации хлорида меди в реакционной смеси не оказывает значительного воздействия на показатели процесса окислительного карбонилирования фенола.

Таким образом соотношение  $\text{Cu}/\text{Pd}$  в процессе окислительного карбонилирования фенола значительно меньше, чем в хорошо изученном процессе получения уксусной кислоты из этилена через ацетальдегид.



**Рис. 1** Влияние соотношения  $\text{CuCl}_2/\text{Pd}$  на выход ДФК, конверсию фенола и селективность процесса

$\text{PhOH}$ -25,5ммоль,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -0,2ммоль,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ -360мг,  $\text{CaO}$ -1,0г,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -10мл,  
 $T=120^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}=12\text{МПа}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,8\text{МПа}$ ,  $P_{\text{H}_2}=0,2\text{МПа}$ , Время-1 час



**Рис. 2** Влияние соотношения сокатализатор/катализатор на TON

$\text{PhOH}$ -25,5ммоль,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -0,2ммоль,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ -360мг,  $\text{CaO}$ -1,0г,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -10мл,  
 $T=120^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}=12\text{МПа}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,8\text{МПа}$ ,  $P_{\text{H}_2}=0,2\text{МПа}$ , Время-1 час

При введении в каталитическую систему азотсодержащих лигандов, таких как терпиридин или его производные, выход ДФК значительно повышается. В табл.3 представлены результаты, полученные при применении различных сокатализаторов в присутствии терпиридинового лиганда. В отсутствие сокатализатора, но при наличии лиганда выход ДФК возрастает примерно в 1,5 раза. В присутствие сокатализатора лиганд обеспечивает также увеличение выхода ДФК от 1,5 до 3 раз.

**Табл. 3 Влияние природы сокатализатора в присутствии терпиридинового лиганда**

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>-0,2ммоль, ТП1-0,2ммоль, Bu<sub>4</sub>NBr-480мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл. T=120°C, P<sub>co</sub>=12МПа, P<sub>o2</sub>=0,8МПа, P<sub>нe</sub>=0,2МПа, Время-1час

Сокатализатор	Выход ДФК, %	Конверсия фенола, %	Селективность, %
без сокат.	12,0	19,4	61,8
Mn(acac) <sub>3</sub>	46,5	59,3	78,4
CuCl	51,2	57,6	88,9
CuCl <sub>2</sub>	62,10	74,6	83,2
Cu(OAc) <sub>2</sub>	40,0	47,0	85,0
Co(acac) <sub>3</sub>	54,8	70,7	77,5
Co(OAc) <sub>2</sub>	63,7	73,1	87,2
CoSalen	62,6	71,2	88,0
Aldrich 36,05-5	63,6	64,8	98,0

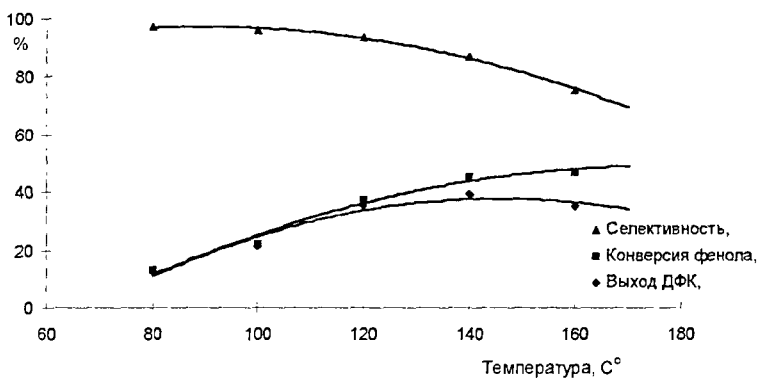
Наименьшее воздействие лиганд оказывает при использовании солей меди, а наибольшее - соединений кобальта. В присутствии лиганда эффективность каталитических систем с различными сокатализаторами становятся близкими,

что обеспечивает выход ДФК на уровне ~62-64%. Можно предположить, что наличие хелатирующего лиганда не позволяет  $Pd^0$  агрегироваться и таким образом способствует более легкому его окислению.

### ***Влияние температуры***

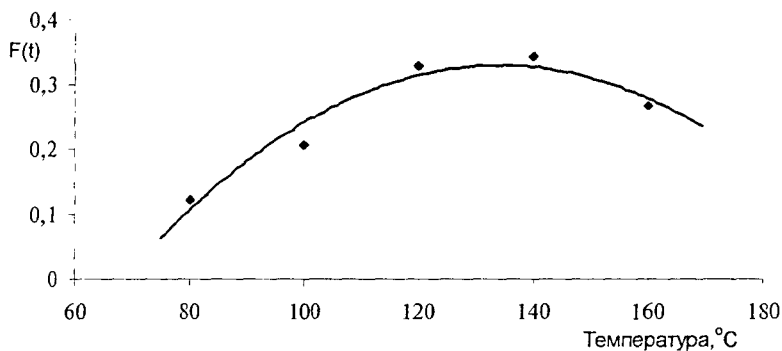
На рис.3 представлено влияние температуры на конверсию фенола, выход ДФК и селективность его образования. При температурах ниже 80°C выход ДФК и конверсия фенола незначительны (при указанном времени проведения реакции). Конверсия фенола, как и следовало ожидать, растет с повышением температуры. Также увеличивается и выход ДФК, но только до температуры 140°C. Начиная с этой температуры, выход ДФК уменьшается, что может быть связано с увеличением скорости побочных процессов, возможно, окисления фенола. Возрастание влияния побочных реакций на конверсию фенола при повышении температуры хорошо иллюстрируется изменением селективности образования ДФК. При повышении температуры со 120 до 160°C селективность образования ДФК заметно снижается. Таким образом, возникает вопрос об оптимальной температуре процесса. Если допустить, что одинаково важно максимизировать выход ДФК и селективность его образования, то в качестве критерия оптимальности можно принять безразмерную функцию  $(F(t))$ , представляющую собой произведение функций изменения выхода ДФК ( $f_y(t)$ ) и селективности его образования ( $f_s(t)$ ) от температуры:  $F(t)=f_y(t)*f_s(t)$

График такой функции представлен на рис.4. Как видно из его рассмотрения, оптимальная температура процесса находится в пределах 120-140°C.



**Рис. 3. Влияние температуры на конверсию фенола, выход ДФК и селективность**

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>-0,2ммоль, CuCl<sub>2</sub>-0,1ммоль, Bu<sub>4</sub>NBr-360мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл, T=120°C, P<sub>CO</sub>=12МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа, P<sub>He</sub>=0,2МПа, Время-1час



**Рис. 4. Составная функция для определения оптимальной температуры окислительного карбонилирования фенола**

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>-0,2ммоль, CuCl<sub>2</sub>-0,1ммоль, Bu<sub>4</sub>NBr-360мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл. T=120°C, P<sub>CO</sub>=12МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа, P<sub>He</sub>=0,2МПа, Время-1час

### Влияние количества катализатора

В табл.4 представлено влияние количества катализатора на выход ДФК, селективность его образования и конверсию фенола. При увеличении количества катализатора (уменьшении соотношения фенол/Pd) возрастает конверсия фенола. Увеличивается и выход ДФК, однако он не превышает 60% (для данной серии опытов).

**Табл. 4 Влияние отношения субстрат/катализатор на процесс**

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>/CoSalen=1(мольн.), Pd(OAc)<sub>2</sub>/ТПП1=2(мольн.),  
 Вu<sub>4</sub>NBr-480мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл, T=120°C, P<sub>CO</sub>=12,0МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа,  
 P<sub>He</sub>=0,2МПа, Время-1час

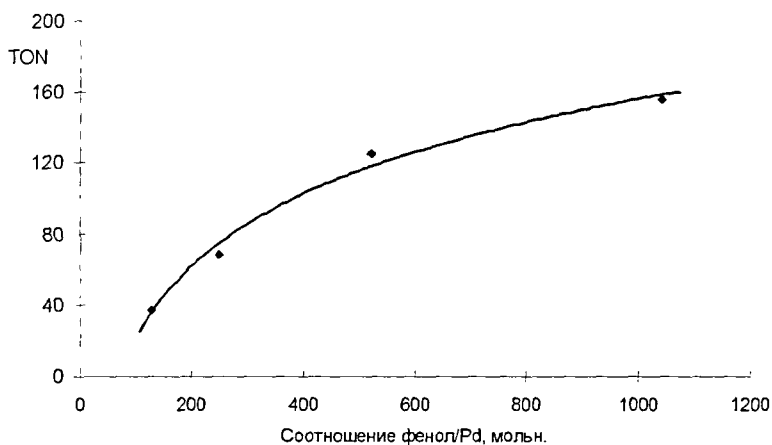
Фенол/Pd, мольн	Выход ДФК,%	Конверсия фенола, %	Селективность, %
127,5	55,1	68,3	80,6
250	51,9	56,4	92,0
522	45,1	51,9	86,9
1050	28,2	39,6	71,2

Следствием увеличения количества катализатора является возрастание селективности образования ДФК до 92%. При дальнейшем возрастании количества катализатора селективность снова снижается.

Из табл.4 видно, что увеличение количества катализатора приводит к нелинейно пропорциональному возрастанию выхода ДФК. Из графика зависимости ТОН от соотношения субстрат/катализатор (рис.5), видно, что при увеличении количества катализатора эффективность его использования убывает. Поскольку



ни в одном из опытов не удалось достичь выхода ДФК большего, чем 65%, можно сделать предположение, что при накоплении определенного количества целевого продукта процесс окислительного карбонилирования фенола начинает протекать с меньшей скоростью, а достигнув некоторого отношения ДФК/Фенол полностью останавливается. Таким образом можно предположить, что данная реакция обладает свойством автоингибирования.



**Рис. 5** Зависимость числа циклов, совершаемых катализатором (TON), от соотношения фенол/Pd

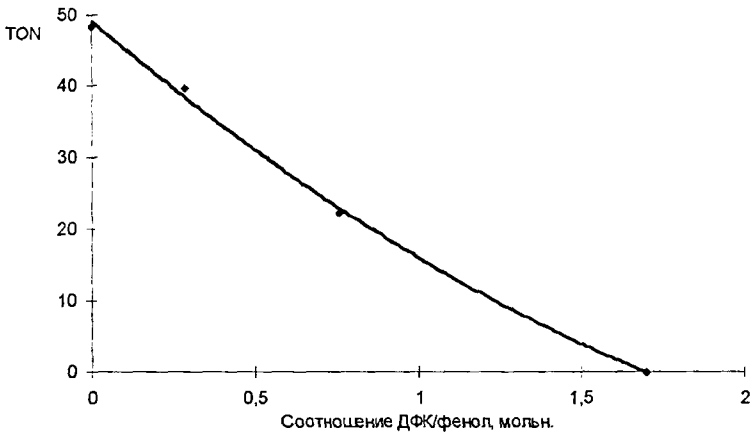
PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>/CoSalen=1(мольн.), Pd(OAc)<sub>2</sub>/ТП1-2(мольн.),

Bu<sub>4</sub>NBr-480мг, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл, T=120°C, P<sub>CO</sub>=12,0МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа,

P<sub>He</sub>=0,2МПа, Время-1час

Для проверки предположения об автоингибировании реакции окислительного карбонилирования фенола были проведены опыты, в которых в реакционную массу загружали ДФК (из расчета 20, 40 и 65-%ного его выхода по реакции) и соответственно уменьшенное количество фенола. Из рис.6 видно, что с

увеличением начального содержания ДФК в реакционной массе падает количество оборотов катализатора. При исходном соотношении ДФК:фенол равном 1,7, (такое соотношение наступает при 60%-ном выходе ДФК) каталитическая система полностью теряет активность и не совершает ни одного каталитического цикла (ДФК не образуется, но конверсия фенола составляет 7%).



**Рис. 6** Зависимость TON от соотношения ДФК/фенол

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -0,1ммоль,  $\text{CuCl}_2$ -0,1ммоль,  $\text{Bu}_4\text{NBf}_4$ -640мг,  $\text{CaO}$ -1,0г,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -10мл,  
 $T=120^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}=12\text{МПа}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,8\text{МПа}$ ,  $P_{\text{He}}=0,2\text{МПа}$ , Время-1час

При увеличении содержания ДФК в реакционной массе процесс протекает до тех пор, пока не достигнуто соотношение ДФК/фенол 1,7, что может быть связано с ингибированием процесса дифенилкарбонатом. На основе этих результатов можно заключить, что процесс при его практической реализации, по-видимому,

целесообразно осуществлять с циркуляцией реагентов и постоянным отбором целевого продукта.

### Влияние оснований и четвертичных аммониевых солей

Важным компонентом каталитической системы окислительного карбонилирования фенола является четвертичная аммониевая соль или основание, в отсутствие которых ДФК практически не образуется. В табл.5 приведены данные по влиянию строения третичных аминов и четвертичных аммониевых солей и на выход ДФК. Наиболее эффективными оказались  $\text{Et}_4\text{NBг}$  и  $\text{Bu}_4\text{NBг}$ . Третичные амины с объемными радикалами в меньшей степени способствуют синтезу ДФК в отличие от пространственно мало затрудненного  $\text{Et}_3\text{N}$ . При этом следует подчеркнуть, что разложения четвертичной соли в реакционной массе не происходит, что показано в эксперименте, в котором четвертичная соль должна образовываться в реакционной смеси из  $\text{Bu}_3\text{N}$  и  $\text{BuBr}$ . Выход ДФК в данном опыте на порядок ниже, чем в аналогичном эксперименте, проведенном в присутствии  $\text{Bu}_4\text{NBг}$ .

Таким образом, мы полагаем, что в наших условиях одним из важных компонентов каталитической системы является бромид анион, наличие которого способствует снижению окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{Pd}^0\text{-Pd}^{+2}$ . С другой стороны, наличие в реакционной смеси растворимых органических солей может способствовать увеличению степени ионизации фенола и, таким образом, повышать концентрацию фенолят ионов.

**Табл. 5 Влияние строения аминов и четвертичных аммониевых солей на синтезДФК**

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>-0,2ммоль, CuCl<sub>2</sub>-0,2ммоль, N:Pd=5,5(атомн.), CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл, T=120°C, P<sub>CO</sub>=12МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа, P<sub>нв</sub>=0,2МПа, Время-1час

амин или четвертичная аммониевая соль	Выход ДФК, %	Конверсия фенола, %	Селективность, %
Bu <sub>3</sub> N	0	0	0
Et <sub>3</sub> N	15,3	19,3	79,1
Me <sub>4</sub> NBr	0	5	0
Me <sub>4</sub> NJ	7,8	8,8	88,7
Et <sub>4</sub> NCl	7,3	9,2	79,3
Et <sub>4</sub> NBr	35,2	46,3	76,0
Et <sub>4</sub> NJ	0	4,5	0
Bu <sub>4</sub> NBr	35,5	37,0	95,8
Bu <sub>3</sub> N+BuBr	4,0	5,1	78,1
Bu <sub>4</sub> NJ	4	4,0	100

Мы предположили, что в качестве интермедиатов в каталитическом цикле образуются фенолят-анионы. Увеличение их концентрации должно положительно сказываться на протекании процесса окислительного карбонилирования фенола. Для увеличения концентрации фенолят-анионов в реакционную смесь может быть добавлена щелочь и соединения, способствующие её растворению в смеси. Такими соединениями являются



краун-эфир, например 18-краун-6 эфир

В табл.6 представлено

влияние количества этого краун-эфира на выход ДФК и селективность его образования при постоянном количестве введенного в реакционную массу гидроксида калия. Четвертичная аммониевая соль в данных опытах не применялась.

При увеличении концентрации краун-эфира в реакционной смеси выход ДФК значительно возрастает.

**Табл. 6 Влияние введения 18-краун-6 эфира на синтез ДФК**

PhOH-25,5ммоль, Pd(OAc)<sub>2</sub>-0,1ммоль, CuCl<sub>2</sub> -0,1ммоль, KOH-9ммоль, CaO-1,0г, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -10мл, T=120°C, P<sub>CO</sub>=12,0МПа, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,8МПа, P<sub>He</sub>=0,2МПа, Время-1час

Количество краун-эфира, ммоль	Выход ДФК, %	Конверсия фенола, %	Селективность, %
0	следы	14,9	-
1,5	14,0	46,6	30,0
3,0	39,3	60,7	64,8
6,0	56,2	66,5	84,6

Проведенная серия экспериментов показывает, что в присутствии компонентов каталитической системы, увеличивающих вероятность образования фенолят-ионов, выход ДФК значительно возрастает. Таким образом можно утверждать, что необходимым условием протекания процесса окислительного карбонилирования фенола является наличие в реакционной смеси фенолят-ионов.

### Схема процесса окислительного карбонилирования фенола

На основании приведенных выше результатов и известных литературных данных нами предложена схема процесса окислительного карбонилирования фенола в присутствии каталитической системы на основе соединений палладия (рис.7).

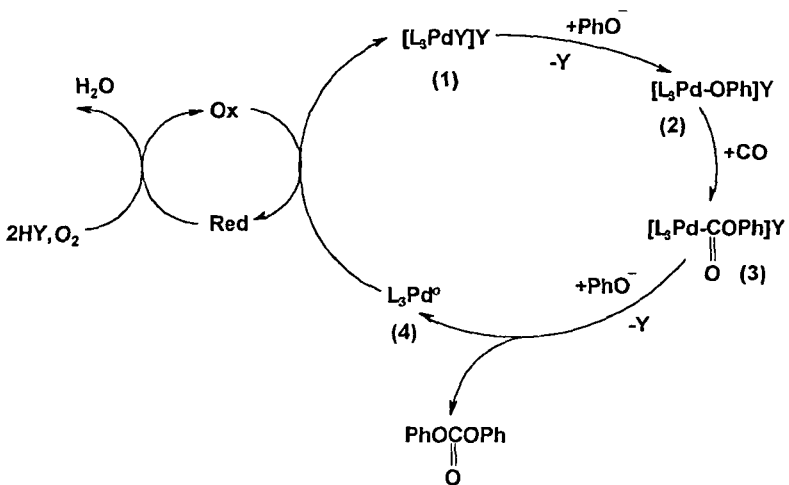
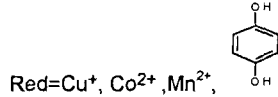
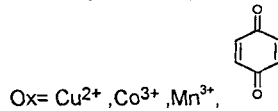
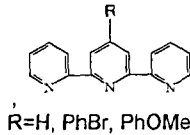
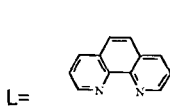


Рис. 7 Схема процесса окислительного карбонилирования фенола.

$Y = AcO^-, Cl^-, Br^-$  и тд



Мы полагаем, что из соединения  $Pd^{2+}$  (1) может образоваться комплекс (2). Далее комплекс (2) путем внедрения CO преобразуется в карбфеноксилатный комплекс (3). После этого происходит атака фенолят-иона по карбонильному углероду. Она может идти как через пяти-координированный переходный комплекс, так и без вступления фенолят-иона в комплекс путем внешнесферной атаки. В результате этого комплекс распадается на дифенилкарбонат и комплексное соединение палладия в степени окисления 0 (4). Наличие лигандов не позволяет палладию агрегироваться и он может быть легко окислен с участием сокатализатора до  $Pd^{2+}$ , образуя при этом исходный комплекс (1). Ингибирование реакции возможно вследствие конкуренции между фенолят-ионами и ДФК в комплексобразовании с активными интермедиатами. Следует отметить, что данная схема может быть реализована кластерных соединений палладия.

### **Выводы**

1. Исследован процесс окислительного карбонилирования фенола с получением дифенилкарбоната и предложены каталитические системы для его осуществления.
2. Установлено, что наибольшую каталитическую активность проявляет диацетат палладия в присутствии сокатализаторов - соединений меди или кобальта при наличии в реакционной смеси тетраалкиламмоний бромида. Выход ДФК при этом достигает 65%.
3. Показано, что выход ДФК возрастает при увеличении содержания катализатора в реакционной смеси. При изменении соотношения субстрат/катализатор

наибольшая селективность поДФК достигается при мольном соотношении фенол/палладий, равном 250.

4. Необходимым условием протекания процесса окислительного карбонилирования фенола является наличие в реакционной смеси фенолят-ионов. Повышение концентрации фенолят-ионов возможно при введении в реакционную смесь щелочи совместно с межфазным переносчиком (краун-эфиром) или четвертичной аммониевой бромидной соли.
5. Установлено, что повышение температуры с 80 до 140°C ведет к увеличению выходаДФК с 15 до 40% при снижении селективности процесса с 97 до 85%. Оптимальный интервал температур - 120-140°C.
6. Показано, что процесс окислительного карбонилирования фенола характеризуется свойством автоингибирования. При достижении соотношения продукт/субстрат, равном 1,7, дальнейшее протекание процесса в автоклаве невозможно. Для осуществления процесса в непрерывном режиме желательна рециклизация реагентов с отбором целевого продукта.
7. Предложена схема процесса окислительного карбонилирования фенола.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

- 1 Лапидус А.Л., Пирожков С.Д., Сухов В.В. Окислительное карбонилирование фенола, Изв. РАН Сер. хим., 1999, №6, стр. 1124-1128
- 2 Пирожков С.Д., Сухов В.В., Лапидус А.Л. Каталитический синтез дифенилкарбоната окислительным карбонилированием фенола. VII Конференция по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ, тезисы докладов, Москва 1996, стр. 149