

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Л А Р Ы

---

---

## ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ  
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**2 (410)**

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2015 ж.  
МАРТ – АПРЕЛЬ 2015 г.  
MARCH – APRIL 2015**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА  
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ  
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД  
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА  
АЛМАТЫ, НАН РК  
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі  
**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

**«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286**

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

**M. Zh. Zhurinov,**  
academician of NAS RK

Editorial board:

**S.M. Adekenov**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkimbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

**V.Ye. Agabekov**, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

**News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.**  
**ISSN 2224-5286**

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky  
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 47 – 53

**EFFECTIVENESS OF THE USING OF PROTONIC ACIDS  
AS PROMOTERS OF METAL COMPLEX CATALYSTS  
OF OLEFINS HYDROETHOXYCARBONYLATION REACTION****Kh. A. Suerbaev<sup>1</sup>, G. Zh. Zhaksylykova<sup>1</sup>, N. O. Appazov<sup>2</sup>, A. M. Kalen<sup>1</sup>, M. K. Kayrgaliev<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,<sup>2</sup>The Korkyt Ata Kyzylorda State University, Kyzylorda, Kazakhstan

**Keywords:** octene-1, decene-1, Reppe hydroethoxycarbonylation, tetrakis(triphenylphosphine) palladium, Bronsted acids.

**Abstract.** The aim of the work was to investigate a effectiveness of using a number of protonic acids as promoter (P) of the catalytic system Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P (P-different Bronsted acids) in the hydroethoxycarbonylation reaction of octen-1 and decen-1. It was established that the reaction proceeds with formation a mixture of linear and branched reaction products. Investigated Bronsted acids on effectiveness of their using as promoter (P) of the catalytic system placed in next order: TsOH>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HCl>CF<sub>3</sub>COOH>CCl<sub>3</sub>COOH. The most high catalytic activity has the system of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH. Hydroethoxycarbonylation of octen-1 in the presence of the system Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH proceed with 79,7% yield of a mixture of the isomeric products (65,5% ethylic ether of pelarmonic acid and 14,4% ethylic ether of 2- metylkaprylic acid); hydroethoxycarbonylation of decen-1 in the presence of the system proceed with 70,6% yield of a mixture of the isomeric products (52,4% ethylic ether of undecylic acid and 18,2% ethylic ether of 2- metylkaprynic acid). The using of TsOH as a promoter in the investigated carbonylation reactions improves the selectivity on a linear reaction product of the process.

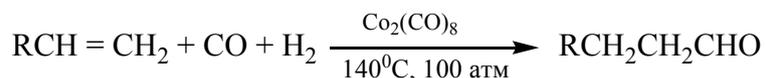
УДК 547.596+547.271+661.731.9

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ  
В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ  
ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ****Х. А. Суэрбаев<sup>1</sup>, Г. Ж. Жаксылыкова<sup>1</sup>, Н. О. Аппазов<sup>2</sup>, А. М. Кален<sup>1</sup>, М. К. Кайыргалиев<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,<sup>2</sup>Кызылординский государственный университет им. Коркыт ата, Кызылорда, Казахстан

**Ключевые слова:** октен-1, децен-1, гидроэтоксикарбонилирование по Реппе, тетраакис(трифенилфосфин)палладий, кислоты Бренстеда.

**Аннотация.** Целью работы является исследование эффективности применения ряда протонных кислот в качестве промотора (P) каталитической системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1. Установлено, что реакция протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения. По эффективности использования в качестве промотора изученные Бренстедовские кислоты располагаются в ряд: TsOH>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HCl>CF<sub>3</sub>COOH>CCl<sub>3</sub>COOH. Наиболее высокую каталитическую активность проявляет система Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH. При использовании последней гидроэтоксикарбонилирование октена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 79,7% (65,5% этилового эфира пеларгоновой кислот и 14,4% этилового эфира 2-метилкаприловой кислоты), а гидроэтоксикарбонилирование децена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 70,6% (52,4% этилового эфира ундециловой кислоты и 18,2% этилового эфира 2-метилкаприновой кислоты). Применение TsOH в качестве промотора повышает региоселективность процесса по линейному продукту.

**Введение.** В настоящее время металлокомплексный катализ активно внедряется в лабораторном и промышленном органическом синтезе. На металлокомплексные катализаторы возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономии сырья и энергии при осуществлении многих промышленных процессов органического синтеза [1, 2]. Началом зарождения промышленного органического синтеза с применением гомогенного металлокомплексного катализа можно считать работы О. Релена (1938 г.) по синтезу альдегидов (оксосинтез) путем взаимодействия алкенов с синтез-газом (CO, H<sub>2</sub>) в присутствии карбонильных комплексов палладия в качестве катализатора.



Другим мощным толчком к развитию промышленного органического синтеза с применением металлокомплексных катализаторов явились работы другого немецкого химика В. Реппе (синтез Реппе). Синтез Реппе включает большое количество разнообразных реакции карбонилирования алкенов и алкинов монооксидом углерода. На основе реакции карбонилирования органических соединений монооксидом углерода в присутствии металлокомплексных катализаторов развита мощная отрасль нефтехимической промышленности, производящая миллионы тонн альдегидов, кетонов, спиртов, карбоновых кислот и их различных производных.

Среди всего многообразия реакции карбонилирования заметное место занимает реакция гидроалкоксикарбонилирования олефинов с монооксидом углерода и спиртами [1]. Это реакция открывает возможность синтеза в одну стадию сложных эфиров из дешевого исходного сырья – олефинов, монооксида углерода и спиртов. Сложные эфиры карбоновых кислот используются в качестве растворителей, компонентов лекарственных препаратов, для получения синтетических смазочных материалов, ингибиторов коррозии и парфюмерных препаратов [3, 4].

Наиболее перспективными катализаторами реакций гидроалкоксикарбонилирования олефинов являются комплексы палладия [2, 5, 6]. Свойства палладия-комплексобразователя вытекает из его электронного строения: благодаря сбалансированному сочетанию донорных и акцепторных свойств Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>2+</sup> эти комплексобразователи сравнительно легко вступают во взаимодействие с участниками реакции, CO и алкенами с образованием интермедиатов, обладающих достаточной реакционной способностью для дальнейшего продолжения каталитических циклов.

В то же время реализация подобных предпосылок требует модифицирования Pd-содержащих катализаторов внешними промоторами [6-9]. Различают два типа этих промоторов. К первому типу промоторов относятся свободные (не входящие во внутреннюю координационную сферу) лиганды донорно-акцепторно характера, которые играют в основном стабилизирующую роль. Наиболее типичным примером таких лигандов являются фосфины (чаще всего PPh<sub>3</sub>), которые имеют в дополнение к свободной паре электронов энергетически выгодные вакантные d-орбитали у атома фосфора. С металлокомплексобразователем эти лиганды образуют донорно-акцепторную связь путем взаимодействия своей неподеленной пары электронов с вакантными гибридными орбиталями металла. Это приводит к частичному переносу электронов от лиганда к металлу. Одновременно происходит образование дополнительной π-связи между комплексобразователем и лигандом путем взаимодействия вакантной d-орбитали последнего с заполненными несвязующими орбиталями металла. Это в свою очередь, приводит к частичному переносу электронов от металла к лиганду, т.е. образованию дативной связи. С одной стороны, сумма приведенных взаимодействий обуславливает достаточную прочность связей лиганд-металл. С другой стороны, достаточно большой объем подобных лигандов блокирует подход металлических центров друг к другу и предотвращает таким образом возможность образования из них неактивных металлических кластеров, являющихся предшественниками твердой металлической фазы. В этом проявляется функция лигандообразующих агентов как стабилизаторов каталитических систем.

Ко второму типу внешних промоторов относятся протонные и апротонные кислоты, а также некоторые галогениды металлов четвертой группы таблицы Менделеева (Sn, Pb, Ge). Основная функция протонных кислот (кислот Бренстеда) генерирование промежуточных каталитически активных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в катализе реакции карбонилирования. Следует отметить, что среди представителей этой группы сильные протонные

кислоты, содержащие слабокоординирующиеся анионы, являются наиболее эффективными сокатализаторами Pd-содержащих систем, поскольку дают увеличение скорости гидроалкоксикарбонилирования на несколько порядков. Это, очевидно, связано с тем, что образование гидридных частиц из этих соединений энергетически более выгодно, чем из других промоторов этой группы – H<sub>2</sub>, воды и спиртов. В случае последних восстановление водорода до степени окисления -1 требует разрыва прочных ковалентных связей. В то же время подобный акт восстановления протона до гидридной формы из сильных протонных кислот протекает легко вследствие образования высокостабилизированных анионов этих кислот.

Ранее нами исследована гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH [10]. Установлено, что реакция протекает с образованием продуктов линейного (этиловый эфир энантовой кислоты) и разветвленного (этиловый эфир метилкапроновой кислоты) строения, соотношение которых зависит от условий проведения процесса. В зависимости от последних суммарный выход продуктов изменяется от 44,6 до 77,0 %, а соотношение [линейный продукт]:[разветвленный продукт] изменяется от 1,9:1 до 14,5:1.

В настоящей работе определена сравнительная каталитическая активность систем Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P, содержащих в качестве внешнего промотора P различные протодонорные кислоты, в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1.

### Экспериментальная часть

p-Толуолсульфокислоту перекристаллизовывали из 96% - ного этанола и сушили до состава TsOH·H<sub>2</sub>O. Трифенилфосфин перекристаллизовывали (этанол) до постоянства температуры плавления. Использовали тертракис(трифенилфосфин) палладий Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, октен-1, децен-1 фирмы SIGMA-ALDRICH и абсолютированный этанол. Опыты проводили без применения растворителей в лабораторной установке автоклавного типа, изготовленной из нержавеющей стали. Из-за близости температур кипения продуктов реакции – изомерных этиловых эфиров пеларгоновой и 2-метилкаприловой кислот (гидроэтоксикарбонилирование октена-1) и этиловых эфиров ундециловой и 2-метилкаприновой кислот (гидроэтоксикарбонилирование децена-1), разделение их фракционной перегонкой не удается, соотношение их в полученных продуктах определяли методом ГЖХ. Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе 7890А с масс-селективным детектором 5975С фирмы Agilent (США). Условия хроматографирования: подвижная фаза (газ носитель) – гелий марки А (степень чистоты 99,995%); температура испарителя 300<sup>0</sup>С, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало 40<sup>0</sup>С (1 мин), подъем температуры 5<sup>0</sup>С в минуту, конец 250<sup>0</sup>С, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 44,0 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-5MS, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза состоит на 95% диметилполисилоксан и на 5% дифенилполисилоксан. Индивидуальность синтезированных соединений определяли данными ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре «Nicolet 5700» корпорации «Thermo Electron Corporation» (США) в области 400-4000 см<sup>-1</sup>. ЯМР<sup>1</sup>H-спектры сняты на приборе «Bruker DPX 400», рабочая частота 300 МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

*Гидроэтоксикарбонилирование октена-1.* В стальной автоклав емкостью 100 мл, снабженный мешалкой и устройством для ввода монооксида углерода, загрузили 3,56 г (3,17·10<sup>-2</sup> моль) октена-1, 1,157 г (2,50·10<sup>-2</sup> моль) этанола, 0,090 г (3,46·10<sup>-4</sup> моль) PPh<sub>3</sub>, 0,131 г (6,84·10<sup>-4</sup> моль) TsOH и 0,066 г (5,77·10<sup>-5</sup> моль) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Соотношение исходных реагентов и компонентов каталитической системы [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]:[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]:[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]:[PPh<sub>3</sub>]:[TsOH] = 550:435:1:6:12. Автоклав герметизировали, дважды продували монооксидом углерода для удаления воздуха и наполняли монооксидом углерода до давления 1,0 МПа, затем включали перемешивание и обогрев. В течение 1 часа поднимали температуру до 100<sup>0</sup>С и довели давление до 2,0 МПа и при этой температуре и давлении реакцию смесь перемешивали в течение 5 часов. После этого прекращали перемешивание и обогрев, автоклав охлаждали до комнатной температуры и реакцию смесь фракционировали. Получили 2,94 г (79,7% (масс.)) смеси изомерных продуктов – этиловых эфиров пеларгоновой и 2-метилкаприловой кислот.



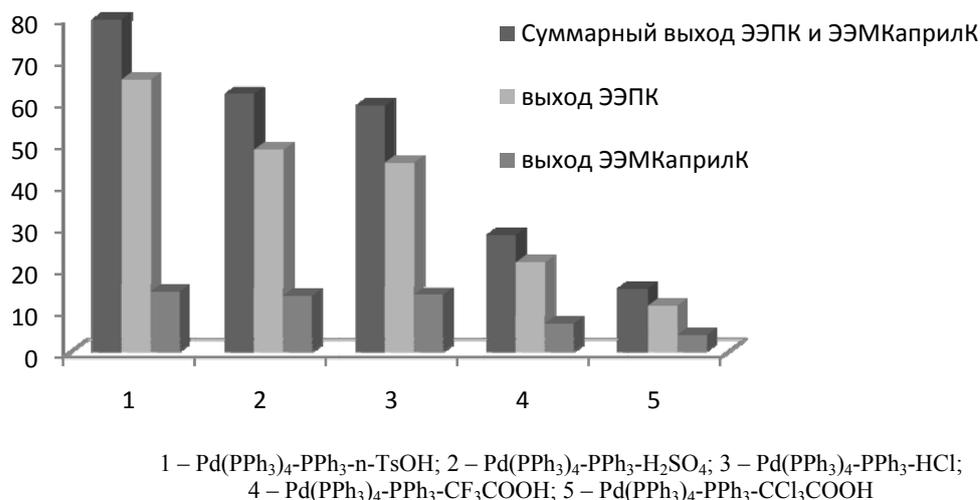


Рисунок 1 – Сравнительная каталитическая активность систем Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P (P-различные кислоты Бренстеда) в реакции гидроэтоксикарбонилирования октана-1

Литературные и наши данные [5-8] позволяют предположить для реакции гидроэтерификации октана-1 и децена-1 в присутствии системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P (P – различные кислоты Бренстеда) гидридный механизм протекания процесса. На рисунках 1 и 2 приведены результаты исследования сравнительной каталитической активности систем Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-n-TsOH, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-HCl, (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-CF<sub>3</sub>COOH, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-CCl<sub>3</sub>COOH (соотношение компонентов каталитических систем [Pd]:[PPh<sub>3</sub>]:[P] = 1:6:12) в реакции гидроэтоксикарбонилирования октана-1 и децена-1. Установлено, что реакция протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения – в случае октана-1 этиловых эфиров пеларгоновой (ЭЭПК) и 2-метилкаприловой (ЭЭМКаприлК) кислот, а в случае децена-1 этиловых эфиров ундециловой (ЭЭУК) и 2-метилкаприновой (ЭЭМКапринк) кислот. В силу близости температур кипения этих изомерных продуктов соотношение их в полученных продуктах определяли методом ГЖХ.

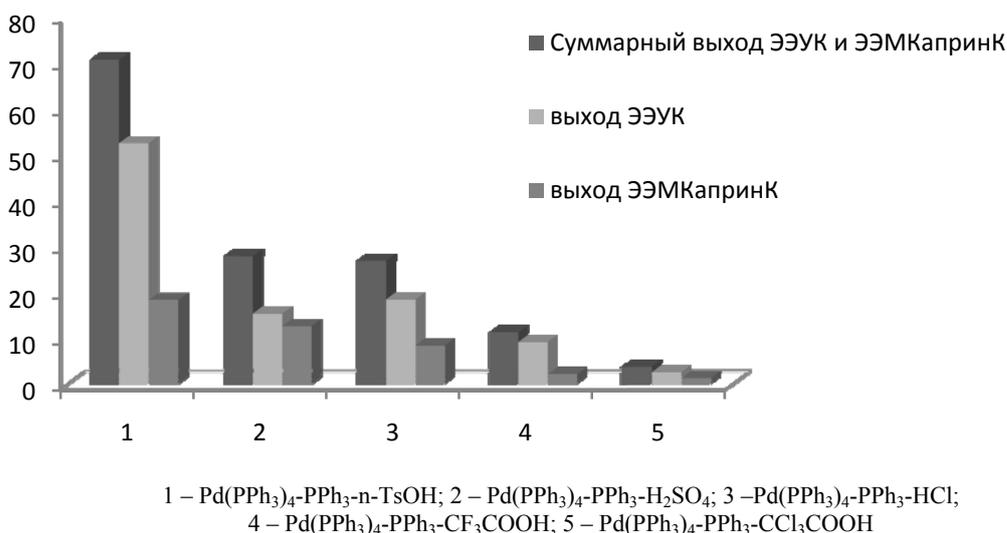


Рисунок 2 – Сравнительная каталитическая активность систем Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P (P-различные кислоты Бренстеда) в реакции гидроэтоксикарбонилирования децена-1

Сравнительная каталитическая активность изученных каталитических систем в реакции гидроэтоксикарбонилирования октана-1 и децена-1, в целом, соответствует друг другу. Наиболее высокую каталитическую активность проявляет система Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH. При использовании

последней гидроэтоксикарбонилирование октена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 79,7% (65,3% ЭЭПК и 14,4% ЭЭМКаприлК), а гидроэтоксикарбонилирование децена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 70,6 % (52,4 % ЭЭУК и 18,2 % ЭЭМКаприлК). По эффективности использования в качестве промотора изученные Бренстедовские кислоты располагаются в ряд:  $\text{TsOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH}$ , что согласуется с известными литературными данными [1, 5, 6]. Высокая эффективность применения в качестве промотора TsOH объясняется как тем, что она является сильной протонной кислотой, так и образованием объемного слабокоординирующего тозилат-аниона ( $\text{TsO}^-$ ) в качестве противоиона катионных комплексов-интермедиатов каталитического цикла. Слабокоординирующий характер анионов сильных органических кислот типа TsOH придает Pd-содержащему интермедиату катионный характер, что препятствует агломерации части металла в кластеры.

Второе место по эффективности применения в качестве промотора занимает  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : карбонилирование октена-1 и децена-1 протекает с общими выходами изомерных продуктов 62,0% (48,6% ЭЭПК и 13,4% ЭЭМКаприлК) и 27,9% (15,3% ЭЭУК и 18,2% ЭЭМКаприлК), соответственно. Самую низкую каталитическую активность проявила система  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-CCl}_3\text{COOH}$ : общие выходы изомерных продуктов для октена-1 и децена-1 составляют 15,0% (11,0% ЭЭПК и 4,0% ЭЭМКаприлК) и 3,7% (2,5% ЭЭУК и 1,2% ЭЭМКаприлК), соответственно. Следует отметить, что применение TsOH в качестве промотора повышает региоселективность процесса по линейному продукту. Как видно из рис.1 при гидроэтоксикарбонилировании октена-1 соотношение ЭЭПК: ЭЭМКаприлК в ряду изученных Бренстедовских кислот –  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , TsOH повышается с 2,7 до 4,5.

**Заключение.** Исследована эффективность применения ряда протонных кислот в качестве промотора (P) каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-P}$  в реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1 и децена-1. Установлено, что реакция протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения. По эффективности использования в качестве промотора изученные Бренстедовские кислоты располагаются в ряд:  $\text{TsOH} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH}$ .

Наиболее высокую каталитическую активность проявляет система  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ . При использовании последней гидроэтоксикарбонилирование октена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 79,7% (65,5% этилового эфира пеларгоновой кислот и 14,4% этилового эфира 2-метилкаприловой кислоты), а гидроэтоксикарбонилирование децена-1 протекает с общим выходом изомерных продуктов 70,6% (52,4% этилового эфира ундециловой кислоты и 18,2% этилового эфира 2-метилкаприновой кислоты).

Применение TsOH в качестве промотора повышает региоселективность процесса по линейному продукту.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. – М., 1989. – 400 с.
- [2] Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами: Применение в органическом синтезе. – Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 312 с.
- [3] Машковский М.Д. Лекарственные средства. – Т. 1. – 10-е изд. – М., 1987. – С. 349-350.
- [4] Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1990. – 208 с.
- [5] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. Chem. Rev. – 2001. – 101. – P. 3435-3456.
- [6] Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакции карбонилирования олефинов // Ж. физ. химии. – 1988. – 82, № 10. – С. 2858-2868.
- [7] Аверьянов В.А., Носова Н.М., Асташина Е.В., Севостьянова Н.Т. Влияние компонентов каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-n-толуолсульфокислота}$  на скорость гидрокарбалкокислирования циклогексена м-крезолом // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 3. – С. 186-195.
- [8] Suerbaev Kh.A., Shepaikin E.G., Zhaksylikova G.Zh. Hydromenthoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphin)palladium-Based Catalyst System // Petroleum Chemistry. – 2012. – Vol. 53, N 2. – P. 422-425.
- [9] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. Ethyne hydromenthoxycarbonylation catalyzed by  $\text{cis-[Pd}(\text{SO}_4)(\text{PPh}_3)_2\text{]}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PPh}_3$  // J. Mol. Catalysis A: Chemical. – 2010. – 333. – P. 180-185.
- [10] Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М., Туркбенов Т.К. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  // Химическая технология. – 2012. – № 3. – С. 150-154.

## REFERENCES

- [1] Kolkhaun Kh.M, Kholton D, Tompson D, Tvigge M New ways of organic synthesis. Practical use of transition metals. Moscow: Himija, **1989**. 400 (in Russian).
- [2] Suerbaev Kh.A. Metal complex catalysts with phosphorus-containing ligands: Application in organic synthesis. Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing. **2011**. 312 (in Russian).
- [3] Mashkovskiy M.D. Medicaments 1:10. Moscow: Medicina, **1987**. 349 (in Russian).
- [4] Shulov L.M., Kheyfits L.A. Fragrances and intermediate perfumery and cosmetics production: A Handbook. Moscow: Agropromizdat, **1990**. 208 (in Russian).
- [5] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. Chem. Rev. **2001**. 101. 3435.
- [6] Petrov E.S. Phosphine complexes of palladium-catalyzed carbonylation reaction of olefins. J. phiz. Khimii. **1988**. 82, 10. 2858 (in Russian).
- [7] Aver'yanov V.A., Nosova N.M., Astashina E.V., Sevost'yanova N.T. Effect of the catalyst components Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-n-toluenesulphonic speed hydroethoxycarbonylation cyclohexene and m-cresol. J Neftekhimia. 2007. 47, N 3. S. 186 (in Russian).
- [8] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylikova G.Zh. Petroleum Chemistry. **2012**. 53, 2. 422.
- [9] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. J. Mol. Catalysis A: Chemical. **2010**. 333. 180.
- [10] Suerbaev Kh.A., Shalmaganbetov K.M., Turkbenov T.K. Hydroethoxycarbonylation of 1-hexene in the presence of Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH. Khimicheskaya tehnologiya. **2012**. 3. 150 (in Russian).

**ОЛЕФИНДЕРДІ ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ РЕАКЦИЯСЫНДА  
МЕТАЛЛКОМПЛЕКСТІ КАТАЛИЗАТОРЛАРДЫҢ ПРОМОТОРЫ РЕТІНДЕ  
ПРОТОНДЫ ҚЫШҚЫЛДАРДЫ ҚОЛДАНУДЫҢ ЭФФЕКТИВТІЛІГІ**

**Х. А. Суербаев<sup>1</sup>, Г. Ж. Жақсылықова<sup>1</sup>, Н. О. Аппазов<sup>2</sup>, А. М. Қален<sup>1</sup>, М. К. Қайырғалиев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, Қызылорда, Қазақстан

**Тірек сөздер:** октен-1, децен-1, Реппе бойынша гидроэтоксикарбонилдеу, тетракис(трифенилфосфин)палладий, Бренстед қышқылдары.

**Аннотация.** Жұмыстың мақсаты октен-1 және децен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-P каталитикалық жүйенің промоторы (P) ретінде әртүрлі протонды қышқылдарды қолдануының эффективтілігін зерттеу. Реакция тізбекті және тармақталған құрылысты өнімдер қоспасының түзілуімен жүретіндігі анықталды. Промотор ретінде қолданылу эффективтілігі бойынша зерттелген Бренстед қышқылдары келесідей реттілікте орналасады: TsOH>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HCl>CF<sub>3</sub>COOH>CCl<sub>3</sub>COOH. Жоғары каталитикалық активтілікті Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH жүйесі көрсетеді. Соңғыны октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында қолдану кезінде изомерлі өнімдердің жалпы шығымы 79,7 % (65,5 % пеларгон қышқылының этил эфирі және 14,4 % 2-метилкаприл қышқылының этил эфирі), ал децен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында қолдану кезінде изомерлі өнімдердің жалпы шығымы 70,6 % (52,4 % ундецил қышқылының этил эфирі және 18,2 % 2-метилкаприл қышқылының этил эфирі). TsOH-ты промотор ретінде қолдану процесінің тізбекті өнім бойынша региоселективтілігін арттырады.

*Поступила 03.04.2015г.*

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)  
[chemistry-technology.kz](http://chemistry-technology.kz)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 07.03.2015.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
8,25 п.л. Тираж 300. Заказ 2.

---

*Национальная академия наук РК*  
*050010, Алматы, ул. Шевченко, 28, т. 272-13-18, 272-13-19*