

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**

3 (417)

**МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.
МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.
MAY – JUNE 2016**

**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. Бешов**; 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://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

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

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. Burkhitbayev**, 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, 2016

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

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 416 (2016), 46 – 51

UDC 547.596+547.426.2

HYDROETOXYCARBONYLATION OF HEXENE-1 IN THE PRESENCE $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ SYSTEM

M. Serzhan, M.K.Kaiyrgalyev, M.Bektasov,
N.Zh. Kudaibergenov, N.O. Appazov, Kh.A. Suerbaev

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty

khsuerbaev@mail.ru

Key words: hexene-1, carbon monoxide, ethanol, hydroetoxycarbonylation.

Abstract. α -Olefins – one of large-scale products of petrochemical industry, have wide using as semiproducts for obtaining surface active substances, synthetical lubricating oils, alcohols-softeners, monomers, carbonic acids and its derivatives. One valuable derivatives of carbonic acids, obtained on the base of α -olefins, are carbonic acid esters, which find wide practical application. In present time olefin hydroalkoxycarbonylation with carbon monoxide and alcohols catalyzed by metal complexes, is known to be one of the best method of obtaining carboxylic esters. The aim of this work is to investigate the catalytical activity of the system $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, containing AlCl_3 as a promoter, in hydroetoxycarbonylation of hexene-1. High catalytical activity of the system in hydroalkoxycarbonylation of hexene-1 at low pressure of carbon monoxide (≤ 20 atm) it was shown. It was determined that the reaction proceeds with the formation of linear and branched products. It was found the optimal conditions under which the yields of the target products achieved 84,6 %.

УДК 547.596+547.426.2

ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ ГЕКСЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$

М. Сержан, М.К. Кайыргалиев, М. Бектасов,
Н.Ж. Кудайбергенов, Н.О. Аппазов, Х.А. Суербаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

Ключевые слова: гексен-1, монооксид углерода, этанол, гидроэтоксикарбонилирование.

Аннотация. α -Олефины – один из крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности, являются исходным сырьем для получения поверхностноактивных веществ, синтетических смазок, спиртов – пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов. Одним из ценных производных жирных кислот, получаемых на основе α -олефинов, являются сложные эфиры, находящие широкое практическое применение. На настоящий момент наиболее важным методом синтеза сложных эфиров из олефинов является гидроалкоксикарбонилирование последних в присутствии металлокомплексных катализаторов. Целью работы является исследование каталитической активности системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, содержащей в качестве промотора AlCl_3 , в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1. Показана высокая каталитическая активность данной системы для гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 при низких давлениях монооксида углерода (≤ 25 атм). Найдено, что реакция протекает с образованием продуктов линейного и разветвленного строения. При найденных оптимальных условиях проведения процесса выходы целевых продуктов достигает 84,6 %.

Введение. α -Олефины, являющиеся одним из крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности, находят применение для производства поверхностно-активных веществ, синтетических смазок, спиртов-пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов [1]. Одним из ценных производных жирных кислот,

получаемых на основе α -эфиров, являются сложные эфиры, находящие широкое практическое применение. Многие из них обладают характерным приятным запахом и применяются как душистые вещества в качестве пахучих компонентов при производстве парфюмерных и косметических изделий, пищевых эссенций [2]. Некоторые из них обладают биологической активностью и входят в состав лекарственных средств (валидол, корвалол и др.) или же являются ценными полупродуктами для их синтеза [3, 4].

Наиболее важным методом синтеза сложных эфиров из олефинов является гидроалкоксикарбонилирование последних в присутствии металлокомплексных катализаторов. По сравнению с другими способами получения сложных эфиров гидроалкоксикарбонилирование олефинов обладает такими существенными преимуществами, как одностадийность, мягкие условия проведения процесса и доступность исходных реагентов. Наибольшую каталитическую активность в реакции гидроалкоксикарбонилирования олефинов проявляют катализаторы на основе комплексов металлов VIII группы периодической системы [5-7]. Каталитическая активность, стабильность и селективность последних зависит от типа комплексообразователя, состава координационной сферы, условий проведения синтеза, а также применения внешних стабилизаторов и промоторов. На настоящий момент наиболее перспективными являются катализаторы на основе фосфиновых комплексов палладия, благодаря благоприятным сочетанием в его нуль- и двухвалентных формах донорных и акцепторных свойств [8-15]. В качестве стабилизаторов каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия чаще всего используют одноименные лиганды внутренней координационной сферы (в основном трифенилфосфин). Стабилизирующую функцию последних связывают со стабилизацией состава основного комплекса, предотвращающей возможную дезактивацию активных комплексов каталитического цикла реакции за счет реакции лигандного обмена. В качестве внешних промоторов широко используются различные кислоты Бренстеда, облегчающие генерирование промежуточных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в каталитическом цикле реакции [16,17].

Имеется небольшое количество публикации об использовании в реакции карбонилирования органических субстратов монооксидом углерода в качестве промотора металлокомплексных катализаторов кислот Льюиса [18-20]. В работах [19, 20] найдено, что некоторые кислоты Льюиса типа $Al(CF_3SO_3)_3$ и $Al(CH_3SO_3)_3$ эффективны в качестве промотора каталитических систем на основе комплексов палладия в реакциях гидроэтерификации стирола и пентена-1 и они могут заменить традиционно используемые для этой цели Бренстедовские кислоты. При этом отмечено, что применение $AlCl_3$ в качестве промотора металлокомплексных катализаторов в этих реакциях малоэффективно.

Цель настоящей работы – исследование каталитической активности трехкомпонентной системы $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$, содержащей в качестве промотора Льюисовскую кислоту ($AlCl_3$), в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали гексен-1 и дихлорбис(трифенилфосфин)палладий фирмы SIGMA-ALDRICH, абсолютированный этанол, реактивные треххлористый алюминий и монооксид углерода без специальной очистки. Трифенилфосфин (ц, "Chemapol") перекристализовывали (этанол) до постоянства температуры плавления. Опыты проводили без применения растворителей в лабораторной установке автоклавного типа, изготовленной из нержавеющей стали. Так как из-за близости температур кипения изомерных продуктов (сложных эфиров) линейного и разветвленного строения разделение их фракционной перегонкой не удается, соотношение их определяли методом хроматографии на хромато-масс спектрометре Agilent 7890A/5975C (США). Условия хроматографирования: газовый хроматограф 7890А с масс-селективным детектором 5975С фирмы Agilent; подвижная фаза (газ носитель) – гелий; температура испарителя $300^{\circ}C$, сброс потока (Split) 1000:1; температура термостата колонки, начало $40^{\circ}C$ (1 мин), подъем температуры $5^{\circ}C$ в минуту, конец $250^{\circ}C$, при этой температуре удерживается 1 мин, общее время анализа 44 мин; режим ионизации масс-детектора методом электронного удара. Капиллярная хроматографическая колонка HP-FFAP, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – нитротерефталевая кислота, модифицированная полиэтиленгликолем.

Идентификацию синтезированных соединений проводили по данным ИК- и ПМР-спектроскопии. ИК-спектры сняты на однолучевом инфракрасном спектрометре "Nicolet 5700"

корпорации “Termo Electron Corporation” (США) в области 400-4000 см⁻¹. ЯМР¹H-спектры сняты на приборе “Brucker DPX 400”, рабочая частота 300МГц. В качестве эталона был взят тетраметилсилан.

Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1. В стальной автоклав емкостью 100 мл, снабженной мешалкой и устройством для ввода монооксида углерода, загружали 6,637 г (7,89×10⁻² моль) гексена-1 и 2,289 г (4,97×10⁻² моль) этанола, 0,080 г (11,42×10⁻⁵ моль) PdCl₂(PPh₃)₂, 0,180 г (6,85×10⁻⁴ моль) PPh₃, 0,122 г (9,14×10⁻⁴ моль) AlCl₃. Автоклав герметизировали, дважды продували монооксидом углерода для удаления воздуха и наполняли монооксидом углерода до давления 10 атм, затем включали перемешивание и обогрев. В течение 1 часа поднимали температуру до 100⁰С, доводили давление до 20 атм 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 7,0 г (84,6 %) суммарного выхода продуктов реакции, состоящий по данным ГХ-МС-анализа из 77,8 % этилового эфира энантовой кислоты (ЭЭЭК) и 22,2 % этилового эфира 2-метилкапроновой кислоты (ЭЭМКК).

Результаты и их обсуждение

Найдено, что AlCl₃ может быть успешно использован в качестве промотора в каталитических системах на основе фосфиновых комплексов палладия в реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов. Показана высокая каталитическая активность для реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 при низких давлениях монооксида углерода (≤ 20 атм) системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃, содержащей в качестве промотора AlCl₃. Установлено, что реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (ЭЭЭК) и разветвленного строения (ЭЭМКК). Из-за близости температур кипения изомерных сложных эфиров ЭЭЭК и ЭЭМКК, соотношение их определяли методом хроматографии.

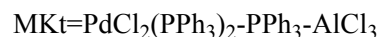
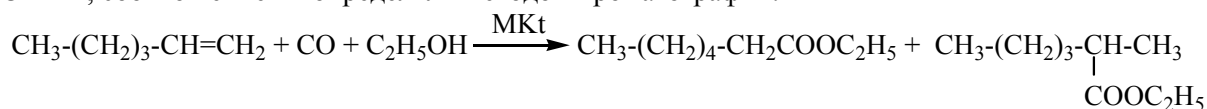


Таблица 1- Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃

№	Соотношение исходных реагентов [C ₆ H ₁₂]: [C ₂ H ₅ OH]	Соотношение компонентов каталитической системы [PdCl ₂ (PPh ₃) ₂]: [PPh ₃]:[AlCl ₃]	Условия проведения реакции			Суммарный выход ЭЭЭК+ЭЭМКК
			T, °C	P _{CO}	τ, час	
1	690:435	1:6:6	100	20	5	11,2
2	690:435	1:6:7	100	20	5	17,1
3	690:435	1:6:8	100	20	5	31,7
4	690:435	1:6:9	100	20	5	9,0
5	690:435	1:6:8	90	20	5	25,9
6	690:435	1:6:8	110	20	5	69,7
7	690:435	1:6:8	120	20	5	82,3
8	690:435	1:6:8	130	20	5	77,7
9	690:435	1:6:8	120	20	4	61,8
10	690:435	1:6:8	120	20	6	84,6
11	690:435	1:6:8	120	20	7	43,5
12	690:435	1:6:8	120	15	5	41,8
13	690:435	1:6:8	120	25	5	84,6
14	690:435	1:6:8	120	30	5	35,3
15	550:435	1:6:8	120	25	5	73,9
16	690:435	1:6:8	120	25	5	84,6
17	700:435	1:6:8	120	25	5	81,9

Определены оптимальные условия проведения реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃. Изучено влияние различных условий проведения реакции на выход целевого продукта (таблица 1). Наиболее оптимальными условиями

оказались: соотношение компонентов каталитической системы $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=1:6:8$ (табл.1, п.п. 1-4), температура 120°C (табл.1, п.п. 3, 5-8), продолжительность 5 часов (табл.1, п.п. 7, 9-11), давление монооксида углерода 25 атм (табл.1, п.п. 12-13), соотношение исходных реагентов $[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=690:435$ (табл.1, п.п. 13, 15-17).

Таким образом, наиболее сильное влияние на выход целевого продукта оказывает соотношение компонентов каталитической системы, температура, давление монооксида углерода и продолжительность реакции; более слабое влияние оказывает соотношение исходных реагентов. При найденных оптимальных условиях проведения реакции ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=690:435:1:6:8$, $T=120^\circ\text{C}$, $\tau=5$ часов, $P_{\text{CO}_2}=25$ атм) суммарный выход ЭЭЭК и ЭЭМКК достигает 84,6% (соотношение изомерных сложных эфиров составляет $[\text{ЭЭЭК}]:[\text{ЭЭМКК}]=73,2:20,9$).

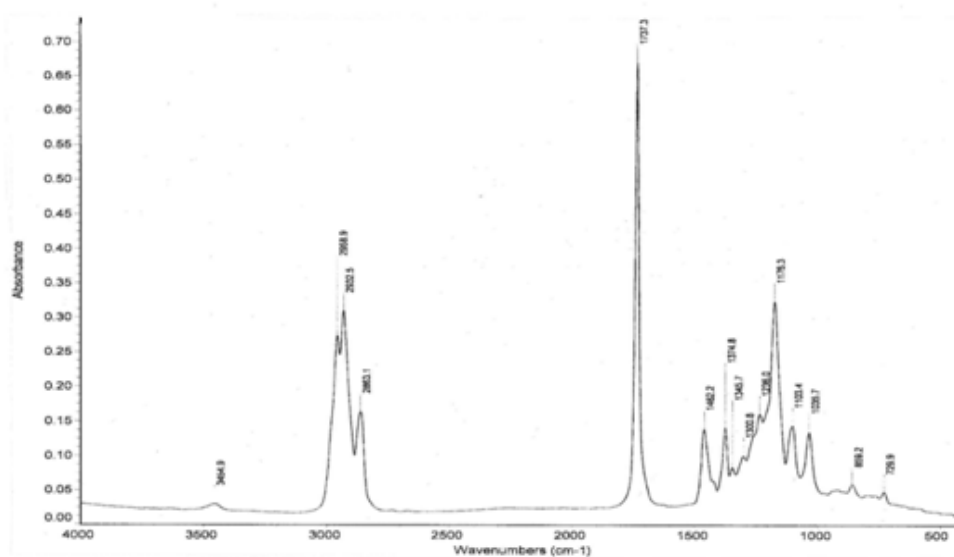


Рисунок 1 – ИК-спектр продукта, полученного реакцией гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Pd}]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=661:435:1:6:8$; $P_{\text{CO}}=25$ атм; $T=120^\circ\text{C}$; $\tau=5$ ч.)

Идентификация синтезированных соединений проведена по данным ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии. На рис. 1 приведен ИК-спектр продукта (ЭЭЭК+ЭЭМКК), полученного реакцией гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$. В ИК-спектре наблюдается сильная полоса поглощения при 1737 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы), характерные интенсивные полосы поглощения («эфирная полоса») при $1033\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения CH -, CH_2 и CH_3 – групп при ~ 729 , $1300\text{-}1462$ и $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$, соответственно.

Данные спектра ЯМР ^1H (дейтерохлороформ, эталон - тетраметилсилан) (рис.2) полностью соответствуют линейному продукту (этилэнонтат) и показывает наличие примеси разветвленного продукта (этилового эфира α -метилкапроновой кислоты). В самой слабопольной области спектра ПМР при значении химического сдвига 4,12 м.д. в виде квартета ($\text{KCCB}=7,3$ Гц) проявляются протоны метиленовой группы этильного радикала спиртовой части. Протоны соседней метильной группы резонируют в области 1,25 м.д. в виде триплета с KCCB , равной 7,3 Гц. В самой сильнопольной области спектра проявляются сигналы метильной группы кислотной части молекулы со значением химического сдвига 0,88 м.д. в виде триплета с KCCB , равной 5,3 Гц. Протоны метиленовой группы, соседней с карбонильной группой ($-\text{CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-O}-$), проявляются в виде триплета при 2,28 м.д. ($J=7,3$ Гц). Мультиплетный пик при 1,62 м.д. относится к метиленовым протонам атома углерода C^5 . Остальные метиленовые протоны атомов углерода C^2 , C^3 и C^4 резонируют в виде мультиплета с центром при 1,29 м.д. Примесь изомерного разветвленного продукта (этилового эфира α -метилкапроновой кислоты) обнаруживается дублетным сигналом метильных протонов атома углерода C^5 при 1,13 м.д. ($J=6,8$ Гц) и мультиплетным сигналом метинного протона атома углерода C^5 при 2,4 м.д. ($J=8$ Гц). Сигналы

остальных протонов этилового эфира α -метилкапроновой кислоты накладываются на сигналы соответствующих протонов основного линейного продукта (этилэнонтата).

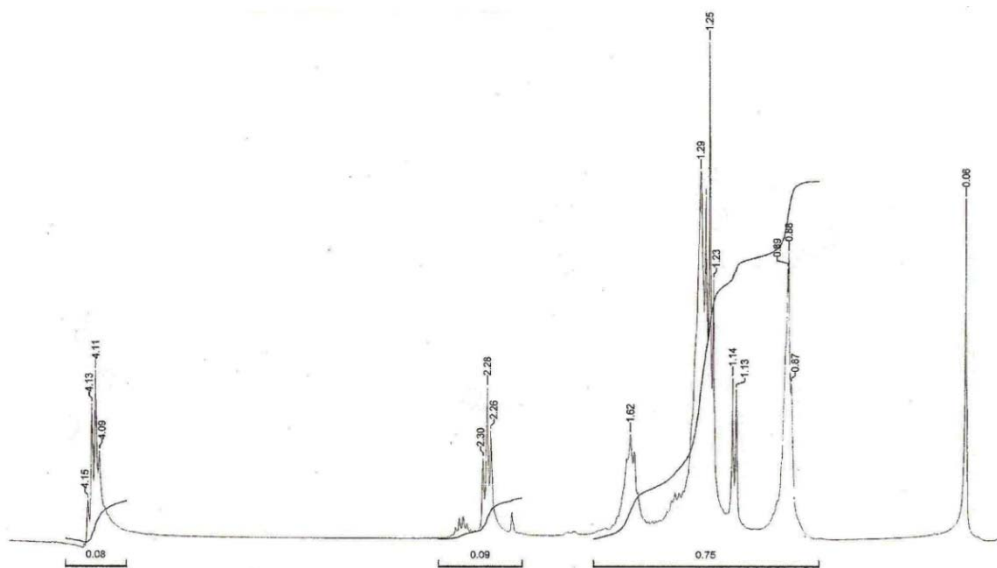


Рисунок 2 – ЯМР ^1H - спектр продукта, полученного реакцией гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ ($[\text{C}_6\text{H}_{12}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Pd}]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]=661:435:1:6:8$; $P_{\text{оо}}=25$ атм; $T=120^\circ\text{C}$; $\tau=5$ ч.)

Заключение. Установлена высокая каталитическая активность трехкомпонентной системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, содержащей в качестве промотора AlCl_3 , в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1. Реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (ЭЭЖ) и разветвленного строения (ЭЭМКК). Найдены оптимальные условия проведения реакции, при которых выходы целевых продуктов (сумма изомерных сложных эфиров ЭЭЖ и ЭЭМКК) достигает 84,6 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. 3-е изд., – М: ЗАО «Олимп-Бизнес». 2005. – С.323.
- [2] Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии: Справ. изд. – М.:Химия. 1994. – 256с.
- [3] Машковский М. Д. Лекарственные средства – Т. 1. -10-е изд. – М.: Медицина, 1987. – С. 349-350.
- [4] Suerbaev Kh.A. Zhaksylykova G. Zh., Appazov N. O. Synthesis of biological Active Esters of the Isovaleric Acid by Isobutylen Hydroalkoxycarbonylation // J. Pet. Environ. Boitechnol. – 2013. – №4(6).
- [5] Kalck P., Urrutigoity M. Recent improvements in the alkoxy carbonylation reaction catalyzed by transition metal complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – №431. – P. 110-121.
- [6] Modern Carbonylation Methods. Ed. Laszlo Kollar. Weinheim: Wiley-VCH. – 2008. – 384 p.
- [7] Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами: Применение в органическом синтезе. – Saarbruken, Germany: LAP Lambert Academic Publishing. 2011. – 312 с.
- [8] Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation // Chem. Rev. – 2001. – №101. – P. 3435-3456.
- [9] Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов. // Ж. физ. хим. – 1988. – № 62(10). – С. 2858-2868.
- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // J. Mol. Catal. A-Chemical. – 2015. – №406. – P. 178-184.
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.S., Bayon J.C. Aguirre P.A. Methoxycarbonylation of Styrene Using a New Type of Palladium Complexes Bearing P,N-donor Ligands as Catalysts // Catal. Let. – 2015. – №145(7). – P.1396-1402.
- [12] Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. Selective Aryl α -Diimine/Palladium-Catalyzed Bis-alkoxy carbonylation of Olefins for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2015. – №357(1). – P. 177-184.
- [13] Pruvost R., Boulanger J., Leger B., Ponchel A., Monflier E., Ibert M., Mortreux A., Chenal T., Sauthier M. Synthesis of 1,4:3,6-Dianhydrohexitols Diesters from the Palladium-Catalyzed Hydroesterification Reaction // Chemsuschem. – 2014. – №7(11). – P. 3157-3163.
- [14] Roberts G.M., Pierce P.J. Woo L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxy carbonylation of Olefins // Organometallics. – 2013. – №32(6). – P. 2033-2036.

- [15] Aguirre P.A., Lagos C.A., Moya S.A., Zuniga E., Vera-Oyarce C., Sola E., Peris G., Bayon J.C. Methoxycarbonylation of olefins catalyzed by palladium complexes bearing P,N-donor ligands. *Dalton Transactions*. – 2007. – №46. – P. 5419-5426.
- [16] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. Ethene hydromethoxycarbonylation catalyzed by cis-[Pd(SO₄(PPh₃)₂)/H₂SO₄/PPh₃] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – №333. – P. 180-185.
- [17] Cavinato G., Toniolo L., Vavasori A. Characterization and catalytic activity of trans-[Pd(COCH₂CH₃)(TsO)(PPh₃)₂], isolated from the hydromethoxycarbonylation of ethene catalyzed by [Pd(TsO)(2)(PPh₃)₂] // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2004. – №219. – P. 233-240.
- [18] Cash D., Combs A., Dragojivic V. Cobalt-catalyzed photolytic methoxycarbonylation of bromoalkanes in the presence of a Lewis acid // *Tet. Let.* – 2004. – №45(6). – P. 1143-1145.
- [19] Williams B.G., Shaw M.L., Green M.J., Holzapfel C.W. Aluminum triflate as a highly active and efficient nonprotic cocatalyst in the palladium-catalyzed methoxycarbonylation reaction // *Angew Chem. Int. Ed.* – 2008. – №47(3). – P. 560-563.
- [20] Yang J., Yuan YZ. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine-Palladium Complex // *Catal. Let.* – 2009. – №131(3-4) P. 643-648.

REFERENCES

- [1] Bardyk D.L., Leffler U.L. Petroleum chemistry. 3-e izd., *M: ZAO «Olimp-Biznes», 2005*, 323p (in Russ.).
- [2] Khei'fits L.A., Dashunin V.M. Fragrances and other products for the perfume: Ref. ed. – *M.: Himija, 1994*, 256p (in Russ.).
- [3] Mashkovsky M.D. Drugs – T. 1. -10th ed. *M.: Medicina, 1987*, P. 349-350 (in Russ.).
- [4] Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G. Zh., Appazov N. O. *J. Pet. Environ. Biotechnol.* **2013**, 4(6).
- [5] Kalck P., Urrutigoity M. *Inorg. Chim. Acta.* **2015**, 431, 110-121 (in Eng.).
- [6] Modern Carbonylation Methods. Ed. Laszlo Kollar. *Weinheim: Wiley-VCH, 2008*, 384 p. (in Eng.).
- [7] Suerbaev Kh. A. Metalcomplexes catalysts with phosphorcontaining ligands: Application in organic synthesis. *Saarbrücken, Germany: LAP Lambert Academic Publishing, 2011*, 312 p. (in Russ.).
- [8] Kiss G. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3435-3456 (in Eng.).
- [9] Петров Э.С. *ZH. fiz. khimii.* **1988**, 62(10), С. 2858-2868 (in Russ.).
- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. *J. Mol. Catal. A-Chemical.* **2015**, 406, 178-184 (in Eng.).
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.S., Bayon J.C., Aguirre P.A. *Catal. Let.* **2015**, 145(7), 1396-1402 (in Eng.).
- [12] Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. *Advanced Synthesis & Catalysis.* **2015**, 357(1), 177-184 (in Eng.).
- [13] Pruvost R., Boulanger J., Leger B., Ponchel A., Monflier E., Ibert M., Mortreux A., Chenal T., Sauthier M. *ChemSuschem.* **2014**, 7(11), 3157-3163 (in Eng.).
- [14] Roberts G.M., Pierce P.J., Woo L.K. *Organometallics.* **2013**, 32(6), 2033-2036 (in Eng.).
- [15] Aguirre P.A., Lagos C.A., Moya S.A., Zuniga E., Vera-Oyarce C., Sola E., Peris G., Bayon J.C. *Dalton Transactions.* **2007**, 46, 5419-5426 (in Eng.).
- [16] Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 333, 180-185 (in Eng.).
- [17] Cavinato G., Toniolo L., Vavasori A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 219, 233-240 (in Eng.).
- [18] Cash D., Combs A., Dragojivic V. *Tet. Let.* **2004**, 45(6), 1143-1145 (in Eng.).
- [19] Williams B.G., Shaw M.L., Green M.J., Holzapfel C.W. *Angew Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(3), 560-563 (in Eng.).
- [20] Yang J., Yuan YZ. *Catal. Let.* **2009**, 131(3-4), 643-648 (in Eng.).

ГЕКСЕН-1-ДИ PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ ЖҮЙЕСІ ҚАТЫСЫНДА ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ

М. Сержан, М.К.Қайырғалиев, М. Бектасов, Н.Ж.Құдайбергенов, Н.О. Аппазов, Х.А. Суербаев

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

Тірек сөздер: гексен-1, көміртек моноксиді, этанол, гидроэтоксикарбонилдеу.

Аннотация. α-Олефиндер – мұнайхимиясы өнеркәсібінің көптонналы өнімдерінің бірі – беттік-активті заттар, синтетикалық майлар, спирттер-пластификаторлар, май қышқылдары және олардың туындыларын және полимерлі материалдар синтездеуде қолданылатын мономерлерді алуда бастапқы өнім болып табылады. α-Олефиндер негізінде алынатын бағалы, кең практикалық қолданысқа ие май қышқылдарының күрделі эфирлері болып табылады. Қазіргі таңда олефиндерден май қышқылдарының күрделі эфирлерін синтездеудің маңызды әдістерінің бірі оларды металлокомплекті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу болып табылады. Жұмыстың мақсаты гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында құрамында промотор ретінде AlCl₃ бар PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ жүйесінің каталитикалық активтілігін зерттеу болып табылады. Бұл жүйенің көміртек моноксидінің төмен қысымында (≤ 25 атм) гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында жоғары каталитикалық активтілігі көрсетілген. Реакция сызықты және тармақталған құрылымды өнімдердің түзілуімен жүретіндігі анықталған. Процесті жүргізудің табылған оптималды жағдайларында максатты өнім шығымдары 84,6 % құрайды.

Поступила 23.05.2016 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.