

文章编号: 1001-3555(2013)02-0124-07

Pd-二苯膦基配合物在苯酚催化氧化 羰基化合成碳酸二苯酯中的应用

刘华庆, 杨洲, 潘巧, 李菁, 袁华*, 吴元欣

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北武汉 430073)

摘要:以二苯膦基为配体, PdCl₂ 做为活性组份, 制备了1, 1'-双(二苯膦基)二茂铁二氯化钨(DPPF), 1, 2-双(二苯膦基)乙烷二氯化钨(DPPE), 1, 3-双(二苯膦基)丙烷二氯化钨(DPPPr), 1, 4-双(二苯膦基)丁烷二氯化钨(DPPB)4种催化剂. 通过IR, ¹H-NMR, EA, TG等手段对催化剂结构和性质进行了表征. 同时, 对苯酚催化氧化羰基化合成碳酸二苯酯的催化体系和参数进行了比较, 筛选出最佳催化条件为: 在溶剂30 mL二氯甲烷体系中, 添加无机助剂0.75 mmol CuCl₂和有机助剂0.375 mmol苯醌(BQ)以及表面活性剂(2.5 g)正四丁基溴化铵, 使用DPPF做催化剂;其反应总压为5 MPa(其中p(CO): p(O₂)=93:7)和反应温度100℃, 反应3 h后转化数(TON)达到69.5 DPC mol/Pd mol⁻¹.

关键词: PdCl₂-二苯膦基配合物; 碳酸二苯酯; 合成

中图分类号: TQ426; O643.3 **文献标志码:** A

聚碳酸酯(polycarbonate, PC)是一种性能优良的工程塑料. 近年来, 随着以碳酸二苯酯(Diphenyl Carbonate, DPC)和双酚A为原料合成高品质的聚碳酸酯(PC)的新工艺开发成功, 探索高纯度、高收率、环境友好的DPC合成新工艺势在必行. 合成DPC的方法主要有光气法, 酯交换法和氧化羰基化法^[1-3]. 其中氧化羰基化法以CO、O₂为原料, 直接催化苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯, 反应副产物少, 过程简捷, 被认为是碳酸二苯酯合成中最具有吸引力的工艺路线.

氧化羰基化法合成DPC的核心问题是催化剂的选型. 目前使用的催化剂主要包括非均相负载型和均相配合型两大类^[3-4], 其中非均相负载型催化剂主要面临的问题是活性组份PdCl₂容易脱落或团聚而导致收率较低、寿命较短. 均相型催化剂能够很好的克服这些问题, 文献报道的均相催化体系有钨盐与杂多酸、联吡啶、菲啉、咪唑环、三苯膦基的配合物等^[4-8].

二苯膦基是一种富电子配体, 能与许多过渡金属形成配合物^[9]. 二苯膦基配体与配位金属之间

存在着较强的σ-π相互作用, 这种强配位键可以有效地防止配合物的分裂, 从而增强配合物的稳定性, 增加催化剂的活性和寿命. 这类配合物目前被广泛应用于催化烯烃氢化、硝基苯还原, 烯烃氧化等反应.

以PdCl₂为活性组份, 二苯膦基为配体, 制备了1, 1'-双(二苯膦基)二茂铁二氯化钨(DPPF)、1, 2-双(二苯膦基)乙烷二氯化钨(DPPE)、1, 3-双(二苯膦基)丙烷二氯化钨(DPPPr)和1, 4-双(二苯膦基)丁烷二氯化钨(DPPB)4种催化剂, 同时以催化苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯为反应对象, 对4种催化剂的催化性能进行了评价.

1 实验部分

1.1 1, 1'-双(二苯膦基)二茂铁二氯化钨的合成

参照文献[10], 准确称取PdCl₂ 0.708 g, NaCl 0.701 g(12 mmol)和50 mL乙醇加入250 mL单口烧瓶中. 40℃搅拌过夜, 过滤得红色的Na₂PdCl₄的乙醇溶液, 备用.

将二茂铁(4 mmol)和100 mL THF放入500 mL

收稿日期: 2012-12-24; 修回日期: 2013-03-05.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(NO. 20936003), 湖北省自然科学基金(NO. 2010CDB1106); 武汉市科技攻关计划(NO. 201210321106).

作者简介: 刘华庆(1987-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: 15872370684 E-mail: wiliu3202@gmail.com.

四口烧瓶中,升温至 50 °C. 搅拌,氮气保护下滴加上述 Na_2PdCl_4 的乙醇溶液,有红色沉淀生成,继续加热回流 1.5 h. 降至室温,抽滤,洗涤. 80 °C 真空干燥,得 2.97 g 红色晶体,收率 88%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-CDCl}_3$) $\delta=7.92\text{--}7.86$ (br, $\text{o-C}_6\text{H}_5$, 8H), $\delta=7.52\text{--}7.46$ (m, $\text{p-C}_6\text{H}_5$, 4H), $\delta=7.42\text{--}7.36$ (br, $\text{m-C}_6\text{H}_5$, 8H), $\delta=4.44\text{--}4.38$ (s, $\text{o-C}_5\text{H}_4$, 4H), $\delta=4.32\text{--}4.28$ (m- C_5H_4 , 4H). IR (KBr 压片法) DPPF- PdCl_2 在 $3\,074.5\text{ cm}^{-1}$ 处为二茂铁 C—H 键的伸缩振动,在 $3\,055.9\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上 C—H 的伸缩振动,在 $1\,480.3\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,435.9\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动, $1\,096.6\text{ cm}^{-1}$ 处为 P—C (Ph) 的伸缩振动, 749.5 cm^{-1} 和 692.7 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的面外弯曲振动. 在 494.8 cm^{-1} 处为二茂铁上 C—Fe 键的振动. 元素分析,实测值(理论值): Pd 14.82 (14.54), C 54.88 (54.19), H 4.71 (4.16), N 0.07(0).

1.2 1, 2-双(二苯膦基)乙烷二氯化钯的合成

1.2.1 双格氏试剂的制备 参考文献[11],将 2 g 镁片和 50 mL THF 加入到 100 mL 四口烧瓶中,机械搅拌,装置冷凝管、滴液漏斗和通气导管,在氮气保护下,加少量碘作为格式试剂的引发剂,后缓慢滴加 8.85 g 的 1, 2-二溴乙烷,维持反应温度 30 ~ 35 °C 之间,1 h 内滴加完毕,继续加热回流反应 3 h,至溶液变成灰黑色.

1.2.2 1, 2-双(二苯膦基)乙烷的合成 在氮气保护下,将 18.08 g 二苯基氯化磷缓慢滴加到上述双格氏试剂,1 h 内滴加完毕,回流反应 4 h,冷却至室温后,静置,反应上层为淡黄色澄清溶液,下层为白色沉淀物,加入 20 mL 稀盐酸水解液,分出有机相,水相用乙醚萃取(3 × 20 mL)将萃取液与有机相合并,并用水洗至中性,无水硫酸镁干燥,得淡黄色溶液,旋转蒸发,得淡黄色固体,加入 10 mL 甲苯,搅拌,溶解, -20 °C 过夜,得黄色 DPPE.

1.2.3 1, 2-双(二苯膦基)乙烷二氯化钯的合成

向 250 mL 的三口烧瓶中加入 0.2 g PdCl_2 和 15 mL 干燥的乙腈,搅拌加热至回流,直至氯化钯完全溶解,加入 1.12 g $\text{ph}_2\text{P}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2$ 和 10 mL 氯仿的溶液,得到淡黄色悬浊液,保持温度在 50 °C 反应 40 min,冷却至室温. 过滤后得淡黄色粉末,用甲苯和乙醚各洗涤两次,真空脱溶剂得黄色粉末. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): $\delta=7.86\text{--}7.78$ (m, 8H), $\delta=7.58\text{--}7.40$ (m, 12H), $\delta=2.78\text{--}2.68$

(d, 4H); IR (KBr 压片法) DPPE- PdCl_2 : $3\,054.7\text{ cm}^{-1}$ 为苯环 C—H 伸缩振动, $1\,481.7\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,435.0\text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动, $1\,101.3\text{ cm}^{-1}$ 为 P—C (Ph) 伸缩振动, 714.8 cm^{-1} 和 687.3 cm^{-1} 为苯环 C—H 面外弯曲振动;元素分析,实测值(理论值): Pd 18.92 (18.48), C 54.88 (54.19), H 4.71 (4.16), N 0.07(0).

1.3 1, 3-双(二苯膦基)丙烷二氯化钯的合成

参照 1, 2-双(二苯膦基)乙烷二氯化钯的合成方法,得淡黄色粉末. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO) $\delta=7.92\text{--}7.82$ (m, 8H), $\delta=7.68\text{--}7.54$ (m, 12H), $\delta=2.62\text{--}2.58$ (m, 4H), $\delta=2.50\text{--}2.46$ (m, 2H). IR (KBr 压片法) DPPPr- PdCl_2 在 $3\,053.8\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上 C—H 的伸缩振动,在 $1\,484.0$ 和 $1\,435.2\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动, $1\,101.1\text{ cm}^{-1}$ 处为 P—C (Ph) 的伸缩振动, 703.5 cm^{-1} 和 692.1 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的面外弯曲振动. 元素分析,实测值(理论值): Pd 18.12 (18.04), C 54.97 (56.21), H 4.39 (4.41), N 0.08(0).

1.4 1, 4-双(二苯膦基)丁烷二氯化钯的合成

参照 1, 2-双(二苯膦基)乙烷二氯化钯的合成方法,得白色粉末. $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO), $\delta=7.92\text{--}7.82$ (m, 8H), $\delta=7.68\text{--}7.56$ (m, 8H), $\delta=2.44\text{--}2.42$ (m, 4H), $\delta=2.38\text{--}2.34$ (m, 4H). IR (KBr 压片法) DPPPr- PdCl_2 在 $3\,065.58\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上 C—H 的伸缩振动,在 $2\,932.3\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 上 C-H 的伸缩振动,在 $1\,479.3$ 和 $1\,410.7\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动,在 $1\,452.9\text{ cm}^{-1}$ 处为 CH_2 上 C-H 的弯曲振动, $1\,101.1\text{ cm}^{-1}$ 处为 P—C (Ph) 的伸缩振动, 703.5 cm^{-1} 和 692.1 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的面外弯曲振动. 元素分析,实测值(理论值): Pd 17.55 (17.62), C 56.23 (55.60), H 4.23 (4.16), N 0.05(0).

1.5 催化剂表征

测试仪器: 美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪; Agilent 公司 400NMR 型核磁共振氢谱仪; Vario EL III CHNOS 型元素分析仪; 美国 TA 公司的 Q50 热重分析仪; 日本岛津公司 GC-2014 型气相色谱仪.

1.6 催化剂的活性评价

准确称取苯酚 25 g, Pd-二苯膦基 (0.05 mmol), 苯醌 0.35 mmol, 无机盐助剂 0.75 mmol (有机, 无机助剂使用前需在 70 °C 真空干燥 2 h),

正四丁基溴化铵 2.5 g, 0.4 nm 分子筛 1 g, 二氯甲烷 30 mL 加入到 100 mL 高压反应釜中, 反应温度 110 °C, 压力 5.0 MPa, 一氧化碳与氧气分压比为 93/7. 搅拌器转速为 300 r/min, 反应时间 3 h. 反应后溶液经处理采用日本岛津公司的 GC-2014 气相色谱分析, 柱温 250 °C, 进样温度 220 °C, 保护温度 300 °C.

2 结果与讨论

催化体系包括主催化剂钯配合物、有机助剂苯醌、无机助剂金属盐、表面活性剂四正丁基溴化铵和除水剂 0.4 nm 型分子筛, 其中有机助剂和无机助剂共同作为 Pd⁰ 再生为 Pd²⁺ 的媒介, 0.4 nm 分子筛是为了除水, 减少 DPC 水解. 催化体系中不同组分对苯酚催化氧化合成碳酸二苯酯反应性能的影响如下.

2.1 正四丁基溴化铵对催化剂活性的影响

图 1 是四正丁基溴化铵加入量对催化剂转化数的影响情况. 由图 1 可以看出, 4 种催化剂活性关

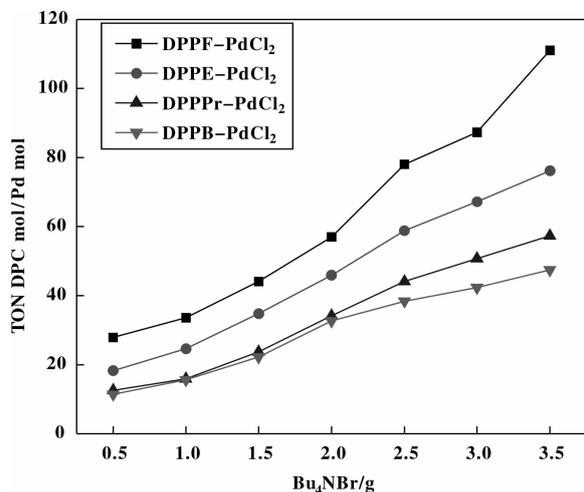


图 1 四正丁基溴化铵对催化剂活性的影响

Fig. 1 Effect of tetrabutylammonium bromide on catalyst activity

系为 DPPF-PdCl₂ > DPPE-PdCl₂ > DPPPr-PdCl₂ > DPPB-PdCl₂. 其中 DPPF-PdCl₂ 的活性比其它的 3 种要高, 这主要是因为配合物中含有二茂铁的缘故, 二茂铁是一种富电子集团, 配合后他能够很有效地将电子反馈给钯, 增大了钯的电子云密度, 使得配位键更加的稳定, 从而提高了催化活性. DPPE-PdCl₂、DPPPr-PdCl₂、DPPB-PdCl₂ 3 种催化剂的活性依次变差, 这主要是随着碳链的加长, 两

个磷原子之间的距离增大, 与钯配合后的配位键更容易断裂, 导致钯从配体上脱落下来, 从而导致活性逐渐变差.

由图 1 还可以看出: 随着四丁基溴化铵量的增加, 4 种催化剂的活性均逐渐增大^[1-2, 10], 主要原因可能有以下 4 个方面: (1) 正四丁基溴化铵作为表面活性剂, 能够使 Pd²⁺ 形成簇状的 Bu₄NBr-Pd²⁺ 微小结构, 防止金属钯的聚集, 有利于 Pd 的配合和氧化. (2) Br⁻ 能够与钯有效地配合生成 PdBr₄, 而 PdBr₄/Pd⁰ 的氧化还原电势为 0.60 V, 比 Pd²⁺/Pd⁰ (0.99) 要低, 这更利于 Pd⁰ 被氧化为 Pd²⁺. (3) Br₂/Br⁻ 的氧化还原电势为 1.09 V, 比 O₂/H₂O 的氧化还原电势 1.23 V 低, 但高于 Pd²⁺/Pd⁰ (0.99 V) 和 [PdBr₄]²⁻/Pd⁰ 的氧化还原电势, 因此 Br⁻ 在反应过程中可能还起到了氧化还原作用. (4) Bu₄N⁺ Br⁻ 可转化为季铵碱, 这样有利于苯酚转化为酚氧负离子, 增强亲核性, 使 PhO⁻ 更容易取代 PdCl₂ 中的 Cl⁻ 而生成 PhO-Pd-Cl, 在 CO 插入后, PhO⁻ 再次取代 Cl⁻ 经还原消除而生成 DPC.

2.2 助剂对反应的影响

在苯酚氧化羰基化合成碳酸二苯酯的反应中, 通常使用有机助剂, 如对苯醌(BQ)、氢醌(HQ)、乙酰丙酮、8-羟基喹啉等. 无机助剂主要集中在 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 盐、Ce³⁺ 盐、Mn²⁺ 盐、Co²⁺ 盐等金属盐^[3, 13]. 我们使用对苯醌作为有机助剂, 主要集中考察了不同无机助剂 CuCl₂、CuCl、Ce(NO₃)₃、Mn(NO₃)₂ 和 Co(NO₃)₂ (均为 0.75 mmol) 对催化剂活性的影响, 结果如表 1 所示.

从表 1 可知, CuCl₂、CuCl、Mn(NO₃)₂ 3 种盐能很好的起到助剂作用, Ce(NO₃)₃、Co(NO₃)₂ 相对较差. 进一步研究发现 CuCl₂、CuCl、Mn(NO₃)₂ 3 种盐类的金属阳离子的氧化还原电势都在 Pd²⁺/Pd⁰ (0.99 V) 和 [PdBr₄]²⁻/Pd⁰ (0.64 V) 之上, 并且小于 O₂/H₂O 的氧化还原电势 (1.23 V). 所添加助剂的氧化还原电位只有介于此区间才能够有效的氧化 Pd⁰ 到 Pd²⁺, 有效促进了整个催化体系的氧化还原循环.

2.3 反应工艺条件的考察

苯酚催化氧化合成碳酸二苯酯的反应通常在较高温度 (60 ~ 140 °C) 和较高压力 (2 ~ 7 MPa) 下进行^[3, 14]. 该反应本身是一个放热和气体摩尔数减小的反应^[2], 温度和压力对反应的影响比较显著.

表 1 无机助剂对催化剂活性的影响

Table 1 Effect of different inorganic reagents on catalyst activity

Inorganic-co-catalyst	Catalyst: TON DPC mol/Pd mol			
	DPPF-PdCl ₂	DPPE-PdCl ₂	DPPPr-PdCl ₂	DPPB-PdCl ₂
Ce ³⁺	58.5	45.6	35.1	33
Mn ²⁺	63.3	48.3	37.8	34.8
Cu ²⁺	70.5	51.6	42.6	37.5
Cu ⁺	63.5	48.2	37.9	35.5
Co ²⁺	52.7	45.3	34	33

图 2 是对 3 种催化剂 DPPF-PdCl₂, DPPPr-PdCl₂, DPPE-PdCl₂ 的热重表征, 其中 DPPF-PdCl₂ 在 170 °C 开始失重, 而 DPPPr-PdCl₂ 和 DPPE-PdCl₂ 都在 300 °C 以上开始失重, 这为所使用的催化剂在反应温度下 (80 ~ 130 °C) 不会因为温度过高而导致催化剂的结构和性质发生变化提供了依据。

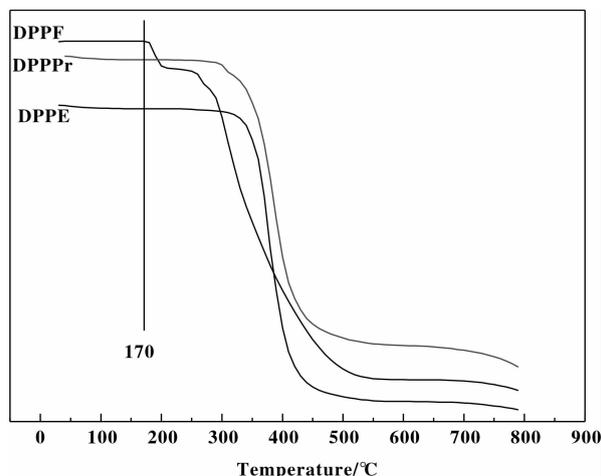


图 2 三种催化剂热重图

Fig. 2 Three types of catalyst's TG

反应压力对催化剂活性的影响如图 3 所示。

实验考察了反应压力从 2 MPa 到 7 MPa 变化时对催化剂转化数的影响。从图 3 可以知道, 随着压力的增大, 催化剂的活性也在增加, 这主要是因为苯酚氧化羰基化反应是一个气体反应数减小的反应, 从化学平衡上讲, 增大压力更有利于反应的进行, 其次, 随着压力的增大, O₂ 的分压也在增大, 这就进一步有利于被还原后的有机助剂和无机助剂快速被氧化, 从而加快了整个反应的循环, 提高了催化的活性。由于 CO 和 O₂ 之间存在爆炸极限的比例限制, 我们只采用了通常所使用的 CO 与 O₂ 分压

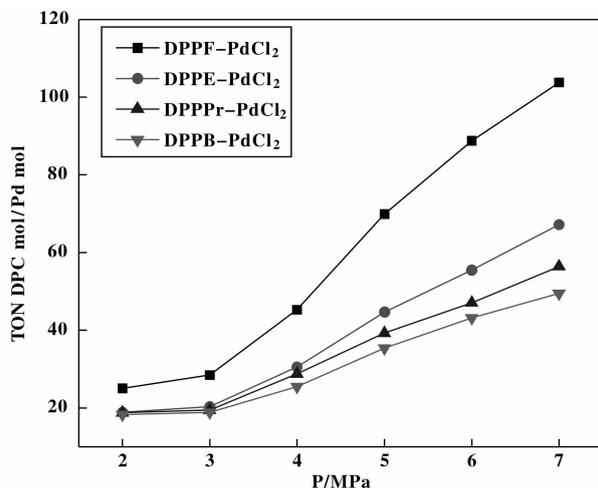


图 3 压力对催化剂活性的影响

Fig. 3 Effect of pressure on catalyst activity

比为 93/7, 没有单个考察 O₂ 分压增大后对催化剂活性的影响。

不同反应温度对催化剂活性的影响如图 4 所

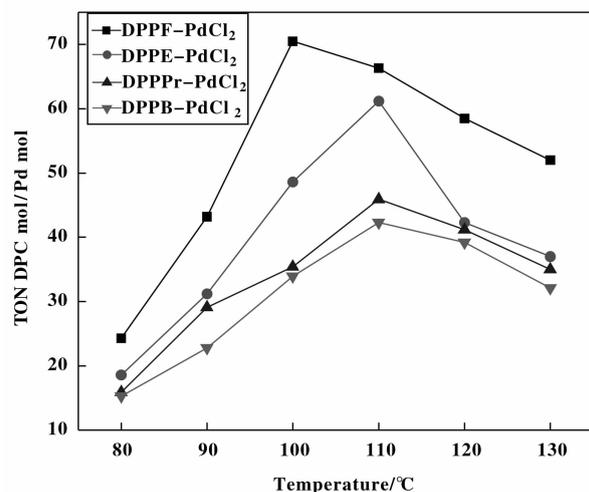


图 4 温度对催化剂活性的影响

Fig. 4 Effect of different temperature on catalyst activity

示. 从图4可知, 随着反应温度的升高, 催化剂活性增大, 其中 DPPF-PdCl₃ 在 100 °C, 其余催化剂在 10 °C 时, 活性最大, 温度继续升高, 活性成下降趋势, 这主要是因为, 从动力学上讲升高温度会加快反应速度, 但苯酚催化氧化羰基化的过程是一个放热反应, 从热力学上讲升高温度并不利于反应的继续, 因此, 在温度达到活性最大后继续升高, 催

化剂的活性有所下降.

2.4 反应机理

催化苯酚氧化羰基化合成 DPC 的核心问题是催化体系的筛选, 而催化体系中助剂的主要作用是促进活性组分钯的氧化还原循环. 本反应体系可能的反应机理如图5所示.

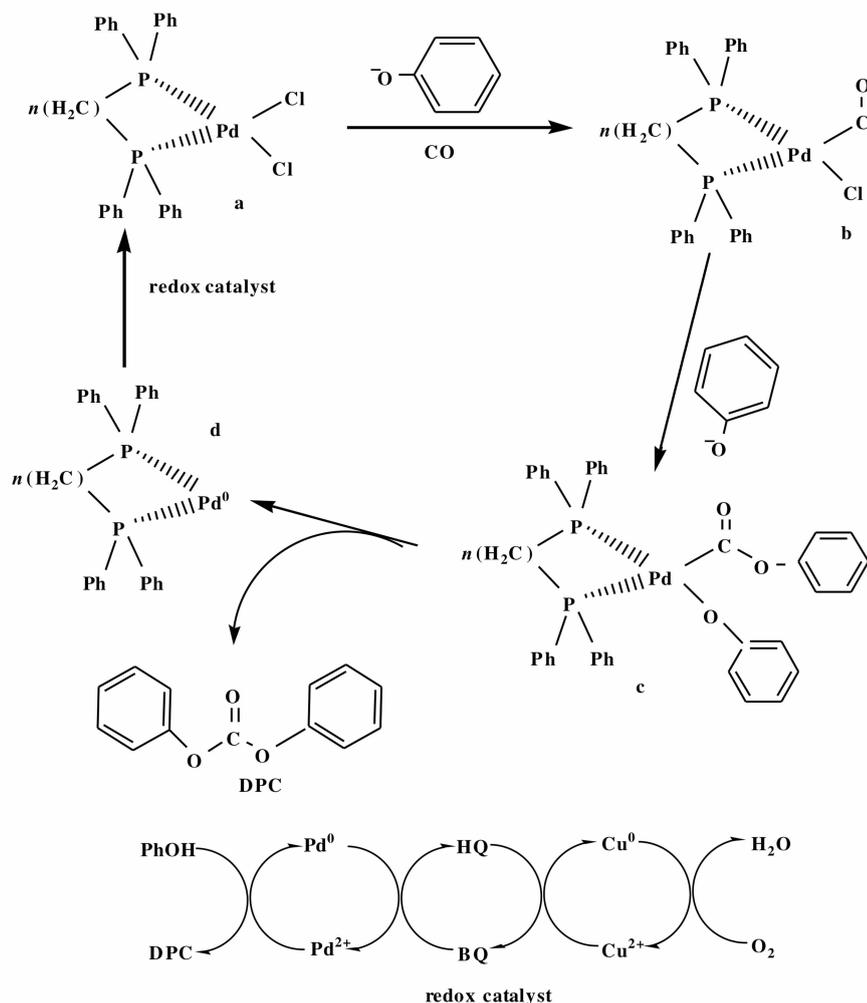


图5 可能的反应机理

Fig. 5 A possible mechanism of catalytic reaction

催化体系中存在大量的⁻OPh, ⁻OPh 与配合物经吸附生成 CO-Pd-OPh, 然后 CO-Pd-OPh 中的 CO 插入到 Pd-OPh 形成了 b 中活性配合物. 活性配合物 b 继续经过吸附便形成了 c 中间体, c 经过还原消除得到了 DPC 和 Pd⁰ 配合物 d, 而 d 经过有机与无机助剂氧化得到 a. 整个循环过程完成, 在这个过程中 Pd⁰ 被氧化为 Pd²⁺ 是一个难点和比较缓慢的

过程, Br⁻ 能够与钯有效地配合生成 PdBr₄, 而 PdBr₄/Pd⁰ 的氧化还原电势为 0.60 V 比 Pd²⁺/Pd⁰ (0.99) 要低, 这更有利于 Pd⁰ 被氧化为 Pd²⁺. 而反应过程中所使用的有机助剂和无机助剂也能很好的加快 Pd⁰ 被氧化为 Pd²⁺, 当 Pd²⁺ 被还原为 Pd⁰ 时, 苯醌 (BQ) 能够快速将其氧化, 被还原的苯醌又立刻被 CuCl₂ 等无机助剂氧化, 无机助剂接着被反应

中的氧气氧化,从而有效完成反应体系的氧化还原循环。

3 结 论

Pd-二苯膦基配合物催化剂对苯酚、CO、O₂ 氧化羰基化合成碳酸二苯酯有较好的催化活性. 四正丁基溴化铵的加入可以显著的提高催化效果,而无机助剂和有机助剂的加入能有效促进 Pd⁰ 快速氧化为 Pd²⁺, 保证了整个催化过程中氧化还原反应的循环进行. 当使用无机助剂 CuCl₂(0.75 mmol)、有机助剂苯醌(0.375 mmol)、表面活性剂四正丁基溴化铵 2.5 g、溶剂二氯甲烷 30 mL、DPPF 做催化剂时催化剂转化数 TON 可达 69.6 DPC mol/Pd mol.

参考文献:

- [1] Liu Ming(刘敏), Wu Yuan-xin(吴元欣), Du Zhi-ping(杜治平). Research advances in reaction mechanism for Pd-catalyzed oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 2008, **29**(5): 489-496.
- [2] Cao Ping(曹平), Yang Xian-gui(杨先贵), Xin Yang(辛阳), *et al.* Effect of calcinations temperature on properties of MoO₃ catalyst for transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate to diphenyl carbonate [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 2011, **25**(6): 520-525.
- [3] Gong Jinlong(龚金龙), Ma Xinbin(马新兵). Phosgen-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **316**(1): 1-21.
- [4] Cao Ping(曹平), Yang Xian-gui(杨先贵), Tang Cong-ming(唐聪明), *et al.* TiO(acac)₂ used as a catalyst for transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate to diphenyl carbonate [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (分子催化), 2010, **24**(6): 492-497.
- [5] Ken-ichi Okuyama, Jun-ichi Sugiyama, Ritsuko Nagahata, *et al.* Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by Pd-carbene complexes [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **203**(2): 21-27.
- [6] Hirotoishi Ishii, Meenakshi Goyal, Mitsuru Ueda, *et al.* Direct synthesis of polycarbonate from carbon monoxide and bisphenol a using efficient Pd complex catalyst systems [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, **22**(5): 376-381.
- [7] Toru Murayama, Tomohiko Hayashi, Yuji Arai. Direct

synthesis of diphenyl carbonate by mediated electrocarbonylation of phenol at Pd²⁺-supported activated carbon anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(7): 2926-2933.

- [8] Ding Lu-Yao(丁璐瑶), Liang Chun-Hong(梁春红), Cai Zheng-Yuan(蔡正元). Synthesis, characterization and catalysis of N-heterocyclic palladium complex [J]. *Journal of Xuzhou Normal University* (徐州师范大学学报), 2010, **3**(4): 60-62.
- [9] Andrea Vavasori, Lucio Ronchin, Luigi Toniolo. Terpolymerization of propene and ethene with carbon monoxide catalyzed by [PdCl₂(dppf)] in HCOOH-H₂O as a solvent [dppf = 1, 1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene] [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **389**(2): 108-113.
- [10] Wei Qin(魏青), Chen Bo(陈波), Liu Qiu-xiang(刘秋香). Synthesis and Characterization of 1, 1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene dichloro-palladium [J]. *ZHEJIANG YEJIN* (浙江冶金), 2010, **5**(2): 37-39.
- [11] Guo Li-Bin(郭利兵), Zhang Hai-Yang(张海洋), Hua Lin(化林). Synthesis and characterization of dichloro-1, 2-bis(Diphenylphosphino)ethane palladium [J]. *Henan Science* (河南科学), 2007, **25**(1): 37-39.
- [12] Andrea Vavasori, Luigi Toniolo. The promoting effect of chelating ligands in the oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by Pd-Co-benzoquinone system [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **151**(1/2): 37-45.
- [13] Benhamou L, Chardon E, Lavigne G, *et al.* Synthetic routes to N-heterocyclic carbene precursors [J]. *Chemical Reviews*, 2011, **111**(4): 2705.
- [14] Ronchina L, Vavasoria A, Amadio E, *et al.* Oxidative carbonylation of phenols catalyzed by homogeneous and heterogeneous Pd precursors [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **298**(1/2): 23-30.

Application of Pd-Diphenylphosphino Complexes in the Synthesis of Diphenyl Carbonate by Catalytic Oxidation of Phenol

LIU Hua-qing, YANG Zhou, PAN Qiao, LI Jing, YUAN Hua*, WU Yuan-xin
(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Four types of catalysts [1, 1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene] dichloropalladium (DPPF), [1, 2-Bis(diphenylphosphino)ethane] dichloropalladium (DPPE), (1, 3-Bis(diphenylphosphino)propane) palladium (II) chloride (DPPPr), 1, 4-Bis(diphenylphosphino)butane-palladium (II) chloride (DPPB) were synthesized using diphenylphosphino as the ligand and PdCl₂ as the active component. The catalysts were characterized by different techniques including IR, ¹H-NMR, EA and TG. In addition, the catalytic performance and reactive parameters of different catalysts were investigated in the oxidation of phenol to diphenyl carbonate. The optimized catalytic condition was: 0.75 mmol inorganic additive CuCl₂, 0.375 mmol organic additive benzoquinone (BQ), 2.5 g surface active agent tetrabutyl ammonium bromide, 30 mL dichloromethane as solvent and DPPF as catalyst. A high TON (69.5 DPC mol/Pd mol) was obtained under a total pressure of 5 MPa (P_{CO} : P_{O₂} = 93 : 7) at 100 °C for 3 h.

Key word: PdCl₂-diphenylphosphino complexes; diphenyl carbonate; synthesis

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价20.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.