АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)

6D072100 – Химическая технология органических веществ

Құдайбергенов Нұрболат Жарылқасынұлы

Каталитические синтезы на основе оксидов углерода

Синтезы органических соединений на основе оксидов углерода – обширная и перспективная область органического синтеза и нефтехимии. Эта важная область синтетической органической химии непрерывно развивается и с каждым годом приобретает все большее практическое значение.

Диссертационная работа посвящена исследованию экологических чистых «зеленых» технологии синтеза практических ценных органических соединений на основе оксидов углерода (CO, CO_2) и доступного сырья нефтехимических производств (α-олефины, спирты, гидроксиарены и их прозводные).

Все исследования проведены впервые, результаты оформлены в виде четырех статьи в журналах с ненулевым импакт-фактором по данным информационной базы компаний Thomson Reuters и Скопус (Scopus), двух статей в журналах, рекомендованных ККСОН, а также в виде одного инновационного патента РК и на трех патентах РК на полезную модель.

Актуальность темы исследования. На основе оксидов углерода (CO, CO_2) можно синтезировать практически все кислородсодержащие органические соединения, являющиеся ценным сырьем для получения пластических масс, синтетических волокон, лекарственных препаратов, пестицидов и др.

Использование оксидов углерода (CO, CO_2) в промышленном органическом синтезе дает возможность правильно израсходовать природные ресурсы и удовлетворят спросы на народные хозяйства отмеченные выше. Надо еще отметить, что использование оксидов углерода, который является крупнотоннажными выбросами многих промышленных производств нашей Республики (желтый фосфор, карбид кальция и др.), имеет также важное природоохранное значение. Этим обусловлена высокая актуальность разработки эффективных способов получения полезных органических соединений на основе оксидов углерода.

Развитие гомогенного металлокомплексного катализа делает перспективным другой путь синтеза сложных эфиров – гидроэтерификация (гидроэтоксикарбонилирования) алкенов моноксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов. Преимуществом этого метода синтеза сложных эфиров является относительная доступность исходных реагентов: олефины, спирты и моноксид углерода, и

одностадийность процесса. α-Олефины являются крупнотоннажным продуктом нефтеперерабатывающей промышленности; их выделяют из технологических газов крупных промышленных процессов нефтепереработки (крекинг газы, газы коксования и др.).

Гидроксибензойные кислоты и их производные находят широкое практическое применение. Салициловая кислота и ее производные (ацетил салицилововая кислота, п-аминосалициловая кислота и др.) обладают биологической активности и применяются в производстве фармацевтических препаратов. п-Гидроксибензойная кислота и ее производные обладают широким спектром биологической активности и является ценным мономером в производстве полимерных материалов. Новизной и конкурентоспособностью предлагаемых исследований является разработка более эффективного способа синтеза гидроксибензойных кислот и их производных карбоксилированием фенола и их производных легкодоступными производными диоксида углерода – щелочными солями алкилугольных кислот, исключающего стадию приготовления промежуточных фенолятов щелочных металлов.

проф. Х.А. Суербаевым и коллегами (на кафедре физической химии, катализа и нефтехимии КазНУ им.аль-Фараби) были исследованы реакции гидроалкоксикарбонилирования олефинов в присутствии палладиевых комплексов с фосфорсодержащими лигандами, а также карбоксилирования гидроксиаренов с щелочными солями алкилугольных кислот. Данная диссертационная работа является продолжением этих исследовании.

Использование моноксида и диоксида углерода в качестве сырьевой базы промышленного органического синтеза имеет громадное значение в ресурсосберегающей технологии и имеет важное природоохранное значение. Гомогенные металлокомплексные катализаторы в настоящее время вызывают огромный интерес и на них возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономии сырья и энергии при осуществлении многих промышленных процессов основного органического и нефтехимического синтеза. Результаты проведенных в данном направлении научных исследований имеют важное теоретическое значения и является актуальным для нашей Республики.

Цель диссертационной работы. Создание экологически чистых «зеленых» технологии синтеза практически ценных органических соединений (лекарственные препараты, душистые вещества, мономеры полимерных материалов и др.) на основе оксидов углерода (крупнотоннажные выбросы многих промышленных производств) и доступных нефтехимических продуктов (α-олефины, спирты, гидроксиарены и их производные).

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

- Разработка высокоэффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов для реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов без использования

растворителей в мягких условиях проведения процесса (давление CO не выше 2,0 МПа, температура не выше 100 °C).

- Определение влияния на ход протекания реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот природы исходных субстратов, карбоксилирующих реагентов и условий проведения процесса.

- Определение оптимальных параметров проведения реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов при низких давлениях моноксида углерода (≤ 2,0 МПа) в присутствии разработанных эффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов. Исследование кинетики и механизма протекания изучаемой реакции.

- Поиск катализаторов на основе льюисовских кислот для электрофильной реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот. Исследование кинетики и механизма протекания реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот.

- Разработка лабораторно-технологические регламенты получения целевых продуктов.

Объекты исследования: моноксид углерода, диоксид углерода, металлокомплексные катализаторы ($PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$, $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH), кислоты Льюиса ($AlCl_3$, K_2CO_3), α-олефины (гексен-1, октен-1), спирты и фенол.

Предмет научного исследования: реакции гидроэтерификация (гидроалкоксикарбонилирования) терминальных алкенов с моноксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов, а также карбоксилирования фенолов и их производных с щелочными солями алкилугольных кислот в присутствии катализаторов на основе Льюисовских кислот.

Методы исследования. При выполнении исследований по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и исследования: ядерно магнитно-резонансной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, электронной спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии. Эксперименты проводились на лабораторной установке автоклавного типа из нержавеющей стали.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 163 источников литературы по каталитическим синтезам на основе оксидов углерода (CO и CO_2), методам синтеза металлокомплексных катализаторов, возможным механизмам реакции гидроалкоксикарбонилирования олефинов с моноксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов и карбоксилирования гидроксиаренов с металалкилкарбонатами в присутствии катализаторов, а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

– Изучены использование Льюисовских и Бренстедовских кислот ($AlCl_3$, п-TsOH) как промоторы каталитических систем в реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов.

– Впервые были исследованы различные катализаторы (комплексы Pd) в реакции гидроалкоксикарбонилирование октена-1.

– Был разработан возможный механизм протекания реакции гидроалкоксикарбонилирования терминальных олефинов с моноксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия.

– Впервые были исследованы реакция карбоксилирования гидроксиаренов с щелочными солями алкилугольных кислот в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, K_2CO_3).

– Был разработан возможный механизм протекания реакции карбоксилирования фенола с натрийэтилкарбонатом в присутствии катализаторов.

Теоретическая значимость исследования. Впервые исследованы реакции гидроэтоксикарбонилирование октена-1 в присутствии трехкомпонентных каталитических систем (дихлорбис(трифенилфосфин) палладий, трифенилфосфин, трихлорид алюминия) и карбоксилирование фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии катализаторов (трихлорид алюминия, карбоната калия). Определены оптимальные параметры проведения данных реакции.

Практическая ценность.

- Были исследованы каталитические системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$, $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH на основе фосфиновых комплексов палладия в реакциях гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов.

- Впервые были исследованы условия проведения реакции гидроалкоксикарбонилирования октена-1 с различными каталитическими системами комплексов палладия.

- Был разработан возможный механизм протекания реакции гидроалкоксикарбонилирования терминальных олефинов с моноксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия.

- Впервые были исследованы условия проведения реакции карбоксилирования гидроксиаренов с щелочными солями алкилугольных кислот в присутствии катализаторов ($AlCl_3$, K_2CO_3).

- Был разработан возможный механизм протекания реакции карбоксилирования фенола с натрийэтилкарбонатом в присутствии катализаторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Впервые были разработаны высокоэффективные каталитические системы на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов для реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов без использования растворителей в мягких условиях проведения процесса (давление CO не выше 2,0 МПа, температура не выше 100 °C).

2. Впервые были определены влияния на ход протекания реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот природы исходных субстратов, карбоксилирующих реагентов и условий проведения процесса.

3. Впервые были определены оптимальные параметры проведения реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов при низких давлениях моноксида углерода (≤ 2,0 МПа) в присутствии разработанных эффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов. Исследованы кинетика и механизм протекания изучаемой реакции.

4. Впервые были найдены катализаторы на основе Льюисовских кислот для электрофильной реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот и исследованы кинетика и механизм протекания реакции карбоксилирования фенолов и их производных с щелочными солями алкилугольных кислот.

5. Были разработаны лабораторно-технологические регламенты получения целевых продуктов.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 22 научных работах, в том числе:

- в четырех статей, опубликованных в международных научных журналах, имеющие по данным информационной базы компаний Скопус (Scopus) и Thomson Reuters с ненулевые импакт факторы;
- в двух статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
- в одиннадцати тезисах докладов на зарубежных и республиканских международных конференциях и симпозиумах;
- одного инновационного патента РК и на трех патентах РК на полезную модель.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа включает в себя введение, три раздела, заключение, а также список использованных источников из 163 наименований. Работа изложена на 153 страницах, содержит 66 рисунков, 37 таблиц и 7 схем.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Впервые была исследована реакция гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 с моноксидом углерода и этанолом (T = 120 ºC, τ = 5-6 ч., P_{CO} = 2-2,5 МПа) в присутствии трехкомпонентных систем $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ и $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH, в результате которых выходы продуктов составил 80,4-84,6 %. С помощью хромато-масс спектроскопического анализа были определены выходы линейных 77,8 % (этиловый эфир энантной кислоты) и разветвленных 22,2 % (этиловый эфир 2-метилкапроновой кислоты) продуктов.

2. Впервые была исследована реакция гидроэтоксикарбонилирование октена-1 с моноксидом углерода и этанолом (T = 120 ºC, τ = 5-6 ч., P_{CO} = 2,5 МПа) в присутствии трехкомпонентных систем $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ и $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH, в результате которых выходы продуктов составил 86,7-93,8 %. С помощью хромато-масс спектроскопического анализа были определены выходы линейных 77,5 % (этиловый эфир пеларгоновой кислоты) и разветвленных 22,5 % (этиловый эфир 2-метилкаприловой кислоты) продуктов.

3. Впервые была исследована реакция гидроэтоксикарбонилирование октена-1 с моноксидом углерода и этанолом (T = 120 ºC, τ = 5 ч., P_{CO} = 5,0 Мпа) в присутствии трехкомпонентной системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$, в результате которой конверсия октена-1 составил 88,5 %. С помощью хромато-масс спектроскопического анализа были определены выходы 70,1 % линейных (этиловый эфир пеларгоновой кислоты) и 29,9 % разветвленных (этиловый эфир 2-метилкаприловой кислоты) продуктов.

4. Впервые была исследована реакция карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии катализаторов $AlCl_3$ и K_2CO_3 (T = 160 °C, P = 1,0 МПа, τ = 5-7 ч.), в результате которых выходы продуктов составил 36,0-80,0 %.

5. Были предложены возможные механизмы протекания реакции гидроэтоксикарбонилирования олефинов с моноксидом углерода и этанолом в присутствии фосфиновых комплексов палладия а также, карбоксилирования фенола натрийэтилкарбонатом в присутствии катализатора $AlCl_3$.

6. Были разработаны лабораторно-технологические регламенты получения целевых продуктов.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме. Разработаны высокоэффективные каталитические системы на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов для реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов без использования растворителей в мягких условиях проведения процесса (давление CO не выше 2,5 МПа, температура не выше 120 ^{0}C). Определены влияния на ход протекания реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот природы исходных субстратов, карбоксилирующих реагентов и условий проведения процесса. Определены оптимальные параметры проведения реакции гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов при низких давлениях моноксида углерода (≤ 2,0 МПа) в присутствии разработанных эффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов. Исследованы кинетика и механизм протекания изучаемой реакции. Найдены катализаторы на основе Льюисовских кислот для электрофильной реакции карбоксилирования фенолов и их производных щелочными солями алкилугольных кислот и

исследованы кинетика и механизм протекания данной реакции. Разработаны лабораторно-технологические регламенты получения целевых продуктов.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты – были созданы научные основы экологически чистых «зеленых» технологии синтеза практически ценных органических соединений (лекарственные препараты, душистые вещества, мономеры полимерных материалов и др.) на основе оксидов углерода (крупнотоннажные выбросы многих промышленных производств) и доступных нефтехимических продуктов (α-олефины, спирты, гидроксиарены и их производные).

Оценка технико-экономической эффективности, предложенной в решении диссертационной работы. Решения, предложенные в рамках данной диссертационной работы, могут лежать в основу производства практически важных кислородсодержащих соединений, синтезированных на основе оксидов углерода (CO, CO_2), являющиеся ценным сырьем для получения пластических масс, синтетических волокон, лекарственных препаратов, пестицидов и др. Преимуществом этого метода синтеза сложных эфиров является относительная доступность исходных реагентов: олефины, спирты и моноксид углерода, и одностадийность процесса. α-Олефины являются крупнотоннажным продуктом нефтеперерабатывающей промышленности; их выделяют из технологических газов крупных промышленных процессов нефтепереработки (крекинг газы, газы коксования и др.). Гидроксибензойные кислоты и их производные находят широкое практическое применение. Салициловая кислота и ее производные (ацетил салицилововая кислота, п-аминосалициловая кислота и др.) обладают биологической активности и применяются в производстве фармацевтических препаратов. п-Гидроксибензойная кислота и ее производные обладают широким спектром биологической активности и является ценным мономером в производстве полимерных материалов.