

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ КАК ОДНА ИЗ СТАДИЙ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ

Бордзиловский В.Я., Платонов А.П.

Реализуемый в настоящее время промышленный способ получения широкоприменяющихся органических изоцианатов фосгенированием первичных аминов по ряду показателей и, в первую очередь, - экологической безопасности, не удовлетворяет современным требованиям, предъявляемым к промышленным технологиям.

В этой связи, разрабатываемые схемы получения органических изоцианатов без использования токсичного фосгена, основанные на каталитическом карбонилировании ароматических нитросоединений (АН) монооксидом углерода:



имеют ряд существенных преимуществ как с экономической точки зрения, так и с позиций охраны труда и защиты окружающей среды.

Подавляющее внимание исследователи уделяют катализаторам процесса (1), в основе которых используются благородные металлы. Дефицитность, высокая стоимость таких катализаторов, не решенные до настоящего времени вопросы их регенерации делают их нетехнологичными и указывают на необходимость поиска новых дешевых и доступных каталитических систем этого процесса.

Нами разработан и апробирован эффективный, дешевый серосодержащий катализатор карбонилирования АН, содержащий этилксантогенат калия и дитиооксамид. Дальнейший научнообоснованный и целенаправленный поиск эффективных и селективных катализаторов карбонилирования АН и успешное использование их в промышленной технологии требует знания особенностей протекания процесса.

В этой связи целью настоящей работы явилось изучение общих закономерностей карбонилирования нитробензола (НБ) монооксидом углерода над двухкомпонентном катализаторе: этилксантогенат калия - дитиооксамид (компоненты I, II соответственно) и закономерностей активации реактантов в этом процессе.

Установлено, что массовое отношение I:II, равное 7:1, обеспечивает высокую скорость карбонилирования НБ в метаноле (уретанизирующий агент, одновременно играющий роль растворителя), позволяя- мелшую получать метил-N-фенилуретан (целевой продукт) с выходом - 90 мол % при практически полной конверсии исходного НБ за время реакции, равное 1ч.

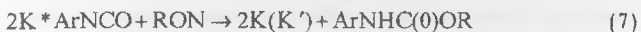
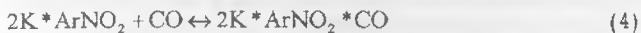
При малой конверсии исходного нитросоединения и при концентрациях I и II менее 0.5 и 0.1 моль/л соответственно процесс карбонилирования описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка по концентрации катализатора. Увеличение концентрации катализатора приводит к тому, что процесс становится реакцией нулевого порядка по концентрации катализатора. Последнее обусловлено практически полным связыванием нитросоединений в активный к последующим превращениям комплекс с компонентами серосодержащего катализатора.

Установлено, что процесс карбонилирования НБ монооксидом углерода в среде метанола на двух компонентном серосодержащем катализаторе I-II имеет частный первый порядок по начальному давлению монооксида углерода при малых конверсиях НБ и нулевой порядок по этому параметру при конверсиях субстрата

больше 50 мол % и описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по начальной концентрации нитробензола.

Температурная зависимость скорости каталитического карбонилирования НБ подчиняется уравнению Аррениуса, кажущаяся энергия активации процесса составила 113 ± 6 кДж/моль.

Полученные данные позволяют предположить следующую схему карбонилирования ароматических нитросоединений монооксидом углерода в среде гидроксилсодержащих веществ на серосодержащих катализаторах:



где К и К' - катализатор и продукты его превращения соответственно.

Образование тройного комплекса АН- катализатор- оксид углерода $2\text{K} * \text{ArNO}_2 * \text{CO}$ может происходить и по реакции взаимодействия комплексов катализатора с нитросоединением и катализатора с монооксидом углерода между собой:



Установленные кинетические закономерности протекания процесса свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией его является реакция, описываемая уравнением (4), то есть стадия образования тройного комплекса, сравнительно легко превращающегося под действием активного монооксида углерода в нитрен [уравнение(5)] .

Образование целевого продукта процесса происходит при взаимодействии связанного в комплекс с катализатором нитрена с монооксидом углерода, скорее всего, тоже активированного катализатором [уравнение(6)] .

Приведенная схема процесса каталитического карбонилирования АН предполагает образование комплексов исходного нитросоединения с катализатором, монооксида углерода с катализатором, тройного комплекса АН - катализатор - СО. Данные, подтверждающие образование аддуктов подобного типа в реакционной смеси карбонилирования получены при спектрофотометрическом исследовании растворов компонентов серосодержащего катализатора и влияния на них монооксида углерода.

Установлено, что увеличение концентрации НБ в растворе этилксантогената калия в диметилформамиде приводит к возрастанию до определенного предела оптической плотности раствора и смещению максимума поглощения I примерно на 20 нм в более длинноволновую область, что свидетельствует об образовании комплексов I - НБ. Независимость оптической плотности от концентрации нитросоединения при больших его концентрациях в растворе свидетельствует о практически полном связывании серосодержащего соединения нитробензолом.

Барботирование монооксида углерода через раствор другого компонента серосодержащего катализатора - дитиооксамида в пропаноле сопровождается возрастанием полос поглощения как в ультрафиолетовой, так и в видимой части спектра, причем первая смещается в более коротковолновую (на 5 нм), а вторая - в более длинноволновую (на 1 нм) области. Рост полос поглощения заканчивается

характерным для комплексообразования "запределиванием", что обусловлено практически полным связыванием II монооксидом углерода.

Об обратимости комплексообразования дитиооксамид - оксид угле рода свидетельствуют, во-первых, снижение интенсивности полос поглощения комплекса при барботировании аргона через раствор II, насыщенный CO, во-вторых, то, что после обработки раствора II моно оксидом углерода до полного прекращения роста интенсивности полос поглощения, дитиооксамид удастся количественно выделить из раствора и, в-третьих, характер влияния добавок нитробензола на спектры поглощения II в присутствии монооксида углерода.

О лабильности комплексов дитиооксамид - монооксид углерода свидетельствует и незначительное смещение максимумов полос поглощения при пропускании через его раствор оксида углерода.

Из изменений в спектрах поглощения растворов дитиооксаида в пропанолe в присутствии нитробензола следует, что дитиооксамид образует комплексы с ароматическими нитросоединениями.

Введение нитробензола в раствор дитиооксаида в пропанолe, насыщенный монооксидом углерода, приводит сначала к снижению полосы поглощения с длиной волны 313 нм, что объясняется тем, что НБ, как более сильный акцептор электронной плотности вытесняет монооксид углерода из координационной сферы дитиооксаида, что приводит к накоплению в системе комплекса II - НБ. Возрастание интенсивности указанной полосы поглощения при дальнейшем барботировании CO через раствор обусловлено образованием в исследованной системе тройных комплексов НБ - II - CO.

О возможности образования тройных комплексов НБ - II - CO свидетельствует и характер изменения спектров поглощения в системе дитиооксамид - нитробензол в пропанолe при баротировании монооксида углерода. Наблюдается возрастание интенсивности полос поглощения в видимой части спектра и небольшое их смещение в длинноволновую область, причем "запределивание" наблюдается при больших оптических плотностях раствора, чем в отсутствие НБ.

Координация дитиооксаида с монооксидом углерода, осуществляется переносом электронной плотности n -неподеленной электронной пары атома (атомов) серы дитиооксаида на вакантную антисвязывающую π -молекулярную орбиталь монооксида углерода, то есть образуется комплекс $n-\pi$ типа. Последнее приводит к активации монооксида углерода к процессу карбонилирования нитробензола на катализаторе I - II и делает перспективным использование подобного типа серосодержащих катализаторов в промышленной технологии получения органических изоцианатов без применения фосгена.