

文章编号: 1001-3555 (2014)01-0012-07

有机钛催化草酸二甲酯与苯酚酯交换反应

张付宝^{1,3}, 王庆印^{1,2}, 杨先贵^{1,2}, 张 华^{1,2}, 王公应^{1,2*}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院成都有机化学有限公司, 四川 成都 610041;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 研究了几种有机钛化合物对草酸二甲酯(DMO)与苯酚酯交换反应的催化性能, 发现催化活性及选择性顺序依次为二氯二茂钛>钛酸四苯酯>钛酸丁酯>乙酰丙酮氧钛>钛酸乙酯>钛酸异丙酯, 表明二氯二茂钛是一种性能较好的酯交换催化剂. 在 $n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 0.001 \text{ mol}$ 、 $n(\text{DMO}) = 0.3 \text{ mol}$ 、 $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$ 、 $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $t = 2 \text{ h}$ 优化工艺条件下, 苯酚转化率可达 44.0%, 甲基苯基草酸酯(MPO)和草酸二苯酯(DPO)收率分别达 37.8% 和 6.1%, 酯交换总选择性为 99.8%.

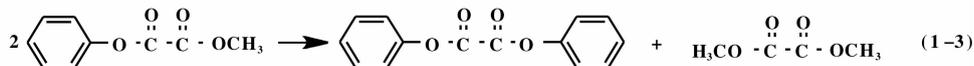
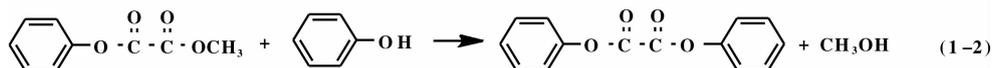
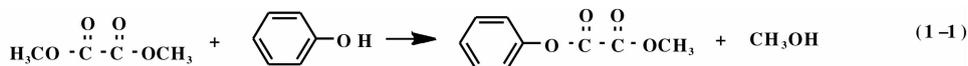
关键词: 二氯二茂钛; 甲基苯基草酸酯; 草酸二苯酯; 酯交换

中图分类号: TQ032; O643.3 **文献标志码:** A

碳酸二苯酯(DPC)是一种重要的有机化工中间体, 其清洁生产工艺路线很多^[1-5], 酯交换法是当前研发的热点. 据报道, 酯交换法主要分为碳酸二甲酯与苯酚酯交换、碳酸二甲酯与醋酸苯酯酯交换、草酸烷基酯与苯酚酯交换-脱羰法等合成路线. 其中日本 Ube 公司开发的利用“煤制乙二醇”中间体草酸烷基酯(如草酸二甲酯、草酸二乙酯)和苯酚先进行酯交换合成草酸二苯酯(Diphenyl Oxalate, DPO), 然后再 DPO 脱羰生成 DPC 这一工艺路线操作条件相对温和、产物易分离、且生成的 CO 可回收作为合成草酸烷基酯原料, 有效地实现了原料循环和过程绿色化, 适合我国当前煤化工发展国情,

引起了广泛关注.

草酸二苯酯脱羰过程相对较易进行, DPC 的收率可达 95% 以上, 选择性几乎为 100%^[6-7]. 目前, 对草酸烷基酯与苯酚酯交换-脱羰这一路线的研究工作多集中在草酸二甲酯(Dimethyl Oxalate, DMO)与苯酚酯交换合成草酸二苯酯^[7-30]. 一般认为, 草酸二甲酯与苯酚酯交换过程分为两步: 首先草酸二甲酯与苯酚生成甲基苯基草酸酯(Methyl Phenyl Oxalate, MPO); 其次甲基苯基草酸酯发生歧化或者进一步与苯酚酯交换生成草酸二苯酯, 有关的反应方程式见(1-1)、(1-2)、(1-3).



酯交换合成草酸二苯酯催化体系主要为多相体系, 如负载型 MoO_3 和 TiO_2 催化剂^[10-20]、分子筛及改性分子筛类催化剂^[21-25]、类水滑石催化

剂^[26]、多孔碳材料催化剂等^[27].

天津大学马新宾等^[10-18, 21-24]研究了一系列具有弱酸中心的 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂和改性

收稿日期: 2013-12-19; 修回日期: 2014-01-10.

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2013BAC11B05); 四川省青年科技创新团队专项计划(2013TD0010).

作者简介: 张付宝(1980-), 男, 博士生, zfb99@163.com.

* 通讯联系人, Tel: 028-85250005, E-mail: gywang@cioc.ac.cn.

分子筛催化剂用于草酸二甲酯和苯酚酯交换反应, 发现 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 具有较好的催化性能. 当采用 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物做载体时^[17-18], 或者 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂中掺杂 SnO_2 形成双活性中心时^[11], 催化性能进一步提升. 文献[29-30]采用 sol-gel 法分别制备了 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 用于草酸二乙酯和苯酚酯交换反应, 发现乙氧基更易离去且产物中只有草酸二苯酯, 没有单边产物乙基苯基草酸酯生成. 刘燕等^[25] 和陈春霞等^[26] 分别将具有碱性的有机碱功能杂化的分子筛和 Cu-Ni 类水滑石用于草酸二甲酯和苯酚酯交换反应, 发现碱中心也可以作为酯交换活性中心. 袁晓玲等^[27] 以氮掺杂的多孔碳材料为催化剂, 发现酯交换活性高且催化剂重复性 4 次催化活性未见下降.

与多相催化体系相比, 均相催化体系研究的相对较少^[17], 催化剂主要集中在 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 H_3PO_4 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 等. 考虑到草酸二甲酯和苯酚酯交换反应过程与碳酸二甲酯极为相似, 有机钛化合物在碳酸二甲酯与苯酚或醋酸苯酯酯交换合成碳酸二苯酯反应中表现出了较好的催化性能^[31-35]. 目前, 除 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 外其它有机钛催化剂在草酸二甲酯与苯酚中的应用尚未见报道^[36]. 因此, 我们将一些有机钛化合物用作草酸二甲酯与苯酚酯交换反应催化剂, 考察了其催化活性和酯交换反应的工艺条件.

1 实验部分

草酸二甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丁酯、二氯二茂钛购自国药化学试剂有限公司, 钛酸四异丙酯购自 TCI (上海) 化成工业发展有限公司, 钛酸四苯酯为实验室自制^[37]. 苯酚购自广东光华化学厂有限公司, 乙酰丙酮氧钛购自上海笛柏化学有限公司.

草酸二甲酯与苯酚酯交换反应在带有搅拌器和分馏柱的 250 mL 三颈烧瓶中进行. 分别将一定量的苯酚、草酸二甲酯和催化剂按比例加入, 通惰性气体保护, 升温到指定温度. 反应结束后的釜液和馏分用带有 FID 检测器的气相色谱 (GC112A) 分析, 色谱柱型号为 $\text{SPB}^{\text{TM}}\text{-5}$ (SUPELCO).

2 结果与讨论

2.1 有机钛化合物的催化性能

有机钛类化合物是碳酸二甲酯与苯酚或醋酸乙酯合成碳酸二苯酯反应的有效催化剂. 我们选择

$\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}Ph)_4$ 及 Cp_2TiCl_2 、 $\text{TiO}(\text{acac})_2$ 作为草酸二甲酯与苯酚酯交换反应催化剂, 结果见图 1. 从图 1 中可以看出, 有机钛化合物催化性能顺序依次为: 二氯二茂钛 > 钛酸四苯酯 > 钛酸丁酯 > 乙酰丙酮氧钛 > 钛酸乙酯 > 钛酸异丙酯.

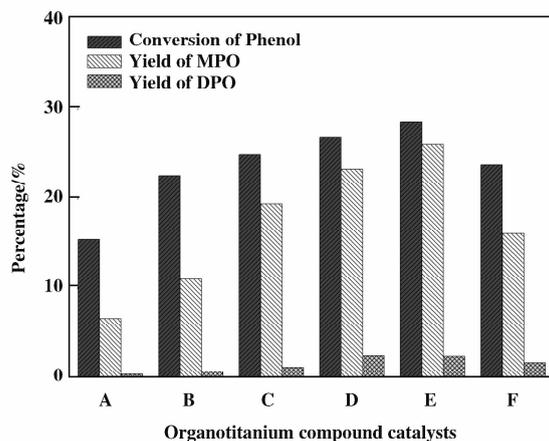


图 1 不同有机钛催化剂对草酸二甲酯和苯酚酯交换反应的影响

Fig. 1 Effect of organotitanium compound catalysts on transesterification of DMO and phenol

(A) $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$; (B) $\text{Ti}(\text{O}Et)_4$; (C) $\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$; (D) $\text{Ti}(\text{O}Ph)_4$; (E) Cp_2TiCl_2 ; (F) $\text{TiO}(\text{acac})_2$.

Reaction conditions: $n(\text{DMO}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{catalyst})/n(\text{Phenol}) = 4\%$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$.

相同实验条件下, 二氯二茂钛催化活性和选择性高于钛酸酯和乙酰丙酮氧钛的原因可能在于氯原子的吸电子效应使钛原子与反应物分子之间的作用变得较易, 且其体积较烷氧基和苯氧基小, 导致空间位阻减小. 同时, 活性中心钛原子上的电子云与 DMO 中羰基上的氧配合后, 氧原子上的电子云可通过钛原子分散到相连的环戊二烯环上, 利于过渡态的生成^[32]. 而乙酰丙酮氧钛催化剂, 由于分子为平面结构, 空间位阻较小, 且其中存在 β -二羰基和双键氧的强吸电子效应, 钛原子的亲电性或 Lewis 酸性增强^[34], 导致酯交换选择性较差.

相比钛酸烷基酯, 钛酸四苯酯为催化剂时, 虽然苯酚转化率增加较少, 但酯交换总选择性却大幅提高. 这是由于此时钛酸四苯酯中的苯氧基即便脱落下来, 也可参与反应, 体系中受钛酸四苯酯合成时残留原料钛酸四丁酯的影响相对较小.

王胜平^[36] 以 $\text{Ti}(\text{O}Bu)_4$ 为催化剂, 研究发现草

酸二甲酯和苯酚酯交换产物中除有 MPO、DPO 外, 还有丁基苯基草酸酯和正丁醚生成, 馏分中则出现正丁醇和甲醇. 我们通过采用 GC-MS (HP-5 色谱柱) 对釜底产物和馏分分别进行分析, 结果表明,

馏分中除上述产物外还存在少量的碳酸二甲酯, 釜底产物中还有草酸正丁酯和极少量的苯甲醚生成. 类似的结果在 $Ti(OEt)_4$ 和 $Ti(Oi-Pr)_4$ 为催化剂时也出现(见表1).

表1 酯交换主要反应产物及馏分

Table 1 Transesterification products and distillates catalyzed by titanate catalysts

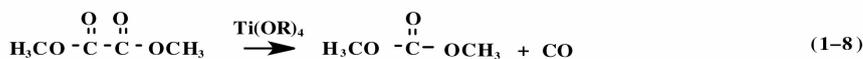
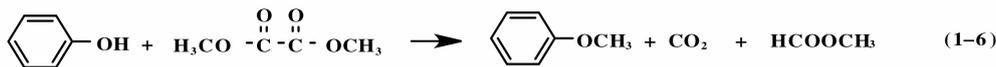
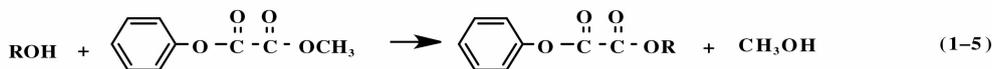
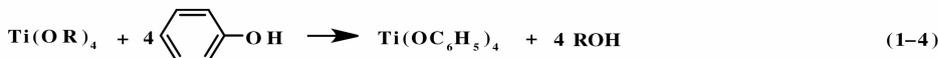
Materials	Catalysts	Distillates	Reaction products
DMO、Phenol	$Ti(OEt)_4$	CH_3OH 、 C_2H_5OH 、 $HCOOC_2H_5$ 、DMC	MPO、DPO、EPO、AN、 Et_2O
	$Ti(Oi-Pr)_4$	CH_3OH 、 $i-PrOH$ 、 $HCOOi-Pr$ 、DMC	MPO、DPO、 $i-PrPO$ 、AN、 $i-Pr_2O$ 、Ph-O- $i-Pr$
	$Ti(Obu)_4$	CH_3OH 、 C_4H_9OH 、 $HCOOC_4H_9$ 、DMC	MPO、DPO、BuPO、DBuO、AN、 Bu_2O
	$Ti(OC_6H_5)_4$	CH_3OH 、 C_4H_9OH	MPO、DPO、BuPO、AN

AN: anisole; $i-Pr$: isopropyl; Bu: butyl.

由于苯酚和草酸二甲酯不会生成正丁醇, 因而正丁醇极可能是 $Ti(Obu)_4$ 与苯酚反应得到的^[31]. 而丁基苯基草酸酯的生成可能是正丁醇与 MPO 反应生成的, 草酸二丁酯则可能是丁醇与草酸二甲酯

反应得到的. 由此可见, 以钛酸烷基酯为催化剂时酯交换还可能发生很多副反应, 见方程式(1-4)~(1-8):

Wang 等^[14,38] 对 Lewis 酸催化草酸二甲酯与苯



酚酯交换反应机理进行了探讨, 认为反应是按酰氧键断裂的反应历程进行的. 草酸二甲酯中的羰基在 Lewis 酸催化下先形成正碳离子, 这样羰基中羰基 C 原子具有更高的正电性, 利于苯酚的进攻, 失去甲醇后完成酯交换.

结合文献和实验结果, 我们认为二氯二茂钛催化草酸二甲酯与苯酚酯交换反应合成草酸二苯酯时, 首先钛原子吸引草酸二甲酯上的羰基氧, 然后羰基上的 C 原子受到苯酚中苯氧基的进攻, 同时氢原子与甲氧基上的氧形成了氢键, 即形成过渡态(II), 然后再脱去甲醇, 生成 MPO. 随着 Ti-O 的断裂, 从而完成酯交换反应循环. 可能的相关机理见图2.

为了进一步研究草酸二甲酯和苯酚酯交换反应, 我们对二氯二茂钛为催化剂时的酯交换工艺条件进行优化.

2.2 Cp_2TiCl_2 催化草酸二甲酯和苯酚酯交换优化

2.2.1 催化剂用量对酯交换反应的影响 图3为 Cp_2TiCl_2 用量对草酸二甲酯和苯酚酯交换反应的影响. 从图3可以看出, 随着催化剂用量由0.25%增加到0.5%时, 尽管DPO收率变化不大, 但是苯酚的转化率由18.3%增加到23.5%, MPO收率也由17.1%增加到21.7%, 这说明催化剂用量增加有利于草酸二甲酯和苯酚酯交换. 当催化剂用量大于0.5%时, 苯酚转化率和MPO、DPO收率变化幅度较小. 这表明催化剂 Cp_2TiCl_2 的适宜用量为0.5%.

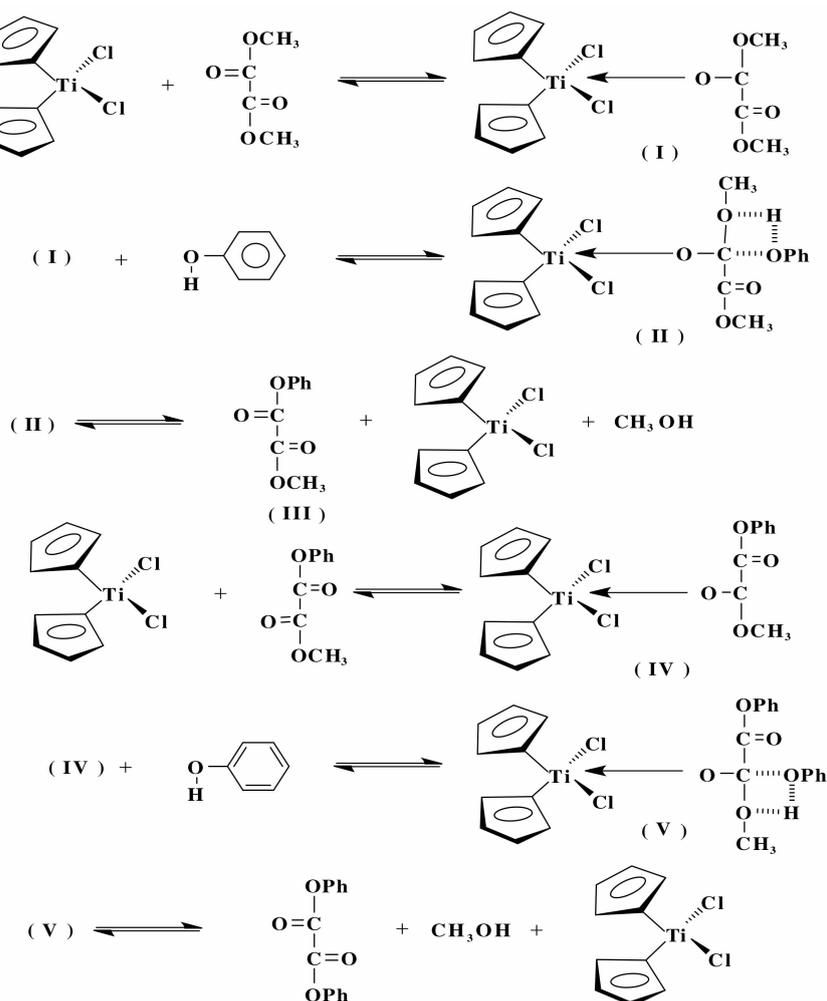


图2 草酸二甲酯与苯酚酯交换反应的可能机理

Fig. 2 The possible mechanism of the transesterification of DMO with Phenol

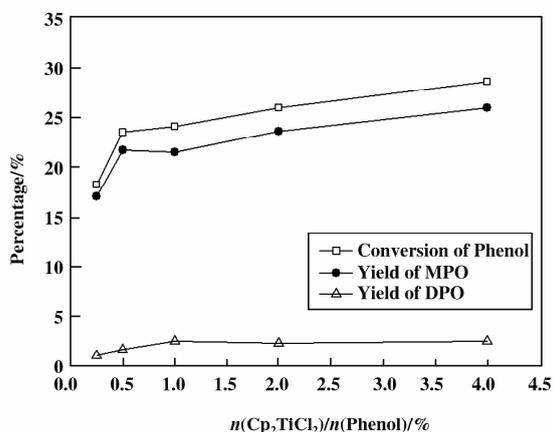


图3 二氯二茂钛用量对酯交换反应的影响

Fig. 3 Effect of Cp_2TiCl_2 amount on transesterification of DMO with Phenol.

Reaction conditions: $n(\text{DMO}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$.

2.2.2 反应温度对酯交换反应的影响 反应温度对酯交换催化性能的影响见图4. 从图4可以看出, 温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 酯交换反应几乎不能进行. 随着酯交换反应温度升高, 苯酚转化率和 MPO 收率明显增大. 这表明升温有利于酯交换反应进行, 与酯交换反应是吸热反应完全吻合. 当温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 苯酚转化率达 23.5% , MPO、DPO 收率分别 21.7% 和 1.7% . 因此, 最佳的酯交换反应温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 对反应的影响 原料中 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 对酯交换反应的影响见图5. 从图5可以看出, 当原料中 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 为 $1/2$ 时, 由于反应体系中加入的苯酚处于过量状态, 因此苯酚转化率相对较低. 随着 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 由 $1/2$ 增大到 $3/2$, 苯酚的转化率明显提高, 说明 DMO 用量增加有利于苯酚的转化. 当

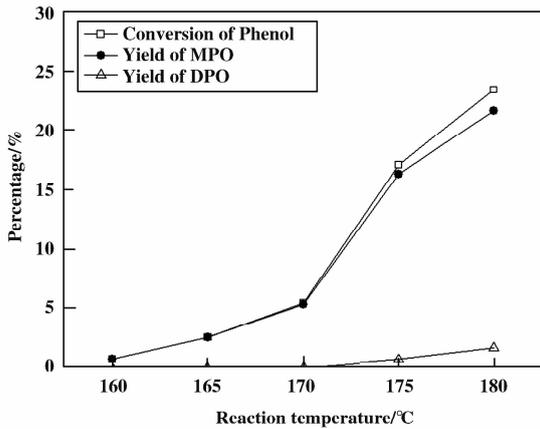


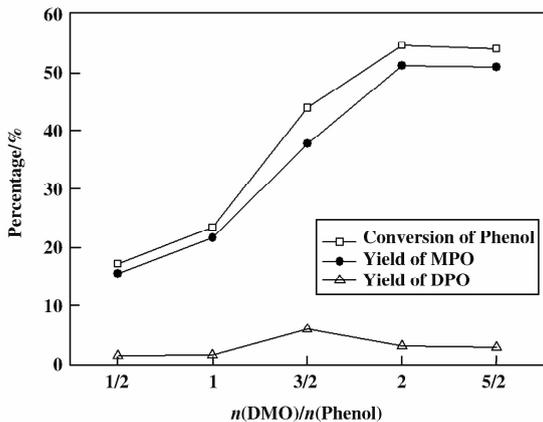
图4 反应温度对酯交换反应的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on transesterification of DMO with Phenol.

Reaction conditions: $n(\text{DMO}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 0.001 \text{ mol}$, $t = 2 \text{ h}$.

$n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 为 3/2 时, 苯酚转化率为 44.0%, DPO 收率达最大 6.1%.

此后继续增大 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$, 虽然苯酚转化率也在增加, 可达 54.6%, 但是达到体系反应温度 180 °C 所需时间会延长. 因此较适宜的原料比为 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol}) = 3/2$.

图5 $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ 对酯交换反应的影响Fig. 5 Effect of $n(\text{DMO})/n(\text{Phenol})$ on transesterification of DMO with phenol

Reaction conditions: $T = 180 \text{ °C}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 0.001 \text{ mol}$, $t = 2 \text{ h}$.

2.2.4 反应时间对酯交换反应的影响 反应时间对酯交换反应的影响见图 6. 从图 6 可以看出, 当反应达 2 h 后, 苯酚的转化率达最大 44.0%, 此时 MPO、DPO 的收率分别为 37.8% 和 6.1%. 继续增加反应时间, 苯酚转化率反而稍微下降, MPO、

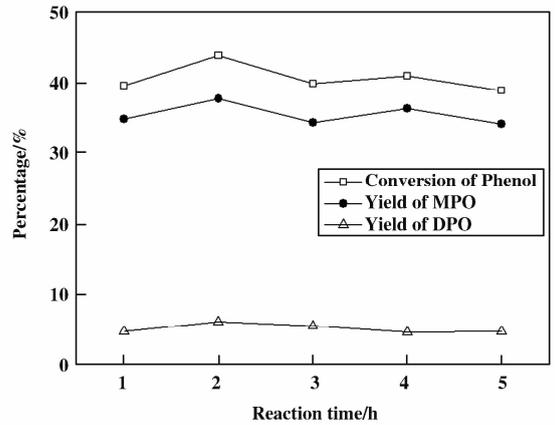


图6 反应时间对酯交换反应的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on transesterification of DMO with Phenol

Reaction conditions: $n(\text{DMO}) = 0.3 \text{ mol}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 0.001 \text{ mol}$, $T = 180 \text{ °C}$.

DPO 选择性变化不大, 这可能是由于生成的 MPO、DPO 部分发生了逆反应. 因此, 较佳的酯交换反应时间为 2 h.

3 结论

钛酸烷基酯催化草酸二甲酯和苯酚酯交换时, 由于烷氧基和草酸二甲酯中的甲氧基发生取代反应, 有大量的副反应发生, 产物 MPO 和 DPO 的收率较差. 二氯二茂钛相比其它有机钛有较好的酯交换活性和选择性. 在优化的酯交换工艺条件 ($T = 180 \text{ °C}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $n(\text{DMO}) = 0.3 \text{ mol}$, $n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 0.001 \text{ mol}$, $t = 2 \text{ h}$), 苯酚的转化率可达 44.0%, MPO 和 DPO 的收率分别为 37.8% 和 6.1%, 酯交换总选择性达 99.8%.

参考文献:

- [1] Gong J L, Ma X B, Wang S P. Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates [J]. *Appl Catal A*, 2007, **316**(1): 1-21.
- [2] Andraos J. A green metrics assessment of phosgene and phosgene-free syntheses of industrially important commodity chemicals [J]. *Pure & Appl Chem*, 2012, **84**(3): 827.
- [3] Li Z H, Qin Z F. Synthesis of diphenyl carbonate from phenol and carbon dioxide in carbon tetrachloride with zinc halides as catalyst [J]. *J Mol Catal A*, 2007, **264**(1/2): 255-259.
- [4] Ge Xin(葛鑫). Doctoral dissertation of Chengdu Institute

- of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences (中国科学院成都有机化学研究所博士论文)[D]. 2011.
- [5] a. Cao P, Yang X G, Tang C M, *et al.* Molybdenum trioxide catalyst for transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate to diphenyl carbonate [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2009, **9**(30): 853-855.
- b. Xu G R, Liu J H, Song D Y, *et al.* Ester exchange polymerization of 3-hydroxyl propionic acid methyl ester catalyzed by SO₃H-functionalized ionic liquids[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 293-299.
- [6] Doi Takashi, Harada Katsumasa, Hirofumi Li, *et al.* US [P]. 5892089, 1998.
- [7] Doi Takashi, Fujitsu Satoru, Harada Katsumasa, *et al.* US [P]. 5811573, 1998.
- [8] Harada Katsumasa, Nishihira Keigo, Sugise Ryoji, *et al.* US [P]. 5834615, 1998.
- [9] Harada Katsumasa, Nishihira Keigo, Shiotani Akinori, *et al.* US [P]. 5922827, 1999.
- [10] Yang X, Ma X B, Wang S P, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over TiO₂/SiO₂: Catalyst screening and reaction optimization [J]. *AIChE J*, 2008, **54**(12): 3260-3272.
- [11] Gong J L, Ma X B, Yang X, *et al.* A bimetallic molybdenum (VI) and stannum (IV) catalyst for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Catal Commu*, 2004, **5**(4): 179-184.
- [12] Ma X B, Wang S P, Gong J L, *et al.* A comparative study of supported TiO₂ catalysts and activity in ester exchange between dimethyl oxalate and phenol [J]. *J Mol Catal A*, 2004, **222**(1/2): 183-187.
- [13] Ma X B, Gong J L, Wang S P, *et al.* Characterization and reactivity of silica-supported bimetallic molybdenum and stannic oxides for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Mol Catal A*, 2004, **218**(2): 253-259.
- [14] Wang S P, Ma X B, Guo H L, *et al.* Characterization and catalytic activity of TiO₂/SiO₂ for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Mol Catal A*, 2004, **214**(2): 273-279.
- [15] Ma X B, Gong J L, Wang S P, *et al.* Reactivity and surface properties of silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Catal Commu*, 2004, **5**(3): 101-106.
- [16] Ma X B, Gong J L, Yang X, *et al.* A comparative study of supported MoO₃ catalyst prepared the new "slurry" impregnation method and by the conventional method; their activity in transesterification of dimethyl oxalate and phenol [J]. *Appl Catal A*, 2005, **280**(2): 215-223.
- [17] Liu Y, Ma X B, Wang S P, *et al.* The nature of surface acidity and reactivity of MoO₃/SiO₂ and MoO₃/TiO₂-SiO₂ for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol: A comparative investigation [J]. *Appl Catal B*, 2007, **77**(1/2): 125-134.
- [18] Liu Y, Wang S P, Ma X B. Activity and surface properties of titanium oxide modified silica supported molybdenum oxide catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, **46**(4): 1045-1050.
- [19] Liu G, Liu Y, Yang G, *et al.* Preparation of titania-silica mixed oxide by a sol-gel route in the presence of citric acid [J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(21): 9345-9351.
- [20] Gong J L, Ma X B, Wang S P, *et al.* Effect of Mo content in MoO₃/γ-Al₂O₃ on the catalytic activity for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2004, **83**(1): 113-120.
- [21] Ma X B, Guo H L, Wang S P, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over TS-1 catalyst [J]. *Fuel Process Technol*, 2003, **83**(1/3): 275-286.
- [22] Ma X B, Gong J L, Wang S P, *et al.* Characterization and reactivity of stannum modified titanium silicalite TS-1 catalyst for transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Mol Catal A*, 2005, **237**(1/2): 1-8.
- [23] Shi Y, Wang S P, Ma X B. Microwave preparation of Ti-containing mesoporous materials: Application as catalysts for transesterification [J]. *Chem Eng J*, 2011, **166**(2): 744-750.
- [24] Wang S P, Shi Y, Ma X B. Microwave synthesis, characterization and transesterification activities of Ti-MCM-41 [J]. *Micropor and Mesopor Mat*, 2012, **156**: 22-28.
- [25] Liu Y, Zhao G M, Liu G, *et al.* Cyclopentadienyl-functionalized mesoporous MCM-41 catalysts for the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *Catal Commu*, 2008, **9**(10): 2022-2025.
- [26] Chen Ch X, Peng J S, Li B, *et al.* The catalytic activity of CuNi containing hydrotalcites in the transesterification of dimethyl oxalate with phenol [J]. *J Porous Mat*, 2009, **16**(2): 233-238.
- [27] Yuan X L, Zhang M, Chen X D, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over nitrogen-doped nanoporous carbon materials [J]. *Appl Catal A*, 2012, **439/440**: 149-155.
- [28] Zhao G M, Zhu X M, Wang Z L, *et al.* Transesterification of dimethyl oxalate with phenol over Ti-containing

- phosphate catalysts [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2007, **91**(1): 77–83.
- [29] Biradar A V, Umbarkar S B, Dongare M K. Transesterification of diethyl oxalate with phenol using MoO₃/SiO₂ catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2005, **285**(1/2): 190–195.
- [30] Trupti K, Duy L N, Christine L, *et al.* Transesterification of diethyl oxalate with phenol over Sol-gel MoO₃/TiO₂ catalyst [J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**(8): 1467–1473.
- [31] Gao Jun-jie (高俊杰), Yao Jie (姚洁), Mei Hua (梅花), *et al.* Transesterification of dimethyl carbonate and phenol with titanate catalysts [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2001, **22**(4): 405–407.
- [32] Niu H Y, Yao J, Wang Y, *et al.* Cp₂TiCl₂ used as a catalyst for the transesterification between dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate [J]. *J Mol Catal A*, 2005, **235**(1/2): 240–243.
- [33] Niu H Y, Yao J, Wang Y, *et al.* Transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate catalyzed by titanocene complexes [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 355–358.
- [34] Cao Ping (曹平), Yang Jian (杨建), Yang Xian-gui (杨先贵), *et al.* Organotitanium compound catalysts for transesterification of dimethyl carbonate and phenyl acetate to diphenyl carbonate [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2009, **30**(1): 65–68.
- [35] Li Bi-jing (李碧静), Tang Rong-zhi (唐荣芝), Chen Tong (陈彤), *et al.* Transesterification of phenol and dimethyl carbonate catalyzed by titanium oxide acetylacetonate catalyst [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2012, **33**(4): 601–604.
- [36] Wang Sheng-ping (王胜平). *Doctoral dissertation of Tianjin University* (天津大学博士论文) [D]. 2003.
- [37] Zhang Dan (张丹). *Doctoral dissertation of Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences* (中国科学院成都有机化学研究所博士论文) [D]. 2008.
- [38] Wang Sheng-ping (王胜平), Ma Xin-bin (马新宾), Guo Hong-li (郭宏利), *et al.* Synthesis of diphenyl oxalate over lewis acid catalysts [J]. *Chem React Eng and Technol* (化学反应工程与工艺), 2003, **19**(2): 188–192.

Organotitanium Compound Catalysts for Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol

ZHANG Fu-bao^{1,3}, WANG Qing-yin^{1,2}, YANG Xian-gui^{1,2}, ZHANG Hua^{1,2}, WANG Gong-ying^{1,2*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chengdu 610041, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The catalytic performance of several organotitanium compounds for transesterification of dimethyl oxalate with phenol was investigated. The results showed that the catalytic activities and selectivities were in the order: Cp₂TiCl₂ > Ti(OPh)₄ > Ti(OBu)₄ > Ti(Oacac)₂ > Ti(OEt)₄ > Ti(OEt)₄. This means that Cp₂TiCl₂ was an efficient transesterification catalyst compared to the others. Under the optimal conditions ($n(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2) = 0.001 \text{ mol}$, $n(\text{DMO}) = 0.3 \text{ mol}$, $n(\text{Phenol}) = 0.2 \text{ mol}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ h}$), the conversion of phenol reached 44.0%, and the yield of MPO and DPO were 37.8% and 6.1%, respectively, while the total transesterification selectivity was 99.8%.

Key words: Cp₂TiCl₂; methyl phenyl oxalate; diphenyl oxalate; transesterification