ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ОӘЖ 547-326 + 547.587.11 Қолжазба құқығында

ҚҰДАЙБЕРГЕНОВ НҰРБОЛАТ ЖАРЫЛҚАСЫНҰЛЫ

Көміртегі оксидтері негізіндегі каталитикалық синтездер

6D072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

Философия докторы (Ph.D)
дәрежесіне іздену үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері
Химия ғылымдарының докторы,
профессор
Суербаев Х.А.

Химия ғылымдарының кандидаты,
доцент м.а.
Жақсылықова Г.Ж.

Венециялық Ка Фоскари
университетінің
профессоры
Вавасори А.
Венеция, Италия

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2019

МАЗМҰНЫ

		бет
НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР…….……		4
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ……		5
КІРІСПЕ…….…...		6
1 ӘДЕБИ ШОЛУ…….……		11
1.1	Көміртек оксидтері (CO, CO_2) негізіндегі органикалық синтездің «жасыл» технологиялары…….…...	11
1.2	Металкомплексті катализаторлар қатысында органикалық қосылыстарды көміртек монооксидімен карбонилдеу……	12
1.2.1	Қалыпты құрылымды α-олефиндерді көміртек монооксиді және спиртермен гидроалкоксикарбонилдеу ……	15
1.3	Көміртек диоксидін химиялық синтезде көміртек қоры ретінде қолдану ……	22
1.3.1	Химиялық синтезде көміртек диоксидін утилизациялау. Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздары…….	30
1.3.2	Фенолдарды алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу…….…...	34
1.3.2.1	Фенол және оның туындыларын натрийэтилкарбонат және калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу……	36
1.3.3	Әр түрлі ароматты көмірсутектерді карбоксилдеу реакцияларында катализаторларды қолдану бойынша ғылыми зерттеулер ……	43
2	**ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ**……...	47
2.1	Бастапқы реагенттер мен зерттеу әдістері…….	47
2.2	α-Олефиндерді $PdCl_2(PPh_3)_2$ каталитикалық жүйелері қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын жүргізудің әдістемесі…….	48
2.3	Терминалды олефиндерді палладий фосфин комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен карбонилдеу... ……..	49
2.4	Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын синтездеу……	70
2.5	Гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясын жүргізу әдістемесі……	70
2.6	Фенолды натрийэтилкарбонатымен карбоксилдеуде катализаторлардың активтілігі……	71
3	**АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ**……	76
3.1	Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу……..	76
3.1.1	Гексен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу…….	77

3.1.2 Гексен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу …… 85
3.1.3 Октен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу …… 93
3.1.4 Октен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу …… 99
3.1.5 Октен-1-ді әртүрлі катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу ……. 107
3.1.6 Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының жүру механизмі…… 113
3.2 Катализаторлар қатысында гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясын зерттеу ……. 114
3.2.1 Алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарын синтездеу…… 116
3.2.2 Фенолды натрийэтилкарбонатымен $AlCl_3$ катализаторы қатысында карбоксилдеу…… 119
3.2.3 Фенолды натрийэтилкарбонатымен K_2CO_3 катализаторы қатысында карбоксилдеу……. 122
3.2.4 Фенолды натрийэтилкарбонатымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясының жүру механизмі…….. 126
3.3 Пеларгон және 2-метилкаприл қышқылдарының этил эфирлерін алудың зертханалы-технологиялық регламенті…… 134
ҚОРЫТЫНДЫ…… 138
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ …… 139
ҚОСЫМША А …… 151

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Ұсынылып отырылған диссертациялық жұмыста стандартқа сәйкес келесі сілтемелер қолданылған:

МемСТ 7.1-2003 - Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.32-2001 - Кітапханалық және баспа ісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысының есебі. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.

МемСТ 7.9-95 - Кітапханалық және баспаісінің ақпараттық стандарттар жүйесі. Реферат және андатпа. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.417-81 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Физикалық өлшемдердің бірліктері.

МемСТ 8.315-97 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

КРСТ ИСО/МЭК 17025-2007 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Сынақ және калибрлік зертханалар біліктілігінің жалпы талаптары.

МемСТ 8.563-2009 - Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 25336-82 - Зертханалық шыны ыдыстар мен құралдар. Типтері, негізгі параметрлері және өлшемдері.

МемСТ 1770-74 - Зертханалық өлшегіш шыны ыдыстар. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, сынауықтар. Жалпы техникалық шарттар.

МемСТ 20292-74 - Сыйымдылығы 100, 200, 500, 1000 мл өлшегіш колбалар. Техникалық шарттар.

МемСТ 2922-91 - Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген пипеткалар.

МемСТ 29252-91 - Зертханалық шыны ыдыс және жабдық. Бюреткалар. Жалпы талаптары.

МемСТ 13646-68 - Дәл өлшеуге арналған шыны сынап термометрлер.

МемСТ 6709-72 - Дистилденген су.

МемСТ 12.1.008-76 - Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ГХ	–	газды хроматография
ИҚ	–	инфрақызыл
МКт	–	металкомплексті катализатор
Масс. спектр.	–	масс-спектроскопия
2-МКҚЭЭ	–	2-метилкапрон қышқылының этил эфирі
НЭК	–	натрийэтилкарбонат
мм.сын.бағ	–	миллиметр сынап бағанасы
ПАСК	–	пара-аминосалицил қышқылы
ПҚЭЭ	–	пеларгон қышқылының этил эфирі
сағ.	–	сағат
с	–	секунд
CO	–	көміртек монооксиді
CO_2	–	көміртек диоксиді
ФЛМК	–	фосфорқұрамды лигандалары бар металкомплексті катализатор
ЭҚЭЭ	–	энант қышқылының этил эфирі
Ac	–	ацетил
Acac	–	ацетилацетонат
Bu	–	бутил
Et	–	этил
i-	–	изо-
L	–	лиганд
Me	–	метил
m-	–	мета-
o-	–	орто-
p-	–	пара-
p-TsOH	–	пара-толуолсульфоқышқылы
Ph	–	фенил
Ts	–	тозил
T	–	температура
P, МПа	–	қысым, мегапаскаль
P, атм	–	қысым, атмосфера
°C	–	градус Цельсий
τ, сағ.	–	реакцияның жүру уақыты, сағат

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Көміртек монооксиді және диоксиді негізінде органикалық қосылыстарды синтездеу – негізгі органикалық синтез бен мұнай химиясының ауқымды, әрі болашағы өте зор саласы болып табылады. Бұл синтетикалық органикалық химияның маңызды саласы үздіксіз дамуда және жыл сайын оның практикалық мәні өсіп келеді.

Диссертациялық жұмыс көміртегі оксидтері (CO, CO_2) мен қолжетімді мұнайхимия шикізаттары (α-олефиндер, спирттер, гидроксиарендер және олардың туындылары) негізіндегі практикалық құнды органикалық қосылыстардың синтездерінің экологиялық таза «жасыл» технологияларын зерттеуге арналған.

Тақырыптың өзектілігі. Көміртегі оксидтері негізіндегі (CO және CO_2) дәрілік препараттарды, пестицидтерді, пластикалық массаларды, синтетикалық талшықтарды және т.б. синтездеу үшін қажетті құнды шикізат болып табылатын оттекті органикалық қосылыстардың барлығын дерлік алуға болады. Көміртек монооксиді мен диоксидін негізгі өнеркәсіптік органикалық синтездің шикізат қоры ретінде пайдалану табиғи ресурстарды ұтымды қолдануға және жоғарыда аталған өнімдерге деген халық шаруашылығының өсіп отырған сұранысын қанағаттандыру мәселелерін табысты шешуге мүмкіндік береді. Республикамыздың көптеген өнеркәсіптік өндірістерінің (сары фосфор, кальций карбиді және т.б. өндірісі) көптонналық зиянды қалдықтары болып табылатын көміртегі оксидтерін пайдалы өндірістік процеске пайдаланудың табиғатты қорғаудағы маңызы зор екендігін атап өткен жөн.

Гомогенді металкомплексті катализдің дамуы күрделі эфирлерді синтездеудің басқа жолының – алкендерді (алкиндерді) металкомплексті катализаторлар қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроэтерификациялаудың (гидроалкоксикарбонилдеудің) перспективтілігін жоғарылатады. Күрделі эфирлерді синтездеудің бұл әдісінің артықшылығына бастапқы реагенттердің (олефиндер, спирттер, көміртек монооксиді) салыстырмалы қолжетімділігі мен процестің бір сатыда өтуі жатады. α-Олефиндер мұнай өңдеу өндірісінде көптонналы қосымша өнім ретінде бөлінеді; олар мұнай өңдеудің ірі өндірістік процестерінің технологиялық газдарында (крекинг-газ, кокстеу газдары және т.б.) болады.

Гидроксибензой қышқылдары мен олардың туындылары кең практикалық қолданыс табуда. Салицил қышқылы мен оның туындылары (ацетилсалицил қышқылы, салол, *n*-аминосалицил қышқылы және т.б.) биологиялық белсенді заттар және фармацевтикалық препараттар ретінде қолданылады. *n*-Гидроксибензой қышқылы мен оның туындылары биологиялық белсенділіктің кең спектрімен сипатталады және олар полимерлі материалдар алудың құнды мономерлері болып табылады.

Ұсынылып отырған зерттеулердің ғылыми жаңалығы мен бәсекеге қабілеттілігі болып гидроксибензой қышқылдары мен олардың туындыларын,

гидроксиарендер мен олардың туындыларын, көміртек диоксидінің оңай қол жетімді туындылары – алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен, аралық сілтілік металдардың феноляттарының түзілуінсіз, карбоксилдеу арқылы синтездеудің эффективті әдісін әзірлеу болып табылады.

Проф. Х.А. Суербаев әріптестерімен бірге (әл-Фараби атындағы Қазақ ҰУ-нің физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасы) фосфорқұрамды лигандалары бар палладий комплекстері қатысында олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы мен гидроксиарендерді көмір қышқылының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу арқылы гидроксиароматты қышқылдарды алу әдістерін қарқынды зерттеген.

Көміртегі монооксиді және диоксидін өндірістік органикалық синтезде шикізат қоры ретінде қолдану табиғатты қорғау және шикізат қорын үнімдеу тарапынан үлкен маңызға ие. Қазіргі таңда металкомплексті катализаторлар үлкен қызығушылыққа ие және оларға көптеген негізгі органикалық және мұнайхимиялық синтездердің өндірістік процестерінде энергия және шикізат қорын үнемдеуде үлкен үміт арттырылуда. Осы бағыт бойынша жасалынып жатқан зерттеулердің нәтижелері теориялық маңызға ие және өзекті болып табылады.

Жұмыстың мақсаты: Көміртегі оксидтері (көптеген өнеркәсіптік өндірістің көптоннажды қалдықтары) мен қолжетімді мұнайхимия шикізаттары (α-олефиндер, спирттер, гидроксиарендер және олардың туындылары) негізіндегі құнды тауарлы өнімдер (дәрілік препараттар, хош иісті заттар, полимерлі материалдар синтезінің мономерлері және т.б.) алудың жоғарыэкологиялық «жасыл» технологияларының ғылыми негізін жасау.

Көрсетілген мақсатқа қол жеткізу үшін келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

- α-Олефиндерді еріткіштердің қолданылуынсыз процесті жүргізудің жұмсақ жағдайында (CO қысымы 2,0 МПа-дан жоғары емес, температурасы 120 °C) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы үшін әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелерін жасау;
- Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру бағытына бастапқы субстраттар табиғатының, карбоксилдеуші реагенттер табиғатының және процесті жүргізу жағдайларының әсерін анықтау;
- Табылған әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелер қатысында α-олефиндерді көміртек монооксидінің төмен қысымында (≤ 2,0 МПа) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлерін анықтау. Зерттелінетін реакцияның жүру механизмін зерттеу;
- Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеудің электрофилді реакциясы үшін Льюис

қышқылдары негізіндегі катализаторларды іздеу. Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру механизмін зерттеу;

- Мақсатты өнімдерді алудың зертханалық-технологиялық регламенттерін дайындау.

Зерттеу нысандары. Көміртек монооксиді, көміртек диоксиді, металкомплексті катализаторлар ($PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$, $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH), Льюис қышқылдары ($AlCl_3$, K_2CO_3), α-олефиндер (гексен-1, октен-1), спирттер және фенол.

Зерттеу пәні. Органикалық синтездерде көміртегі қоры ретінде көміртегі оксидтерін (CO, CO_2) қолдану.

Ғылыми жаңалығы

- α-Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында палладийдің фосфин комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйелердің промоторы ретінде Льюис және Бренстед қышқылдарын ($AlCl_3$, п-TsOH) қолдану зерттелді.

- Алғаш рет октен-1-ді әртүрлі катализаторлар (Pd комплекті) қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы зерттелді.

- Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі жасалынды.

- Алғаш рет гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен катализаторлар ($AlCl_3$, K_2CO_3) қатысында карбоксилдеу реакциясы зерттелді.

- Фенолды натрийэтилкарбонатымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі ұсынылды.

Жұмыстың басты практикалық маңыздылығы. α-Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында палладийдің фосфин комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйелері $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$, $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH зерттелді. Алғаш рет октен-1-ді әртүрлі катализаторлар (Pd комплекті) қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының оңтайландыру жағдайлары анықталды. Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі жасалынды. Алғаш рет гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен катализаторлар ($AlCl_3$, K_2CO_3) қатысында карбоксилдеу реакциясының оңтайлы жағдайлары анықталды. Фенолды натрийэтилкарбонатымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі ұсынылды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі мәселелер:

- Терминалды олефиндерді еріткіштердің қолданылуынсыз процесті жүргізудің жұмсақ жағдайында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы үшін палладийдің металдық комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелерін жасау.

- Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу процесінің оңтайлы жүргізу жағдайларын анықтау.
- Табылған палладийдің металдық комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелер қатысында α-олефиндерді көміртек монооксидінің төмен қысымында (≤ 2,0 МПа) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлерін анықтау. Реакцияның болжамды жүру механизмін жасау.
- Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясы үшін Льюис қышқылдары негізіндегі катализаторларды іздеу. Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының болжамды жүру механизмін ұсыну.
- Мақсатты өнімдерді алудың зертханалық-технологиялық регламенттерін жасау.

Негізгі ғылыми жұмыстармен байланысы: Диссертациялық жұмыс РМК Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ ЕМК Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығында № 2743/ГФ-4 – «Мұнайөңдеу зауыттарының технологиялық газдарының олефиндерін утилизациялаудың ғылыми негіздері» (мем. тіркеу №0115 РК 00602, 2015 ж.). ҚР БҒМ-нің жаратылыстану ғылымдары саласындағы іргелі ғылыми зерттеулер бағдарламасы (2015-2017 жж.) аясында жүргізілді.

Диссертациялық нәтижелерді алуға автордың жеке басының қатысуы: Автордың өзі әдебиетке шолу жасап, зерттеу ретін тұжырымдап, көміртегі оксидтері мен қолжетімді мұнайхимия шикізаттары (α-олефиндер, спирттер, гидроксиарендер және олардың туындылары) негізіндегі құнды тауарлы өнімдерін синтездеп, алынған мәліметтерді жинақтап талдауды, түсіндіруді жүзеге асырды. Нәтижелерін республикалық, халықаралық ғылыми-практикалық және шетелдік конференциялар мен импакт факторлы басылымдарда жария етті.

Жұмыстың жарияланымдары: Зерттеу нәтижелері 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, Venezia (Венеция, Италия 2016); V Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», посвященная памяти выдающегося ученого, академика В.Н. Ипатьева (Звенигород, Московская обл. 2016); Материалы международной научно-практической конференции «Тенденции развития науки и образования в области естественнонаучных дисциплин», посвящённой 70-летию со дня рождения доктора химических наук, Бутина Б.М. (Алматы, 2016); Труды «IX международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии». (Алматы, 2016); 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry. (Moscow, 2017). «Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясының баяндама тезистерінде (Алматы 2018); IV Халықаралық Ресей-Қазақстандық ғылыми практикалық конференциясында (Алматы 2018); XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019);

Химия и химическая технология. Современные проблемы: сборник обзорных статей ученых-химиков / под ред. проф. З.А. Мансурова. – Вып.4. ISBN 978-601-04-2202-5 (Алматы: Қазақ университеті, 2017); ҚР ҒБМ БҒСБ Комитеті ұсынған ғылыми баспалары «ҚР ҰҒА хабаршысында» ISSN 1991-3494 (№3 2017); «ҚР ҰҒА баяндамаларында» ISSN 2224-5227 (№4 2017); Scopus базасына кіретін «Журнал общей химии» ISSN: 0044-460X (ИКЦ "Академкнига" №. 86(9) 2016; №.87(4) 2017); «Russian Journal of General Chemistry» ISSN: 1070-3632 (**IF** = 0.658) (Pleiades Publishing №. 86(9) 2016; №.87(4) 2017); «Нефтехимия» ISSN: 0028-2421 (Академиздатцентр «Наука» № 57(3) 2017); «Petroleum Chemistry» ISSN: 0965-5441 (**IF** = 0.932) (Pleiades Publishing, Ltd., № 56(7) 2016.); «Green Processing and Synthesis» ISSN: 2191-9550 (Walter de Gruyter Inc. №6 2017) (**IF** = 0.736) баяндалды және талқыланды. ҚР инновациялық патенті №31304 2016; ҚР пайдалы моделге патенті № 1624 2016; ҚР пайдалы моделге патенті № 2190 2017; ҚР пайдалы моделге патенті № 2191 2017 алынды.

Басылымдар: Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша жалпы 22 жұмыс жарық көрді, соның ішінде 7 мақала, 11 баяндама тезистері және 4 ҚР патенттері.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі: Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 163 басылымды қамтитын отандық және шетелдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 153 бетте жазылып, 37 кесте, 66 сурет және 7 сызба-нұсқаны қамтиды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Көміртек оксидтері (CO, CO_2) негізіндегі органикалық синтездің «жасыл» технологиялары

Химияның қоғамда қоршаған ортаның ластануына үлкен үлес қосатын және жоғары қауіпі бар өндірістік өнеркәсіп саласы ретінде жағымсыз көзқарас қалыптасқан. Алайда қазіргі таңда адамзат химиялық өнімдерден бас тарта алмайды. Химиялық өнеркәсіптерден туындайтын қауіп-қатерлерді төмендету немесе тіпті болдырмау химияға экологиялық көзқараспен қарауға мүмкіндік береді.

1990-жылдардың басында Б. Клинтон әкімшілігінің бастамасымен АҚШ-тың қоршаған ортаны қорғау агенттігінің токсикология және ластанудың алдын алу бөлімшесі (U.S. EPA Office of Pollution Prevention and Toxics) президент бағдарламасы аясында жасыл химия бойынша көптеген жұмыстар ұйымдастырылған [1]. Осы АҚШ-тың қоршаған ортаны қорғау агенттігі мен тұрақты даму технологиялары арасындағы байланыс нәтижесінде өзіндік философиясы бар «Жасыл химия» ұғымы туындады. Көптеген ұлттық және халықаралық бағдарламалар ластанулардың алдын алуға және қоршаған орта мәселелерін шешуге бағытталған болса, жасыл химия химиялық процестерде ластануларды болдырмауды ең бастапқы сатыларда жоспарлауға және жүргізуге бірегей екпін береді.

Сондай-ақ, жасыл химия – зиянды заттарды мүлде қолданбай, бастапқы материалдарды және процестердің сызба-нұсқаларын байыпты іріктеу жоспарын болжамдайды. Яғни, жасыл химия – жай ғана қажетті өнімді жасауға ғана емес, сонымен қатар оны алу барысында барлық сатыларының қоршаған ортаға зиян әсерін тигізбей синтездеуге мүмкіндік беретін ғылыми бағыт.

Жасыл химия ұстанымдарының кезең-кезеңімен қолданылуы өндіріске жұмсалатын шығындардың төмендеуіне әкеледі. Өйткені, өндірісте қолданылған еріткіштер мен өзге де қалдықтарды, қосымша зиянды өнімдерді жою және қайта өңдеу сатыларының енгізілуін қажет етпейді. Сатылар санын қысқарту энергияны экономдауға әкеледі, ал бұл өз алдында өндірісті экологиялық және экономикалық жағынан бағалауда оң әсерін тигізеді.

Қазіргі уақытта «Жасыл химия» жаңа ғылыми бағыт ретінде көпке танымал. 1998 жылы П.Т. Анастас и Дж.С. Уорнер «Жасыл химия: теория және практика» кітабында сол салада жұмыс істейтін зерттеушілеріне арналған «Жасыл химияның» ұстанымдарын жасаған [2]:

1. Қалдықтарды қайта өңдеу және тазалаудан гөрі, шығынның алдын алған жөн;
2. Процесте қолданылатын барлық материалдардың соңғы өнімге максималды түрде айналуын қамтамасыз ететіндей етіп синтездеу әдістерін таңдап алған жөн;
3. Қолданылатын және синтезделетін заттардың адам мен қоршаған ортаға мүмкіндігінше максималды түрде зиянсыз болатындай синтездеу әдістерін таңдап алған жөн;

4. Жаңа химиялық өнімдерді өндіру кезінде улағыштық қасиетін азайтуымен қатар, бұрын соңды қол жеткізілген жұмыстың тиімділігін сақтауға тырысу қажет;

5. Өндіріс кезіндегі еріткіштер немесе бөлгіш агенттер сияқты қосымша заттарды мүлдем қолданбаған жөн. Ал егер де бұл мүмкін емес болса, онда оларды қолдану зиянсыз болу қажет;

6. Міндетті түрде, олардың энергетикалық шығындары мен қоршаған ортаға әсерін және өнімнің бағасын ескеру қажет. Синтездеуді, мүмкіндігінше, қоршаған орта температурасына жақын температурада және атмосфералық қысымда жүргізген жөн;

7. Бастапқы және шығындалатын материалдар техникалық және экономикалық тұрғыдан тиімді болған барлық жағдайда қайта қалпына келетіндей болуы қажет;

8. Мүмкіндігінше аралық өнімнің (тежегіш топтар, қорғаныстың қосылуы мен алынуы) алынбауын қамтамасыз ету қажет;

9. Әрдайым каталитикалық процестерді (мүмкіндігінше селективті) таңдаған жөн;

10. Химиялық өнім, оны қолданғаннан кейін қоршаған ортада қалмай, қауіпсіз өнімдерге айналатындай болу қажет;

11. Қауіпті өнімдердің түзілуін дәл сол уақытта қадағалауға болатындай аналитикалық әдістерін дамыту қажет;

12. Химиялық процестерде қолданылатын заттар және олардың пішіндері химиялық қауіп-қатердің, соның ішінде жарылыс және өрт, минималды болуына қарап таңдау қажет.

Ұсынылып отырған зерттеу бағыты – көміртек оксидтері негізіндегі синтездер (CO, CO_2) – жасыл химия принциптеріне сәйкес келеді: 1) көптеген өнеркәсіптік өндірістердің көптонналы зиян қалдықтары болып табылатын көміртегі оксидтерін химиялық синтезде утилизациялау табиғатты қорғауда маңызы зор; 2) өнеркәсіптік өндірістердің қол жетімді қосымша өнімдерін: α-олефиндер (мұнай өңдеу өндірісінің қосымша өнімдері мен қол жетімді мұнайхимиялық өнімдер), фенолдар (коксохимиялық өнеркәсіптің қосымша өнімдері мен қол жетімді мұнайхимиялық өнімдер) шикізат ретінде қолдану; 3) мақсатты өнімдердің (карбон қышқылдарының күрделі эфирлері және гидроксибензой қышқылдары) бір сатылы синтезі; 4) эффективті катализаторларды (гомогенді металкомплексті катализаторлар) қолдану.

1.2 Металкомплексті катализаторлар қатысында органикалық қосылыстарды көміртек монооксидімен карбонилдеу

Каталитикалық химиялық синтездің соңғы жылдардағы жетістіктерін жіті сараптай отырып зертханалық өндірістік органикалық синтездердің болашағы гомогенді катализдің – гомогенді металкомплексті катализаторларды жасаудың жетістіктерімен өлшенетіндігін үлкен сеніммен айтуға болады. Органикалық синтездің өндірістік процестерін жүргізудің маңызды мәселелерін шешуде – шикізат және энергия тиімділігін арттыруда металкомплексті катализаторларға үлкен үміт артылады [3-6].

Өндірістік процестерде гомогенді металкомплексті катализді қолдана бастау алкендерді синтез-газбен катализатор ретінде кобальт карбонилдері қатысында әрекеттестіру арқылы О. Реленнің (1938 ж) альдегидтерді синтездеу жұмыстарынан көрінеді. Шамамен осы уақытта гомогенді катализдің өндірістік маңызды реакциясы (органикалық субстраттарды көміртек монооксидімен карбонилдеу) өткен ғасырдың отызыншы жылдарының соңы мен қырқыншы жылдардың басында В. Реппенің жұмыстарында өзінің дамуын бастады. Реппе синтезіне көптеген әртүрлі реакциялар – қанықпаған көмірсутектерді немесе С-Х (Х = ОН, OR, галогендер және т.б) активті байланысы бар қосылыстарды (алкендер, алкиндер) әртүрлі нуклеофилді реагенттер қатысында көміртек монооксидімен карбонилдеу жатады. Қазіргі таңда органикалық субстраттарды карбонилдеу реакциясы негізінде ондаған миллион тонна өнім өндіретін маңызды мұнайхимиялық өндірістің бір саласы жасалынды [7-10].

Дәстүрлі гетерогенді катализаторларға қарағанда гомогенді маталкомплексті катализаторлар жоғары активтілікпен ерекшеленеді, олар әдетте төмен температураларда және қысымда керемет регио-, энантио- және дистереоселективті жұмыс жасайды. Сонымен қатар гомогенді металкомплексті катализаторлардың активтілігі мен селективтілігін лигандаларды, еріткішті, температура және қысымды өзгерту арқылы тиімді арттыруға болады. Жалпыға мәлім ерігіш металкомплексті катализаторлардың кемшіліктері, реакция өнімдерінен айыруды және олардың төмен термиялық тұрақтылығын бірқатар жағдайларда арнайы әдістермен жеңуге болады. Мысалы, инертті неорганикалық және полимерлі төсеніштерге иммобилизациялау арқылы катализаторларды гидрогенизациялау [11-14].

Металкомплекстер қатысындағы көптеген каталитикалық жүйелерде фосфор қосылыстары маңызды лигандалар болып табылады [15, 16]. Металдардың фосфорқұрамды лигандалармен координационды қосылыстар химиясының қарқынды дамуында алкендер мен алкиндерді жұмсақ жағдайларда (бөлме температурасы мен атмосфералық қысымда) гидрлеу реакциясында трис(трифенилфосфин)хлорродийдің (I) $RhCl(PPh_3)_3$ (Уилкинсон катализаторы) жоғары каталитикалық активтілік көрсететіндігінің ашылуы стимул болып табылады [17]. Содан бері химик зертеушілер мен химик тәжірибешілер тарапынан фосфорқұрамды лигандалары бар металкомплексті катализаторларға (ФЛМК) деген қызығушылығы түспеді. Бұған себеп, біріншіден, ФЛМК негізінде көптеген органикалық қосылыстардың зертханалық және өндірістік синтездерінің эффективті катализаторларын жасаудағы маңызды жетістіктері; екіншіден, фосфорорганикалық қосылыстар химиясының кең дамығандығы мен өңделгендігінің арқасында фосфорқұрамды лигандалардың құрылымы мен қасиеттерін өзгертудің кең мүмкіндіктері. ФЛМК мынадай әртүрлі химиялық процестерде тотығу-тотықсыздану, карбонилдеу, орынбасу, қосылу, изомерлеу, олигомеризация және т.б реакцияларда каталитикалық қасиет көрсетеді. Бұл процестердің көбісі оларды практикалық жүзеге асыруда келешегі зор болып табылады. Қазіргі таңда

өндірісте қолданылатын металкомплексті катализаторлар арасында ФЛМК жоғыры орынды иеленеді.

ФЛМК негізіндегі көптеген катализаторлар жоғары талғампаздыққа және керемет регио- және стереоселективтілікке ие. Асимметриялық синтездерде ФЛМК қолданылуы маңызды жетістіктерге ие. Дәрілік заттар және пестицидтер өндірісінде асимметриялық синтездің маңызы зор, себебі, биологиялық активтілікте жеке оптикалық изомерлер айрықша әсер етеді. Хиральді дәрілік препараттарда тек қана бір оптикалық изомер қажетті терапиялық активтілікке ие болуы мүмкін, ал, екінші "активсіз" изомер активсіздік қана емес, сондай-ақ қауіпті қосымша қасиетке ие болуы мүмкін. Дәрілер, пестицидтер және басқа да препараттардың қосымша әсерін жою, химик-синтетиктер үшін зертханалық және өндірістік көлемде энантиомерлі таза қосылыстар алуда синтетикалық әдістерге жүгінуді талап етеді. Осындай синтетикалық әдістердің бірі ФЛМК қолданылуымен жүретін синтездер болуы мүмкін. Бұл саладағы жетістіктер фосфордың хиральді атомы (Р-хиральді үшіншілік фосфин) бар оптикалық активті үшіншілік фосфиндерді синтездеудің жетістіктерімен тығыз байланысты. Р-хиральді үшіншілік фосфиндермен қатар асимметриялық синтезде құрамында фосфор атомының бір орынбасары асимметриялық атом болып табылатын қолжетімді С-хиральді үшіншілік фосфиндері де эффективтілік көрсетеді. Қазіргі таңда асимметриялық гидрлеудің барлық гомогенді катализаторлары үшіншілік фосфинді металкомплекстерге негізделген [18-22].

Мұнай өңдеу және мұнайхимия өндірісінің көптонналы өнімінің бірі болып табылатын α-олефиндер беттік активті заттар, синтетикалық майлағыштар, спирт-пластификаторлар, май қышқылдары және олардың туындыларын және полимерлі материалдар синтездеуде қолданылатын мономерлерді алуда бастапқы өнім болып табылады [23]. Терминалды олефиндер негізінде алынатын бағалы май қышқылдары туындыларының бірі – кең практикалық қолданысқа ие күрделі эфирлер. Күрделі эфирлерді синтездеудің бірқатар танымал әдістері бар. Олардың маңыздылары этерификация, спирттер мен фенолдарды ацилдеу, күрделі эфирлерді алкоголиздеу және ацилдеу, күрделі эфирлерді қайта этерификациялау және нитрилдерді алкоголиздеу болып табылады [24].

Гомогенді металокомплексті катализдің дамуы күрделі эфирлердің жаңа жолын перспективті етті – алкендерді (алкин) металокомплексті катализаторлар қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу. Күрделі эфирлерді алудың басқа әдістеріне қарағанда олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеудің артықшылығына процестің бірсатылылығы, процесті жүргізудің оңайлығы, бастапқы шикізаттардың қолжетімділігі және металкомплексті катализатордың табиғаты мен процесті жүргізудің жағдайларын өзгерту арқылы реакцияның жүруіне әсер ету жатады. Металкомплексті катализатор ретінде көбінесе әрі сәтті ФЛМК қолданылады [15, 16].

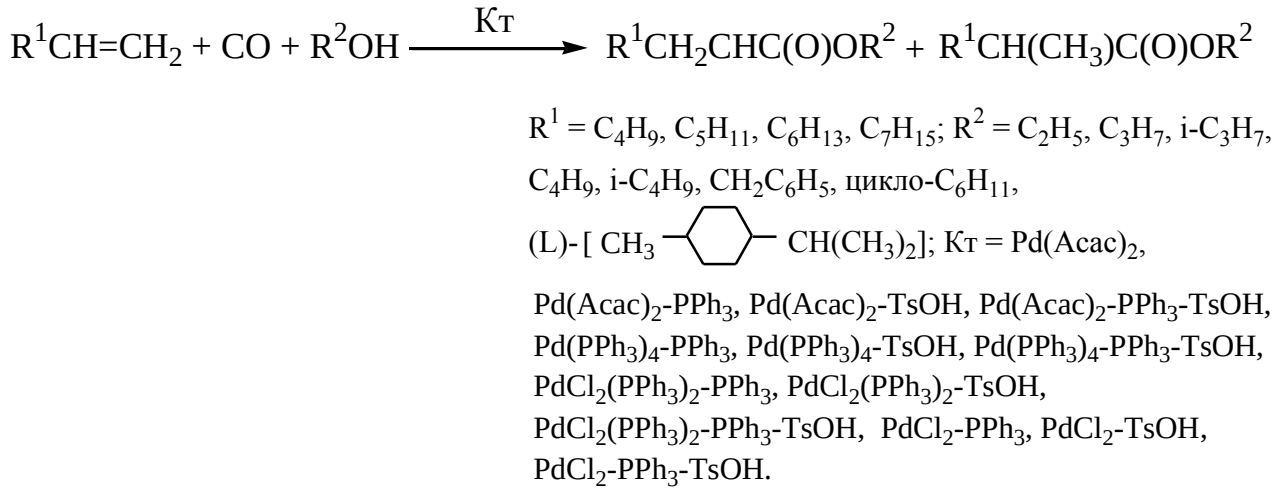
Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында ең жоғары каталитикалық активтілікті периодтық жүйедегі VIII топтың металдар комплекстері негізіндегі катализаторлар көрсетеді. Бұл катализаторлардың каталитикалық активтілігі, тұрақтылығы және селективтілігі комплекстүзушінің типіне, координациялық сфераның құрамына, синтез жүргізу шартына және сыртқы тұрақтандырғыштар мен промоторлардың түріне байланысты болады. Қазіргі уақытта фосфин негізіндегі палладий комплексті катализаторлары өзінің ноль- және екі валентті түріндегі донорлы және акцепторлы қасиеттеріне байланысты ең перспективті болып табылады [10, 3440-бет; 11, 425-бет; 25-28]. Палладийдің фосфин комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйенің тұрақтандырғыштары ретінде негізінен трифенилфосфин қолданылады. Бұл қосылыстардың тұрақтандыру функциясын лигандалық алмасу реакциясы арқасында жүретін каталитикалық циклдің активті комплекстерінің дезактивациясын болдырмайтын негізгі комплекстің тұрақтануымен байланыстырады. Сыртқы промоторлар ретінде әр түрлі Бренстед қышқылдары пайдаланылады. Олар каталитикалық цикл реакциясында ең басты рөл ойнайтын палладийдің аралық гидридті комплекстерінің түзілуін оңайлатады. Бұл реакцияларда промотор ретінде Льюис қышқылдарын қолдану аз зерттелген [29-31]. Ең эффективті промоторларға күшті Бренстед қышқылдары п-толуолсульфоқышқылы немесе метансульфоқышқылы (CH_3SO_3H) жатады. Олар байланысқан әлсіз координацияланған аниондар түзеді. Күшті координацияланған аниондар кинетикалық маңызды саты реактивтерді (CO, олефин) металкомплекстүзгіштің ішкі сферасына енгізу жылдамдығын төмендетеді. Ал әлсіз координацияланған аниондар каталитикалық жүйенің Pd-орталығын қолжетімді етіп, каталитикалық циклдегі реактивтермен әрекеттесуін оңайлатады.

Бұл жұмыста практикалық құнды карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін (биологиялық активті қосылыстар, хош иісті заттар және т.б.) алудың жаңа, эффективті және экологиялық таза әдісін жасау мақсатында көміртек монооксидінің төмен қысымында (≤ 20 атм) палладий фосфин комплекстері негізіндегі металкомплексті катализаторлар қатысында терминалды олефиндерді (мұнай өңдеу және мұнай химиясы өндірісінің қол жетімді шикізаттары) көміртек монооксиді және моно- және полиатомды спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы зерттелген. Катализаторлар ретінде құрамында стабилизаторлар (моно- және бидентантты фосфиндер) және промоторлар (Бренстед қышқылдары) бар палладийдің фосфинді комплекстері негізіндегі екі- және үшкомпонентті жүйелері зерттелген.

1.2.1 Қалыпты құрылымды α-олефиндерді көміртек монооксиді және спиртермен гидроалкоксикарбонилдеу

Бірқатар α-олефиндерді (гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1) $Pd(Acac)_2$, $PdCl_2(PPh_3)_2$ және $Pd(PPh_3)_4$ компекстері негізіндегі екі- және үшкомпонентті жүйелері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен (қ- және изо-пропанолдар, қ- және изо-бутанолдар, бензил спирті, l-ментол) көміртек

монооксидінің төмен қысымында (≤ 20 атм) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы зерттелген [32-34]:



Сызба-нұсқа 1 – α-Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы

Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу. Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында (≤ 20 атм) гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін $Pd(Acac)_2$ комплексі және $Pd(Acac)_2$-PPh_3 және $Pd(Acac)_2$-TsOH екікомпонентті жүйелері каталитикалық активтілік көрсетпейтіндігі анықталған. Бұл реакция үшін құрамында $Pd(Acac)_2$ комплексі, бос трифенилфосфинді лигандасы PPh_3 және промотор ретінде п-толуолсульфоқышқылы бар үшкомпонентті жүйесі $Pd(Acac)_2$-PPh_3-TsOH ғана каталитикалық активтілік көрсетеді.

Гексен-1-ді $Pd(Acac)_2$-PPh_3-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнімдер шығымына процесті жүргізудің әртүрлі жағдайларының әсері анықталған. Реакция екі изомерлі өнімдер – сызықты (энант қышқылының этил эфирі (ЭҚЭЭ)) және тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі (2-МКҚЭЭ)) өнімдердің түзілуімен жүретіндігі дәлелденді. Бұл екі изомердің қайнау температурасы өте жақын болғандықтан олардың шығым қатынастары ГХ әдісімен анықталды.

Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін $Pd(Acac)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі жоғары каталитикалық активтілік көрсететіндігі анықталған: Процесті жүргізу жағдайларына байланысты сызықты және тармақталған өнімдердің жалпы шығымы 18,0-82,9%. Процесті жүргізудің оптималды жағдайларында ([$Pd(Acac)_2$]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:7:12; T = 100 °C; Pco = 20 атм; τ = 4 сағ.) сызықты өнім бойынша реакция жоғары региоселективтілікпен жүріп, сызықты және тармақталған өнімдердің шығымының қатынасы [ЭҚЭЭ]:[2МКҚЭЭ] = 5,7:1 тең болды.

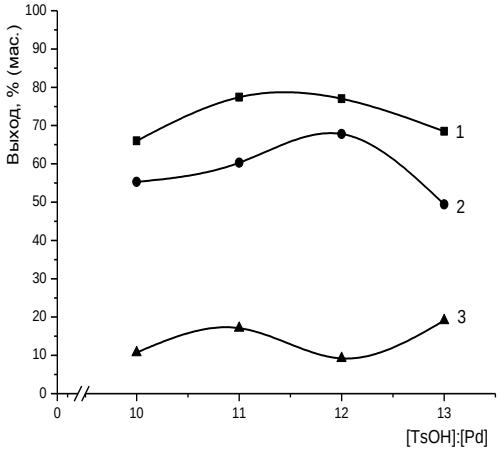
Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу кезінде жоғары региоселективтілік $Pd(PPh_3)_4$ комплекс негізіндегі каталитикалық жүйелерді қолданғанда жүзеге асатыны анықталған. Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін $Pd(PPh_3)_4$ комплексі және $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3 жүйесі каталитикалық активтілік көрсетпейді, ал $Pd(PPh_3)_4$-п-TsOH жүйесі төмен каталитикалық активтілікке ие. $Pd(PPh_3)_4$ комплексі, трифенилфосфин

(бос лиганд) және промотор ретінде п-толуолсульфоқышқылы қатысындағы үшкомпонентті жүйесі біршама активтілік көрсетеді.

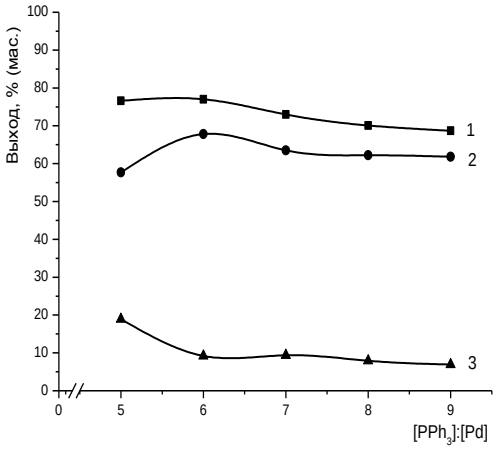
Өнім шығымы мен региоселективтілікке реакцияны жүргізудің әртүрлі жағдайларының әсері 1-4 суреттерде келтірілген. Каталитикалық жүйе компоненттері қатынастарының ең оптималды [Pd]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:6:12 болып табылады (сурет-1). Жүйедегі п-TsOH қатынасын әрі қарай жоғарылатқанда [Pd]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:6:13 кезінде жалпы өнім шығымы 77,0-ден 68,5 %-ға төмендейді, сондай-ақ сызықты өнім бойынша селективтіліктің күрт төмендеуі байқалады (сурет 1, 2 қисық). PPh_3 лиганда қатынасын 6 есе артық алу оптималды болып табылады (сурет 2). PPh_3 қатынасын әрі қарай жоғарылату жалпы өнімдер шығымының төмендеуіне алып келеді. Сонымен қатар PPh_3 қатынасын [Pd]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:5:12 ден [Pd]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:6:12 дейін жоғарылату кезінде сызықты өнім бойынша селективтіліктің жоғарылауы байқалады, сызықты өнім шығымы 57,7-ден 78,6 %-ға дейін көтеріледі, ал PPh_3 қатынасын әрі қарай жоғарылатқанда 61,8 %-ға дейін төмендейді.

Жалпы өнімдер шығымы мен сызықты өнім бойынша селективтілікке температура, CO қысымы және реакцияның жүру уақыты біршама әсер етеді. Жалпы өнімдер шығымы мен сызықты өнім бойынша селективтілікке температура қатты әсер етеді, ал тармақталған өнім шығымына жәй әсер етеді (сурет 3). Температураны 80-нен 100 °C-қа дейін жоғарылатқанда жалпы өнімдер шығымы 44,6-дан 77,0 %-ға дейін жоғарылайды. Сонымен қатар сызықты өнім шығымы 39,8-ден 67,8 %-ға дейін қатты жоғарылайды, ал тармақталған өнімнің шығымы 4,8-9,2 % аралығында ғана өзгереді. Температураны ары қарай көтеру катализатордың активсізденуіне байланысты (палладий қарасының түзілуі) шығымның төмендеуіне әкеледі.

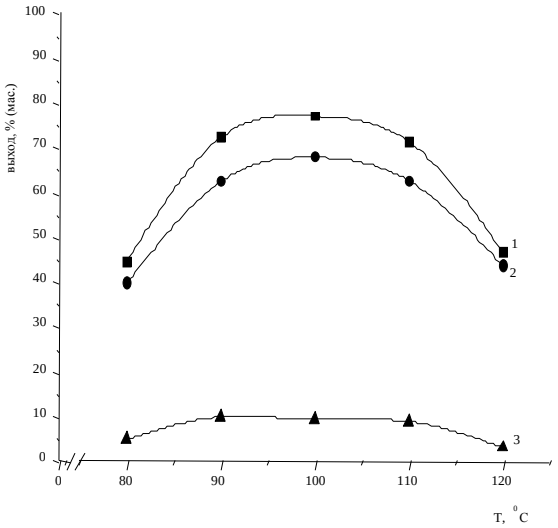
Жалпы өнімдер шығымына көміртек монооксидінің қысымы біршама әсер етеді (сурет 4). Көміртек монооксидінің ең оптималды қысымы 20 атм болып табылады (жалпы өнімдер шығымы 77,0 %). Көміртек монооксидінің қысымы сызықты өнім бойынша реакция селективтілігіне біршама әсер етеді (сурет 4, 2 және 3 қисық). Сызықты өнім бойынша ең жоғарғы селективтілік көміртек монооксидінің 20 атм қысымында байқалады. Көміртек монооксидінің қысымын 20 атм-дан жоғарылату немесе төмендету сызықты өнім бойынша реакция селективтілігін төмендетеді. Сызықты өнім бойынша реакцияның селективтілігіне процесті жүргізу уақыты біршама әсер етеді (сурет 5). Рекция жүру уақытын 2 сағаттан 7 сағатқа дейін жоғарылату жалпы өнімдер шығымын 67,5-тен 84,8 %-ға дейін жоғарылатады (сурет 5, 1 қисық). Сызықты және тармақталған өнімдер шығымы реакцияны жүргізу уақытына қатынасының қисықтары бір-бірінен ерекшеленеді (сурет 5, 2 және 3 қисық). Реакцияның жүру уақытын 2 сағаттан 5 сағатқа дейін жоғарылатқанда сызықты өнімнің шығымы 49,1-ден 78,6 %-ға дейін көтеріледі, ал процестің жүру уақытын 6 сағатқа дейін көтергенде 65,5 %-ға дейін төмендейді (сурет 5, 2 қисық).



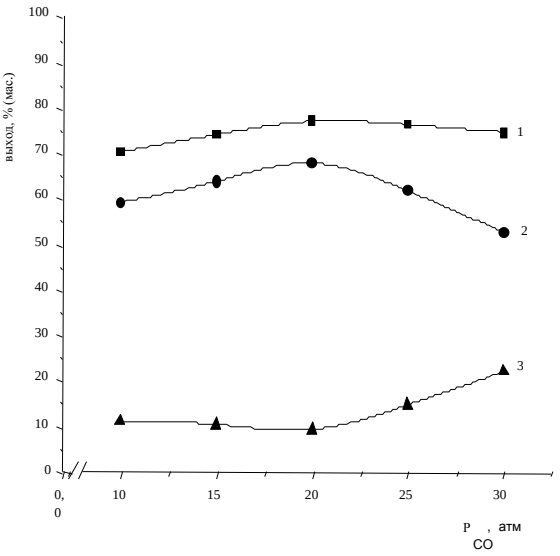
Сурет 1 – Өнім шығымы мен ЭҚЭЭ және 2-МКҚЭЭ шығымдарына [TsOH]:[Pd(PPh_3)$_4$] қатынасының әсері ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3] = 550:435:1:6; T = 100 °C; Pco = 20 атм; τ = 4 сағ)



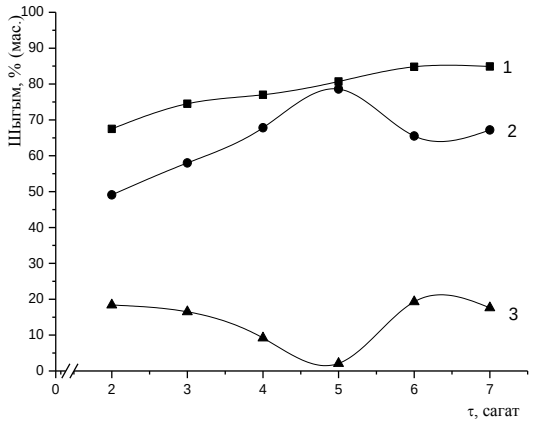
Сурет 2 – Өнім шығымы мен ЭҚЭЭ және 2-МКҚЭЭ шығымдарына [PPh_3]:[Pd(PPh_3)$_4$] қатынасының әсері ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3] = 550:435:1:12; T = 100 °C; Pco = 20 атм; τ = 4 сағ)



Сурет 3 – Өнім шығымы мен ЭҚЭЭ және 2-МКҚЭЭ шығымдарына температураның әсері ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[TsOH] = 550:435:1:6:12; Pco = 20 атм; τ = 4 сағ)



Сурет 4 – Өнім шығымы мен ЭҚЭЭ және 2-МКҚЭЭ шығымдарына CO қысымының әсері ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[TsOH] = 550:435:1:6:12; T = 100 °C; τ = 4 сағ)



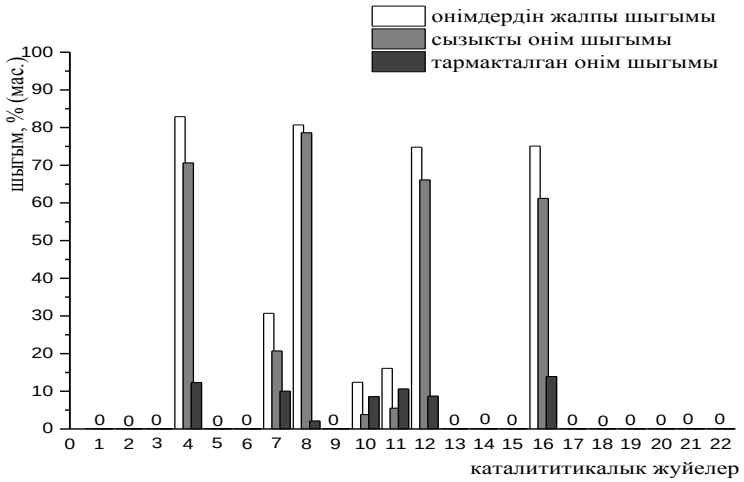
Сурет 5 – Өнім шығымы мен ЭҚЭЭ және 2-МКҚЭЭ шығымдарына реакцияның жүру уақытының әсері ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[TsOH] = 550:435:1:6:12; Pco = 20 атм; T = 100 °C)

Сонымен, сызықты өнім бойынша рекцияның региоселективтілігіне процесті жүргізудің жағдайлары (бастапқы заттардың және каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы, температура, CO қысымы, реакцияның жүру уақыты) әсер ететіндігі алғаш рет анықталды. Сызықты өнім бойынша ең жоғарғы региоселективтілік көрсететін реакцияны жүргізудің оптималды жағдайлары анықталды: [C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[$Pd(PPh_3)_4$]:[PPh_3]:[TsOH] = 550:435:1:6:12; T = 100 °C; P_{co} = 20 атм; τ = 5 сағ.

Pd, Co және Ni-дің басқа фосфинді комплекстердің салыстырмалы каталитикалық активтілігі. Гексен-1-ді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын жүргізу үшін табылған оптималды жағдайларда (T = 100 °C, P_{CO} = 20 атм, τ = 5 сағ.) Pd, Co және Ni фосфинді комплекстері негізіндегі екі және үш компонентті жүйелердің салыстырмалы каталитикалық активтіліктері анықталды. Алынған эксперименталды нәтижелер 6-суретте диаграмма түрінде көрсетілген.

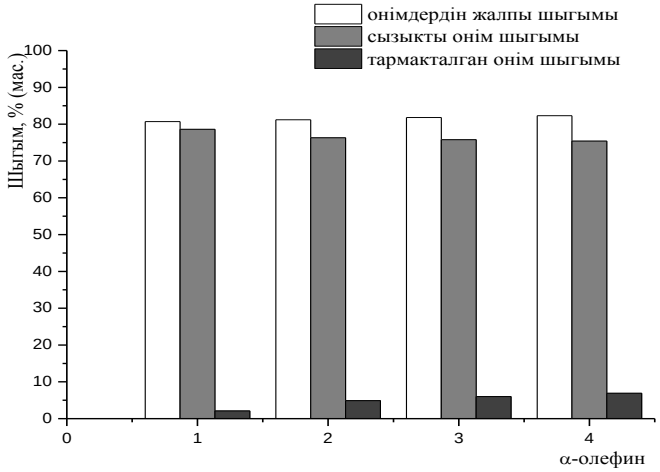
Каталитикалық активтілікті Pd-дің фосфинді комплекстері негізіндегі жүйелер ғана көрсетеді. Pd-дің фосфинді комплекстері негізіндегі жүйелердің каталитикалық активтілігіне бос фосфин (PPh_3) мен промотор (n-толуолсульфоқышқылы) қосу қатты әсер етеді. Бұл қоспаларсыз палладий комплекстері ($Pd(Acac)_2$, $Pd(PPh_3)_4$ және $PdCl_2(PPh_3)_2$) қатысында рекция жүрмейді. Ал екі компонетті жүйелерде $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3 және $PdCl_2(PPh_3)_2$-TsOH төмен каталикалық активтілік байқалады. $Pd(PPh_3)_4$-TsOH екі компоненті жүйесі біршама каталикалық активтілік (өнімдер шығымы 30,7 %) көрсетті. Ал жоғары каталикалық активтілік келесі үш компонентті жүйелерде $Pd(Acac)_2$-PPh_3-TsOH (1:7:12), $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH (1:6:12), $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-TsOH (1:7:12) және $PdCl_2$-PPh_3-TsOH (1:7:12) (өнімдер шығымы 74,8-82,9 %) байқалады. Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу рекциясын анықталған жағдайларда (T = 100 °C, P_{CO} = 20 атм, τ = 4 сағ.) $PdCl_2$-PPh_3-TsOH каталитикалық жүйедегі трифенилфосфин орнына бидентантты фосфинді

лигандалар dppm ($Ph_2PCH_2Ph_2$) және dppe ($Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) қолданғанда реакция жүрмейді.



1-$Pd(Acac)_2$; 2-$Pd(Acac)_2$-PPh_3; 3-$Pd(Acac)_2$-TsOH; 4-$Pd(Acac)_2$-PPh_3-TsOH; 5-$Pd(PPh_3)_4$; 6-$Pd(PPh_3)_4$-PPh_3; 7-$Pd(PPh_3)_4$-TsOH; 8-$Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH; 9-$PdCl_2(PPh_3)_2$; 10-$PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3; 11-$PdCl_2(PPh_3)_2$-TsOH; 12-$PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-TsOH; 13-$PdCl_2$; 14-$PdCl_2$-PPh_3; 15-$PdCl_2$-TsOH; 16-$PdCl_2$-PPh_3-TsOH; 17-$NiCl_2(PPh_3)_2$; 18-$NiCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-TsOH; 19-$CoCl_2(PPh_3)_2$; 20-$CoCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-TsOH; 21-$PdCl_2$-dppm-TsOH; 22-$PdCl_2$-dppe-TsOH.

Сурет 6 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу рекциясы кезінде Pd, Co және Ni фосфинді комплекстері және олардың негізіндегі әртүрлі жүйелердің каталитикалық активтіліктері ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:[Pd] = 550:435:1; Pco = 20 атм; T = 100 °C)

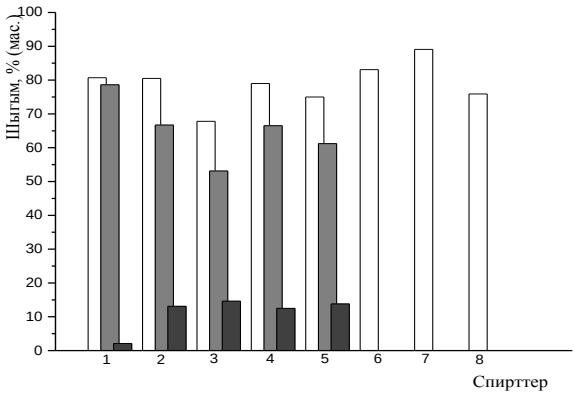


1 – гексен-1; 2 – гептен-1; 3 – октен-1; 4 – нонен-1.

Сурет 7 – Қалыпты біріншілік алкендерді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH жүйесі арқылы гидроэтоксикарбонилдеу

Гептен-1, октен-1 және нонен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу. Бастапқы α-олефиндердің радикалдарының саны реакцияның региоселективтілігі мен мақсатты өнімдер шығымына әсерін анықтау мақсатында гексен-1-ді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін табылған оптималды жағдайларда (региоселективтікке қатысты) гептен-1, октен-1 және нонен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу жүргізілді ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[Pd(PPh_3)_4]$:$[PPh_3]$:[TsOH] = 550:435:1:6:12; Pco = 20 атм; T = 100 °C; τ = 5 сағ.) (сурет 7). Реакция, сондай-ақ, сызықты және тармақталған құрылымды өнімдердің түзілуімен жүреді. Радикал санының өсуіне байланысты сызықты және тармақталған (80,7 %-дан бастап гексен-1 үшін 82,3 %-ға дейін нонен-1 үшін) өнімдердің жалпы шығымы аздап көбейеді. Сызықты өнім процестің региоселективтілігіне байланысты аздап өзгереді.

Гексен-1-ді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH жүйе қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу. Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы кезінде өнімдер шығымы мен региоселективтілікке бастапқы спирттердің табиғатының әсерін анықтау үлкен қызығушылық тудырды. Осы мақсатта гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу үшін табылған оптималды жағдайларда $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[Pd(PPh_3)_4]$:$[PPh_3]$:[TsOH] = 550:435:1:6:12; Pco = 20 атм; T = 100 °C; τ = 5 сағ. гексен-1-ді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH (1:6:12) жүйесі қатысыда көміртек монооксиді және әртүрлі спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы зерттелген (сурет 8). Гексен-1-ді гидроалкоксикарбонилдеу кезінде алифатты спирттер үшін сызықты және тармақталған құрылымды өнімдердің түзілуімен, ал ациклді (цикло- гексанол, ментол) және ариларомматикалық (бензил спирті) спирттер үшін процесс 100 % сызықты өнім бойынша селективті жүреді.



1-гидроэтоксикарбонилдеу; 2-гидропропоксикарбонилдеу; 3-гидроизопропоксикарбонилдеу; 4-гидробутоксикарбонилдеу; 5-гидроизобутоксикарбонилдеу; 6-гидроциклогексоксикарбонилдеу; 7-гидроментоксикарбонилдеу; 8-гидробензилоксикарбонилдеу.

Сурет 8 – Гексен-1-ді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH жүйесі қатысында көміртек монооксиді және әртүрлі спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу ($[C_6H_{12}]$:$[Pd(PPh_3)_4]$:$[PPh_3]$:[TsOH] = 550:1:6:12; T = 100°C; P = 20 атм; τ = 5 сағ.)

Ең жоғары мақсатты өнімдер шығымы гексен-1-ді гидроментоксикарбонилдеу және гидроциклогексоксикарбонилдеу кезінде: энант қышқылының ментилді және циклогексилді эфирлерінің шығымдары 89,1 және 83,1 %-ды құрайды. Майлы спирттер үшін сызықты және тармақталған өнімдердің жалпы шығымы мен реакцияның региоселективтілігіне бастапқы спирттердің радикалдарының саны мен құрылымы әсер етеді. Бастапқы майлы спирттердің радикалдар санының көбейуі реакция өнімдерінің жалпы шығымын төмендетеді. Бастапқы алифатты спирттердің тармақталған құрылымды радикалдары үшін реакцияның жалпы изомерлі өнімдері азаяды: пропанол 80,5 %; изопропанол 67,8 %; бутанол 79,0 %; изобутанол 75,0 %.

Сонымен, гексен-1-ді $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH қатысында гидроалкоксикарбонилдеу кезінде алифатты спирттер үшін сызықты және тармақталған құрылымды өнімдердің түзілуімен, ал ациклді (циклогексанол, ментол) және ариларомматикалық (бензил спирті) спирттер үшін процесс тек қана сызықты өнім бойынша региоселективті жүретіндігі анықталды. Өнімдердің жалпы шығымы мен реакцияның региоселективтілігіне майлы спирттердің радикалдарының құрылымы да әсер етеді.

1.3 Көміртек диоксидін химиялық синтезде көміртек қоры ретінде қолдану

Атмосферадағы парниктік газдардың (CO_2, фреондар, метан, NO_x, озон) жиналуынан жердің жаһандық жылынуының белгілері жылдан-жылға артуда. Парниктік газдардың басым көпшілігі көміртек диоксиді (50 %) болып табылады. 1992 жылдың мамырында Рио де Жанейрода өткен форумда әлемнің 143 мемлекеті жердің жаһандық жылынуын және атмосфераға CO_2 шығуын шектеу туралы келісімге қол қойылды. Көміртек диоксидінің атмосфераға шығу проблемасын шешу – энергияны тұтыну проблемасымен тығыз байланысты. Энергияны тұтыну әрдайым үдемелі өсуде, ал күнделікті тұрмысқа, өндіріске қажетті энергия көзі-жанармай. Жанармайдың жануынан көміртек диоксиді атмосфераға бөлінеді. 1850 жылдан бастап көміртек диоксидінің атмосферадағы концентрациясы қарқынды түрде жоғарылап жатыр. Сонымен қатар жанармайдың жануынан басқа, цемент өндірісі де көміртек диоксидінің ірі өндірістік эмиттері болып табылады [35-37].

Болашақта көміртек диоксидін ең басты әрі ең арзан көмірсутек шикізаты ретінде қарастыруға болады. Мұнай және көмір қорлары күннен-күнге азаю үстінде. Қазіргі уақытта мұнай және көмір қорлары көміртектік есеп бойынша $(5\div10)\times10^{12}$ т бағаланады. Мұнай және көмірдің артынша табиғи газдардың да қоры бітеді. Атмосфера мен мұхиттағы көміртек диоксидінің мөлшері ~$1{,}5\times10^{14}$ т (көміртек бойынша) жуық, яғни бір жарым ретке жоғары, ал литосферада оның мөлшері екі ретке жоғары [38].

Көміртек диоксиді қорының өте көп болуына қарамастан, оны кең масштабта қолдануға атмосферадағы концентрациясының аз (~0,03 %) болуы кедергі болып тұр. Литосферада көміртек диоксиді табиғи карбонаттар түрінде

қанық күйде кездеседі. Алайда карбонаттарды ыдырату энергияның көп мөлшерде жұмсалуын талап етеді. CO_2-ның химиялық синтездегі шикізаты ретінде ең перспективті көздеріне энергетикалық қондырғылардан (электр станциялары, жылу станциялары) және басқа да өнеркәсіптік кәсіпорындардан шығарылған өнеркәсіптік газдары, сонымен қатар табиғи газдар жатады. Кейбір табиғи газдардың құрамында көміртек диоксидінің мөлшері 30-90 % құрайды. CO_2-ны көп мөлшерде метанды тотықтыру конверсиясы негізінде сутекті бөле тұрып алады (сулы газдың конверсиясы):

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad (1.1)$$

$$CO + 2H_2O \rightleftharpoons 4H_2 + CO_2 \qquad (1.2)$$

Алынған мәліметтерді талдай отырып, көміртек диоксиді басқа молекулалармен әр түрлі реакцияға түсетіні байқалады. Азотпен салыстырғанда көміртек диокидінің реакцияға түсу қабілеттілігі едәуір жоғары. Көміртек диоксиді сызықтық құрылысқа ие ионизациялау потенциалы 13,7 эВ және электрондарға жақындығы 3,8 эВ тең. Электрон заряды тығыздығының басым бөлігі оттек атомдарына негізделген. CO_2 байланыстарының қалыптасуы үш резонансты құрылыспен сипатталады:

$$O{=}C{=}O \longleftrightarrow O^{+}{\equiv}C{-}O^{-} \longleftrightarrow O^{-}{-}C{\equiv}O^{+} \qquad (1.3)$$

Бейорганикалық синтезде көміртек диоксидін металл карбонаттарын синтездеуде көп мөлшерде қолданады:

$$\text{Металл тұзы} + CO_2 \rightarrow \text{металл карбонаты} \qquad (1.4)$$

Сонымен қатар бұл әдіс (Сольве әдісі) арқылы CO_2, NaCl және NH_3-терден кальцинирленген содасын алады. Дүние жүзінде 30 млн. тонна кальцинирленген сода өндіріледі:

$$NaCl + CO_2 + NH_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (1.5)$$

$NaHCO_3$ ыдырату арқылы кальцинирленген сода алынады:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (1.6)$$

Органикалық синтезде көміртек диоксидін қолданудың келешегі зор. Көміртек диоксиді химиясының қазіргі заманғы даму деңгейі көміртек диоксиді негізіндегі химиялық реакциялардың екі бағытын болжай алады:

1) көміртек диоксидімен органикалық қосылыстарды карбоксилдеу және карбоксиамидтеу реакциялары;
2) көміртек диоксидінің тотықсыздану реакциялары.

Бірінші топтағы реакциялар каталитикалық және каталитикалық емес бола алады, көбінесе төмен температурадағы гомогенді каталитикалық реакциялар. Ал екінші топтағы реакциялар көбінесе гетерогенді катализаторлар (металдар, металл оксидтері) қатысында жоғары температурада жүреді.

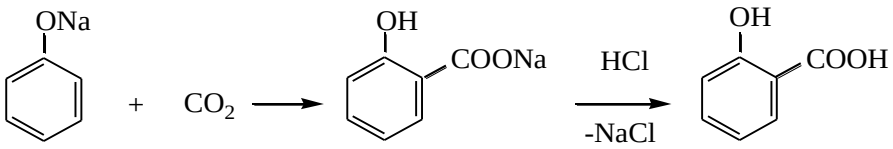
Органикалық қосылыстарды көміртек диоксидімен карбоксилдеу (карбоксиамидтеу) реакциялары. Органикалық синтезде көміртек диоксидін утилизациялаудың осы бағыты көміртек диоксидін синтон ретінде органикалық қосылыстар синтезінде қолданылады. Органикалық қосылыс ретінде құрамында карбоксил тобы –C(O)O- (карбон қышқылдары, күрделі эфирлер, лактондар, карбаматтар т.б) және карбоксиамидті тобы –C(O)-NR – (мочевина, амидтер т.б.) бар қосылыстарды алады .

Бұл бағыттағы көміртек диоксидін кең масштабты қолданудың мысалы ретінде 160-210 °C температура мен 120-300 атм қысым жағдайында өтетін CO_2 мен NH_3 әрекеттесуінен жүретін карбамид (мочевина) синтезі қарастырылған:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons H_2NC(O)ONH_4 \rightleftharpoons H_2NC(O)NH_2 + H_2O \qquad (1.7)$$

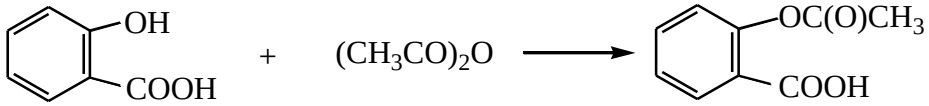
Әлемде жылына 110 млн. тонна мочевина өндіреді. Мочевинаны тыңайтқыш, коректік қоспалар ретінде және пластмасса өндірісінде кеңінен қолданылады. Химия өнеркәсібінде қазіргі уақытта мочевинаны көміртек диоксидін қолдана отырып өндіру ірі масштабқа ие.

Натрий фенолятын қысымда көміртек диоксидімен карбоксилдеу арқылы салицил қышқылын өндіру кең ауқымды емес, бірақ органикалық синтезде бұрыннан бері қолданысқа ие реакциялардың бірі болып табылады (Кольбе – Шмидт реакциясы):



(1.8)

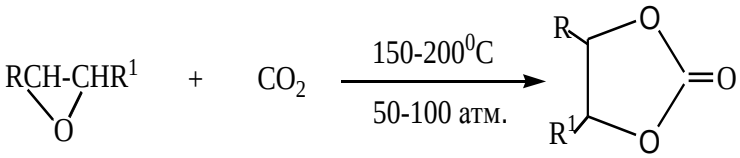
Салицил қышқылынан аспирин (ацетилсалицил қышқылы) – дәрілік препараттарын алады:



(1.9)

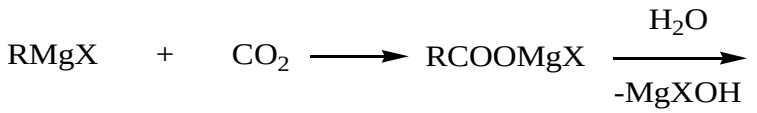
Тек АҚШ-тың өзінде-ақ жылына 25 мың тонна аспирин өндіреді.

Соңғы уақытта көміртек диоксиді негізіндегі органикалық карбонаттардың синтезі даму үстінде. Органикалық карбонаттарды оксиранның көміртек диоксидімен әрекеттестіру нәтижесінде алады:



(1.10)

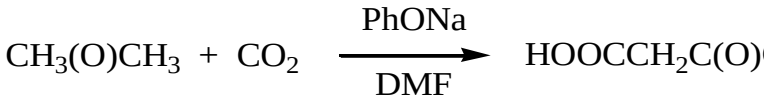
Органикалық карбонаттар негізінде бірталай пайдалы өнімдер алуға болады. Металлорганикалық қосылыстарды қолдана отырып көміртек диоксиді негізінде карбон қышқылдары мен олардың туындыларының синтездеуге болатыны бұрыннан белгілі. Мысалы, белгілі әрі ыңғайлы әдістерінің бірі – көміртек диоксидін магнийорганикалық қосылыспен әрекеттестіре отырып, карбон қышқылын синтездеп алу болып табылады (зертханалық әдіс):



(1.11)

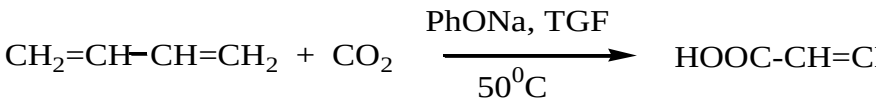
Бұл реакцияны көміртек диоксидімен алкилмагний галоидынан алынған R^- карбанионының нуклеофилді әрекеттесуі ретінде қарастыруға болады. Сонымен қатар осындай типті реакцияларға бензолды сақинадан көміртек диоксидіне π-электронының берілуімен жүретін жоғарыда келтірілген Кольбе-Шмидта реакциясы жатады. Карбанионды механизм бойынша қозғалғыш сутек атомдары (С-Н қышқылдық қосылыстар) бар органикалық қосылыстарды көміртек диоксидімен карбоксилдеу процесі жүреді.

Бұл реакцияларды күшті негіздер катализдейді. Мысалы, 25^0С температурасынан төмен температурада натрий феноляты ацетонды карбоксилдеу реакциясына катализатор бола алады. Бұл процестің нәтижесінде шығымы 47-75 % болатын кетоглутарь қышқылы түзіледі [39]:



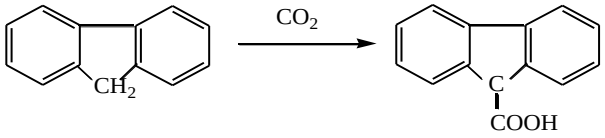
(1.12)

Түйіндес қос байланысы бар диенді көмірсутектер (бутадиен, изопрен, пентадиен-1,3) сілтілік металдардың фенолляттары қатысында оңай карбоксилденіп, дикарбон қышқылдарын түзеді. Сөйтіп, атмосфералық қысымда, 50 °С температурада бутадиен TGF ортасы мен натрий фенолятының эквимолярлы мөлшерінде шығымы 87 % болатын мукон қышқылын түзеді [40]:

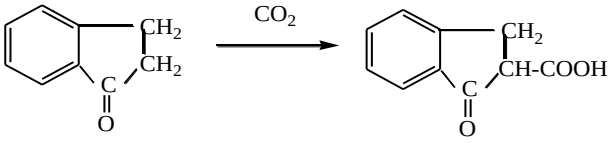


(1.13)

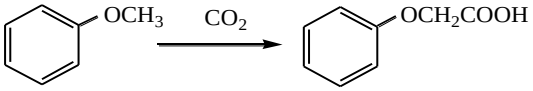
Төменде келтірілген қозғалғыш сутек атомы бар қосылыстарды карбоксилдеу арқылы шығымы 30-80 % болатын, карбон қышқылдарының синтезі көрсетілген [41-42]:



(1.14)

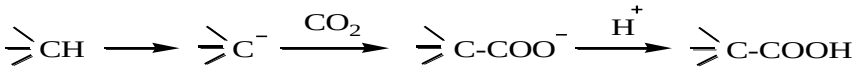


(1.15)



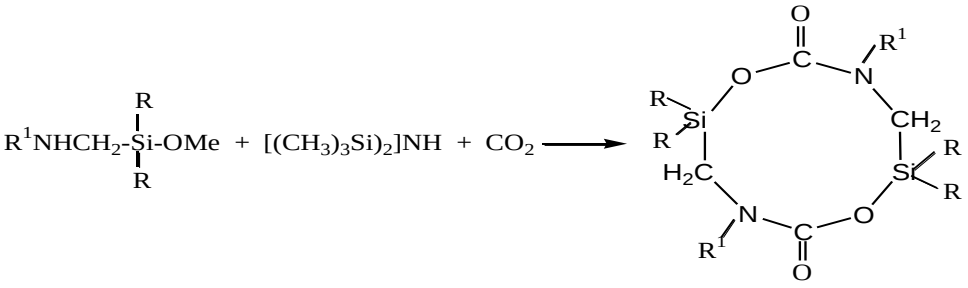
(1.16)

Жоғарыда көрсетілген реакцияларға карбонион түзетін әлсіз қышқылдық қасиеті бар және металдануға қабілетті органикалық қосылыстар түсе алады. Бұл карбанионның көміртек диоксидіне нуклеофилді шабуылы карбон қышқылдары немесе олардың туындыларының түзілуіне әкеледі [43]:



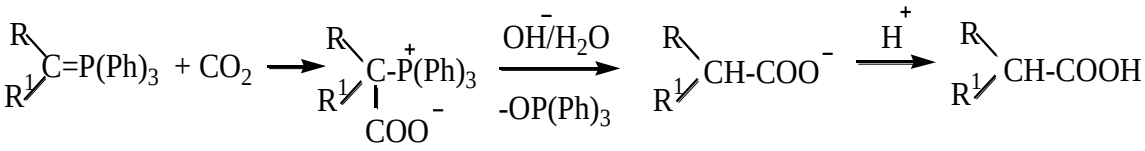
(1.17)

Сонымен қатар, карбониондық механизм бойынша кремнийорганикалық қосылыстарды карбоксилдеу жүреді [44]:



(1.18)

Фосфордың имидтері көміртек диоксидімен бөлме температурасында және атмосфералық қысым жағдайында оңай әрекеттеседі. Нәтижесінде сілтілік ортада гидролизденгенде карбон қышқылына айналатын бетаиндер түзіледі [45]:



(1.19)

Соңғы кезде көміртек диоксидінің металл комплекстерімен активациясына, яғни көміртек диоксиді негізіндегі гомогенді каталитикалық синтезге үлкен үміт артылуда. Алайда, CO_2 молекуласының толған электронды бұлтының болуына байланысты реакциялық қабілеттілігі төмен.

Көміртек диоксидін тотықсыздандыру реакциялары. Көміртек диоксиді негізіндегі бұл [38, 936-бет] реакциялар тобы, яғни көміртек диоксидінің кең масштабты утилизациясы үшін ең перспективті екенін әлем ғалымдары мойындады. Көміртек диоксидін тотықсыздандыру реакцияларында тотықсыздандырғыш ретінде сутегі және табиғи шикізат (мұнай, газ) көздеріндегі көмірсутектер сияқты арзан реагенттер бола алады.

Көміртек диоксиді негізіндегі бұл реакциялар тобы метан (басқа да жоғары алкандар және алкендер), көміртек монооксиді, формальдегид, құмырсқа қышқылы, метанол, сондай-ақ көптеген ірітонналы өнеркәсіптік процестер үшін бағалы шикізат көзі бола алатын синтез-газ сияқты өнімдерді синтездеп алуға мүмкіндік береді (сызба-нұсқа 2).

Күннен жұтылған энергияны химиялық энергияға ауыстыратын және табиғатта, өсімдікте, микроағзаларда болатын хлорофилл (трансформация) арқылы көміртек диоксидінің сумен тотықсыздандыру реакциялары және кең ауқымда органикалық қосылыстардың синтезі жүзеге асады. Дегенмен ғалымдар бұл табиғи фотохимиялық процесті қаншама модельдегісі келгенімен, қазіргі уақытта бұның шешімін табу қиынға түсуде. Әрине бұл мәселені шешу көміртек диоксиді утилизациясы үшін үлкен мағына береді. Болашақта маңызды әрі қызықты мәселені шешудің 2 бағыты болуы ықтимал:

1) Күн энергиясының химиялық энергияға эффективті трансформациялануын яғни, фотосинтез процесін модельдеуді комплексті металдар негізінде жетілдіру;
2) Бактериядан алынған энзимдарды қолдану.

Көміртек диоксидінің тотықсыздану реакцияларын зерттеу, негізінен, гетерогенді катализаторларды (металдар, металдар оксиді) қолдану арқылы жүзеге асады. Бұл реакциялар ішіндегі ең көп зерттелгені көміртек диоксидінің сутекпен тотықсыздандыру реакциясы. Әрине, егер арзан сутекті алу мәселесі шешілген кезде бұл реакция тіпті көміртек диоксидінің көптоннажды қолдануына негіз бола алады.

Көптоннажды утилизация жобасына көміртек диоксидінің сутекпен реакциясына метанолдың синтезін жатқызуға болады (реакция 1.21). Сонымен қатар сулы газдың қайтымды конверсиясы (реакция 1.22), Сабатье реакциясы бойынша метанның (және басқа да жоғары алкандар синтезі) синтезі (реакция 1.23):

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad (1.20)$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad (1.21)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \quad (1.22)$$

Бұл реакциялардың ішіндегі ең келешегі зор реакция – көміртек диоксидінен метанолды алу болып табылады. Қазіргі уақытта мыс-цинк-оксидті катализаторлар қатысында синтез газдан метанолды синтездейді. Ғалымдардың

зерттеулері бойынша синтез газдағы сутекпен CO емес, CO-дан алынатын CO_2 әрекеттесетінін жуырда ғана анықтады [46].

(1.20) реакция бойынша метанолды тікелей көміртек диоксидінен синтездеп алуға қызығарлықтай мүмкіндік туғызуда, алайда термодинамикалық көзқарас тұрғысынан бұл реакция бойынша метанолды емес, диметил эфирін алу қолайлы болып тұр.

Көміртек диоксидін тотықсыздандыру арқылы метанолды синтездеу кезінде сутегімен көптеген катализаторлар қолданылды. Бұл процестің механизмі туралы әр түрлі пікірлер қалыптасқан. Мыс-цинк-оксидті катализаторлар қатысында процестер адсорбционды орынбасу сатылары арқылы жүреді.

$$X{\cdot}H_2O + CO_2 \rightleftharpoons X{\cdot}CO_2{\cdot}H_2O \rightleftharpoons X{\cdot}CO_2 + H_2O \qquad (1.23)$$

$$X{\cdot}CO_2 + H_2 \longrightarrow X{\cdot}CO_2{\cdot}H_2 \xrightarrow{2H_2} CH_3OH + X{\cdot}H_2O \qquad (1.24)$$

Мұндағы, X дегеніміз – мыс фазасына жатпайтын, мысы бар беткі орталық, мысалы мыс оксиді торындағы мыс иондарының дублеті.

Көміртек диоксидін утилизациялаудың басқа да келешегі зор бағытына метанның және басқа жоғары алкандардың синтезі жатады (1.22). Болашақта бұл процестің өндірістік жобасын іске асыра отырып, көміртек диоксидінен көмірсутекті жанармай алуға болады. Сабатье реакциясы әр түрлі катализаторлардың қатысында (рутений және никель), 200 °C-ден жоғары температурада жүреді. 590 °C-ден жоғары температурада реакция тепе-теңдігі (1.22) сол жаққа қарай ығысады да, метанның булы конверсиясы жүреді.

Көміртек диоксидін тотықсыздандыруда қолданылатын басқа тотықсыздандырғыштарға қарағанда көмірсутек арзан болуына байланысты көп қызығушылыққа ие. Бұл реакциялар нәтижесінде (реакция 1.25-1.28) синтез газ және олефин сияқты бағалы шикізат көзін алуға болады:

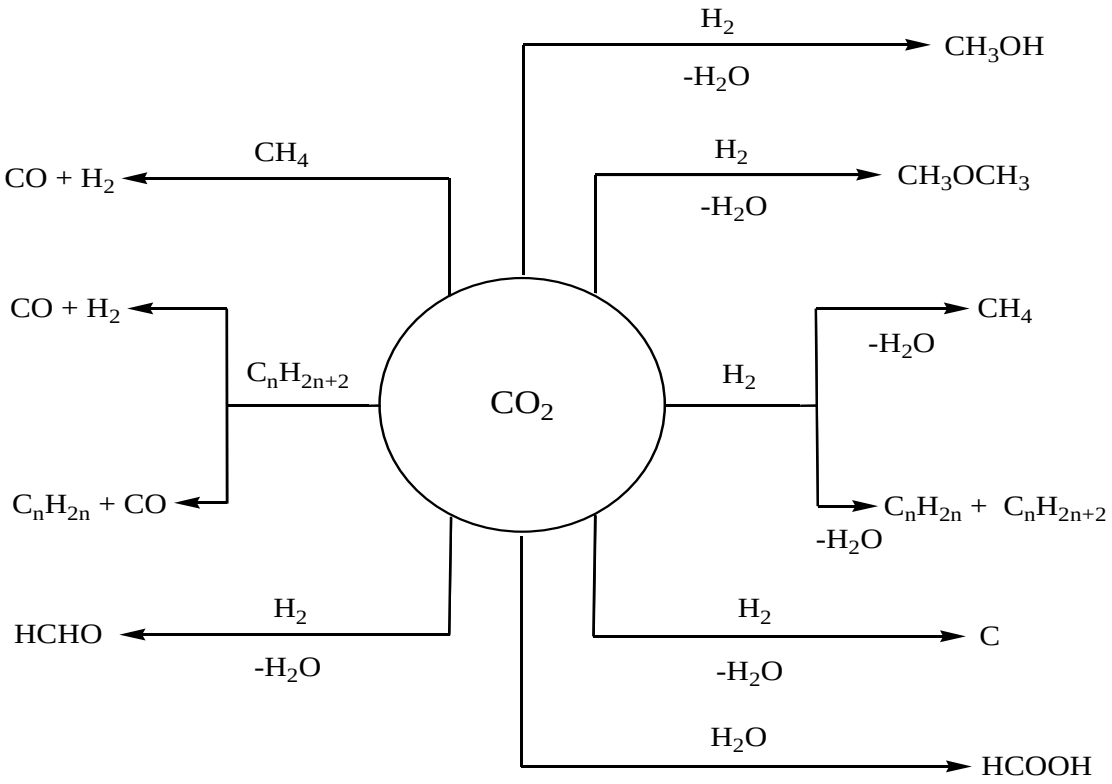
$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad (1.25)$$

$$C_3H_8 + 3CO_2 \rightleftharpoons 6CO + 4H_2 \qquad (1.26)$$

$$C_3H_8 + CO_2 \rightleftharpoons C_3H_6 + CO + H_2O \qquad (1.27)$$

$$2C_3H_8 + 2CO_2 \rightleftharpoons 3C_2H_4 + 2CO + 2H_2O \qquad (1.28)$$

CH_4 және CO_2 (реакция 1.28) қоспасынан синтез-газды өндірісте алудың әр түрлі әдістері қолданады. Көміртек диоксиді мен табиғи газ қоспасының (немесе мұнайдан алынған газ) конверсиясы [47], яғни әйгілі «Калкор процесі». «Топсе» фирмасында $CH_4 + CO_2 + H_2O$ қоспасын никель катализаторының улануы мен құбырлардың көмірге бітелуін төмендету үшін қолданады [48-49].



Сызба-нұсқа 2 – Көміртек диоксидінің тотықсыздану реакциясына негізделген синтездер

Қазіргі уақытта көміртек диоксиді барлық физикалық күйінде (газ, сұйық, қатты) әр түрлі практикалық қолданысын тапқан. Жалпылай көміртек диоксидін өндірістік масштабта қолдануы түрлері келесідей [35, 210-бет]:

Салқындатқыш (хладагент)	40 %
Газдалған сусындар	20 %
Пласттардың мұнай бергіштігін жоғарылату	5-10 %
Метал құю өндірісі	10 %
Химия өндірісі	10 %
Басқа қолданыстар	10 %

Көміртек диоксиді тамақ өнеркәсібінде хладагент (құрғақ мұз түрінде) ретінде тамақ өнімдерін сақтау мен тасымалдау үшін және сусындарды газдандыру үшін кеңінен қолданылады. Мұнай қайтарымдарының ұлғаюы үшін мұнайлы пласттарға көміртек диоксидін толтыру ұлғаюда. Көміртек диоксиді гүлдерді және басқа көшетханалардағы өсімдіктерді өсіру, құю кәсіпорындары және басқада халық шаруашылықтары үшін еріткіш және экстрагент ретінде қолданылады.

Жоғарыда айтылғандай, химиялық өндірісте көміртек диоксидін кеңмасштабты қолданудың мысалы ретінде мочевина синтезі (жылына ~110 млн. т), кальцинирленген сода (жылына ~30 млн. т), салицил қышқылы, сонымен қатар сутекті алу үшін метанның тотықтыру конверсиясы болып табылады. Өндірістік химиялық синтезде көміртек диоксидін пайдалану үлесі

шамамен тек ғана 10 % құрайды. Болашақта көміртек диоксиді химиясының даму мөлшеріне байланысты, бұл үлес сөзсіз көп есе өсу қажет.

Жоғарыда айтылған талдау бойынша, көміртек диоксиді негізіндегі синтездер пайдалы химиялық өнімдерді алуға мүмкіндік береді. Тиімді катализаторлардың болмағаны үшін көміртек диоксиді негізіндегі синтездер өндірістік масштабта толығымен жүзеге аса алмады. Каталитикалық органикалық синтез аймағындағы жетістіктер, соның ішінде гомогенді металкомплексті катализ аймағындағы және біркөміртекті молекулаларды (соның ішінде көміртек диоксиді) активтеу жетістіктері болашақта көміртек диоксидін пайдалана көптонналы өндірістік процестерді жасаудың экологиялық маңызды мәселесін шешетін негіздегі активті және селективті катализаторлар өндірілетінін болжауға мүмкіндік береді.

Басқа қосылыстармен салыстырғанда CO_2-нің бірнеше артықшылығы бар [50]:

- арзан;
- салыстырмалы түрде улы емес;
- тұтқырлығы төмен;
- қатты қызбайды, тек буланады;
- артық қысым жағдайында реакциялық ортадан оңай газ күйінде бөлінуі.

1.3.1 Химиялық синтезде көміртек диоксидін утилизациялау. Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздары

Көптеген өнеркәсіптік өндірістердің көптонналы қалдықтарының бірі – көміртек оксидтерін химиялық синтезде кеңінен пайдалану – қазіргі таңдағы химияның ерекше өзекті мәселелерінің бірі. Болашақта, әсіресе өндірістік органикалық синтез үшін, көміртек диоксидінің утилизациясы көміртек шикізатының көзі ретінде қарастырылатынында еш күмән жоқ [51-58]. Көміртек диоксидін химиялық синтезде утилизациялау арқылы атмосферадағы парниктік газдардың басты компоненті – антропогенді көміртек диоксидінің қалдықтарын төмендетудің табиғатты қорғауда маңызы зор. Көміртек диоксидінің молекуласы химиялық инертті және ол қатысатын реакциялардың көбісі белгілі жағдайларда ғана (процесті жүргізудің қатаң шарттары, катализаторларды қолдану және т.б.) өтеді. Сонымен қатар оның кейбір оңай алынатын туындылары активті қосылыстар болып табылады. Соның ішінде сілтілік металдардың алкилкөмірқышқылдарының (металлалкилкарбонаттар) негізіндегі синтездер қызығушылық тудыруда.

Алкилккөмірқышқылдарының сілтілік тұздары бұрыннан белгілі болғанымен, оларды синтездеп алудың әдістері аз зерттелген. Алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарын алудың кең тараған әдісіне спирттер мен сілтілік металдардың әрекеттесуінен түзілетін сілтілік металдар алкоголяттарының көміртек диоксидімен әрекеттесуі жатады (1.29):

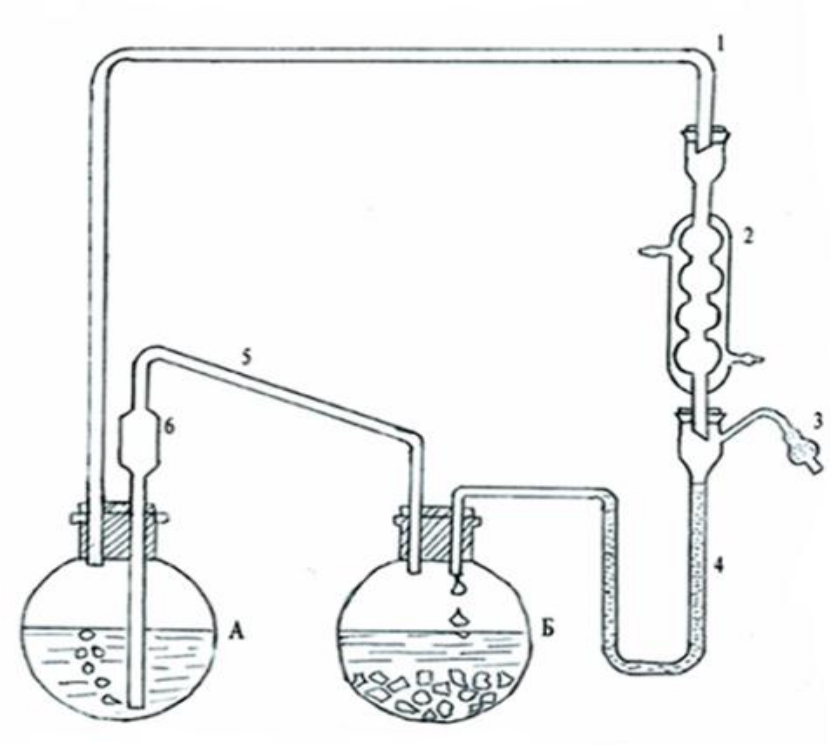
$$ROH + M \xrightarrow[-H_2]{} [ROM] \xrightarrow{CO_2} RO - C(O)OM \qquad (1.29)$$

M = Na, K; R = алкил

Жоғарыда айтып өткен әдіс натрий- мен калийалкилкарбонаттарын зертханалық жағдайда синтездеуге қолайлы болғанымен, алкоголяттардың түзілу сатысында бөлінетін сутегі және ауа қоспасы қопарылғыш болғандықтан, өндірісте бұл әдісті қолдану тиімсіз. Келесі [59] жұмыста натрий гидроксиді мен этанолды қарапайым аппаратта су тартқыш агент ретінде сөндірілмеген әкті қолданып, натрий гидроксидін натрий этилатына жоғары дәрежеде айналдыруға мүмкіндік беретін әдіс сипатталған. Жұмыстарда [59, 40-бет] сипатталған натрийэтилкарбонатын синтездеу әдісін жетілдіріп, натрий мен калий этилаттарын этанол мен сәйкес натрий және калий гидроксидтерін әрекеттестіру арқылы (1.30-реакция) синтездеудің қарапайым әрі ыңғайлы әдісі жасалынды [60]. Бұл реакция судың түзілуімен жүретіндіктен, су тартқыш агент ретінде сөндірілмеген әк қолданылады.

$$MOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OM + H_2O \qquad (1.30)$$

M = Na, K



А және Б – реакциялық ыдыстар (колбалар), 1 – азеотропты қоспаны айдауға арналған түтік, 2 – тоңазытқыш, 3 – кальций хлоридінің түтігі, 4 – спиртті жапқыш, 5 – кептірілген спиртті айдауға арналған түтік, 6 – тастауға қарсы кеңею

Сурет 9 – Натрий этилатын синтездеуге арналған қондырғы

Натрийэтилатының синтезін бір-бірімен екі түтік арқылы байланысқан екі ыдыста (А және Б колбалары) жүргізеді. А ыдысында күйдіргіш натрмен этанолдан натрийэтилаты алынса, Б ыдысында сөндірілмеген әкпен спиртті кептіру жүргізіледі (сурет 9). Екі ыдысты да этанол қайнағанша қыздырады. Реакция барысында пайда болатын су мен спирттің булары (азеотропты қоспа) А ыдысынан тоңазытқышқа, одан конденсирленіп спиртті жапқыш арқылы өтіп, Б ыдысына түседі. Бұл ыдыста ылғалды спирт сөндірілмеген әкпен кептіріліп, спирттің булары екінші түтік арқылы үздіксіз күйдіргіш натр мен натрий этилатының спирттегі ерітіндісі арқылы үздіксіз барботирленіп, А ыдысына келіп түседі. Процесті жүргізу жағдайлары: реакция уақыты 3-7 сағат, реагенттердің қатынасы [NaOH]:[C_2H_5OH]=1:8.

Жасалған қарапайым, әрі өндірістік жағдайда натрий және калий этилаттарын алу мүмкіншілігі бар әдіспен натрийэтилкарбонаты мен калийэтилкарбонатын синтездеп алдық. Соңғылары гидроксиароматты қышқылдарды синтездеу үшін гидроксиарендерді карбоксилдеу реагенттері ретінде қолданылады.

Қазіргі таңда алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарының қасиеттері аз зерттелгенін айта кеткен жөн. Олар қиын тазаланатын, ұсақ кристалды ақ заттар, көптеген органикалық еріткіштерде (эфир, этанол, ацетон, бензол және т.б.) нашар ериді; нақты балқу температурасы жоқ: 380-400°С-ға дейін қыздырған кезде балқымай баяу газтәрізді өнімдер түзіп ыдырайды. Жақында жасалынған [61] жұмыста натрийэтилкарбонатының синтезі мен қасиеттері жайында біраз маңызды мәліметтер келтірілген. Бұл зерттеулерге түрткі болған себеп – осы жұмыс авторларының өндірістен бөлінетін газдардың құрамындағы көміртек диоксидін бөліп алу, сақтау, утилизациялау үшін, натрий гидроксидінің этанолдағы ерітіндісіне көміртек диоксидін барботирлеу арқылы алынатын, натрийэтилкарбонатын қолдану ұсынысы.

Натрийэтилкарбонатты NaOH-нің спирттегі ерітіндісінде CO_2 абсорбциялау арқылы синтездеудің жалпы сұлбасы ұсынылған:

$$C_2H_5OH + NaOH + CO_2 = C_2H_5OC(O)ONa + H_2O \quad (1.31)$$

(1.31) реакциясы (1.32) және (1.33) сатыларынан тұрады:

$$C_2H_5OH + NaOH = C_2H_5ONa + H_2O \quad (1.32)$$

$$C_2H_5ONa + CO_2 = C_2H_5OC(O)ONa \quad (1.33)$$

(1.31) – басты реакциясынан басқа (1.34)-(1.36) қосымша реакциялар өтуі мүмкін, оларды жалпы (1.37)-реакциясымен көрсетуге болады:

$$C_2H_5OH + NaOH = C_2H_5OH + Na^+ + OH^- \quad (1.34)$$

$$Na^+ + OH^- + CO_2 = Na^+ + HCO_3^- \quad (1.35)$$

$$Na^+ + HCO_3^- = NaHCO_3 \quad (1.36)$$

$$C_2H_5OH + NaOH + CO_2 = C_2H_5OH + NaHCO_3 \quad (1.37)$$

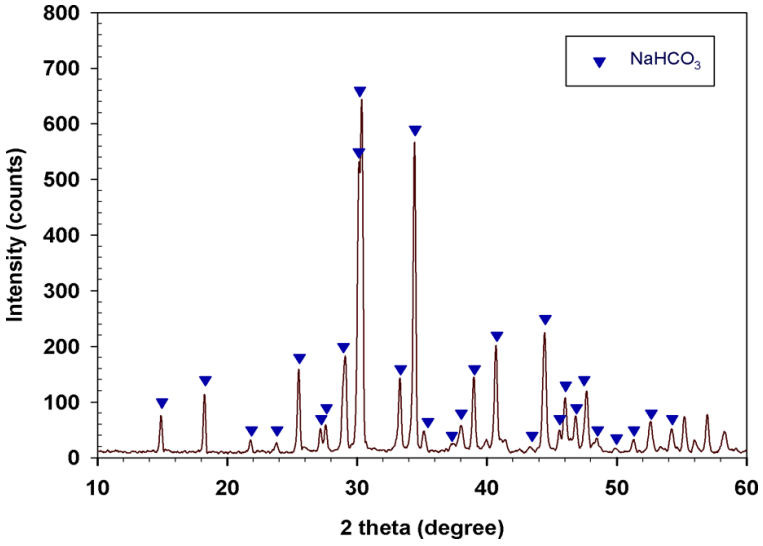
Осылайша түзілетін тұнбаның құрамында қалдық мөлшерде $NaHCO_3$ болуы мүмкін. Натрийэтилкарбонатының термиялық ыдырауы зерттелген. 137°C температурада N_2 атмосферасында натрийэтилкарбонаты Na_2CO_3, CO_2 және диэтилэфиріне ыдырайтыны (1.38), ал кәдімгі атмосфералық жағдайларда $Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3$, C_2H_5OH және CO_2 түзе баяу ыдырайтыны (1.39) белгілі болды:

$$2C_2H_5OCOONa \xrightarrow{N_2,\ 137^0C} Na_2CO_3 + CO_2 + C_2H_5OC_2H_5 \quad (1.38)$$

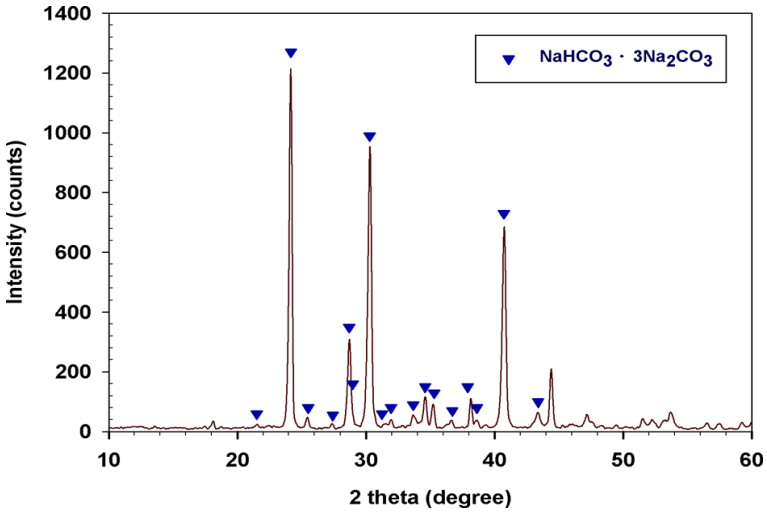
$$C_2H_5OCOONa \xrightarrow{1атм,\ 22^0C} Na_2CO_3\ 3NaHCO_3 + CO_2 + C_2H_5OH \quad (1.39)$$

Синтезделген өнімдерді XRD және SEM арқылы анализдеу, жоғарыда көрсетілген төрт реакцияның нәтижелері бойынша синтезделген материалдың негізгі компоненті НЭК екендігі анықталды (10-12-суреттер).

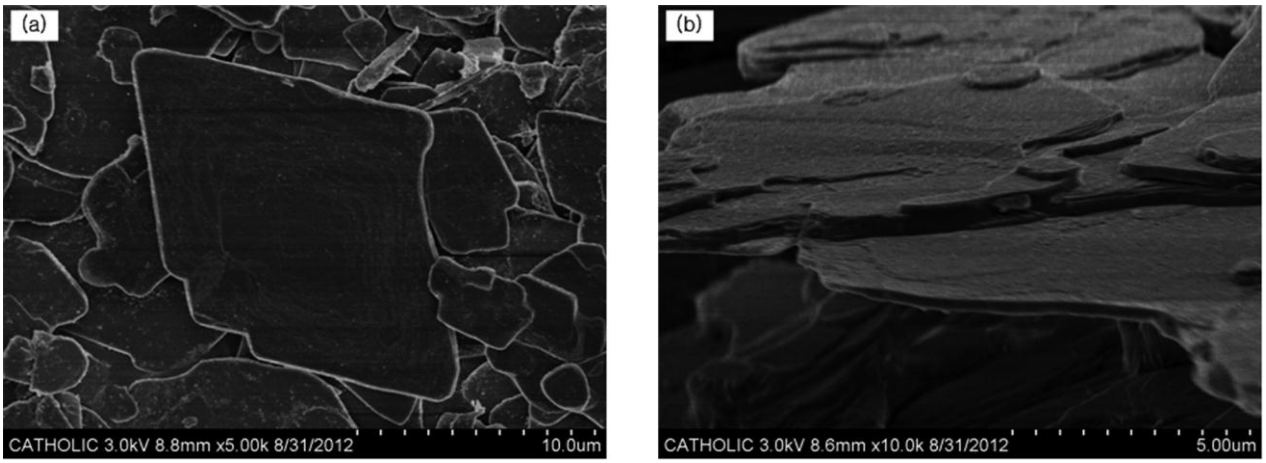
XRD модельдері $NaHCO_3$ стандартына жақсы сәйкес келді. Бұл нәтижелер синтезделген материал НЭК екендігі туралы қосымша деректерді береді. Сондықтан, НЭК артық сумен әрекеттескенде, CO_2-$NaHCO_3$ түрінде бекітілді және сулы ерітіндідегі этанолдың тұрақты концентрациясы арқылы этанол алынып отырды.



Сурет 10 – Синтезделген НЭК-тың XRD-құрылымы



Сурет 11 – Зерттелген қоршаған орта ауа әсеріне түскен синтезделген НЭК-тың XRD үлгілері



(а) (б)

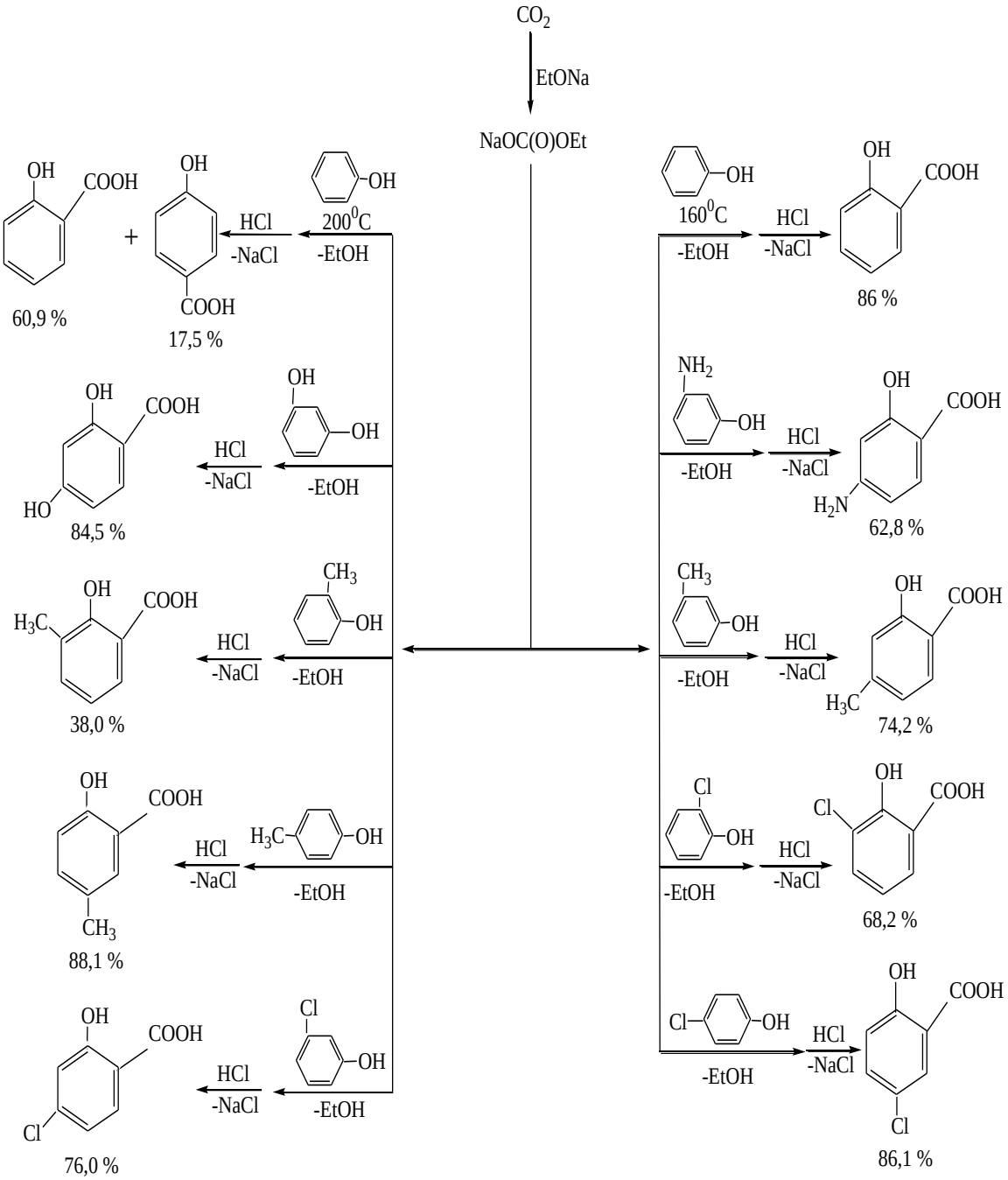
Сурет 12 – Синтезделген НЭК-тың SEM-суреттері: (а) жоғарғыдан көрінісі; (б) бүйірлі көрінісі

Осы Корей [61] авторларының мақаласында NaOH-тың этанол ерітіндісі CO_2 газын сіңіру арқылы мақсатты өнімдерді синтездеген. Синтезделген материалдың негізгі құрамдас бөлігі НЭК болып табылған, сондай-ақ өте аз мөлшерде салмағы бойынша шамамен 2,7 % $NaHCO_3$ болған. Бұл әртүрлі аналитикалық әдістермен – газ анализі, элементтік анализ, XRD әдісімен расталған [62-67].

1.3.2 Фенолдарды алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу

Фенолдарды карбоксилдеу өнімдері – гидроксибензой қышқылдары кең практикалық қолданыс табуда. Олардың көбісі биологиялық активті болғандықтан, дәрілік препараттарды өндіруде, сонымен қатар

антиоксиданттар, консерванттар мен полимерлі материалдар өндірісінде [68-78] қолданылады.



Сызба-нұсқа 3 – Фенол және оның туындыларын натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу

Қазіргі кезде гидроксибензой қышқылдарын синтездеудің ең көп тараған әдісі сілтілік металдардың феноляттарын көміртек диоксидінің қысымында карбоксилдеу (Кольбе-Шмидт реакциясы) процесінің бірқатар кемшіліктері бар. Солардың ішінде ең басты кемшілігі сілтілік металдардың феноляттары мен нафтоляттарын алдын ала синтездеп алу көп еңбекті қажет етеді (суды вакуумда айдау), әрі құрғақ сілтілік металдардың феноляттары аса гигроскопялық қасиет көрсетеді.

Фенолдар және олардың туындыларын натрийэтилкарбонат және калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу арқылы гидроксибензой қышқылдары мен олардың туындыларын синтездеудің жүйелі зерттеулері жүргізілді. Берілген жұмыста жасалынған зерттеулерге қысқаша шолу келтірілген.

Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын гидроксиарендерді карбоксилдеу реагенті ретінде қолдану мүмкіндігі 1958 ж. I.Jones жасаған фенолды натрийэтилкарбонатымен карбоксилдеу [79] туралы баяндамасынан кейін белгілі болды. Осыдан кейін 1969 ж. бастап фенол және оның туындыларын карбоксилдеуде алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын қолдану жайлы жапон зерттеушілерінің бірқатар жұмыстары [80-82] жарық көрді.

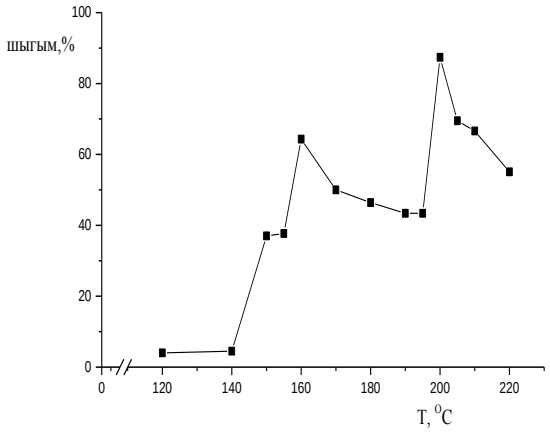
Жоғарыдағы жұмыстарда фенолды алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу кезінде субстраттар ретінде негізінен әр түрлі еріткіштердегі сілтілік металдардың феноляттары зерттелгенін айта кеткен жөн.

Фенолдарды тікелей (сілтілік металдардың феноляттарының аралық түзілуінсіз) карбоксилдеу кезінде карбоксилдеуші реагенттер ретінде алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарын жасыл химия принциптеріне сәйкес еріткіштердің қатысынсыз қолданылуы зерттелген [83] (сызба-нұсқа 3).

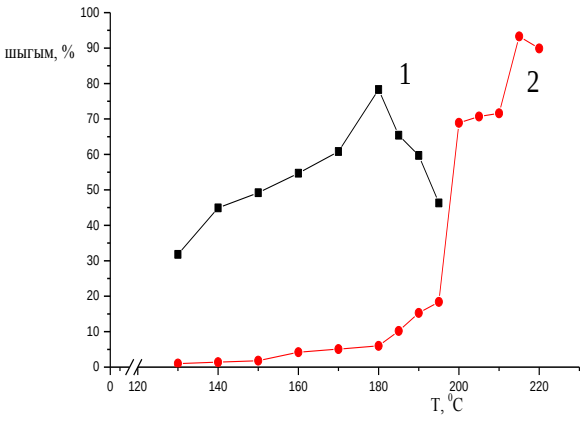
1.3.2.1 Фенол және оның туындыларын натрийэтилкарбонат және калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу

Фенолды карбоксилдеу. Еріткіштерді қолданбай фенолды алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының толық зерттеулері жүргізілді [84, 85]. Реакцияның жүруіне бастапқы тұздың сілтілік металының табиғаты, газды ортаның табиғаты, температура және қысымның әсері анықталды. Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын ауа қатысында жүргізген кезде салицил қышқылының шығымы 23-26 %-дан аспайтыны анықталды. Реакцияны аталған жағдайларда, тек инертті газдардың (көміртек диоксиді, аргон) ортасында жүргізу арқылы салицил қышқылының шығымын 60-86 %-ға дейін жоғарылатуға болады. Реакцияның жүру сипатына температураның әсері зор (сурет 13). Температураны 120-дан 160 °С-қа дейін жоғарылатқанда (температураны көтеру жылдамдығы 35 °С/сағ) салицил қышқылының шығымы 3-тен 65 %-ға дейін жоғарылайды. Температураны ары қарай көтеру өнім шығымын төмендетеді (195 °С-та 45 %-ға дейін). Сонымен қатар 120-195 °С температуралар аралығында салицил қышқылымен бірге өте аз мөлшерде п-гидроксибензой қышқылының түзілетіндігі белгілі болды (қағазды хроматографиямен анықталады). Температураны 200 °С-ға көтергенде өнім құрамында п-гидроксибензой қышқылының мөлшері тез өсіп (17,5 %), салицил қышқылының шығымы да өседі (69,9 %); о- және п-гидроксибензой қышқылдарының жалпы шығымы 87,4 %-ды құрайды. Температураны тағы көтерген кезде қайтадан тек о-гидроксибензой қышқылының түзілуі байқалады. Оның шығымы 220 °С-та 56 %-ға дейін бірқалыпты түседі. Анықталған о- және п-гидроксибензой қышқылдарының шығымдарының температураға тәуелділігі әзірше бір мәнді түсіндірмесін таппады.

Процесті жүргізудің газ ортасының қысымы 0,12-1,0 МПа аралықта (Т = 160 °С, τ = 6 сағ.) салицил қышқылының шығымына аз әсер етеді. Қысымды ары қарай 1,5-2,0 МПа дейін көтеру салицил қышқылының шығымын күрт төмендетеді. Реагенттердің қатынасы өнім шығымына қатты әсер ететіні көрсетілген. Эквимолярлы мөлшерінен артық алынған фенол, еріткіш рөлін атқаратынына байланысты, реакцияның тереңірек жүруіне оң әсер етеді. Реагенттердің қатынасын [фенол]:[натрийэтилкарбонат] 1:1 ден 3:1 ге дейін жоғарылату салицил қышқылының шығымын 21%-ға көтереді. Салицил қышқылының шығымы 86,0 %-ға дейін жететін реакцияны жүргізудің оптималды жағдайлары: бастапқы реагенттердің қатынасы $[C_6H_5OH]:[NaOC(O)OC_2H_5]$ = 3:1, Т=160 °С, Pco_2 = 1 МПа, τ = 6 сағат (4 сағатта температураны 160 °С-қа дейін көтеріп + осы температурада 2 сағат бойы ұстау) табылды. Табылған салицил қышқылын фенолды натрийэтилкарбонатпен региоселективті карбоксилдеу арқылы синтездеу әдісі қарапайым, эффективті әрі өндірістік жағдайларда жүзеге асырылуы мүмкін [86].



Сурет 13 – Фенолды натрийэтил-карбонатпен карбоксилдеу кезіндегі салицил қышқылының шығымының температураға тәуелділігі (P_{CO2}=1,0 МПа; τ=7сағ.)

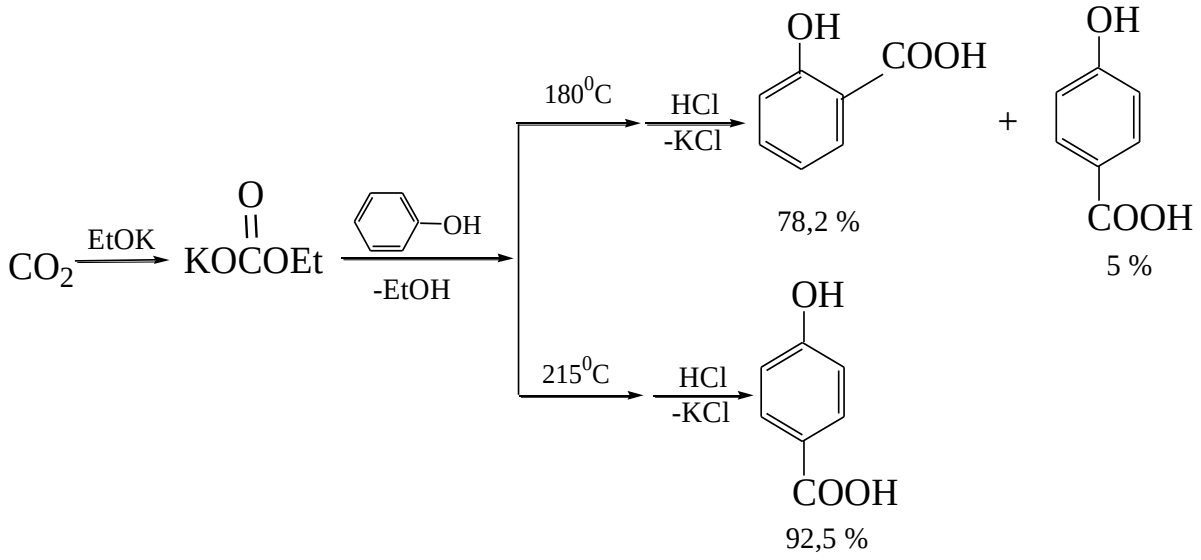


Сурет 14 – Фенолды натрийэтилкар-бонатпен карбоксилдеу кезіндегі жалпы өнімдердің шығымының температураға тәуелділігі (P_{CO2}=2,5 МПа; τ=5 сағ.); 1 – салицил қышқылы; 2 - п-гидроксибензой қышқылы

Кольбе-Шмидт реакциясында натрий фенолятының орнына калий фенолятын қолдану п-гидроксибензой қышқылының түзілуіне ықпал ететіндігі белгілі [87]. Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарының құрамындағы сілтілік металдардың табиғатының карбоксилдеу бағытына қалай әсер ететіндігін анықтау үшін фенолды калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы зерттелді (сызба-нұсқа 4). Фенолды калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының жүру бағыты мен өнімдер шығымына реакцияны жүргізу жағдайларының әсері зерттелді. Газ ортасының оптималды қысымы 2,5 МПа. Температураны көтеру жылдамдығы 32-49 °С/сағ: температураны 4-6

сағат бойы 215°С-қа көтеріп, осы температурада 1 сағат ұстау. Процесске ең көп әсер ететіні температура екені анықталды (сурет 14). Фенолды калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясына ([фенол]: [калийэтилкарбонат] = 1:1,1, Pco_2 = 2,5 МПа, τ = 7 сағ.) температураның әсері (130-дан 220-ға дейін) зерттелді. 200 °С-тан төмен температураларда негізінен салицил қышқылы түзіледі. Салицил қышқылының ең жоғары шығымы 180 °С температурада байқалады. Темпратурады 195 °С-қа дейін көтергенде салицил қышқылының шығымы 45 %-ға төмендейді де, сонымен қатар п-гидроксибензой қышқылының шығымы біртіндеп 20 %-ға дейін жоғарылайды. Температураны одан ары жоғарылатқанда (>200 °С) тек п-гидроксибензой қышқылының түзілуі байқалады. п-Гидроксибензой қышқылының максималды шығымы 92,5 % температура 215 °С болғанда байқалады. Температураны одан ары көтеру өнім шығымын төмендетеді. Оның себебі декарбоксилдеу реакциясының өтуі мүмкін.

Фенолды калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясының өнімдері шығымдарының температураға тәуелділігі фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеуден өзгеше. Мұндай қатты өзгешелік бұрын сипатталған [87, 88] салицил қышқылының сілтілік тұзының жоғары температура әсерінен п-гидроксибензой қышқылының сілтілік тұзына қайта топтасуымен түсіндіріледі. Осыған қоса этилкөмірқышқылының құрамындағы сілтілік металдың табиғаты (Na, K) мен берілген реакцияның өту механизмі айтарлықтай әсер ететінін де ескерген жөн.



Сызба-нұсқа 4 – Фенолды калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу

Осылайша бірінші рет фенолды калийэтилкарбонатпен региоселективті п-карбоксилдеу әдісі табылды. п-Гидроксибензой қышқылының шығымы 92,5 %-ға дейін жететін синтездің оптималды жағдайлары анықталды (Т = 215 °С; Pco_2 = 2,5 МПа; τ = 5 сағ; [фенол]:[калийэтилкарбонат] = 1:1,1). Табылған әдісті п-гидроксибензой қышқылын өндірістік жағдайда өндіру үшін қолдануға болады.

м-Аминофенолды карбоксилдеу. м-Аминофенолды карбоксилдеудің өнімі – п-аминосалицил қышқылы (ПАСК) – туберкулезді емдеуде кең практикалық қолданыс тапқан алғашқы синтетикалық препарат болып табылады. Туберкулезге қарсы басқа да эффективті химиотерапевтикалық препараттардың ашылуына қарамастан, ПАСК және оның туындылары осы күнге дейін туберкулезді емдеуде комбинирленген химиотерапиялық әдістің (бір уақытта бірнеше препараттармен емдеу) компоненті ретінде қолданыс табуда [89].

п-Аминосалицил қышқылын синтездеудің жаңа, эффективті әрі экологиялық таза әдісін ойлап табу мақсатында м-аминофенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы зерттелген [90]. м-Аминофенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу амин тобына қатысты п-жағдайға бірқалыпты п-аминосалицил қышқылының түзілуімен өтеді. Мақсатты өнім шығымы (п-аминосалицил қышқылы) 62,8 %-ға жететін реакцияны жүргізудің оптималды жағдайлары табылды: газ ортасы – көміртек диоксиді, бастапқы реагенттердің қатынасы [м-$NH_2C_6H_4OH$]:[$NaOC(O)OC_2H_5$] = 1:1, температура 160°С, Pco_2 = 1,0 МПа; τ = 5 сағ. (температураны 4 сағ. 160°С-қа көтеріп + осы температурада 1 сағ. ұстау).

п-Аминосалицил қышқылын Кольбе-Шмидт (Марассе модификациясында) [91] бойынша синтездеудің дәстүрлі өндірістік әдісіне қарағанда бірқатар артықшылықтары бар м-аминофенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеудің жаңа, эффективті әрі экологиялық әдісі ойлап табылды. Мұндай артықшылықтарға келесілер жатады: а) еріткіш ретінде судың қолданылмауы; б) көп мөлшерлерде калийбикарбонатының қолданылмауы; в) процестің ұзақтығы 90 сағаттан 5 сағатқа дейін қысқарды; г) мақсатты өнім шығымы 62,8 %-ды құрады (немесе реакцияға түскен м-аминофенол бойынша 99,5 %).

Полифенолдарды карбоксилдеу. β-Резорцил қышқылын синтездеудің негізгі әдісі - резорцин немесе оның моно және динатрий (калий) тұздарын көміртек диоксидімен карбоксилдеудің (Кольбе-Шмидт және оның әр түрлі модификациялары – Марассе әдісі және т.б.) келесідей кемшіліктері бар [92]: 1) еріткіштерді қолдану; 2) калий және натрий бикарбонаттарын көп мөлшерде қолдану (Марассе әдісі); 3) көп жағдайда екі изомердің: α- және β-резорцил қышқылдарының түзілуі; 4) процесстің тым ұзақ жүргізілуі (41 сағатқа дейін); 5) процессті жүргізудің қатаң жағдайлары: температура 100-175 °С; CO_2 қысымы 2,7 МПа дейін. [93] жұмыста ультрадыбыс қатысында Кольбе-Шмидт реакциясымен β-резорцил қышқылын синтездеу сипатталған. Зерттелген үш екіатомды фенолдардың ішінде – резорцин, пирокатехин, гидрохинон – натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу резорцинмен ғана жүреді және мардымсыз мөлшерде ғана гидрохинонмен жүзеге асады. Бұның себебі резорцинды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеудің электрофильді сипатта өтететіндігінен болуы мүмкін. Резорцин молекуласындағы екі гидрокситоп бір-біріне қатысты мета жағдайларда орналасатындықтан, олар орынбасарды келісімді бағыттайды. Пирокатехин мен гидрохинонды жұмсақ жағдайларда карбоксилдегеннің өзінде қатты тотықтырғыштық процестер (шайырлану)

жүріп кетеді. Екі қосылыс та ауадағы оттегімен тез арада тотығып кететін, жоғары тотықсыздандырғыштық қасиетке ие. Резорцин өзінің изомерлеріне қарағанда термодинамикалық тұрғыдан тотығуға тұрақты. Резорцинді әр түрлі температураларда карбоксилдеу кезінде әр түрлі изомерлер: β-резорцил қышқылы және γ-резорцил қышқылы түзілетіндігі анықталды.

β-Резорцил қышқылын синтездеудің оптималды жағдайларын табу мақсатында резорцинді натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы зерттелді [94]. Резорцинді натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясына әр түрлі шарттардың әсері 1-кестеде келтірілген.

Резорцинді натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясына реагенттердің арақатынасы қатты әсер ететіндігі анықталған. Резорциннің екімолярлы не одан да артық мөлшерінде ([резорцин]:[натрийэтилкарбонат] = 2:3) реакция бір ғана өнімнің β-резорцил қышқылының түзілуімен өтеді, демек региоселективті карбоксилдеу орын алады. β-Резорцил қышқылының шығымы 84,5 %-ға дейін жететін резорцинді натрийэтилкарбонатпен регеоселективті карбоксилдеу реакциясының оптималды жағдайлары табылды: бастапқы реагенттердің қатынасы [резорцин]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, температура 120 °С, CO_2 қысымы 1,0 МПа; процессті жүргізу ұзақтығы 4 сағат.

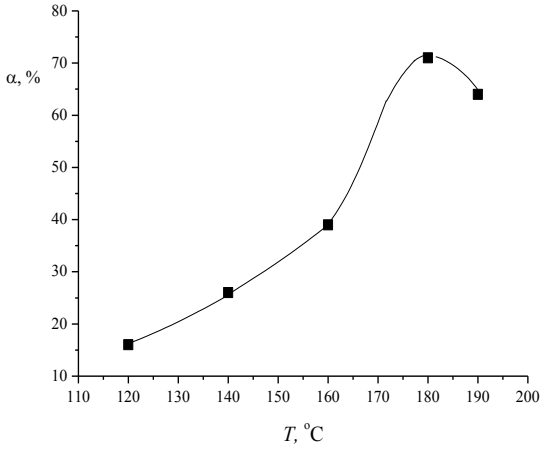
Кесте 1 – Резорцинді натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу

Реакцияны жүргізу шарттары				β-резорцил-қышқылының шығымы, %
Бастапқы реагенттердің қатынасы [резорцин]: [натрийэтилкарбонат]	Температура, °С	CO_2 қысымы, атм	Берілген температурада ұстау ұзақтығы, сағ.	
2:1	120	10	4*	84,5
2:1	120	10	1*	71,6
2:1	120	10	6*	84,4
3:1	120	10	1*	66,1
2:1	160	10	4*	48,6
2:1	120	7	4*	81,7
2:1	120	12	4*	84,5
* Берілген температураға дейін реакциялық қоспаның температурасын 4 сағат бойы көтеру				

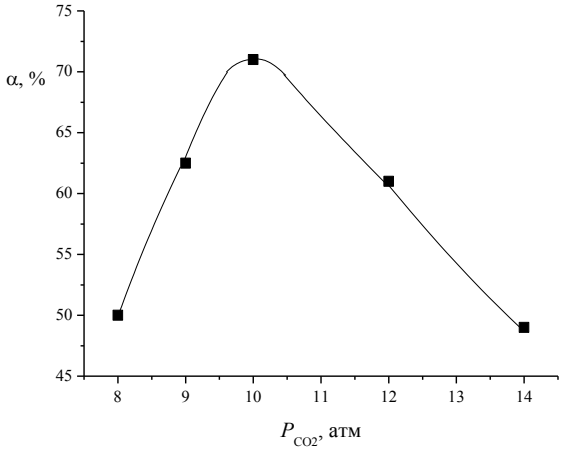
Крезолдарды карбоксилдеу. Метилорынбасқан фенолкарбон қышқылдарын синтездеудің ең кең тараған әдісі о-, м- және п-крезолдарды көміртек диоксидімен қысымда карбоксилдеу әдісінің (Кольбе-Шмидт реакциясы) бірқатар кемшіліктері бар (сілтілік металдардың крезоляттарын алдын ала синтездеу қажеттілігі және т.б.).

о-, м- және п-Крезолдарды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы зерттелген [95]. Реакцияны жүргізу шарттарының процестің жүру сипаты мен өнім шығымына әсері зерттелген (15-17 суреттер). Зерттелген

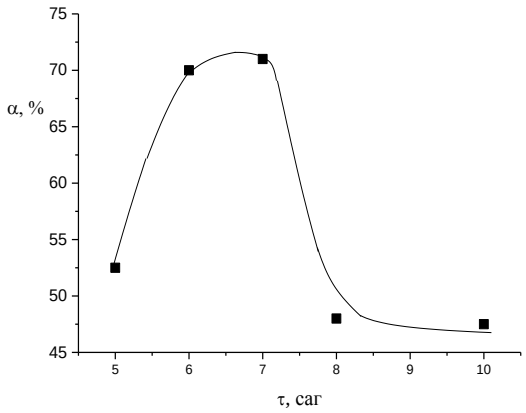
шарттарда м-крезолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу гидроксил тобына қытысты о-жағдайда 4-метил-2-гидроксибензой қышқылының түзілуімен регеоселективті өтеді.



Сурет 15 – 4-метил-2-гидроксибензой қышқылының шығымына температураның әсері ([крезол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, Pco_2 = 1,0 МПа, τ = 6 сағ.).



Сурет 16 – 4-метил-2-гидроксибензой қышқылының шығымына CO_2 қысымының әсері ([крезол]: [натрийэтилкарбонат] = 2:1, Т = 180 °С, τ = 6 сағ.).



Сурет 17 – 4-метил-2-гидроксибензой қышқылының шығымына процессті жүргізу ұзақтығының әсері ([крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, Т = 180 °С, Pco_2 = 1,0 МПа).

Мақсатты өнім шығымының (4-метил-2-гидроксибензой қышқылы) температураға тәуелділігі экстремалды сипат алады (15-сурет). Температураны 120 °С-тан 180 °С-қа дейін көтергенде шығым 15,2 %-дан 71,5 %-ға дейін күрт көтеріліп, ал ары қарай температураны 190°С-қа көтергенде шығым 64,8 %-ға дейін төмендейді. CO_2 қысымы мен процесті жүргізу ұзақтығының оптималды мәндері 1,0 МПа және 7 сағат (16 және 17 суреттер) бастапқы реагенттердің оптималды қатынасы [крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 1,5-2:1. Крезолды

натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы үшін табылған оптималды жағдайларда 4-метил-2-гидроксибензой қышқылының шығымы 74,2 %-ды құрайды.

о- және п-Крезолдарды карбоксилдеу реакциясында натрийэтилкарбонатты реагент ретінде қолдануға болатындығы анықталды. п-Крезолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы 5-метил-2-гидроксибензой қышқылының түзілуімен региоселективті өтетіні анықталды. Өнім шығымына реакцияны жүргізу шарттарының әсері зерттелді. 5-метил-2-гидроксибензой қышқылының шығымы 88,1 %-ға дейін келесідей оптималды жағдайларда жетеді: бастапқы реагенттердің қатынасы [крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, температура 185 °С, Pco_2 = 1,0 МПа; τ = 7 сағ.

о-Крезолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу де региоселективті 2-гидрокси-3-метилбензой қышқылының түзілуімен жүзеге асады. о-Крезолды карбоксилдеу жағдайында м- және п-крезолдарды карбоксилдеуге қарағанда өнім шығымы әлдеқайда төмен мәнге ие болады. о-Крезолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында мақсатты өнім шығымы (3-метил-2-гидроксибензой қышқылы) 38 %-ға жететін оптималды шарттар табылды ([о-крезол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, Т = 185 °С, Pco_2 = 1,0 МПа; τ = 7 сағ.).

Хлорфенолдарды карбоксилдеу. Хлорфенолдарды карбоксилдеу өнімдері – хлорорынбасқан фенолкарбон қышқылдары биологиялық активті заттар алуда бағалы жартылайшикізаттар ретінде кең қолданылады [77, 78]. Хлорфенолкарбон қышқылдарын синтездеудің негізгі өндірістік әдісіне сілтілік металдардың хлорфеноляттарын қысымда көміртек диоксидімен карбоксилдеу әдісінің (Кольбе-Шмидт реакциясы) біраз кемшіліктерінің ішіндегісі ең бастысы – сілтілік металдардың хлорфеноляттарын алдын ала синтездеу қажеттілігі [40].

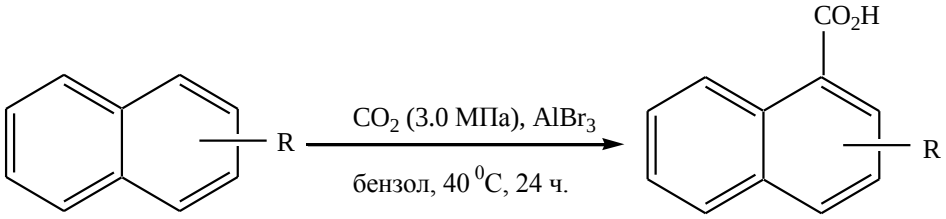
о-, м- және п-Хлорфенолдарды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы кең зерттелген [97, 98]. Реакцияның жүру сипаты мен өнім шығымына процессті жүргізу жағдайларының әсері зерттелген. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылының түзілуімен региоселективті өтетіні анықталды. п-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы кезінде 5-хлор-2-гидроксибензой қышқылының шығымы 86,1 %-ды құрайтын оптималды жағдайлар анықталды: [п-ClC_6H_4OH]:[$NaOC(O)OC_2H_5$] = 2:1, Т = 190 °С, Pco_2 = 1,0 МПа, τ = 6 сағ.

м- және о-Хлорфенолдарды карбоксилдеу реакциясында натрийэтилкарбонатты қолдану мүмкіндігі анықталды. м-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу 4-хлор-2-гидроксибензой қышқылының түзілуімен региоселективті өтеді. Өнім шығымына реакцияны жүргізу жағдайларының әсері зерттелді. 4-Хлор-2-гидроксибензой қышқылының шығымы 76,2 %-ға дейін оптималды жағдайларда жетеді ([м-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, Т = 165°С, Pco_2 = 1,0 МПа; τ = 6 сағ.).

о-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясы да региоселективті 3-хлор-2-гидроксибензой қышқылының түзілуімен жүреді. о-Хлорфенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу кезінде оптималды жағдайларда ([о-хлорфенол]:[натрийэтилкарбонат] = 2:1, Т = 190 °С, P_{CO_2} = 1,0 МПа; τ = 6 сағ.) мақсатты өнім (3-хлор-2-гидроксибензой қышқылы) шығымы 68,2 %-ға жетеді.

1.3.3 Әр түрлі ароматты көмірсутектерді карбоксилдеу реакцияларында катализаторларды қолдану бойынша ғылыми зерттеулер

Льюис қышқылдарының көмегімен конденсирленген ароматты қосылыстарды тікелей және региоселективті карбоксилдеу [99] жұмыс авторларымен жүргізілген. Нафтолды, антраценді және фенантренді бензол ортасында көміртек диоксидімен (3,0 МПа) 40 °С-да $AlBr_3$ қатысында өңдегенде 1-нафтой қышқылы, 9-антраценкарбон қышқылы және 9-фенантренкарбонқышқылдарын, сәйкесінше 43, 20 және 34% шығыммен алынады.

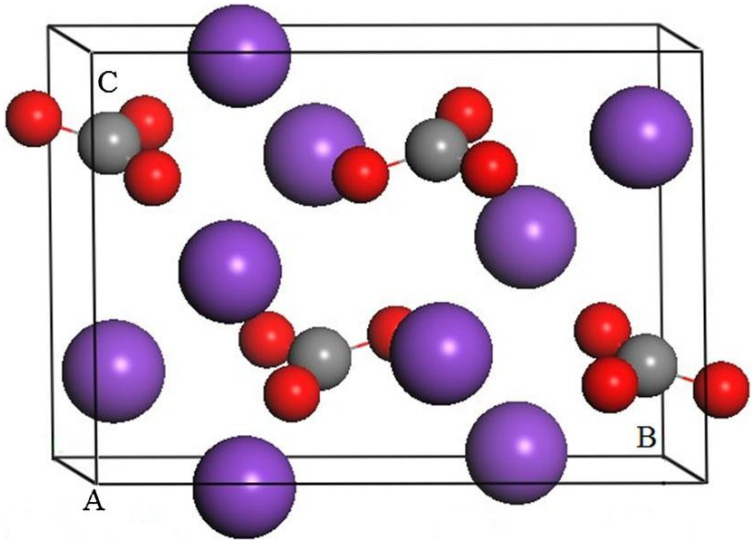


(1.40)

Реакциялық белсенділіктері бірдей бірнеше реакциялық бөлімдері бар конденсирленген ароматты қосылыстарды региоселективті функционалдау күрделі шаруа болып табылады. Органикалық химияда карбокси-топтың маңызды топ екендігіне қарамастан, ароматты карбон қышқылдарын негізінен, ароматты сақинадағы сутекті карбокси-топқа ауыстыру қиын болғандықтан жанама әдістермен алады. Мысалы, бүйірлі алкилді тізбекті енгізіп, оны тотықтыру немесе арилметалды қосылыстарға айналдырып әрі қарай көміртек диоксидін енгізу. Мұндай тікелей карбоксилдеу процестеріне Фридель-Крафтс бойынша фосгенмен немесе оның синтетикалық туындыларымен ацилдеу [100], палладий (II) көмегімен коміртек монооксиді және диоксидімен каталитикалық кабоксилдеу [101], химиялық немесе электрохимиялық реакциялар, тотықсыздану немесе электрондардың фотоиндукцияланған жылжуы нәтижесінде туындаған ароматты аниондық радикалдарды карбоксилдеу [102], малон қышқылы мен марганец(III) ацетатынан алынған дикарбоксилметильді ардикалды қосу арқылы [103], және ароматты көмірқышқылдарының сілітілік металл тұздарын кадмий (II) катализаторымен транскарбоксилдеу [104]. Алайда, олардың шығымы төмен және қажетті региослективтілікпен жүрмейді. Гетерокумулендер реакцияларын Льюис қышқылдарымен [105] кализдегенде конденсирленген ароматты көмірсутектер Льюис қышқылдары қатысында көміртек диоксидімен тілелей және региоселективті карбоксилденетіні анықталған. Әдеби еңбектерден Норрис және басқалар 1940 жылы шыққан еңбегінде прототип жайында жазылғаны көрсетілген [106]. Олар мезитиленді

көміртек диоксидімен $AlBr_3$ қатысында карбоксилдегенде 2,4,6-триметилбензой қышқылы 27 % шығыммен алынатынын анықтаған. Ал осы алынған субстратты Фридел-Крафтс әдісімен ацилдегенде 45 % шығыммен ди-2,4,6-триметилфенилкетон алынған. Норрис реакциясының маңыздылығына қарамастан, осы жұмыстан кейін бірнеше жұмыстарда ғана келтірілген [107]. Сондай-ақ келесі жұмыста [108] конденсирленген ароматты көмірсутектерді Фридел-Крафтс бойынша карбоксилдеу жұмыстары жайында жазылған. Бұл жұмыстардан конденсирленген ароматты қосылыстарды көміртек диоксидімен тілелей карбоксилдеуде Льюис қышқылдарын қолдануға болатындығы, сондай-ақ өнім жоғары шығыммен және региоселективті жүретіндігі анықталды. Және де карбон қышқылының дәстүрлі көп сатылы синтездерімен бәсеке түсе алады.

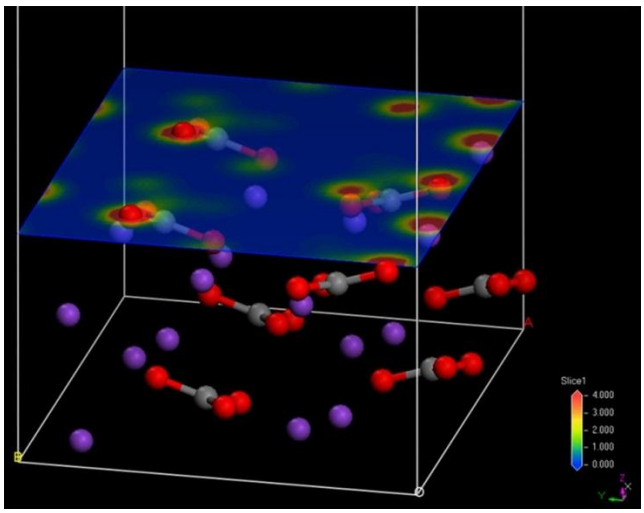
Калий карбонатын катализатор ретінде қолдану. Негізбен промоторланған Кольбе-Шмидт реакциясының фенолды көміртек диоксидімен карбоксилдеп салицил қышқылының туындыларын өнеркәсіпте синтездеу механизмі әлі күнге дейін белгісіз. [109]-жұмыста K_2CO_3 қатысында 2,5-дихлорфеноксидтерді көміртек диоксидімен карбоксилдеп 3,6-дихлорсалицил қышқылын синтездеу мәселесі жазылған. Авторлар K_2CO_3 қосқан жағдайда, реакцияны өздігінен жүргізген жағдаймен салыстырғаннан жоғары жылдамдықпен және жоғары шығыммен жүретінін анықтаған. Сондай-ақ олар K_2CO_3 бір жағынан көміртек диоксидін активтендіргіш катализатор ретінде және екінші жағынан фенолды депротондаушы қосымша реагент ретінде әрекет етуі мүмкін деген тұжырымға келді.



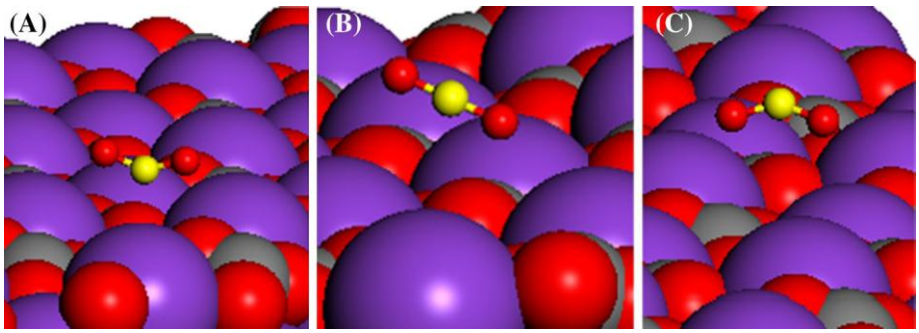
Сурет 18 – K_2CO_3-тің оңтайландырылған кристалдық құрылымы

Идемото [110] және Бэнхт [111] әріптестерімен жасаған калий карбонатының кристалдық құрылымының тәжірибелік зерттеулері негізінде K_2CO_3-тің дене фазасының геометриялық құрылымы оңтайландырылған (сурет 18). Калий карбонатының беті реакция жүру ықтималығы жоғары ең төменгі беттік энергияға ие [112].

K_2CO_3-тің негізгі массасы төрт формулалы ұяшықта шоғырланған P121/c1 кеңістіктік топқа жатады. Оның (001) беті реакция жүру ықтималдығы жоғары ең төмен беттік энергияға тең [69]. Көміртек диоксиді өзінің әлсіз электроафилділігінің арқасында негіз орнына оңай активтенеді. K_2CO_3 (001) бетінің электронды тығыздығының орналасу анализі 19-суретте көрсетілген. Онда сонымен қатар Льюистің базалық орталығы көрсетілген: қызыл түс электрондардың қуаттандырылған орталығы саналады. Демек, калий атомының жоғары бөлігі, көпірлік орталығы және оттек атомының төменгі бөліктері көміртек диоксиді үшін активті орталықтар болып табылады.



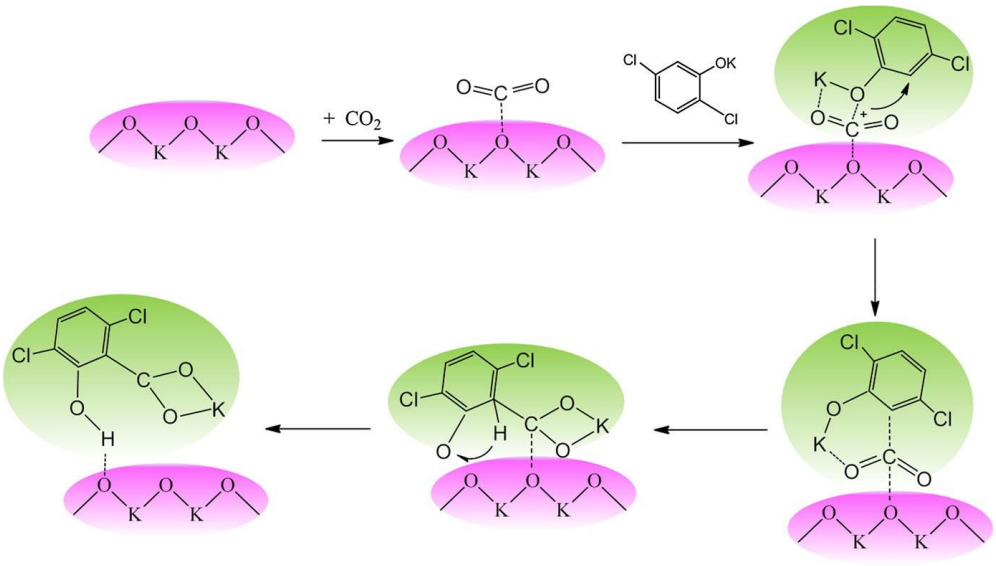
Сурет 19 – K_2CO_3-тің беттік (001) тығыздығының электронды оранласуы



Сурет 20 – K_2CO_3 –тің бетіне (001) адсорбцияланған CO_2 –нің оңтайландырылған құрылымы (a – c)

K_2CO_3-тің бетіне (001) адсорбцияланған көміртек диоксидінің болжамды құрылымы оңтайландырылды. Сейферт және әріптестерінің [113] көміртек диоксидінің хром бетінде адсорбциялануы жөнінде жасаған зерттеулерінде металл оксидтерінің бетінде CO_2-нің адсобрциясының жағдайын келесі бес конфигурация бойынша жалпылай атуға болады: 1) CO_2-нің бір оттек атомы металл атомының бетімен перпендикулярлы байланысады, CO_2 сызықты құрылымда болады; 2) CO_2-нің көміртек атомы көпдентантты карбонат түзу

арқылы металл атомының жоғарғы бетіне адсорбцияланады; 3) CO_2-нің көміртек атомы да оттек атомы да биденттантты карбонат түзу арқылы металл бетімен байланысады; 4) CO_2-нің екі оттек атомы C ••• O байланысымен металл атомдарымен байланысады; 5) көпірлі карбонатты құрылым түзу арқылы CO_2-нің көміртек атомы металл атомының тура астына ораналасады. Бұл зерттеулерде кез келген мүмкін болатын CO_2-нің адсорбциялануының конфигурация онтайландыру үшін бастапқы құрылым болып табылады (сурет 20).



Сурет 21 – K_2CO_3-тің бетінде 2,5-Cl_2PhOK және CO_2-нің адсорциялану арқылы жүретін 3,6-дихлорсалицил қышқылы синтезінің болжамды каталитикалық механизмі

K_2CO_3-тің бетінде 2,5-Cl_2PhOK және CO_2-нің адсорциялану арқылы жүретін 3,6-дихлорсалицил қышқылы синтезінің болжамды каталитикалық механизмі 21-суретте келтірілген. K_2CO_3-тің бетінің негізгі бөлігінде CO_2 активтеліп 2,5-дихлорфенолмен аралық қосылыс 2,5-Cl_2PhOK-CO_2 түзеді, сосын C атомы феноксидтің орто-көміртегін электрофильді шабуыл жасайды; осы аралықта сутек атомы 1,3-протонды жылжу арқылы феноксилді оттекке айналады. Реакцияның жүру жолы Маркович және әріптестерімен [114] ұсынған механизммен бірдей.

Сонымен, көміртегі оксидтегі негізіндегі синтездер – олефиндерді көміртек монооксиді және спирттермен металкомплексті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы және гидроксиарендерді алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясы – бойынша әдеби шолу жасалды. Әдеби шолудан мақсатты өнімдеріміз (карбон қышқылдарының күрделі эфирлері мен гидроксибензой қышқылдары) көптеген оттек құрамды органикалық заттарды, пластикалық массаларды, дәрілік препараттарды, пестецидтерді және т.б. алуда негізгі қосылыстар екендігі анықталды.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Бастапқы реагенттер мен зерттеу әдістері

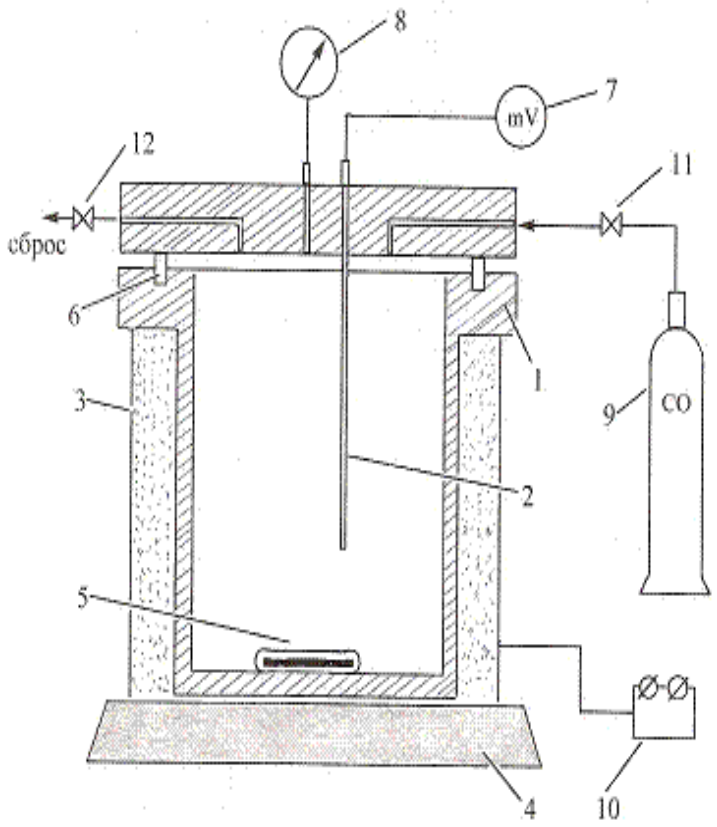
Жұмыста бастапқы реагенттер ретінде SIGMA-ALDRICH фирмасының реактивтерін (дихлорбис(трифенилфосфин)палладий, дихлорбис(триортотолилфосфин)палладий, дихлорбис(триметатолилфосфин)палладий, дихлорбис(трипаратолилфосфин)палладий, дихлорбис(триортометоксифенилфосфин)палладий, дихлорбис(трициклогексилфосфин)палладий, дихлорбис(трипарафторфенилфосфин)палладий, дибромбис(трифенилфосфин)палладий, дийодбис(трифенилфосфин)палладий, Pd/Amberlyst IRC50, Pd/C 5%, трифенилфосфин, триортотолилфосфин, триметатолилфосфин, трипаратолилфосфин, триортометоксифенилфосфин, трициклогексилфосфин, трипарафторфенилфосфин, фенол, гексен-1, октен-1, децен-1, циклогексен, алюминий трихлориді, қалайы дихлориді, темір трихлориді, индий трихлориді, итербиум трифталаты, лантан трихлоридінің гептагидраты, празеодим трихлоридінің гексагидраты, итербиум трихлоридінің гексагидраты, самариум трихлоридінің гексагидраты), абсолюттенген спирттер (метанол, этанол, н-пропанол, н-бутанол), арнайы тазартусыз реагенттік көміртек монооксиді және диоксиді пайдаланылды. Тәжірибелерді еріткіштердің қолдануынсыз зертханалық араластырғышпен және көміртегі оксидтерін (CO, CO_2) ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавта жүргізілді.

Синтезделген қосылыстарды идентификациялауды балқу температурасын анықтау құрылғысы Stuart SMP30 (Ұлы Британия), рефрактометр ИРФ-454 (Украина), хромато-масс спектрометрі Agilent 7890A/5975C (АҚШ), ИК-спектроскопия нәтижелері бойынша жүргізілді.

ИК-спектрлер 400-4000 $см^{-1}$ аймақта “TermoElectron Corporation” (США) корпорациясының “Nicolet 5700” бірсәулелі инфрақызыл спектрометрінде түсірілді.

Изомерлі сызықты және тармақталған өнімдердің (күрделі эфирлер) қайнау температурасы өте жақын болғандықтан оларды фракционды бөлу мүмкіндігі болмады. Сондықтан осы екі өнімнің қатынастарын Agilent 7890A/5975C (АҚШ) хромато-массспектрометрде хроматография әдісімен анықтадық. Хроматографиялау шарттары: Agilent фирмасының 5975C масс-селективті детекторы бар 7890A газ хроматографы; жылжымалы фаза (газ тасымалдағыш) – гелий; буланғыш температурасы 300 °C; ағынның ығысуы (Split) 1000:1; Термостат бағанасының температурасы бастапқы 40^0C (1 мин), температураның көтерілуі минутына 5 °C, аяғы 250 °C, осы температурада 1 мин ұсталады, анализдеудің жалпы уақыты 44 мин; масс-детекторды электронды соққы әдісімен ионизациялау жағдайы. Капиллярлы хроматографиялық бағана HP-FFAP, бағана ұзындығы 30 м, ішкі диаметрі 0,25 мм, жылжымайтын фаза – нитротерефтал қышқылы, полиэтиленгликольмен модифицирленген.

2.2 α-Олефиндерді $PdCl_2(PPh_3)_2$ каталитикалық жүйелері қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын жүргізудің әдістемесі



1 – автоклав; 2 – термопара; 3 – электрқыздырғыш; 4 – магнитті араластырғыш; 5 – араластырғыш; 6 – тефлонды жабын; 7 – милливольтметр; 8 – манометрлер; 9 – СО бар баллон; 10 – термореттегіш; 11, 12 – СО газын енгізетін және шығаратын микровентилдер

Сурет 22 – Олефиндерді металкомплексті катализаторлар қатысында гидроэтерификациялау реакциясын жүргізуге арналған зертханалық қондырғы сұлбасы

Тәжірибелер автоклавты типтегі зертханалық қондырғыда жүргізілді (22-сурет). Қондырғы: автоклавтан – 1, термопарадан – 2, электрқыздырғыштан – 3, магнитті араластырғыштан – 4, араластырғыштан – 5, тефлонды жабыннан – 6, миливольтметрден – 7, манометрлерден – 8, көміртек монооксиді бар баллоннан – 9, термореттегіштен – 10 және СО газын енгізетін және шығаратын микровентилдерден – 11, 12 тұрады. Автоклав 1 (тотбаспайтын диамагнитті болаттан жасалған) магнитті араластырғыш 4 орналасқан, ол арқылы реакциялық қоспаны араластыру жүргізіледі. Температураны бақылау термопарамен 2 байланысқан милливольтметр 7 және термореттегіш 10 көмегімен жүзеге асады, тәжірибе кезінде көміртек монооксидінің қысымы микровентилдер 11, 12 арқылы бірқалыпты тұрады. Автоклавта каталитикалық жүйе компоненттері, олефин және спирт бөлме температурасында

араластырылады. Кейін құрылғы жүйесі герметизацияланып екі рет көміртек монооксидімен қондырғы ішіндегі ауа ығыстырылып шығарылады да көміртек монооксидінің аз ғана қысымын (~1,0 МПа) жасап, араластырғыш пен қыздырғышты (қажетті температураға дейін) қосады. Реакция жүргізгеннен соң автоклавты бөлме температурасына дейін салқындатып, түнге қалдырады. Келесі күні реакциялық қоспаны декантациялау арқылы құйып алады; реакция өнімі фракционирлеу арқылы алынады.

2.3 Терминалды олефиндерді палладий фосфин комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен карбонилдеу

Гексен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

Тәжірибелер зертханалық автоклавты қондырғыда (22-сурет) еріткіш пайдаланбай жүргізілді.

1-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0107 г ($7,9*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:7. Автоклав герметизацияланды, ауаны шығару үшін екі рет көміртек монооксидімен үрленді және 1,5 МПа қысымға дейін көміртек монооксидімен толтырылды. Одан кейін араластырғыш және қыздырғыш қосылды. Содан кейін 1 сағат бойы температура 100 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымдареакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Одан кейін араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылып, автоклав бөлме температурасына дейін салқындатылды. Айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 17,1%.

2-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,091 г ($6,85*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:6. Реакция жағдайы 1-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 11,2 %.

3-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Реакция жағдайы 1-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 31,6 %.

4-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,137 г ($10,28*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:$

[PPh_3]:[$AlCl_3$]) = 690:435:1:6:9. Реакция жағдайы 1-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 9 %.

5-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 90 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 25,8 %.

6-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 110 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 79,7%.

7-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 82,3 %.

8-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттермен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 130 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 77,7 %.

9-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ([C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 4 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 61,8 %.

10-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 6 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 79,6%.

11-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль)PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 7 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 43,5%.

12-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 1,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 41,8 %.

13-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль)$PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 84,6 %.

14-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 3,0 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 3,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы

араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 39,3 %.

15-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 550:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 73,9 %.

16-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль)PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 700:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 81,9 %.

17-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,122 г ($9,14*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 2,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 83,2 %.

Гексен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-n-TsOH каталитикалық жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

18-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[п\text{-}TsOH]$) = 690:435:1:6:8. Автоклав герметизацияланды, ауаны шығару үшін екі рет көміртек монооксидімен үрленді және 1,5 МПа қысымға дейін көміртек монооксидімен толтырылды. Одан кейін араластырғыш және қыздырғыш қосылды. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120^0С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Одан кейін араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылып, автоклав бөлме температурасына

дейін салқындатылды. Айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 80,4 %.

19-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,149 г ($5,71*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:5:8. Реакция жағдайы 18-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 69,8 %.

20-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,210 г ($7,99*10^{-4}$моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:7:8. Реакция жағдайы 18-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 71,3 %.

21-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,239 г ($9,14*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:8:8. Реакция жағдайы 18-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 50,5 %.

22-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,85*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:6. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 54,6 %.

23-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,152 г ($7,99*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:7. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Нәтижесіндеалынған жалпы өнім шығымы 75,3 %.

24-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,195 г ($10,28*10^{-5}$моль) п-TsOH , 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:9. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 66,9 %.

25-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 1,578 г ($3,42*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль)PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH , 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:300:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 58,3 %.

26-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 1,841 г ($3,99*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль)PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль)$PdCl_2(PPh_3)_2$салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:350:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 75,6 %.

27-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,893 г ($6,28*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH , 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:550:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 68,5 %.

28-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль)PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 100 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 59,4 %.

29-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 110 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы

араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 72,3 %.

30-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 130 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ғадейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымдареакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 75,5 %.

31-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 140 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 60,8 %.

32-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль)PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 1,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 40,5 %.

33-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120^0С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 1,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 73,8 %.

34-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы

температурада және 2,5 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 69,6 %.

35-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 3,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 62,1 %.

36-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымдареакциялық қоспа 3 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 50,8 %.

37-*тәжірибе.* Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 4 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 75,5 %.

38-тәжірибе. Автоклавқа 6,637 г ($7,89*10^{-2}$ моль) гексен-1 және 2,289 г ($4,97*10^{-2}$ моль) этанол, 0,180 г ($6,85*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,14*10^{-4}$ моль) п-TsOH, 0,080 г ($11,42*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компонентінің қатынасы ($[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH]) = 690:435:1:6:8. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 2,0 МПа қысымда реакциялық қоспа 6 сағат бойы араластырылды. Вакуумдық айдау нәтижесінде алынған жалпы өнім шығымы 67,2 %.

Октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

39-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 4,68г ($4,17*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г

(7,59*10^{-5} моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г (4,55*10^{-4}моль) PPh_3, 0,081 г (6,07*10^{-4} моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 550:435:1:6:8. Автоклав герметизацияланды, ауаны шығару үшін екі рет көміртек монооксидімен үрленді және 15 атм қысымға дейін көміртек монооксидімен толтырылды. Одан кейін араластырғыш және қыздырғыш қосылды. Содан кейін 1 сағат бойы температура 100 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 20 атм-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 20 атм қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Одан кейін араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылып, автоклав бөлме температурасына дейін салқындатылды және реакциялық қоспа фракционирлеу арқылы бөлінді. Фракционды айдау нәтижесінде 0,78 г (12,7 %) жалпы өнім алынды.

40-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г (5,02*10^{-2} моль) октен-1 және 1,52 г (3,3*10^{-2} моль) этанол, 0,053 г (7,59*10^{-5} моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г (4,55*10^{-4} моль) PPh_3, 0,081 г (6,07*10^{-4} моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 1,34 г (21,9 %) жалпы өнім алынды.

41-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 6,39 г (5,69*10^{-2} моль) октен-1 және 1,52 г (3,3*10^{-2} моль) этанол, 0,053 г (7,59*10^{-5} моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г (4,55*10^{-4} моль) PPh_3, 0,081 г (6,07*10^{-4} моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 750:435:1:6:8. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 0,89 г (14,5 %) жалпы өнім алынды.

42-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г (5,02*10^{-2} моль) октен-1 және 1,52 г (3,3*10^{-2} моль) этанол, 0,053 г (7,59*10^{-5} моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г (4,55*10^{-4} моль) PPh_3, 0,081 г (6,07*10^{-4} моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Реакциялық қоспа 3 сағат бойы араластырылды. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 0,52 г (8,5 %) жалпы өнім алынды.

43-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г (5,02*10^{-2} моль) октен-1 және 1,52 г (3,3*10^{-2} моль) этанол, 0,053 г (7,59*10^{-5} моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г (4,55*10^{-4} моль) PPh_3, 0,081 г (6,07*10^{-4} моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Реакциялық қоспа 4 сағат бойы араластырылды. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 1,20 г (19,5 %) жалпы өнім алынды.

44-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г $7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Реакциялық қоспа 6 сағат бойы араластырылды. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 1,12 г (18,2 %) жалпы өнім алынды.

45-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Көміртек монооксидінің қысымы 1,5 МПа-ға дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 0,88 г (14,3 %) жалпы өнім алынды.

46-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Көміртек монооксидінің қысымы 2,5 МПа-ға дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,99 г (81,2 %) жалпы өнім алынды.

47-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Көміртек монооксидінің қысымы 3,0 МПа-ға дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 38-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,45 г (72,5 %) жалпы өнім алынды.

48-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Температура 100 °С-ге дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 45-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 2,06 г (33,5 %) жалпы өнім алынды.

49-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$

салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Температура 110 °С-ге дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 45-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,50 г (73,3 %) жалпы өнім алынды.

50-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Температура 120 °С-ге дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 45-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,76 г (93,8 %) жалпы өнім алынды.

51-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8. Температура 130 °С-ге дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 45-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,25 г (85,6 %) жалпы өнім алынды.

52-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:6. Зерттеу жағдайы 49-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,30 г (86,4%) жалпы өнім алынды.

53-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:7. Зерттеу жағдайы 49-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,40 г (87,9 %) жалпы өнім алынды.

54-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,053 г ($7,59*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,081 г ($6,07*10^{-4}$ моль) $AlCl_3$ салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:9. Зерттеу жағдайы 49-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,07 г (82,5 %) жалпы өнім алынды.

Октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

55-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,0995 г ($3,8*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,115 г ($6,07*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:3,33:5,32. Автоклав герметизацияланды, ауаны шығару үшін екі рет көміртек монооксидімен үрленді және 15атм қысымға дейін көміртек монооксидімен толтырылды. Одан кейін араластырғыш және қыздырғыш қосылды. Содан кейін 1 сағат бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 25 атм-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 25 атм қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Одан кейін араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылып, автоклав бөлме температурасына дейін салқындатылды және реакциялық қоспа фракционирлеу арқылы бөлінді. Фракционды айдау нәтижесінде 4,84 г (78,7 %) жалпы өнім алынды.

56-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,115 г ($6,07*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4:5,32. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,01 г (81,5 %) жалпы өнім алынды.

57-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,139 г ($5,313*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,115 г ($6,07*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4,66:5,32. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,66 г (75,75 %) жалпы өнім алынды.

58-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,180 г ($6,86*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,115 г ($6,07*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:6:5,32. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,57 г (74,4 %) жалпы өнім алынды.

59-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа

5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,101 г ($5,31*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4:4,66. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,07 г (65,7 %) жалпы өнім алынды.

60-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4:6. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,33 г (86,7 %) жалпы өнім алынды.

61-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,144 г ($7,59*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4:6,66. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,69 г (76,4 %) жалпы өнім алынды.

62-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,173 г ($9,1*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4:8. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,51 г (73,4 %) жалпы өнім алынды.

63-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 0,79 г ($1,7*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 440,2:150:1:4:6. Зерттеу жағдайы 55-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 3,78 г (61,6 %) жалпы өнім алынды.

64-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,22 г ($2,65*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] =

440,2:233:1:4:6. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,19 г (85,1 %) жалпы өнім алынды.

65-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,92 г ($4,17*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[$п-TsOH$]$ = 440,2:366,3:1:4:6. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,73 г (60,9 %) жалпы өнім алынды.

66-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[$п-TsOH$]$ = 440,2:500:1:4:6. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,83 г (52,0 %) жалпы өнім алынды.

67-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[$п-TsOH$]$ = 440,2:289,7:1:4:6. Температура 110 °С-қа дейін түсірілді. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,63 г (75,4 %) жалпы өнім алынды.

68-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[$п-TsOH$]$ = 440,2:289,7:1:4:6. Температура 130°С-қа дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 4,85 г (78,9 %) жалпы өнім алынды.

69-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[$п-TsOH$]$ = 440,2:289,7:1:4:6. Көміртек монооксидінің қысымы 20 атм-ға дейін түсірілді. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,24 г (85,2 %) жалпы өнім алынды.

70-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[п\text{-}TsOH]$ = 440,2:289,7:1:4:6. Көміртек монооксидінің қысымы 30 атм-ға дейін көтерілді. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Нәтижесінде 5,24 г (85,2 %) жалпы өнім алынды.

71-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[п\text{-}TsOH]$ = 440,2:289,7:1:4:6. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Реакциялық қоспа 4 сағат бойы араластырылды. Нәтижесінде 5,0 г (81,2 %) жалпы өнім алынды.

72-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 5,6 г ($5,02*10^{-2}$ моль) октен-1 және 1,52 г ($3,3*10^{-2}$ моль) этанол, 0,08 г ($11,4*10^{-5}$ моль) $PdCl_2(PPh_3)_2$, 0,119 г ($4,55*10^{-4}$ моль) PPh_3, 0,130 г ($6,83*10^{-4}$ моль) п-TsOH салынды. Бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[п\text{-}TsOH]$ = 440,2:289,7:1:4:6. Зерттеу жағдайы 54-тәжірибедегідей жүргізілді. Реакциялық қоспа 6 сағат бойы араластырылды. Нәтижесінде 4,94 г (80,37%) жалпы өнім алынды.

Октен-1-ді әртүрлі катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу

73-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6,37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 1:12:8 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Автоклав герметизацияланды, ауаны шығару үшін екі рет көміртек монооксидімен үрленді және 45 атм қысымға дейін көміртек монооксидімен толтырылды. Одан кейін араластырғыш және қыздырғыш қосылды. Содан кейін 15 минут бойы температура 120 °С-ге дейін және көміртек монооксидінің қысымы 50 атм-ға дейін көтерілді. Осы температурада және 50 атм қысымда реакциялық қоспа 5 сағат бойы араластырылды. Одан кейін араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылып, автоклав бөлме температурасына дейін салқындатылды және реакциялық қоспа ГХ анализіне жіберілді. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 46,6 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,5 тең екендігі анықталды.

74-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:16 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 60,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,8 тең екендігі анықталды.

75-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:32 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 70,1 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,7 тең екендігі анықталды.

76-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 88,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,35 тең екендігі анықталды.

77-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,12 г (0,2227 моль) метанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 45,1 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:1,6 тең екендігі анықталды.

78-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,2 г (0,12 моль) н-пропанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 78,6 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1,7:1 тең екендігі анықталды.

79-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,29 г (0,0983 моль) н-бутанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе

компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 96,2 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:11,5 тең екендігі анықталды.

80-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,29 г (0,0983 моль) н-бутанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 84,6 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:9,1 тең екендігі анықталды.

81-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,5384 г ($6{,}4*10^{-3}$ моль) гексен-1 және 7,188 г (0,156 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде гексен-1 конверсиясы 41,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1,46:1 тең екендігі анықталды.

82-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,89 г ($6{,}34*10^{-3}$ моль) децен-1 және 6,875 г (0,1494 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде децен-1 конверсиясы 84,4 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,48 тең екендігі анықталды.

83-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,527 г ($6{,}41*10^{-3}$ моль) циклогексен және 7,3 г (0,159 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде циклогексен конверсиясы 21,1 % тең екендігі анықталды.

84-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(o\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 75,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1,34:1 тең екендігі анықталды.

85-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2[P(o\text{-}tolyl)_3]_2]$:$[P(o\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 26,4 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 3,2:1 тең екендігі анықталды.

86-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(o\text{-}MeOPh)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 66,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:1,1 тең екендігі анықталды.

87-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2[P(o\text{-}MeOPh)_3]_2]$:$[P(o\text{-}MeOPh)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 21,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1,25:1 тең екендігі анықталды.

88-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(m\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 86,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,15 тең екендігі анықталды.

89-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2[P(m\text{-}tolyl)_3]_2]$:$[P(m\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 70,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,45 тең екендігі анықталды.

90-тәжірибе. Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PCy_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе

компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 75,0 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1,37:1 тең екендігі анықталды.

91-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PCy_3)_2]$:$[PCy_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 25,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1,32:1 тең екендігі анықталды.

92-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(p\text{-}Tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 82,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:1,88 тең екендігі анықталды.

93-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(P(p\text{-}Tolyl)_3)_2]$:$[P(p\text{-}Tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 82,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:1,56 тең екендігі анықталды.

94-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(p\text{-}F\text{-}Ph)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 78,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,57 тең екендігі анықталды.

95-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2((p\text{-}F\text{-}Ph)_3)_2]$:$[P(p\text{-}F\text{-}Ph)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 77,0 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,28 тең екендігі анықталды.

96-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdBr_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 87,1 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,4 тең екендігі анықталды.

97-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdI_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 83,1% тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,05 тең екендігі анықталды.

98-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және [Pd/Amberlyst IRC50/5%]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 53,4 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,45 тең екендігі анықталды.

99-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және [Pd/C 5%]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 79,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,37 тең екендігі анықталды.

100-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[SnCl_2]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 20,2 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:4,35 тең екендігі анықталды.

101-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[FeCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе

компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 73,5 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,06 тең екендігі анықталды.

102-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[InCl_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 23,3 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,2 тең екендігі анықталды.

103-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[Yb(OTf)_3]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 22,4 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:5,1 тең екендігі анықталды.

104-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[LaCl_3*7H_2O]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 57,8 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:3,1 тең екендігі анықталды.

105-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[PrCl_3*6H_2O]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 76,6 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:2,85 тең екендігі анықталды.

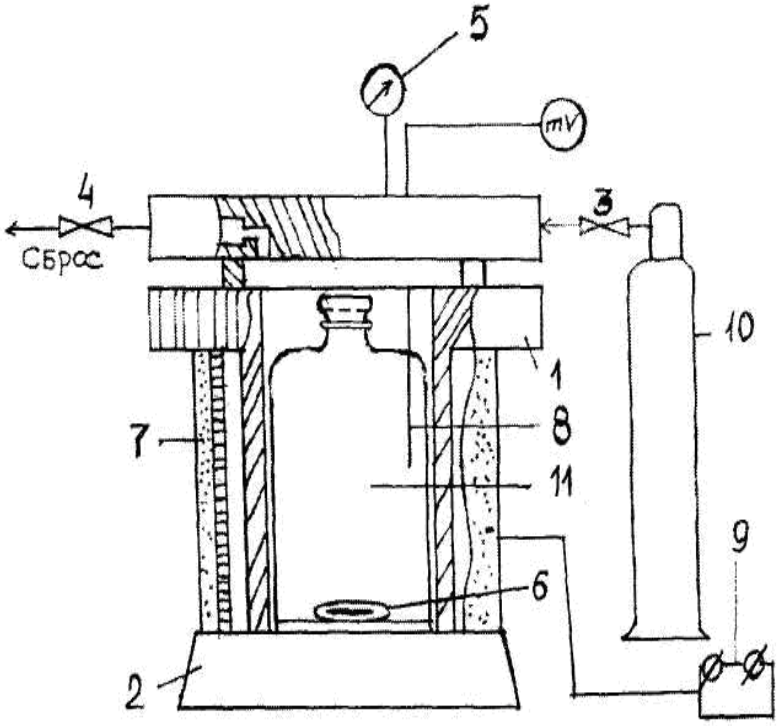
106-*тәжірибе.* Араластырғышпен және көміртек монооксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,715 г ($6{,}37*10^{-3}$ моль) октен-1 және 7,1 г (0,1544 моль) этанол және $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[YbCl_3*6H_2O]$ = 1:12:100 қатынаста каталитикалық жүйе компоненттері салынды. Реакцияның жүргізу қалған жағдайлары 72-тәжірибеде көрсетілгендей. ГХ анализі нәтижесінде октен-1 конверсиясы 61,3 % тең болғаны; тармақталған және сызықты өнімдердің қатынасы 1:3,01 тең екендігі анықталды.

2.4 Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарын синтездеу

Этилкөмірқышқылының натрий тұзын синтездеу

Араластырғыш, кері тоңазытқыш пен газ енгізуге арналған түтікшемен жабдықталған үшмойынды дөңгелек түпті колбаға 200 мл. абс. этил спиртін араластыра отырып аз-аздап 9,2 г натрий металы салынды. Натрийды толығымен салып біткеннен кейін алынған реакциялық қоспаны құрғақ көміртек диоксидімен 2 сағат ішінде барботирленді. Реакция аяқталған соң түзілген қатты өнімді (тұнба) бөліп алып, вакуум-пистолетте (~20 мм.сын.бағ.) 5 сағат бойы ~50 °С температурада кептірілді. 34,4 г (85 %) таза натрийэтилкарбонатын алынды. Натрийэтилкарбонаты – ақ түсті ұсақ кристалды зат, 400^{O}С-қа дейін балқымай, ыдырайды.

2.5 Гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясын жүргізу әдістемесі



1-автоклав; 2-магнитті араластырғыш; 3,4-вентиль; 5-манометр; 6-араластырғыш; 7-электрқыздырғыш; 8-термопара; 9-термореттегіш; 10-газ баллоны;11- сыйымдылығы 100мл шыны реактор.

Сурет 23 – Карбоксилдеу реакциясын жүргізуге арналған зертханалық қондырғының сызба-нұсқасы

Тәжірибелер 23 суретте көрсетілген зертханалық автоклавты қондырғыда, еріткіш қатысуынсыз көміртек диоксидінің атмосферасында жүргізілді. Қондырғы автоклавтан 1, сыйымдылығы 100 мл шыны реактордан 11, магнитті

араластырғыштан 2, манометрден 5, араластырғыштан 6, электрқыздырғыштан 7, термопарадан 8 және көміртек диоксиді толтырылған баллоннан 10 тұрады. Диамагнитті тот баспайтын болаттан жасалған автоклав араластыру жүзеге асатын магнитті араластырғыш үстеліне орналастырылған. Термопара реакциялық қоспаның температурасын қадағалауға мүмкіндік береді. Электрқыздырғыш терморетегішпен жабдықталған.

2.6 Фенолды натрийэтилкарбонатымен карбоксилдеуде катализаторлардың активтілігі

Фенолды катализаторлар қатысында натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясын жүргізу әдістемесі

Реакция 23-суретте көрсетілген автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға этилкөмірқышқылының натрий тұзын, фенолды және $AlCl_3$-ті салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, белгілі қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Төрт сағат ішінде қажетті дәрежеге дейін температураны көтереді. Қажетті максималды температура белгілі бір уақытта ұсталынады. Реакция жүргізіліп болған оң, араластырғыш пен қыздырғыш тоқтатылады. Бөлме температурасына дейін суытылады. Реакциялық қоспаны сумен өңдейді. Әрекеттеспеген фенолды бөліп алу үшін алынған сулы ерітіндіні толуолмен экстракциялайды. Су фазасын тұз қышқылымен қышқылдандырады (pH=1). Шөккен қатты өнімді Шотт сүзгісінде бөліп алып, 1 сағат вакуум-пистолетте ~50^0C температурада вакуумде (~20-30 мм.сн.бғ.) кептіреді. Кепкен өнімнің массасын анықтап практикалық шығым есептелінеді; балқу температурасы анықталады. Өнімді тазалайды (сумен қайта кристалдандыру) және қайта балқу температурасын анықтайды; қажет болған жағдайда тазалауды қайталайды.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен $AlCl_3$ қатысында карбоксилдеу реакциясының мақсатты өнім шығымына катализатордың әсері

107-тәжірибе. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этил көмірқышқылының натрий тұзын, 3,88 г (0,0412 моль) фенолды және 0,074 г (0,0006 моль) $AlCl_3$-ті автоклавқа салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 7 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: T = 160 °C, P = 10 атм, τ = 5 сағат (4 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырып кетеміз. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 4 рет толуолмен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен pH~1 болғанша қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтрлеп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде 1,4 г (36 %) салицил қышқылы ($T_б$ = 158-159 °C) алынды.

108-тәжірибе. $AlCl_3$-тің мөлшері 0,037 г (0,0003 моль) және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,9 г (24 %) салицил қышқылы алынды.

109-тәжірибе. $AlCl_3$-тің мөлшері 0,055 г (0,0004 моль) және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,2 г (31 %) салицил қышқылы алынды.

110-тәжірибе. $AlCl_3$-тің мөлшері 0,092 г (0,0007 моль) және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,9 г (23 %) салицил қышқылы алынды.

111-тәжірибе. $AlCl_3$-тің мөлшері 0,11 г (0,0008 моль) және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,7 г (19 %) салицил қышқылы алынды.

112-тәжірибе. $AlCl_3$-тің мөлшері 0,18 г (0,0014 моль) және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,5 г (14,5 %) салицил қышқылы алынды.

113-тәжірибе. Температураны 160 °С-ға дейін 3 сағат көтеріп + осы температурада 1 сағат ұстап, қалған барлық реакция шарттарын 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,0 г (27,0 %) салицил қышқылы алынды.

114-тәжірибе. Температураны 160 °С-ға дейін 5 сағат көтеріп + осы температурада 1 сағат ұстап, қалған барлық реакция шарттарын 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,9 г (22,4 %) салицил қышқылы алынды.

115-тәжірибе. Температура 150 °С және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,4 г (11,7 %) салицил қышқылы алынды.

116-тәжірибе. Температура 170 °С және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,9 г (51 %) салицил қышқылы алынды.

117-тәжірибе. Температура 180 °С және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,5 г (66 %) салицил қышқылы алынды.

118-тәжірибе. Температура 190 °С және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,9 г (77%) салицил қышқылы алынды.

119-тәжірибе. Температура 200 °С және барлық реакция шарттары 107-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,9 г (51%) салицил қышқылы алынды.

120-тәжірибе. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этилкөмірқышқылының натрий тұзын және 3,88 г (0,0417 моль) фенолды автоклавқа салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 7 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: Т = 160 °С, Р = 10 атм, τ = 5 сағат (4 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге

қалдырылады. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 4 рет толуолмен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен pH~1 болғанша қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтрлеп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде 1,0 г (27 %) салицил қышқылы ($Т_б$=158-159 °С) алынды.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен K_2CO_3 қатысында карбоксилдеу реакциясының мақсатты өнім шығымына катализатордың әсері

121-тәжірибе. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этилкөмірқышқылының натрий тұзын және 3,53 г (0,0375 моль) фенолды және 0,035 г (0,0025 моль) K_2CO_3 салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 7 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: Т = 160 °С, Р = 10 атм, τ = 5 сағат (6 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырылады. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 4 рет толуолмен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен pH~1 болғанша қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтрлеп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде 1,51 г (45,4 %) салицил қышқылы ($Т_б$ = 158-159 °С) алынды.

122-тәжірибе. K_2CO_3-тің мөлшері 0,11 г (0,0008 моль) және барлық реакция шарттары 121-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,88 г (56,8 %) салицил қышқылы алынды.

123-тәжірибе. K_2CO_3-тің мөлшері 0,175 г (0,00137 моль) және барлық реакция шарттары 121-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,04 г (61,6 %) салицил қышқылы алынды.

124-тәжірибе. K_2CO_3-тің мөлшері 0,245 г (0,00185 моль) және барлық реакция шарттары 121-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,33 г (70,1 %) салицил қышқылы алынды.

125-тәжірибе. K_2CO_3-тің мөлшері 0,280 г (0,002 моль) және барлық реакция шарттары 121-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,99 г (60,1 %) салицил қышқылы алынды.

126-тәжірибе. K_2CO_3-тің мөлшері 0,35 г (0,0025 моль) және барлық реакция шарттары 121-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,78 г (53,7 %) салицил қышқылы алынды.

127-тәжірибе. K_2CO_3-тің мөлшері 1,75 г (0,0138 моль) және барлық реакция шарттары 121-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 0,06 г (1,8 %) салицил қышқылы алынды.

128-тәжірибе. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этилкөмірқышқылының натрий тұзын және 3,53 г (0,0375 моль) фенолды және 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 7 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: T = 140 °C, P = 10 атм, τ = 5 сағат (6 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырылады. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 4 рет толуолмен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен pH~1 болғанша қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтрлеп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде 0,64 г (19,4 %) салицил қышқылы ($T_б$ = 158-159 °C) алынды.

129-тәжірибе. Температура 150 °C және барлық реакция шарттары 128-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 1,59 г (47,8 %) салицил қышқылы алынды.

130-тәжірибе. Температура 170 °C және барлық реакция шарттары 128-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,62 г (78,9 %) салицил қышқылы алынды.

131-тәжірибе. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08г (0,0275 моль) этилкөмірқышқылының натрий тұзын және 3,53 г (0,0375 моль) фенолды және 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 7 атм қысымға жеткізіп, араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: T = 160 °C, P = 7 атм, τ = 5 сағат (6 сағат температураны көтеріп, 1 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырылады. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 4 рет толуолмен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен pH~1 болғанша қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтрлеп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде 2,12 г (64 %) салицил қышқылы ($T_б$=158-159 °C) алынды.

132-тәжірибе. Қысымды 13 атм және барлық реакция шарттары 131-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,30 г (69,2 %) салицил қышқылы алынды.

133-тәжірибе. Қысымды 16 атм және барлық реакция шарттары 131-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,23 г (67,2 %) салицил қышқылы алынды.

134-тәжірибе. Автоклавтың ішіндегі 100 мл шыны реакторға 3,08 г (0,0275 моль) этилкөмірқышқылының натрий тұзын және 3,53 г (0,0375 моль) фенолды және 0,245 г (0,00185 моль) K_2CO_3 салады, содан кейін ауасыз инертті орта жасау үшін 2 рет көміртек диоксидімен үрлеп, 7 атм қысымға жеткізіп,

араластырғышты қосып, қыздырады. Реакция жағдайы: Т = 160 °С, Р = 10 атм, τ = 7 сағат (6,5 сағат температураны көтеріп, 0,5 сағат ұстап тұрады). Процесс аяқталған соң түнге қалдырылады. Келесі күні реактордағы реакциялық қоспаны 25 мл дистелденген сумен өңдейді (толығымен еріп, мөлдір ерітінді пайда болу керек), содан кейін реакцияға түспей қалған фенолдан айырылу үшін ерітіндіні 5 мл-ден 4 рет толуолмен экстракциялайды, бұдан кейін концентрленген тұз қышқылымен pH~1 болғанша қышқылды ортаға дейін жеткізіп, түзілген тұнбаны Шотт сүзгісінде фильтрлеп кептіреді. Содан кейін вакуум-пистолетте 1 сағ кептіреді. Нәтижесінде 1,95 г (58,6 %) салицил қышқылы ($Т_б$ = 158-159 °С) алынды.

135-тәжірибе. Реакцияны жүргізу уақыты 7 сағат (5 сағат температураны көтеріп, 2 сағат ұстап тұрады) және барлық реакция шарттары 134-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,53 г (76,3 %) салицил қышқылы алынды.

136-тәжірибе. Реакцияны жүргізу уақыты 7 сағат (4 сағат температураны көтеріп, 3 сағат ұстап тұрады) және барлық реакция шарттары 134-тәжірибеде көрсетілгендей фенолды карбоксилдеу реакциясы жүргізілді. Нәтижесінде 2,66 г (80 %) салицил қышқылы алынды.

3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

3.1 Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу

Мұнайхимия өндірісінің көптонналы өнімінің бірі болып табылатын α-олефиндер беттік активті заттар, синтетикалық майлағыштар, спирт-пластификаторлар, май қышқылдары және олардың туындыларын және полимерлі материалдар синтездеуде қолданылатын мономерлерді алуда бастапқы өнім болып табылады [24, 215-бет]. α-Олефиндер негізінде алынатын бағалы май қышқылдары туындыларының бірі – кең практикалық қолданысқа ие күрделі эфирлер. Олардың көпшілігіне жағымды иіс тән, сондықтан олар хош иісті заттарретінде парфюмерлі және косметикалық өнімдер құрамында болады [115]. Олардың кейбір түрлеріне биологиялық активтілік тән, сондықтан олар дәрілік заттардың (валидол, корвалол және т.б.) немесе оларды синтездеу кезіндегі аралық өнімдер құрамына кіреді [116, 117].

Олефиндерден күрделі эфирлерді синтездеудің маңызды әдісіне оларды металкомплексті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы жатады. Күрделі эфирлерді алудың басқа әдістеріне қарағанда олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеудің артықшылығына процестің бірсатылылығы, процесті жүргізудің оңайлығы және бастапқы шикізаттардың қолжетімділігі жатады. Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында ең жоғары каталитикалық активтілікті периодтық жүйедегі VIII топтың металдар комплекстері негізіндегі катализаторлар көрсетеді [7, 18-бет; 15, 27-бет; 118]. Бұл катализаторларлың каталитикалық активтілігі, тұрақтылығы және селективтілігі комплекстүзушінің типіне, координациялық сфераның құрамына, синтез жүргізу шартына және сыртқы тұрақтандырғыштар мен промоторлардың түріне байланысты болады. Қазіргі уақытта фосфин негізіндегі палладий комплекстері катализаторлары өзінің ноль- және еквалентті түріндегі донорлы және акцепторлы қасиеттеріне байланысты ең перспективті болып табылады [10, 3435-бет; 16, 2858-бет; 119; 120]. Палладийдің фосфин комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйенің тұрақтандырғыштары ретінде негізінен ішкі координациялық сфераның лигандасымен бірдей қосылыстар қолданылады (негізінен трифенилфосфин). Бұл қосылыстардың тұрақтандыру функциясын лигандалық алмасу реакциясы арқасында жүретін каталитикалық циклдің активті комплекстерінің дезактивациясын болдырмайтын негізгі комплекстің тұрақтануымен байланыстырады. Сыртқы промоторлар ретінде әр түрлі Бренстед қышқылдары пайдаланылады. Олар каталитикалық цикл реакциясында ең басты рөл ойнайтын палладийдің аралық гидридті комплекстерінің генерирленуін оңайлатады [121, 122].

Органикалық субстраттарды көміртек монооксиді арқылы карбонилдеу реакциясында металкомплексті катализаторлардың промоторы ретінде Льюис қышқылдарын қолдану туралы публикациялар аз [123]. Стиролды және пентен-1-ді гидроэтерификациялау реакциясында палладий комплекстері негізіндегі

каталитикалық жүйенің промоторы ретінде $Al(CF_3SO_3)_3$ және $Al(CH_3SO_3)_3$ типті Льюис қышқылдарының эффективті болғандығы және оларды Бренстед қышқылдарының орнына эффективті қолдануға болатындығы [29, 561-бет; 230, 645-бет] жұмыстарда көрсетілген. Сонымен қатар, бұл жұмыстарда металкомплексті катализаторлардың промоторы ретінде $AlCl_3$-тің қолданылуының эффективтілігі аз екені көрсетілген.

Проф. Х. А. Суербаев әріптестерімен бірге (әл-Фараби атындағы Қазақ ҰУ-нің физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасы) практикалық құнды карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін α-олефиндерді палладий фосфин комплекстері негізіндегі катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясын қолдану саласында қарқынды зерттеулер жүргізген [124-134].

Диссертациялық жұмыс осы зерттеулерді әрі қарай дамыту және оңтайландыру мақсатымен олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында құрамында промоторлар ретінде $AlCl_3$, TsOH бар Pd-каталитикалық жүйелерінің активтілігін зерттеуге арналған. Бұл жұмыстың негізгі мақсаты – терминалды олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында промотор ретінде $AlCl_3$, TsOH бар Pd-каталитикалық жүйелерін қолдану мүмкіндігін, жүру бағыттарын және реакцияны жүргізудің оптималды параметрлерін анықтау.

3.1.1 Гексен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

$$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{МКt}} CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2COOC_2H_5 + CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 \qquad (3.1)$$

$$\text{МКt}=PdCl_2(PPh_3)_2\text{-}PPh_3\text{-}AlCl_3$$

Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында зерттелген құрамында промотор ретінде алюминий үш хлориді бар үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйенің каталитикалық активтілігі зерттелді. Гексен-1-ді көміртегі монооксидінің төмен қысымында (≤ 25 атм) гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін құрамында промотор ретінде $AlCl_3$ бар $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйенің жоғары каталитикалық активтілігі көрсетілді. Реакция екі изомерлі өнімдер - сызықты (энант қышқылының этил эфирі (ЭҚЭЭ)) және тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі (2-МКҚЭЭ)) өнімдердің түзілуімен жүретіндігі дәлелденді.

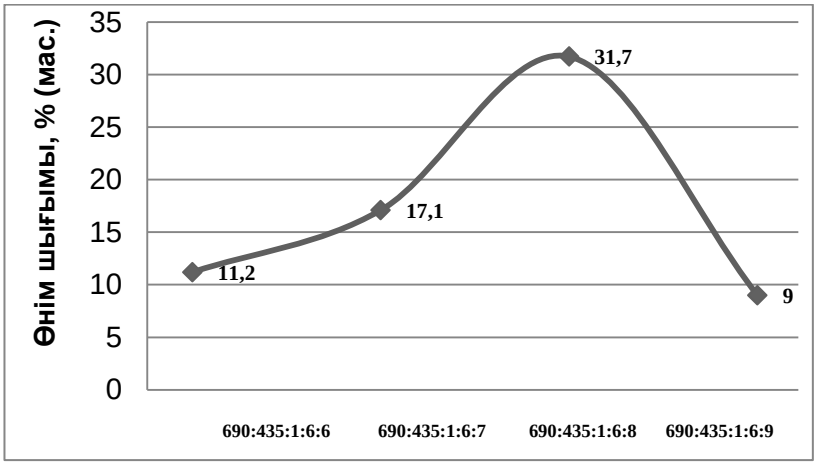
Бұл екі изомердің қайнау температурасы өте жақын болғандықтан олардың шығым қатынастары хромато-масс спектрометр әдісімен (Agilent 7890A/5975C хромато-масс спектрометр (АҚШ)) анықталды (2-ші бөлім, 47 бет). Мақсатты өнімдердің шығымына әр түрлі реакцияны жүргізу шарттары (температура, CO қысымы, реакцияны жүргізу ұзақтығы, бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы) әсер ететіндігі анықталды.

Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ әсері зерттелді (кесте 2, сурет 24).

Кесте 2 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы $PdCl_2(PPh_3)$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйедегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының өнім шығымына әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы [Pd]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		T, °C	P, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:6	100	20	5	11,2
690:435	1:6:7	100	20	5	17,1
690:435	1:6:8	100	20	5	31,7
690:435	1:6:9	100	20	5	9,0



Сурет 24 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйедегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының өнім шығымына әсері

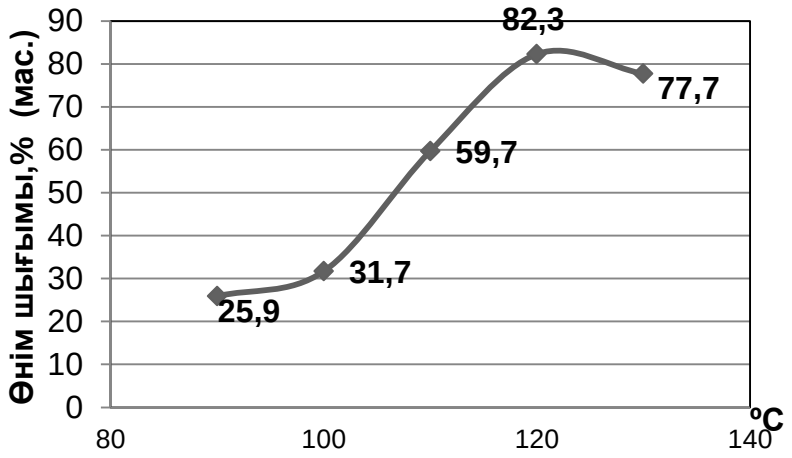
Зерттелген каталитикалық жүйенің промотор ретінде алынған $AlCl_3$ мен басқа компоненттерінің ($PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$) қатынасының реакция өнімінің шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Бұл қатынастың [Pd]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ 1:6:6-дан 1:6:8-ге дейін өсуі реакция өнімінің 11,2 %-дан 31,7 %-ға өсіреді. Бұл қатынастың әрі қарай 1:6:9-ға дейін өсуі өнім шығымын күрт 9,0 %-ға дейін төмендетеді. Сонымен, каталитикалық жүйенің ең оңтайлы қатынасы [Pd]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:6:8 екендігі анықталды.

Температураның реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$=1:6:8) оңтайлы көрсеткіші табылған соң, температураның өнім шығымына әсерін зерттедік. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 3-кесте мен 25-суретте келтірілген.

Кесте 3 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы температураның өнім шығымына әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы [Pd]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, °С	Р, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:8	90	20	5	25,9
690:435	1:6:8	100	20	5	31,7
690:435	1:6:8	110	20	5	59,7
690:435	1:6:8	120	20	5	82,3
690:435	1:6:8	130	20	5	77,7



Сурет 25 – Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері

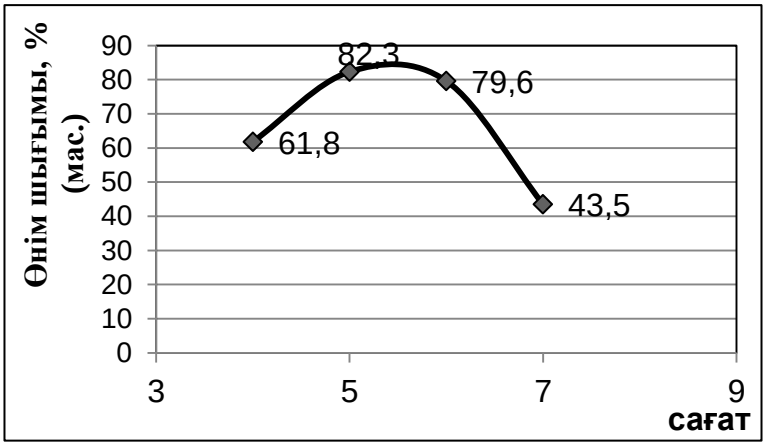
Реакция өнім шығымының температурадағы тәуелділігі бұл жолы да экстремалды түрде болатындығы дәлелденді. Зерттелген температура өзгерісінің реакция өнімінің шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Себебі, температураның 90°С-тан 120°С-қа дейін өсуі реакция өнімінің шығымын 25,9%-дан 82,3%-ға дейін жоғарлатады. Алынған нәтижелерге сәйкес, оңтайлы температура 120ºС болатындығы табылды.

Процестің жүру уақытының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:6:8), температураның (Т = 120ºС) оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, реакцияның жүру уақытының өнім шығымына әсері зерттелді. Реакцияның жүру уақытының 5 сағаттан 7 сағатқа дейін өзгерісі реакция өнімінің шығымын 82,3 %-дан 43,5 %-ға дейін күрт төмендетеді. Ең оптималды реакцияның жүру уақыты 5 сағат болатындығы анықталды. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 4-кесте мен 26-суретте келтірілген.

Кесте 4 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына процесті жүргізу уақытының әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы [Pd]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, ^{0}С	Р, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:8	120	20	4	61,8
690:435	1:6:8	120	20	5	82,3
690:435	1:6:8	120	20	6	79,6
690:435	1:6:8	120	20	7	43,5



Сурет 26 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына процесті жүргізу уақытының әсері

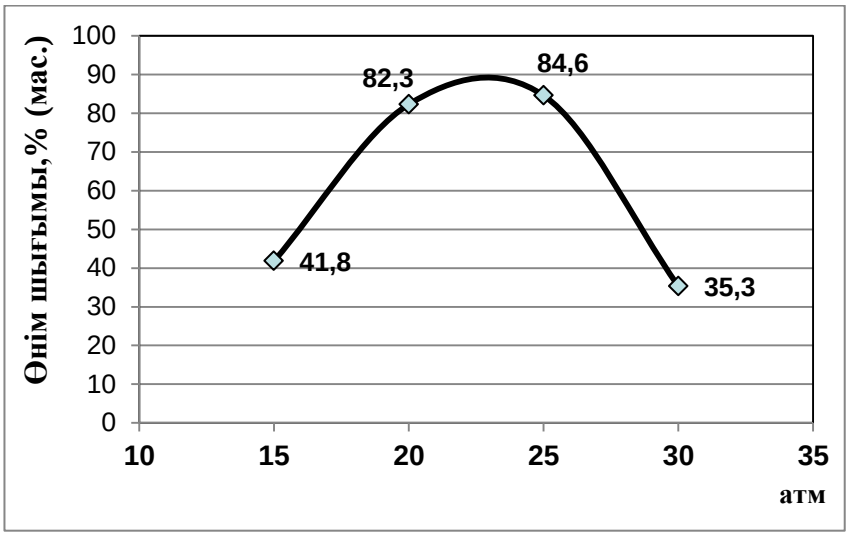
Көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынастарының ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:6:8), температураның (Т = 120 ºС),реакцияның жүру ұзақтығының (τ = 5 сағ.) оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, реакцияның өнім шығымына көміртек

монооксиді қысымының әсері зерттелді. Алынған нәтижелерден, көміртек монооксиді қысымының зерттелген реакция өнім шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Көміртек монооксиді қысымының 15 атм-дан 25 атм-ға дейін өсуі нәтижесінде реакция өнімінің шығымы 41,8 %-дан 84,6 %-ға жоғарылады. Ал қысымды келесі кезекте көтеру реакция өнімінің шығымын 84,6 %-дан 35,3%-ға дейін күрт төмендетіп жіберді. Ең оңтайлы көміртек монооксидінің қысымы 25 атм болатындығы табылды.Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 5-кесте мен 27-суретте келтірілген.

Кесте 5 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына көміртек монооксидіқысымының әсері

Бастапқы реагенттер қатынасы[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы [$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, °С	Р, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:8	120	15	5	41,8
690:435	1:6:8	120	20	5	82,3
690:435	1:6:8	120	25	5	84,6
690:435	1:6:8	120	30	5	35,3



Сурет 27 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына көміртек монооксиді қысымының әсері

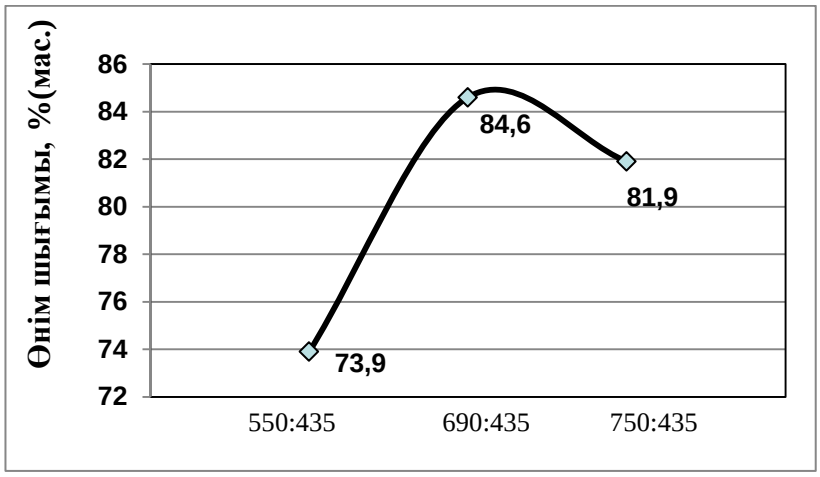
Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының ([$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$] = 1:6:8), температураның (Т = 120 ºС), реакцияның жүру ұзақтығының (τ = 5 сағ.) көміртек монооксиді

қысымының (P_{CO} = 2,5 МПа) оңтайлы көрсеткіштері анықталған соң, бастапқы реагенттердің мольдік қатынастарының әсері зерттелді. Зерттелген бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Бұл қатынастың $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$ 550:435-дан 690:435-ке дейін өсуі реакция өнімінің шығымын 73,9 %-дан 84,6 %-ға өсіреді. Бұл қатынастың әрі қарай 700:435-ға дейін өсуі өнім шығымын шамалы 81,9 %-ға дейін төмендетеді. Ең оптималды бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5]$ = 690:435 болатындығы анықталды.Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 6-кесте мен 28-суретте келтірілген.

Кесте 6 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының әсері

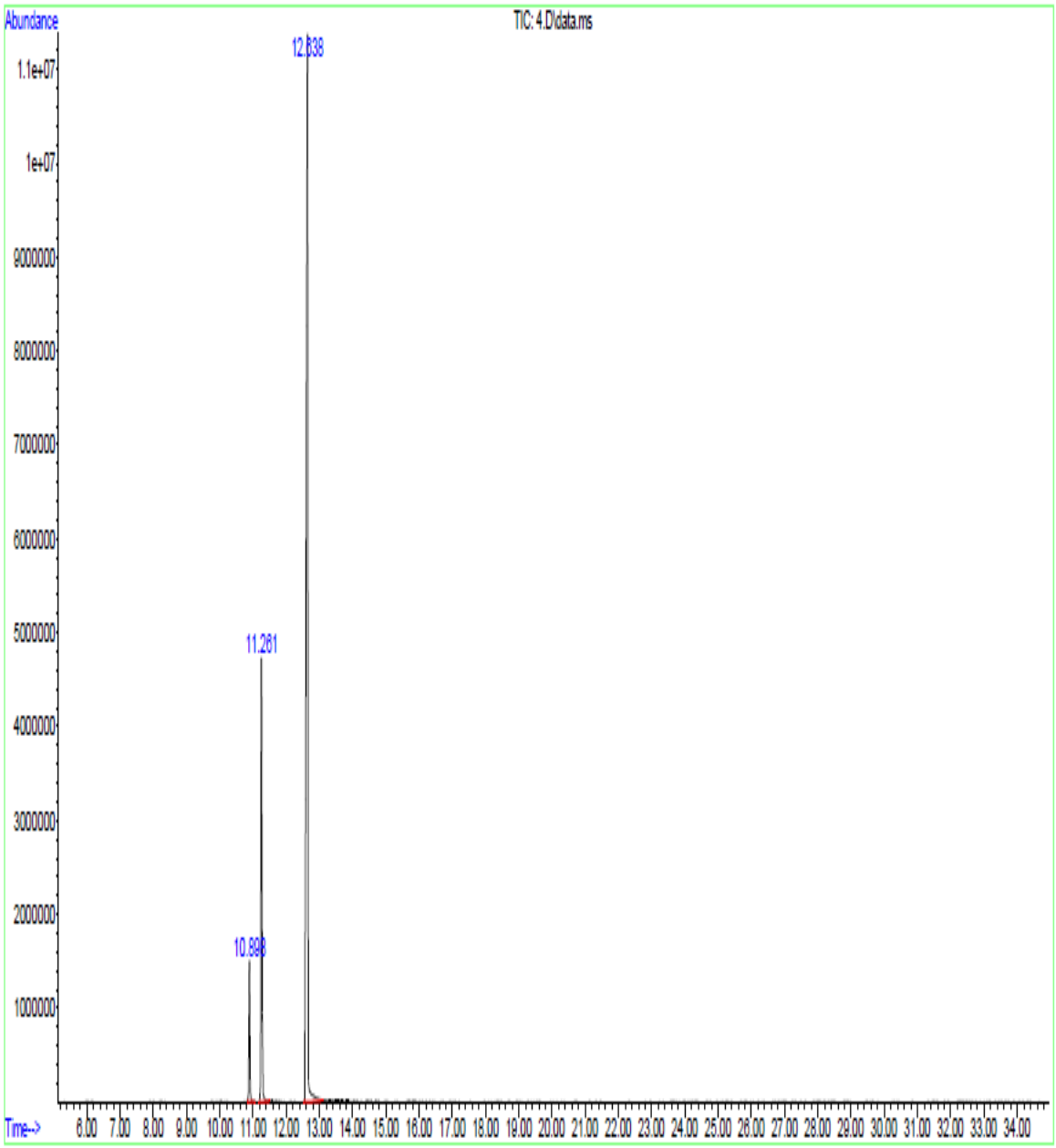
Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: $[AlCl_3]$	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, ^0C	Р, атм	τ, сағ	
550:435	1:6:8	120	25	5	73,9
690:435	1:6:8	120	25	5	84,6
700:435	1:6:8	120	25	5	81,9



Сурет 28 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына бастапқы реагенттердің қатынасының әсері

Сонымен, гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында (≤25 атм) гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ үш компонентті жүйенің жоғары каталитикалық активтілігі барлығы анықталды. Зерттелген гексен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнім шығымына бастапқы реагенттердің және каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының, температураның, реакцияның жүру ұзақтығы мен көміртек монооксиді қысымыңәсері зерттелді. Нәтижесінде реакцияны жүргізудің оптималды

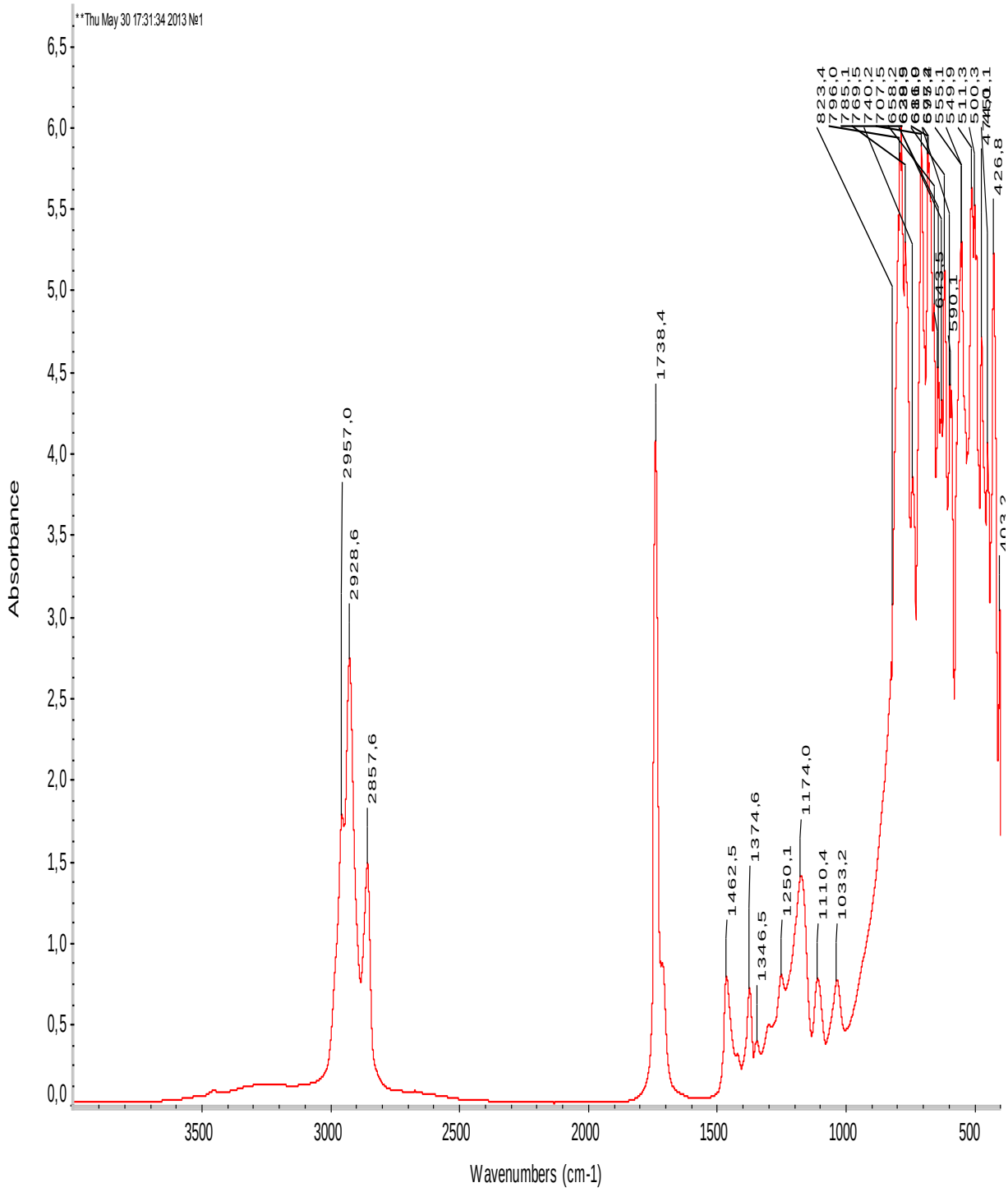
параметрлері анықталды: $[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$ = 690:435:1:6:8, T = 120 ºС, τ = 5 сағ., P_{CO} = 2,5 МПа. Осы зерттелген реакцияны жүргізудің табылған оптималды жағдайларында өнім шығымы 84,6% құрайды. Хромато – масс спектр анализы бойынша өнім 77,8% сызықты (энант қышқылының этил эфирі) және 22,2% тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды (29-сурет).



Сурет 29 – Табылған оптималды параметрлерде жүргізілген гексен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімнің хроматограммасы

30-суретте $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйесі қатысында гексен-1-ді көміртек монооксиді және этанолмен гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының мақсатты өнімінің (ЭҚЭЭ + 2МКҚЭЭ) ИҚ-спектрі келтірілген.

ИҚ-спектрінде 1738,4 $см^{-1}$ толқын санында (C=O күрделі эфир тобы) айқын жұтылу жолақтары, 1033-1300 $см^{-1}$ толқын сандарында («эфирлік жолақтар») сипаттайтын анық жұтылу жолақтары және 2857-2928 $см^{-1}$ толқын сандарында CH-, CH_2- және CH_3- топтарының жұтылу жолақтары (CH_3, CH_2 және CH – топтар) байқалады [135-137].



Сурет 30 – Гексен-1-ді үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйенің қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімінің ИҚ- спектрі

3.1.2 Гексен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында зерттелген құрамында промотор ретінде паратолуолсульфоқышқылы бар үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйенің каталитикалық активтілігі зерттелді. Гексен-1-ді көміртегі монооксидінің төмен қысымында (≤ 20 атм) гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін құрамында промотор ретінде бар $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйенің жоғары каталитикалық активтілігі көрсетілді. Реакция екі изомерлі өнімдер – сызықты (энант қышқылының этил эфирі (ЭҚЭЭ)) және тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі (2МКҚЭЭ)) өнімдердің түзілуімен жүретіндігі дәлелденді.

$$CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH{=}CH_2 + CO + C_2H_5OH \xrightarrow{MKt} CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2COOC_2H_5 + CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH \quad (3.2)$$

$MKt = PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$

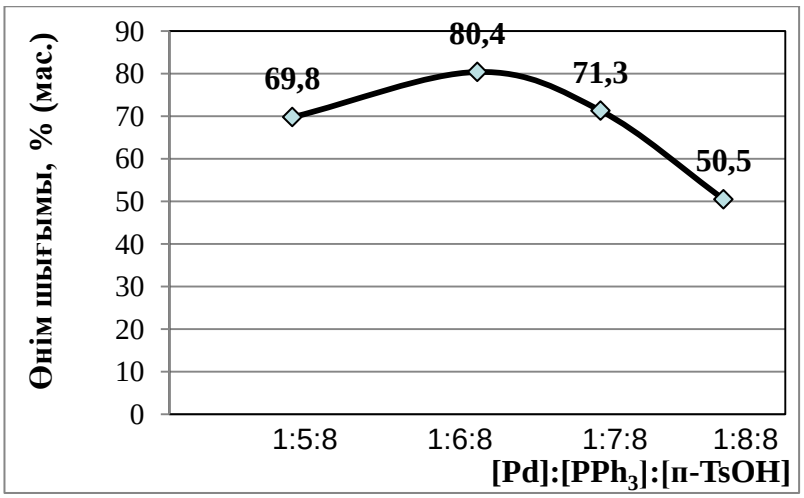
Бұл екі изомердің қайнау температурасы өте жақын болғандықтан олардың шығым қатынастары хромато-масс спектрометр методикасымен (Agilent 7890A/5975C хромато-масс спектрометр (АҚШ)) анықталды (3-ші бөлім, 54 бет). Мақсатты өнімдердің шығымына әр түрлі реакцияны жүргізу шарттары (температура, CO қысымы, реакцияны жүргізу ұзақтығы, бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы) әсер ететіндігі анықталды.

Каталитикалық жүйе компоненттерінің ішіндегі PPh_3-нің (тұрақтандырғыш) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына каталитикалық жүйе компоненттерініңішіндегі PPh_3-нің (тұрақтандырғыштың**)** мольдік қатынасының $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] әсері зерттелді (7-кесте, 31-сурет).

Кесте 7 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйедегі тұрақтандырғыштың (PPh_3) мольдік қатынасының өнім шығымына әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$: $[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: [п-TsOH]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		T, °C	P, атм	τ, сағ	
690:435	1:5:8	120	20	6	69,8
690:435	1:6:8	120	20	6	80,4
690:435	1:7:8	120	20	6	71,3
690:435	1:8:8	120	20	6	50,5



Сурет 31 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйедегі тұрақтандырғыштың (PPh_3) мольдік қатынасының өнім шығымына әсері

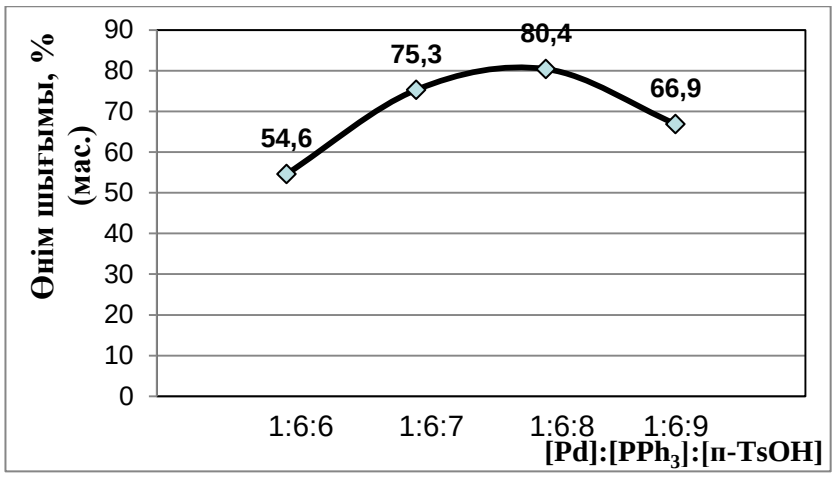
Зерттеу барысында тұрақтандырғыштың мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Бұл қатынастың $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 1:5:8 ден 1:8:8-ге дейін аралықта зерттелді. Зерттеу барысында 50,5 %-дан 80,4 %-ға дейін өзгерді. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 7-кесте мен 31-суретте келтірілген.

Каталитикалық жүйе компоненттерінің ішіндегі п-TsOH-нің (промотордың) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына каталитикалық жүйе компоненттерініңішіндегі п-TsOH-нің (промотордың)мольдік қатынасының $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] әсері зерттелді (8-кесте, 32-сурет).

Кесте 8 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйедегі промотордың (п-TsOH) мольдік қатынасының өнім шығымына әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$: $[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: [п-TsOH]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		T, °C	P, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:6	120	20	6	54,6
690:435	1:6:7	120	20	6	75,3
690:435	1:6:8	120	20	6	80,4
690:435	1:6:9	120	20	6	66,9



Сурет 32 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйедегі промотордың (п-TsOH) мольдік қатынасының өнім шығымына әсерін зерттеу диаграммасы

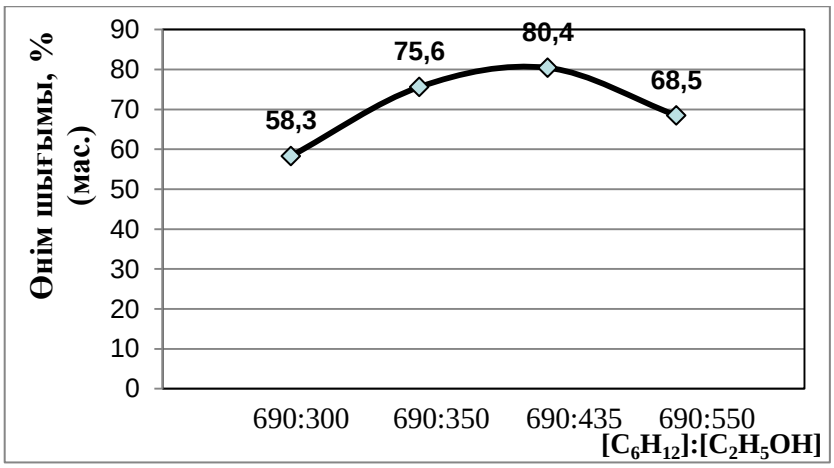
Зерттелген каталитикалық жүйенің промотор ретінде алынған п-TsOHмен басқа компоненттерінің ($PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH) қатынасының реакция өнімінің шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Бұл қатынастың [Pd]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:6:6-дан 1:6:8-ге дейін өсуі реакция өнімінің 54,6 %-дан 80,4 %-ға өсіреді. Бұл қатынастың әрі қарай 1:6:9-ға дейін өсуі өнім шығымын күрт 13,5 %-ға дейін төмендетеді. Сонымен, каталитикалық жүйенің ең оңтайлы қатынасы [$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:6:8 – екендігі анықталды.

Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының ([$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[п-TsOH] = 1:6:8), температураның (Т = 120ºС), реакцияның жүру ұзақтығының (τ = 6 сағ.) көміртек монооксиді қысымының (P_{CO} = 2,0 МПа) оңтайлы көрсеткіштері анықталған соң, бастапқы реагенттердің мольдік қатынастарының әсері зерттелді.

Кесте 9 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының әсері

Бастапқы реагенттер қатынасы [C_6H_{12}]: [C_2H_5OH]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы [$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]: [п-TsOH]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы (ЭҚЭЭ+2 МКҚЭЭ) шығым, % (масс.)
		Т, °С	Р, атм	τ, сағ	
690:300	1:6:8	120	20	6	58,3
690:350	1:6:8	120	20	6	75,64
690:435	1:6:8	120	20	6	80,4
690:550	1:6:8	120	20	6	68,54



Сурет 32 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының әсерінің графигі

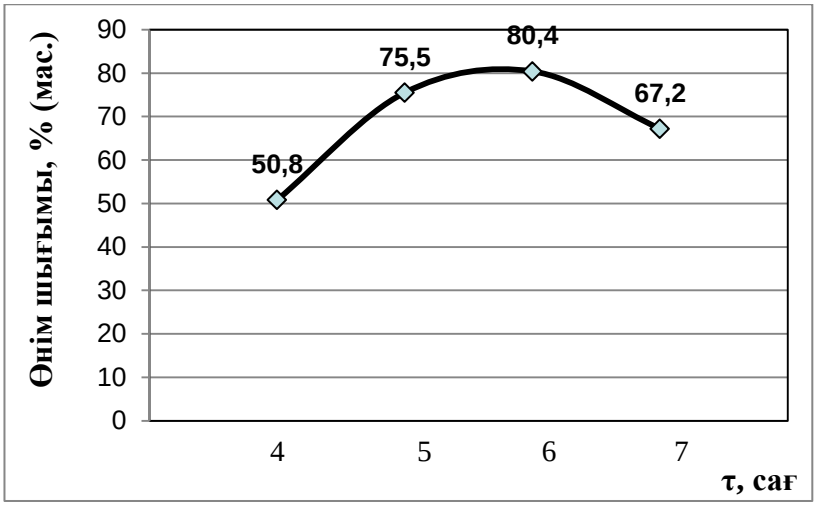
Зерттелген бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Бұл қатынастың $[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]$ = 690:435-дан 690:550-ке дейін өсуі реакция өнімінің шығымын 68,54 %-дан 80,4 %-ға өсіреді. Бұл қатынастың әрі қарай 690:550-ға дейін өсуі өнім шығымын 11,86 %-ға дейін төмендетеді.Ең оптималды бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы $[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]$ = 690:435 болатындығы анықталды. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 9-кесте мен 33-суретте келтірілген.

Процестің жүру уақытының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының ($[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$[п-TsOH] = 1:6:8),температураның (Т=120 ºС) оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, реакцияның жүру уақытының өнім шығымына әсері зерттелді.

Кесте 10 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына процесті жүргізу уақытының әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]:[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:$ [п-TsOH]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, °С	Р, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:8	120	20	4	50,8
690:435	1:6:8	120	20	5	75,5
690:435	1:6:8	120	20	6	80,4
690:435	1:6:8	120	20	7	67,2



Сурет 34 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына реакцияның жүру уақытының әсері

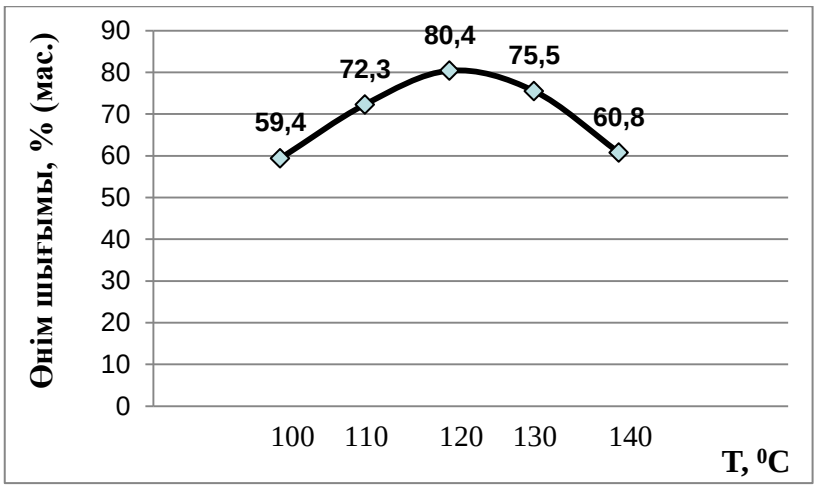
Реакцияның жүру уақытының 4 сағаттан 7 сағатқа дейін өзгерісі реакция өнімінің шығымын 80,4 %-дан 50,8 %-ға дейін күрт төмендетеді. Ең оптималды реакцияның жүру уақыты 6 сағат болатындығы анықталды.Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 10-кесте мен 34-суретте келтірілген.

Температураның реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 1:6:8) оңтайлы көрсеткіші табылған соң,температураның өнім шығымына әсерін зерттедік. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 11-кесте мен 35-суретте келтірілген.

Кесте 11 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы температураның өнім шығымына әсерін зерттеу

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$: $[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: [п-TsOH]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, °С	Р, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:8	100	20	6	59,4
690:435	1:6:8	110	20	6	72,27
690:435	1:6:8	120	20	6	80,4
690:435	1:6:8	130	20	6	75,50
690:435	1:6:8	140	20	6	60,8



Сурет 35 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері

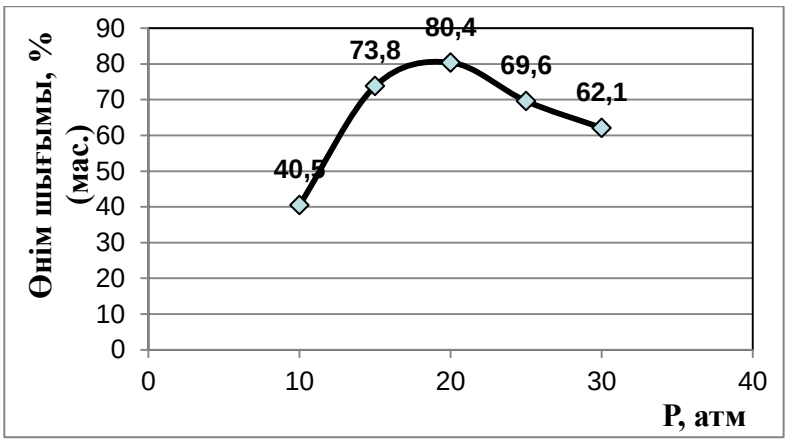
Реакция өнімі шығымының температурадағы тәуелділігі бұл жолы да экстремалды түрде болатындығы дәлелденді. Зерттелген температура өзгерісінің реакция өнімінің шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды.Себебі, температураның 100°С-тан 120°С-қа дейін өсуі реакция өнімінің шығымын 59,4 %-дан 80,4 %-ға дейін жоғарлатады. Алынған нәтижелерге сәйкес, оңтайлы температура 120 ºС болатындығы табылды.

Көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнім шығымына әсері

Гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынастарының ($[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 1:6:8), температураның (Т = 120 ºС),реакцияның жүру ұзақтығының (τ = 6 сағ.) оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, реакцияның өнім шығымына көміртек монооксиді қысымының әсері зерттелді.

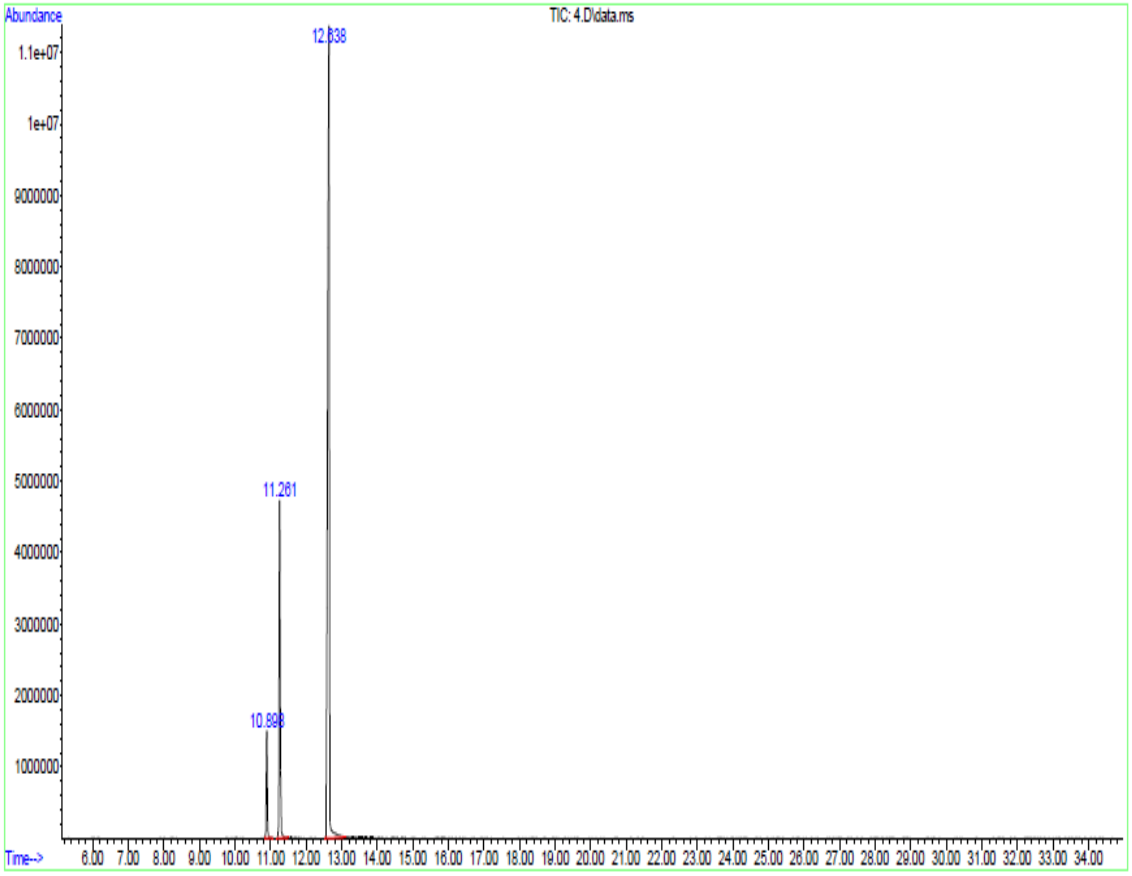
Кесте 12 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына көміртек монооксиді қысымының әсері

Бастапқы реагенттер қатынасы $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:[п-TsOH]	Реакцияны жүргізу шарттары			Жалпы шығым, % (масс.)
		Т, °С	Р, атм	τ, сағ	
690:435	1:6:8	120	10	6	40,5
690:435	1:6:8	120	15	6	73,8
690:435	1:6:8	120	20	6	80,4
690:435	1:6:8	120	25	6	69,64
690:435	1:6:8	120	30	6	62,13



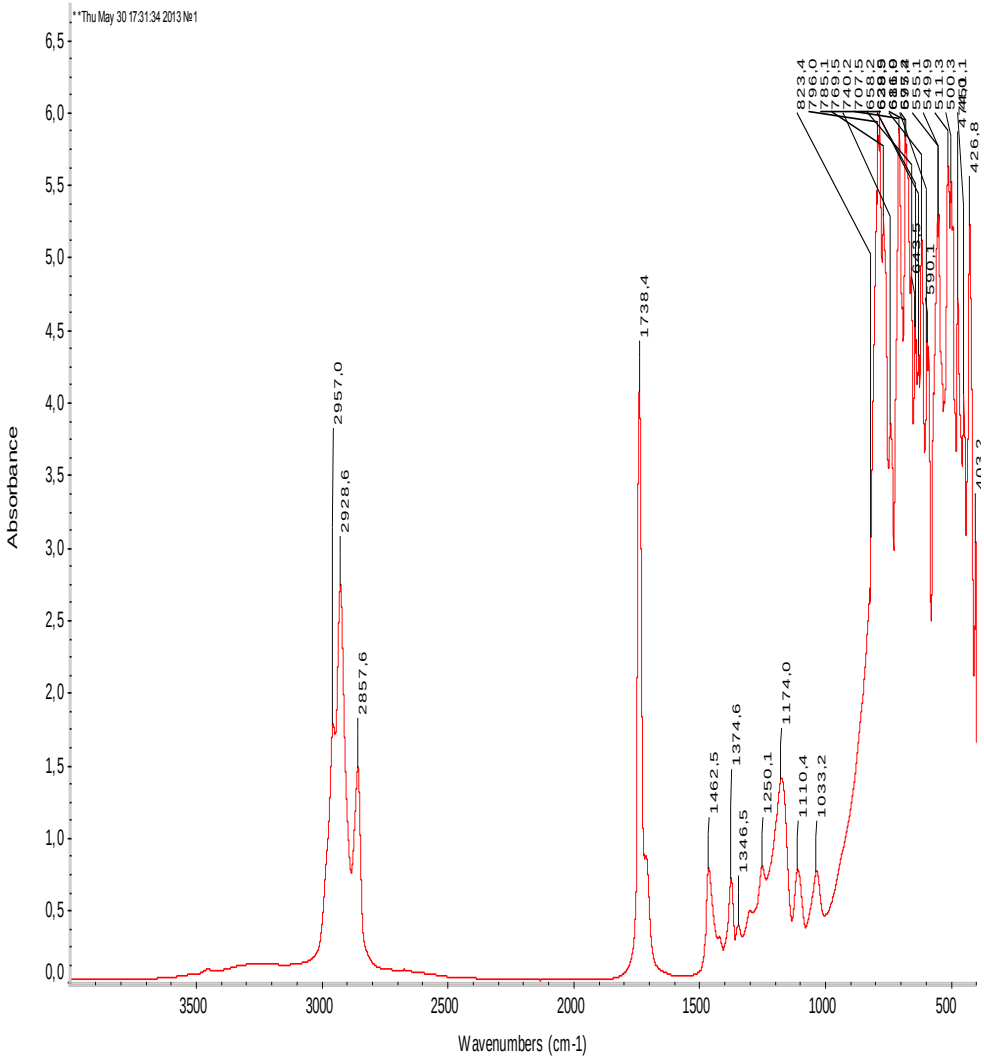
Сурет 36 – Гексен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына қысымның әсері

Алынған нәтижелерден, көміртек монооксиді қысымының зерттелген реакция өнім шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Көміртек монооксиді қысымының 10 атм-дан 20-атм-ға дейін өсуі нәтижесінде реакция өнімінің шығымы 40,5%-дан 80,4%-ға жоғарылады. Ең оңтайлы көміртек монооксидінің қысымы 20 атм болатындығы табылды.Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 12-кесте мен 36-суретте келтірілген.



Сурет 37 – Табылған оптималды параметрлерде жүргізілген гексен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімнің хроматограммасы

Сонымен, гексен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында (≤20 атм) гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH үш компонентті жүйенің жоғары каталитикалық активтілігі барлығы анықталды. Зерттелген гексен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнім шығымына бастапқы реагенттердің және каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасының, температураның, реакцияның жүру ұзақтығы мен көміртек монооксиді қысымын әсері зерттелді. Нәтижесінде реакцияны жүргізудің оптималды параметрлері анықталды: $[C_6H_{12}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 690:435:1:6:8, T = 120ºC, τ = 6 сағ., P_{CO} = 2,0 МПа. Осы зерттелген реакцияны жүргізудің табылған оптималды жағдайларында өнім шығымы 80,4% құрайды. Алынған нәтижелер хромато – масс спектр анализі бойынша өнім 77,8% сызықты (энант қышқылының этил эфирі) және 22,2% тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды (37-сурет).



Сурет 38 – Гексен-1-ді үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйенің қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімінің ИҚ-спектрі

38-Суретте $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйесі қатысында гексен-1-ді көміртек монооксиді және этанолмен гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының мақсатты өнімінің (ЭҚЭЭ + 2МКҚЭЭ) ИҚ-спектрі келтірілген. ИҚ- спектрінде 1738,4 $см^{-1}$ толқын санында (С=О күрделі эфир тобы) айқын жұтылу жолақтары, 1033-1300 $см^{-1}$ толқын сандарында («эфирлік жолақтар») сипаттайтын анық жұтылу жолақтары және 2857-2928 $см^{-1}$ толқын сандарында СН-, CH_2- және CH_3- топтарының жұтылу жолақтары (CH_3, CH_2 және СН – топтар) байқалады [138].

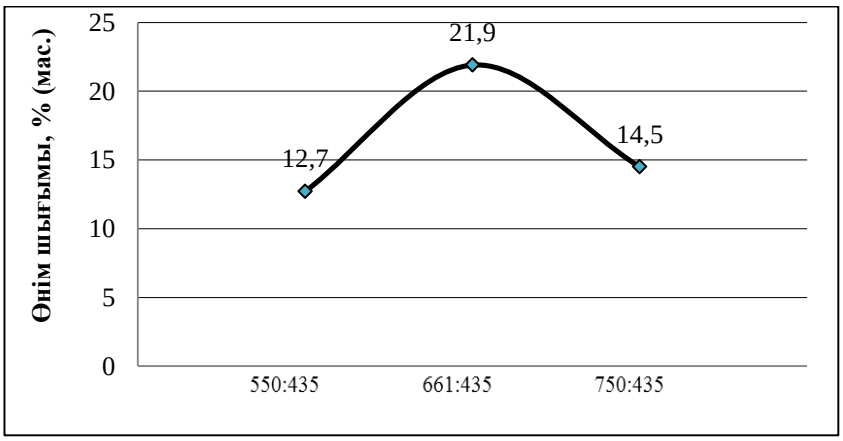
3.1.3 Октен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Алдымен октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында (20 атм) гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының әсері зерттелді. Тәжірибелер көміртек монооксидінің қысымы 20 атм-да, реакцияның жүру уақыты 5 сағат, температура 100 °С, каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:6:8 жағдайларында жүргізілген. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 13-кесте мен 39-суретте келтірілген.

Кесте 13 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакция өнімінің шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен-1]:[этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы [Pd]:[PPh_3]:[$AlCl_3$]	Т, ^{0}С	Р, атм	τ, сағ	Өнім шығымы, % (мас.)
1	550:435	1:6:8	100	20	5	12,7
2	661:435	1:6:8	100	20	5	21,9
3	750:435	1:6:8	100	20	5	14,5



Сурет 39 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакция өнімінің шығымына әсері

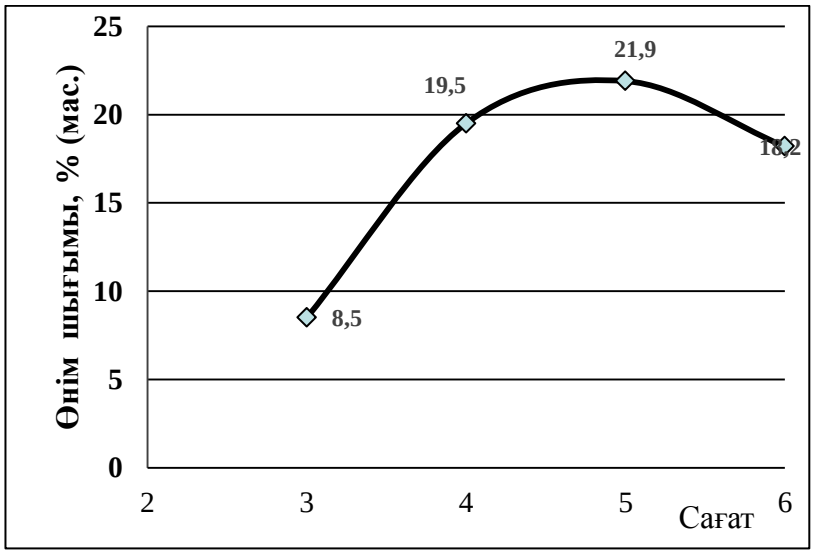
Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымының бастапқы реагенттердің мольдік қатынасына тәуелділік сызығы экстремалды түрде болып, ең оңтайлы бастапқы реагенттердің қатынасы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]$ = 661:435 болатындығы анықталды (сурет 39).

Реакцияның жүру уақытының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының оңтайлы көрсеткіші табылған соң, реакцияның жүру уақытының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 14-кесте мен 40-суретте келтірілген. Реакцияны жүргізудің оңтайлы ұзақтығы 5 сағат екендігі анықталды.

Кесте 14 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында реакцияны жүргізу уақытының өнім шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен-1]: [этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$	T, ^0C	P, атм	τ, сағ	Өнім (ПҚЭФ+ МКҚЭФ) шығымы, % (мас.)
1	661:435	1:6:8	100	20	3	8,5
2	661:435	1:6:8	100	20	4	19,5
3	661:435	1:6:8	100	20	5	21,9
4	661:435	1:6:8	100	20	6	18,2



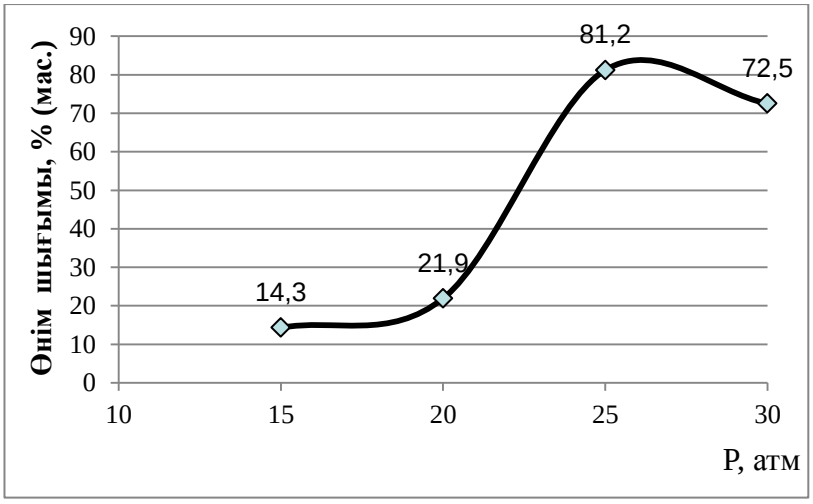
Сурет 40 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында реакцияны жүргізу уақытының өнім шығымына әсері

Көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының, реакцияның жүру уақытының оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, көміртек монооксиді қысымының өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 15-кесте мен 41-суретте келтірілген. Көміртек монооксидінің ең оптималды қысымы 25 атм болатындығы дәлелденді.

Кесте 15 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнімінің шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен-1]:[этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$	Т, °С	Р, атм	τ, сағ	Өнім (ПҚЭФ+МКҚЭФ) шығымы, % (мас.)
1	661:435	1:6:8	100	15	5	14,3
2	661:435	1:6:8	100	20	5	21,9
3	661:435	1:6:8	100	25	5	81,2
4	661:435	1:6:8	100	30	5	72,5



Сурет 41 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнім шығымына әсері

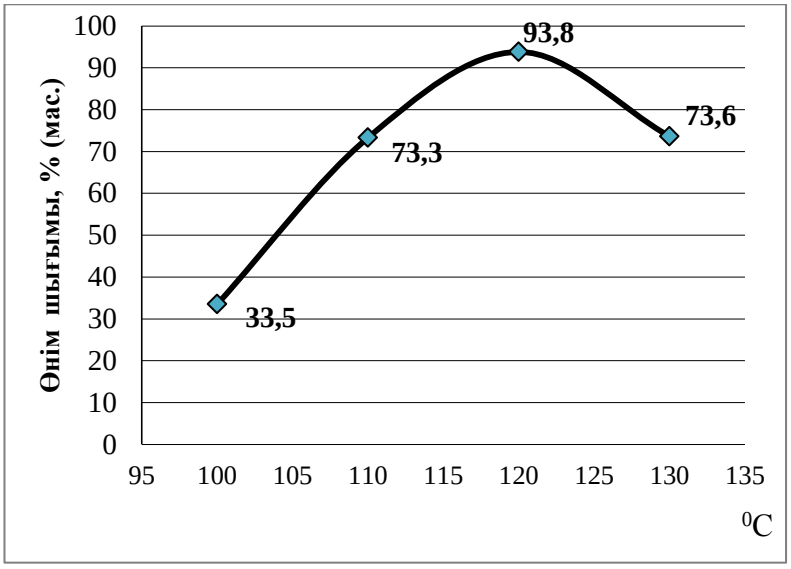
Температураның реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының, реакцияның жүру уақытының, көміртек монооксиді қысымының оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, температураның реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 16-кесте мен 42-суретте келтірілген. Реакцияның өнім шығымына температураның да

әсері күшті болатындығы анықталды. Реакцияның өнім шығымы 100 °С-де 33,5 %, 110 °С-де 73,3 %, 120 °С-де 93,8 %-ға дейін өсіп, температураны әрі қарай 130 °С-ға дейін өсіргенде 73,6 %-ға дейін күрт төмендейді.

Кесте 16 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері

№	Бастапқы реагенттер қатынасы [октен-1]: [этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$	Т, ^{0}С	Р, атм	τ, сағ	Өнім (ПҚЭФ+ МКҚЭФ) шығымы, % (мас.)
1	661:435	1:6:8	100	25	5	33,5
2	661:435	1:6:8	110	25	5	73,3
3	661:435	1:6:8	120	25	5	93,8
4	661:435	1:6:8	130	25	5	73,6



Сурет 42 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері

Каталитикалық жүйе компоненттерінің ішіндегі $AlCl_3$-тің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

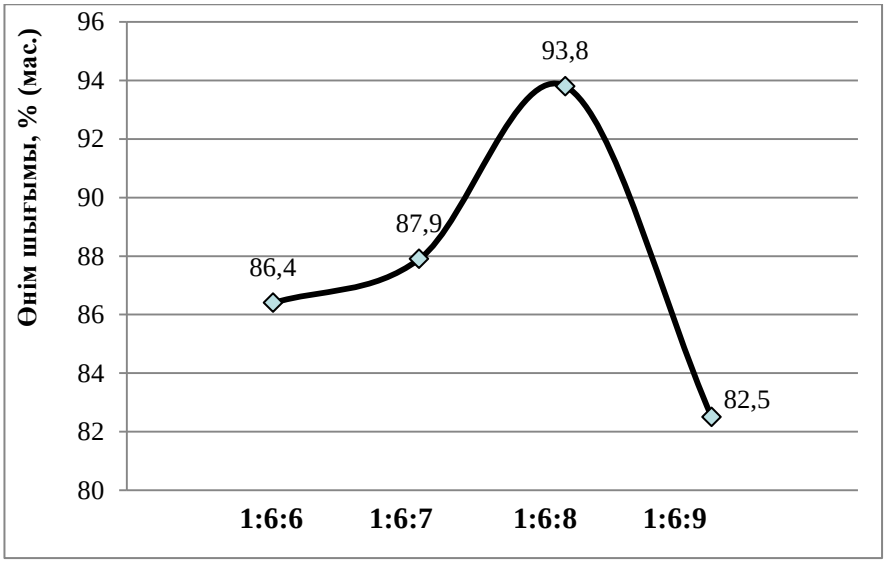
Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының, реакцияның жүру уақытының, көміртек монооксиді қысымының, температураның оңтайлы көрсеткіштері табылған соң, каталитикалық жүйе компонентіндегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 17-кесте мен 43-суретте келтірілген. Қолданылған $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйедегі $AlCl_3$-тің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері экстремалды түрде

болатындығы анықталды. Ең оңтайлы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ қатынасы 1:6:8 болатындығы дәлелденді.

Кесте 17 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйедегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттер қатынасы [октен-1]: [этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$	T, ^{0}C	P, атм	τ, сағ	Өнім (ПҚЭФ+ МКҚЭФ) шығымы, % (мас.)
1	661:435	1:6:6	120	25	5	86,4
2	661:435	1:6:7	120	25	5	87,9
3	661:435	1:6:8	120	25	5	93,8
4	661:435	1:6:9	120	25	5	82,5

Сонымен, октен-1-ді құрамында промотор ретінде $AlCl_3$ бар үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйе қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын жргізудің оптималды параметрлері анықталды: $[C_8H_{16}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 661:435:1:6:8, температура 120 °С, көміртек монооксиді қысымы 25 атм, реакцияны жүргізу уақыты 5 сағат.

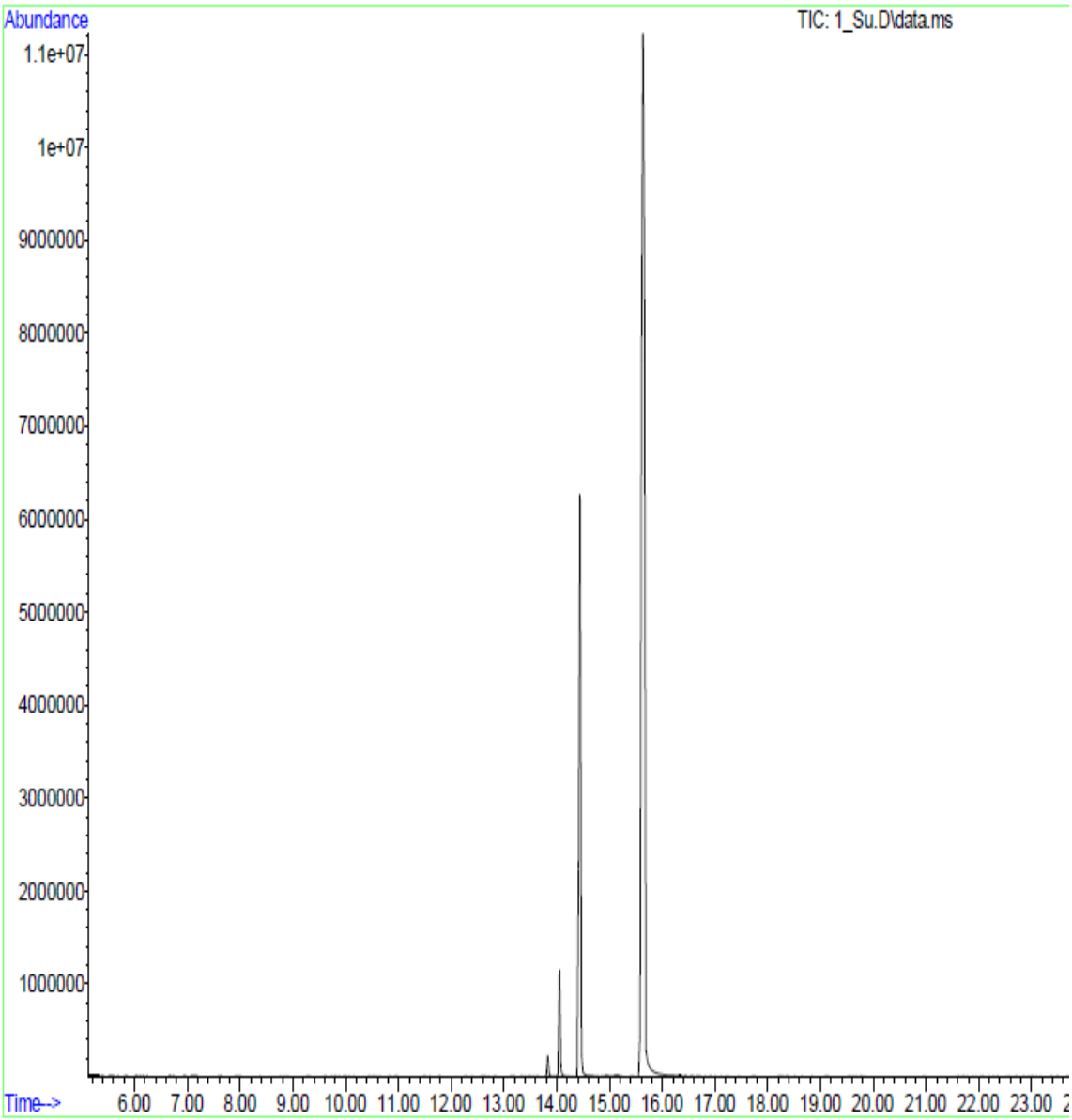


Сурет 43 – Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйедегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

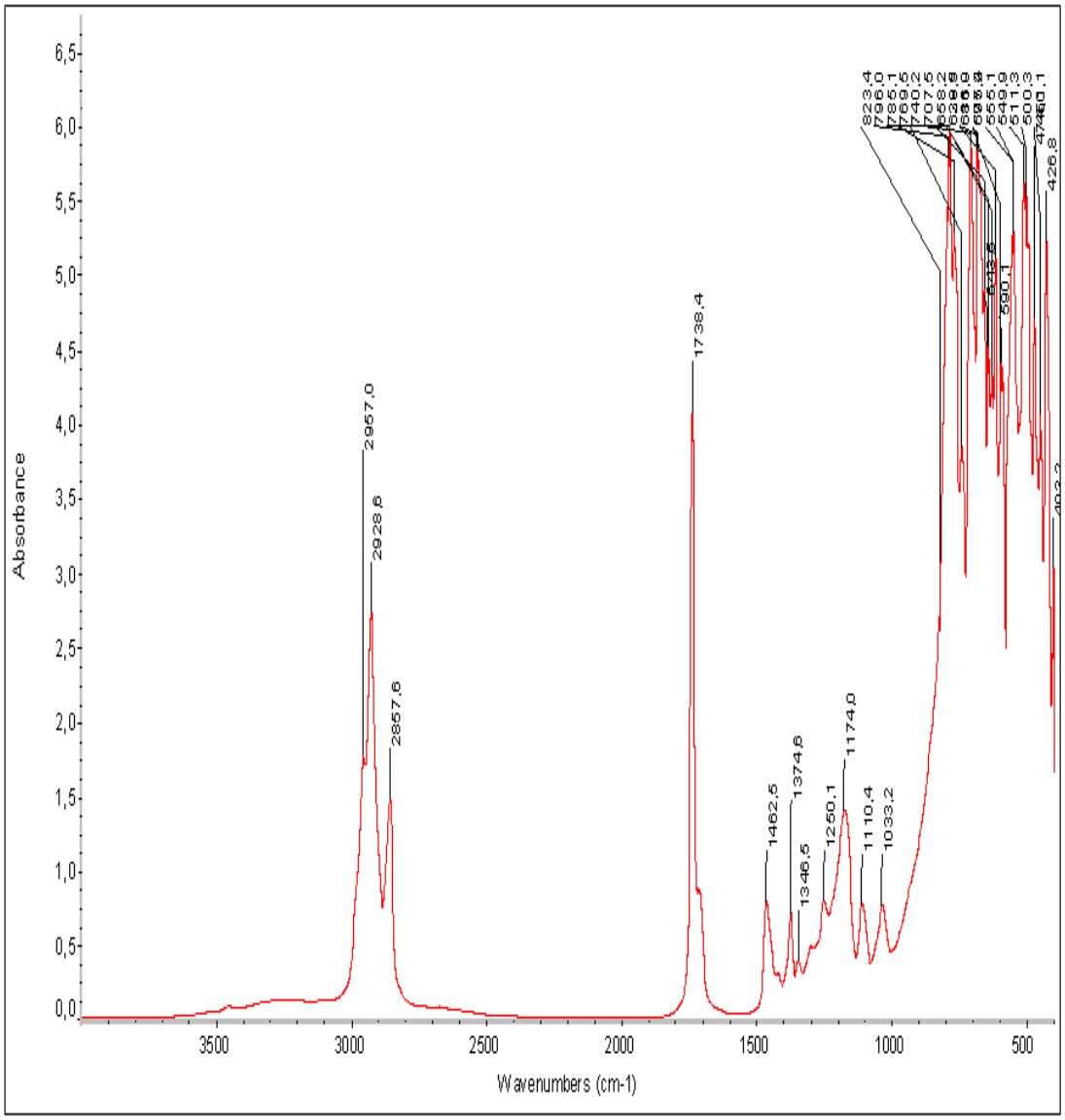
Октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйе қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын табылған оптималды жағдайларында

(параметрлерінде) жүргізгенде мақсатты өнімнің (ПҚЭЭ + 2МКҚЭЭ) шығымы 93,8 % құрайды. Алынған өнім ХР-МС – анализі бойынша (2 бөлім) 77,5 % пеларгон қышқылының этил эфирі мен 22,5% 2-метилкаприл қышқылының этил эфирінен тұратындығы анықталды (44-сурет).

Алынған өнімнің ИҚ-спектрінде күрделі эфирлерге тән 1740 $см^{-1}$ толқын санында (карбонил тобы) күшті жұтылу жолақтары, 1030-1310 $см^{-1}$ толқын сандарында «эфирлік жолақтар» және 2860-2930 $см^{-1}$ толқын сандарында CH, CH_2- және CH_3- топтарының жұтылу жолақтары бар (45-сурет) [31, 1562-бет; 139].



Сурет 44 – Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын табылған оптималды параметрлерде жүргізгенде алынған өнімнің хромато-масс спектр анализі



Сурет 45 – Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімінің ИҚ-спектрі

3.1.4 Октен-1-ді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

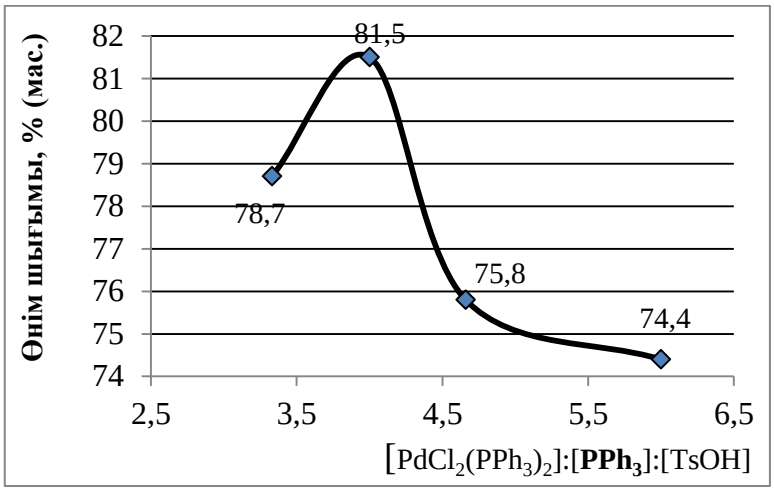
Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында құрамында промотор ретінде паратолуолсульфоқышқылы бар $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйенің жоғары каталитикалық активтілігі бар екендігі анықталды. Реакция екі өнім (сызықты – пеларгон қышқылының этил эфирі (ПҚЭЭ) және тармақталған – 2-метилкаприлқышқылының этил эфирі (2-МКҚЭЭ)) түзілуі арқылы жүретіндігі дәлелденді. Бұл екі изомерлі өнімдердің қайнау температуралары өте жақын болғандықтан, олардың шығымдары хромато-масс спектр тәсілімен Agilent 7890A/5975C (АҚШ) хромато-масс спектр қондырғысы арқылы анықталды (2 бөлім).

Каталитикалық жүйе компоненттерінің ішіндегі PPh_3-нің (тұрақтандырғыштың) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компонентіндегі тұрақтандырғыштың (PPh_3) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 18-кесте мен 46-суретте келтірілген. Қолданылған $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйедегі п-TsOH-тың мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері экстремалды түрде болатындығы анықталды. Ең оңтайлы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] қатынасы 1:4:5,32 болатындығы дәлелденді.

Кесте 18 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйедегі тұрақтандырғыштың (п-TsOH) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен1]: [этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[TsOH]	Т, °С	Р, атм	τ, сағ	Өнім (ПҚЭЭ+ СКҚЭЭ) шығымы, % (мас.)
1	440,2:289,7	1:3,33:5,32	120	25	6	78,68
2	440,2:289,7	1:4:5,32	120	25	6	81,5
3	440,2:289,7	1:4,66:5,32	120	25	6	75,75
4	440,2:289,7	1:6:5,32	120	25	6	74,4



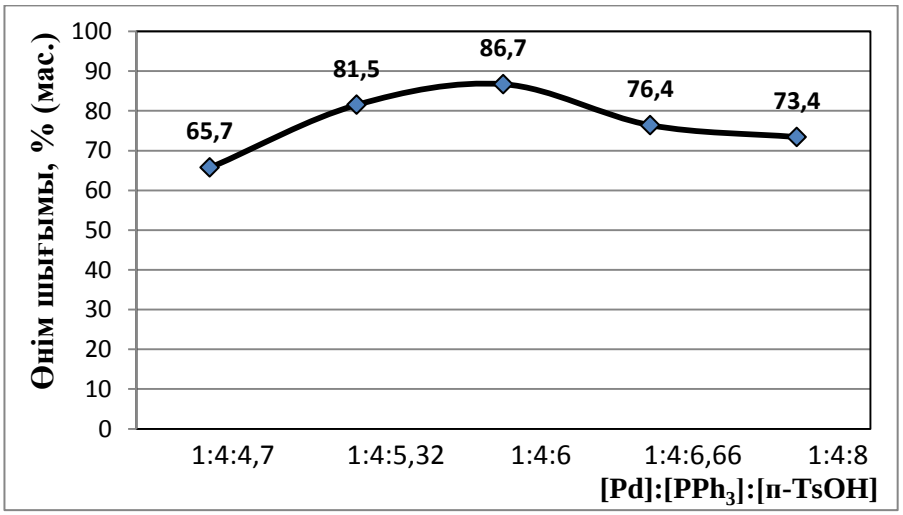
Сурет 46 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйедегі тұрақтандырғыштың (п-TsOH) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Каталитикалық жүйе компоненттерінің ішіндегі п-TsOH-тың (промотордың) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына тұрақтандырғыштың мольдік қатынасының оңтайлы көрсеткіші табылған соң, реакцияның каталитикалық жүйе компонентіндегі промотордың (п-TsOH) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 19-кесте мен 47-суретте келтірілген. Қолданылған $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйедегі п-TsOH-тың молдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері экстремалды түрде болатындығы анықталды. Ең оңтайлы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] қатынасы 1:4:6 болатындығы дәлелденді.

Кесте 19 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйедегі промотордың (п-TsOH) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен1]:[этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы [Pd]:[PPh_3]:[TsOH]	Т, °С	Р, атм	τ, сағ	Өнім шығымы, % (мас.)
1	440,2:289,7	1:4:4,66	120	25	6	65,66
2	440,2:289,7	1:4:5,32	120	25	6	81,5
3	440,2:289,7	1:4:6	120	25	6	86,72
4	440,2:289,7	1:4:6,66	120	25	6	76,36
5	440,2:289,7	1:4:8	120	25	6	73,36



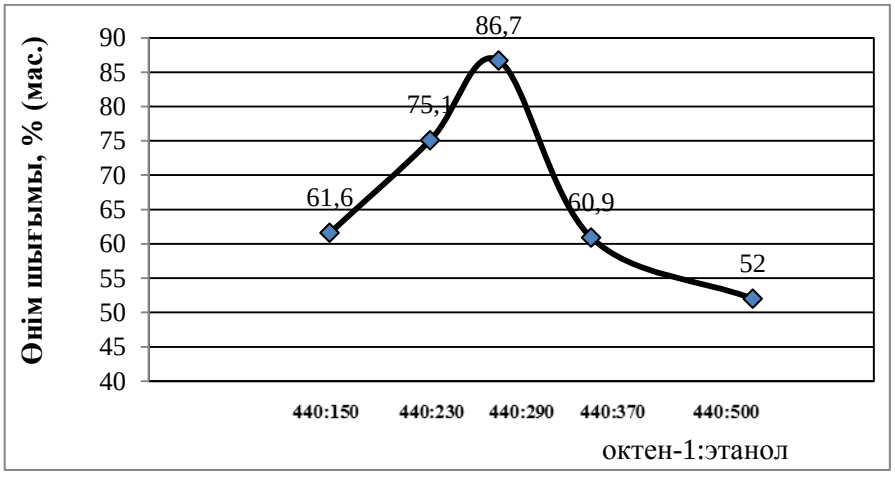
Сурет 47 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйедегі промотордың (п-TsOH) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына тұрақтандырғыштың, промотордың мольдік қатынасының оңтайлы көрсеткіші табылған соң, реакцияның өнім шығымына бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының әсері зерттелді. Тәжірибелер көміртек монооксидінің қысымы 25 атм-да, реакцияның жүру уақыты 6 сағат, температура 120 ^{0}C, каталитикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 1:4:6 жағдайларында жүргізілген. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 20-кесте мен 48-суретте келтірілген.

Кесте 20 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакция өнімінің шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен1]:[этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы [Pd]:[PPh_3]:[TsOH]	T, °C	P, атм	τ, сағ	Өнім шығымы, % (мас.)
1	440,2:150	1:4:6	120	25	6	61,57
2	440,2:233	1:4:6	120	25	6	75,09
3	440,2:289,7	1:4:6	120	25	6	86,72
4	440,2:366,25	1:4:6	120	25	6	60,9
5	440,2:500	1:4:6	120	25	6	51,99



Сурет 48 – Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының реакция өнімінің шығымына әсері

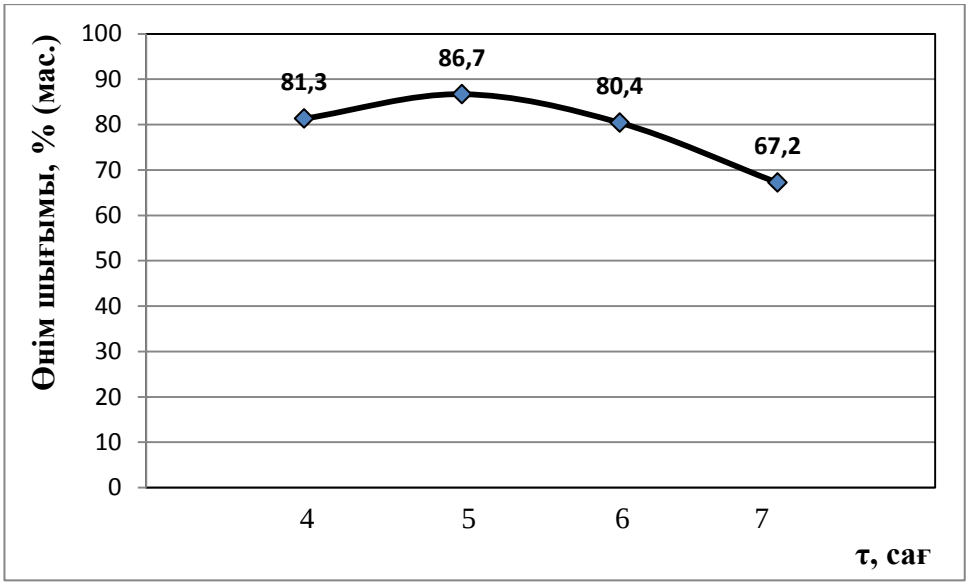
Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымының бастапқы реагенттердің мольдік қатынасына тәуелділік сызығы экстремалды түрде болып, ең оңтайлы бастапқы реагенттердің қатынасы $[C_8H_{16}]$:$[C_2H_5OH]$ = 440,2:289,7 болатындығы анықталды.

Реакцияның жүру уақытының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына тұрақтандырғыштың, промотордың, бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының оңтайлы көрсеткіші табылған соң, реакцияның жүру уақытының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 21-кесте мен 49-суретте келтірілген. Реакцияны жүргізудің оңтайлы ұзақтығы 6 сағат екендігі анықталды.

Кесте 21 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындареакцияны жүргізу уақытының реакция өнімінің шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен1]:[этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы [Pd]:[PPh_3]:[TsOH]	T, °C	P, атм	τ, сағ	Өнім шығымы, % (мас.)
1	440,2:289,7	1:4:6	120	25	5	81,25
2	440,2:289,7	1:4:6	120	25	6	86,72
3	440,2:289,7	1:4:6	120	25	7	80,37
4	440,2:289,7	1:4:6	120	25	8	67,2



Сурет 49 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындареакцияны жүргізу уақытының реакция өнімінің шығымына әсері

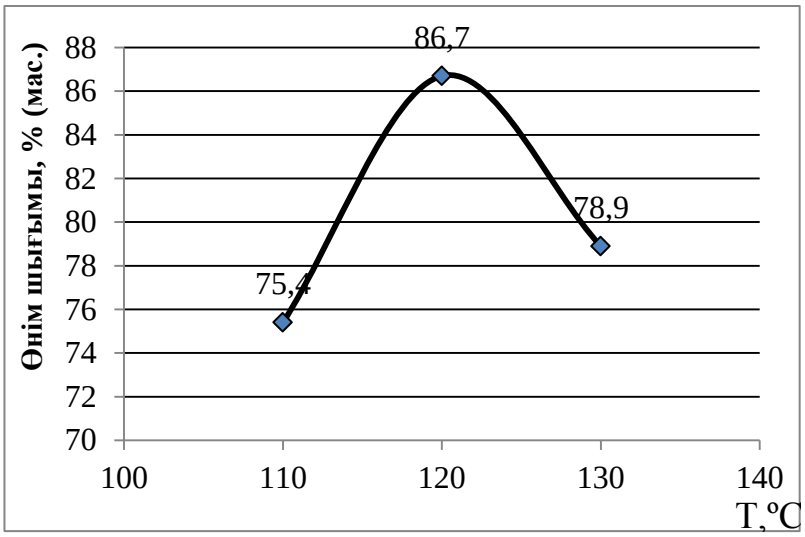
Температураның реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына тұрақтандырғыштың, промотордың, бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының, реакцияның жүру уақытының оңтайлы көрсеткіші табылған соң, температураның реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді.Тәжірибенің

нәтижелері төмендегі 22-кесте мен 50 суретте келтірілген. Реакцияның өнім шығымына температураның да әсері күшті болатындығы анықталды. Реакцияның өнім шығымы 110 °С-де 75,38 %, 120 °С-де 86,72 %-ға дейін өсіп, температураны әрі қарай 130 °С-ға дейін өсіргенде 78,9 %-ға дейін күрт төмендейді.

Кесте 22 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен1]:[этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы [Pd]:[PPh_3]:[TsOH]	Т, °С	Р, атм	τ, сағ	Өнім шығымы, % (мас.)
1	440,2:289,7	1:4:6	110	25	6	75,38
2	440,2:289,7	1:4:6	120	25	6	86,72
3	440,2:289,7	1:4:6	130	25	6	78,9



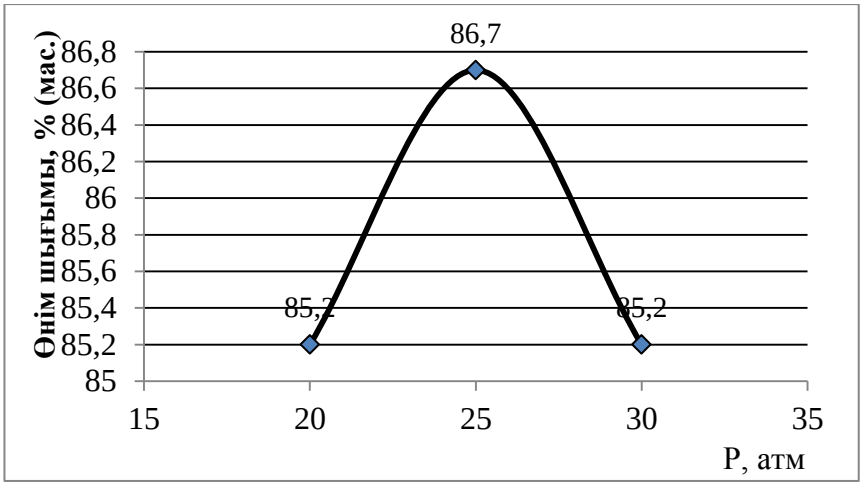
Сурет 50 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері

Көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнім шығымына әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы өнім шығымына тұрақтандырғыштың, промотордың, бастапқы реагенттердің мольдік қатынасының, реакцияның жүру уақытының, температурасының оңтайлы көрсеткіші табылған соң, көміртек монооксиді қысымының өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибенің нәтижелері төмендегі 23-кесте мен 51-суретте келтірілген. Көміртек оксидінің қысымы реакцияның өнім шығымына үлкен әсер ететіндігі анықталды. Көміртек монооксидінің ең оптималды қысымы 25 атм болатындығы дәлелденді.

Кесте 23 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындакөміртек монооксиді қысымының реакцияның өнімінің шығымына әсері

№	Бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы [октен1]: [этанол]	Каталитикалық жүйе компоненттерінің мольдік қатынасы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[TsOH]	Т, °С	Р, атм	τ, сағ	Өнім (ПҚЭЭ+ СКҚЭЭ) шығымы, % (мас.)
1	440,2:289,7	1:4:6	120	20	6	85,21
2	440,2:289,7	1:4:6	120	25	6	86,72
3	440,2:289,7	1:4:6	120	30	6	85,24

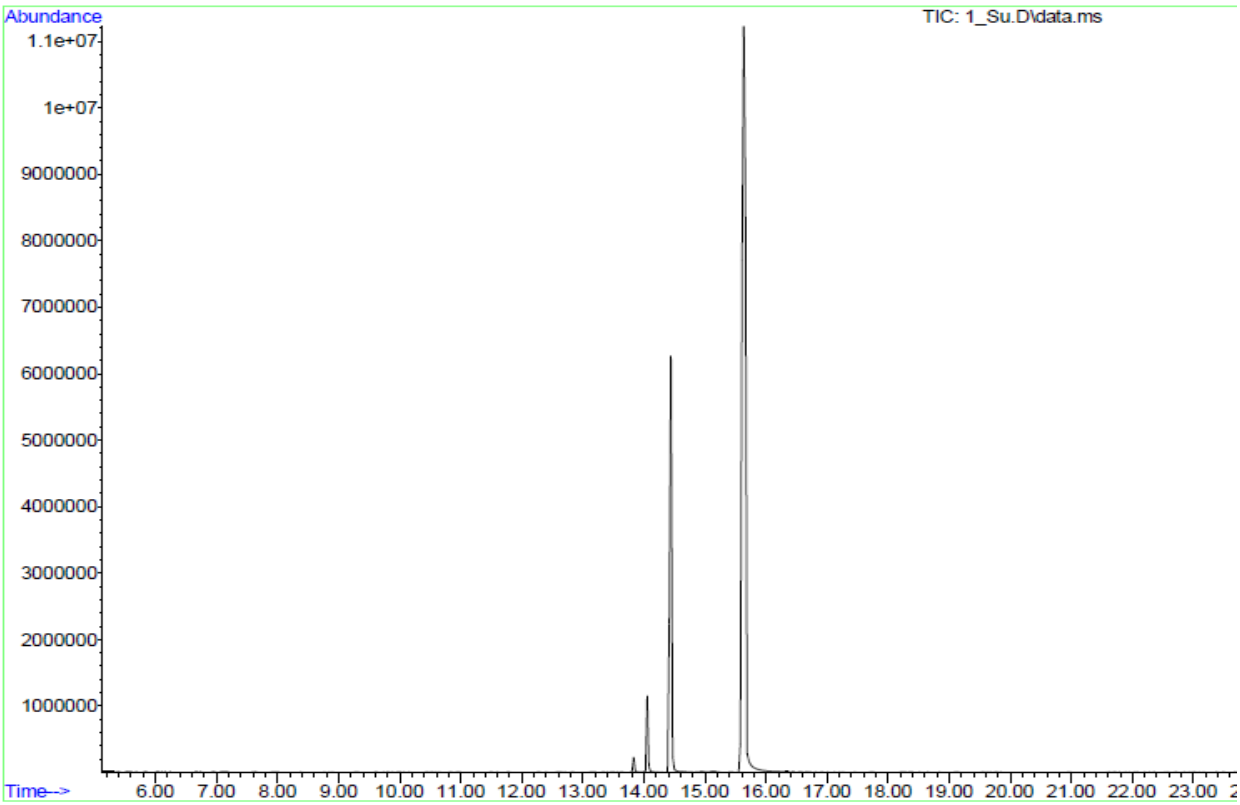


Сурет 51 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында көміртек монооксиді қысымының реакцияның өнім шығымына әсері

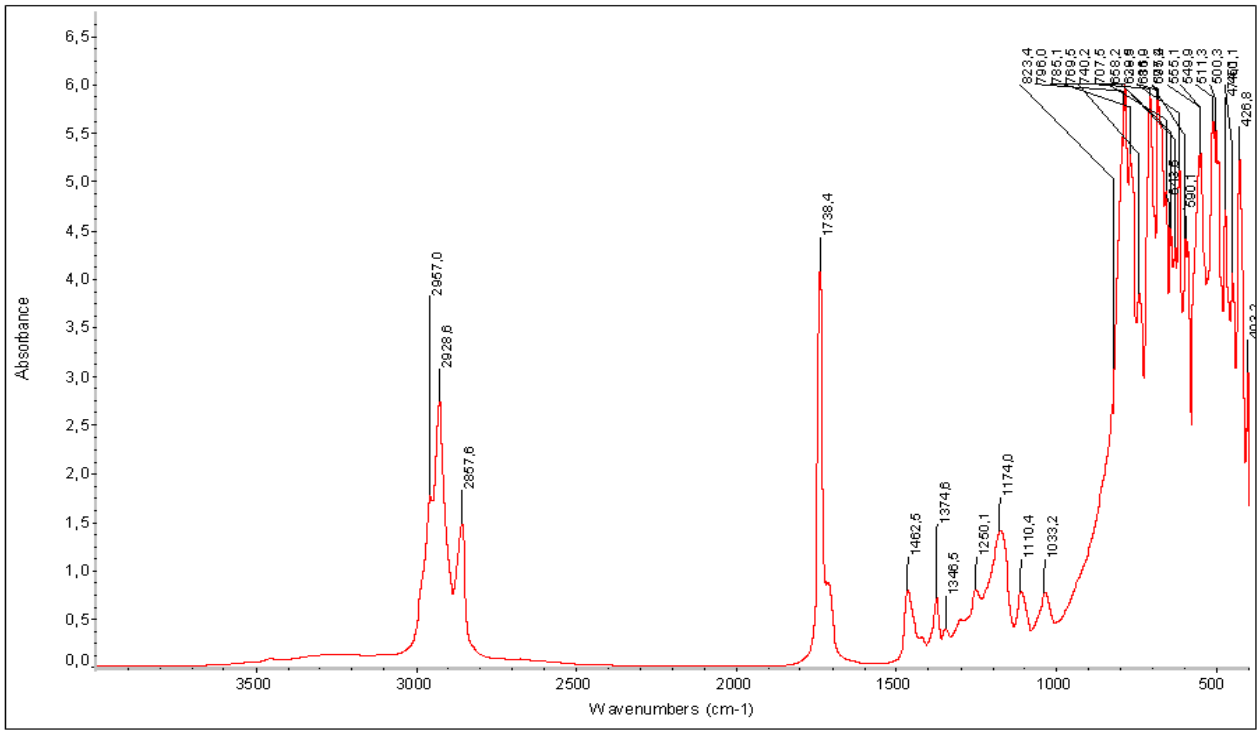
Сонымен, октен-1-ді құрамында промотор ретінде п-TsOH бар үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйе қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын жргізудің оптималды параметрлері анықталды:$[C_8H_{16}]$:$[C_2H_5OH]$:$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[п-TsOH] = 440,2:289,7:1:4:6, температура 120^0С, көміртек монооксиді қысымы 25 атм, реакцияны жүргізу уақыты 6 сағат.

Октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйе қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын табылған оптималды жағдайларында (параметрлерінде) жүргізгенде мақсатты өнімнің (ПҚЭЭ+2МКҚЭЭ) шығымы 86,72 % құрайды. Алынған өнім ХР-МС – анализі бойынша 77,5 % пеларгон қышқылының этил эфирі мен 22,5 % 2-метилкаприл қышқылының этил эфирінен тұратындығы анықталды (52-сурет).

Алынған өнімнің ИҚ-спектрінде күрделі эфирлерге тән 1740 $см^{-1}$ толқын санында (карбонил тобы) күшті жұтылу жолақтары, 1030-1310 $см^{-1}$ толқын сандарында «эфирлік жолақтар» және 2860-2930 $см^{-1}$ толқын сандарында СН, CH_2- және CH_3- топтарының жұтылу жолақтары бар (53-сурет) [138, 90-бет].



Сурет 52 – Октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясын табылған оптималды параметрлерде жүргізгенде алынған өнімнің хромато-масс спектр анализі



Сурет 53 – Октен-1-ді үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH жүйенің қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімінің ИҚ- спектрі

3.1.5 Октен-1-ді әртүрлі катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу

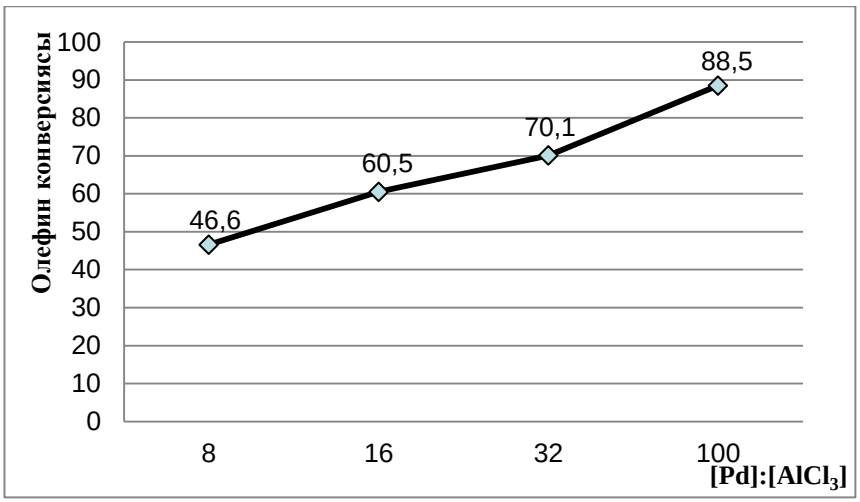
Төменде 23-27 кестелерде 54-58 суреттерде олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясына $AlCl_3$ концентрациясының, әр түрлі спирттердің, олефиндердің перкурсорлардың, лигандалардың және промоторлардың табиғатының әсері зерттелген. Құрамында промотор ретінде $AlCl_3$ бар үшкомпонентті жүйесінің $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жоғары каталитикалық активтілік көрсететіндігі анықталған. Процесті жүргізудің оңтайлы жағдайлары және олефиндер конверсиясы мен мақсатты өнімдердің селективтілігі анықталды.

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясына [Pd]:[$AlCl_3$] концентрациясы қатынасының әсері

Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компонентіндегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 24-кесте мен 54-суретте келтірілген. Қолданылған $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйедегі $AlCl_3$-тің молдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері тұрақты түрде өсетіндігі анықталды. Ең оңтайлы [$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$] қатынасы 1:12:100 болатындығы дәлелденді. Сәйкесінше, октен-1-дің конверсиясы 88,5% болды. Тармақталған және сызықты өнімдер қатынасы 1:2,35 қатынасына тең.

Кесте 24 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында [Pd]:[$AlCl_3$] концентрациясы қатынасының октен-1-дің конверсиясына әсері

№	Бастапқы заттар және олардың көлемі, мл	Реакцияның жүру жағдайы			Каталитикалық жүйелер қатынасы [Pd]:[Лиганд]:[Промотор]	Олефин конверсиясы, %	Тармақталған: сызықты өнімдердің селективтілігі
		Т, ^{0}C	Р, атм	τ, сағ			
1	[Октен-1]:[EtOH] = 1:9	120	50	5	[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$] = 1:12:8	46,6	1:2,5
2	[Октен-1]:[EtOH] = 1:9	120	50	5	[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$] = 1:12:16	60,5	1:2,8
3	[Октен-1]:[EtOH] = 1:9	120	50	5	[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$] = 1:12:32	70,1	1:2,7
4	[Октен-1]:[EtOH] = 1:9	120	50	5	[$PdCl_2(PPh_3)_2$]:[PPh_3]:[$AlCl_3$] = 1:12:100	88,5	1:2,35



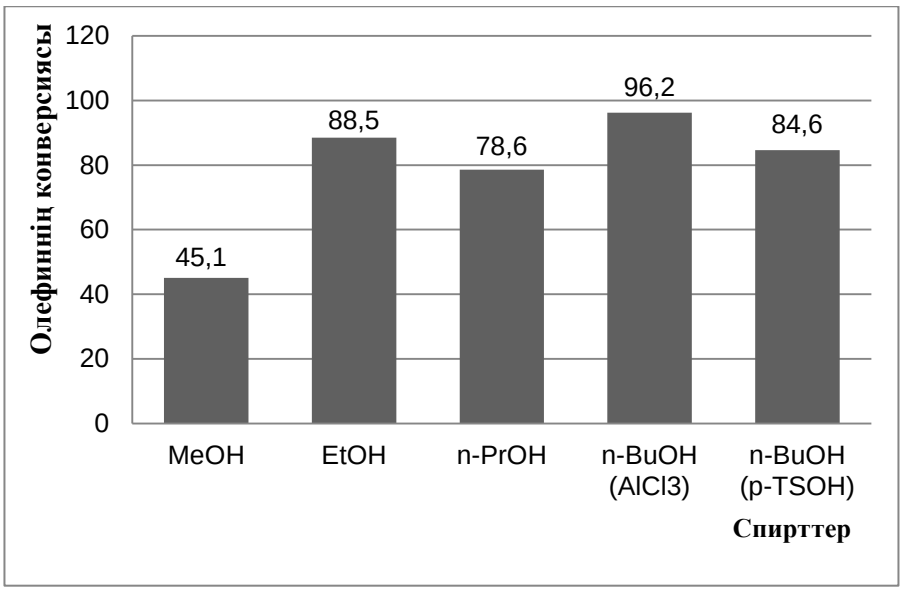
Сурет 54 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясында [Pd]:[$AlCl_3$] концентрациясы қатынасының октен-1-дің конверсиясына әсері

Октен-1-ді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясына әр түрлі спирттер табиғатының әсері

Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында әр түрлі спирттердің табиғаты олефиндердің конверсиясына қалай әсер ететіні зерттелді (кесте 25 және сурет 55). Метил спиртімен реакция өте қарқынды жүрді. Бірақ реакциялық өнімде палладий қарасы байқалды, яғни каталитикалық жүйенің тұрақтылығы төмен болды деп пайымдауға болады. Сәйкесінше, октен-1-дің конверсиясы төмен 45,1% болды. Тармақталған және сызықты өнімдер қатынасы 1:1,6 тең.

Кесте 25 – Октен-1-ді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясына әр түрлі спирттер табиғатының әсері

№	Бастапқы заттар және олардың көлемі, мл	Реакцияның жүру жағдайы			Каталитикалық жүйелар қатынасы [Pd]:[Лиганд]: [Промотор]	Олефин конвер-сиясы, %	Тармақтал-ған: сызықты өнімдер-дің селектив-тілігі
		Т, ^{0}C	Р, атм	τ, сағ			
1	[Октен-1]: [MeOH] = 1:9	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	45,1	1:1.6
2	[Октен-1]: [EtOH] = 1:9	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	88,5	1:2,35
3	[Октен-1]: [n-PrOH] = 1:9	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	78,6	1,7:1
4	[Октен-1]:[n-BuOH] = 1:9	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	96,2	1:11,15
5	[Октен-1]:[n-BuOH] = 1:9	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:[p-$TsOH\cdot H_2O$] = 1:12:100	84,6	1:9,1



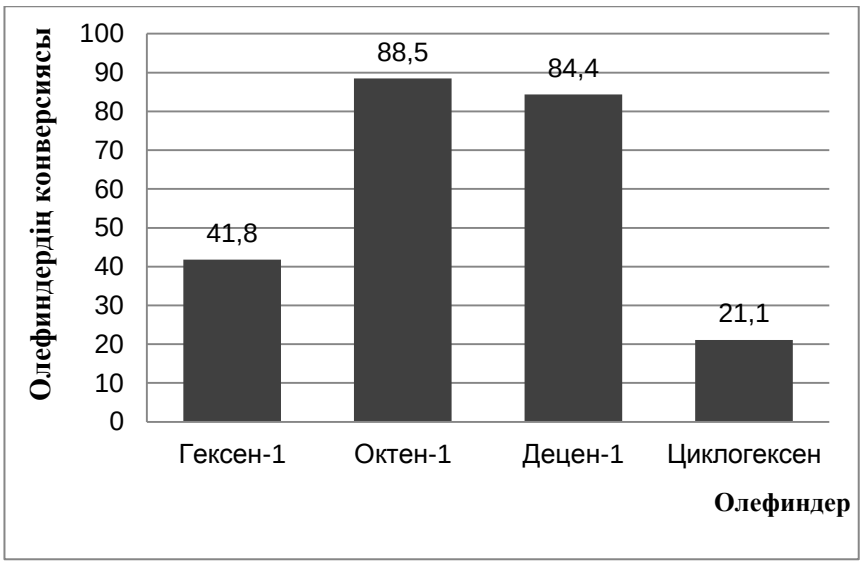
Сурет 55 – Октен-1-ді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясына әр түрлі спирттер табиғатының әсері

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы жағдайында әр түрлі олефиндерді гидроэтоксикарбонилдеу

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы жағдайында әр түрлі олефиндерді гидроэтоксикарбонилдеуді жүргіздік. Нәтижесі 26-кесте мен 56-суретте келтірілген. Ең жоғарғы активтілік октен-1 және децен-1де байқалды. Конверсиялары сәйкесінше 88,5% және 84,4% құрады.

Кесте 26 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы жағдайында әр түрлі олефиндерді гидроэтоксикарбонилдеу

№	Бастапқы заттар және олардың көлемі, мл	Реакцияның жүру жағдайы			Каталитикалық жүйелер қатынасы [Pd]:[Лиганд]:[Промотор]	Олефин конверсиясы, %	Тармақталған: сызықты өнімдердің селективтілігі
		Т, ^{0}C	Р, атм	τ, сағ			
1	[Гексен-1]:[EtOH] = 0,8:9,2	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	41,8	1,46:1
2	[Октен-1]:[EtOH] = 1:9	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	88,5	1:2,35
3	[Децен-1]:[EtOH] = 1,2:8,8	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	84,4	1:2,48
	[Циклогексен]:[EtOH] = 0,65:9,35	120	50	5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	21,1	-



Сурет 56 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы жағдайында әр түрлі олефиндерді гидроэтоксикарбонилдеу

Октен-1-ді құрамында промотор ретінде $AlCl_3$ бар әр түрлі каталитикалық жүйелер қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

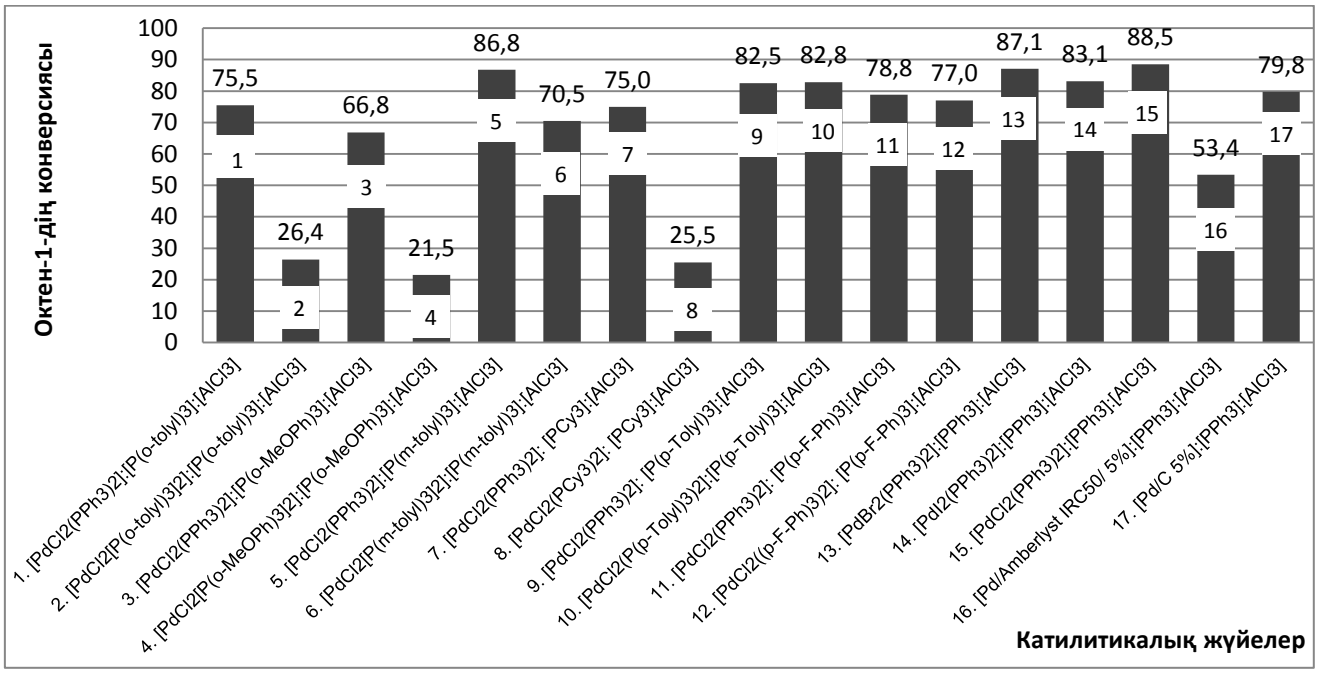
Октен-1-ді көміртек монооксидінің төмен қысымында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компонентіндегі промотордың ($AlCl_3$) мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 27-кесте мен 57-суретте келтірілген. Қолданылған каталитикалық жүйелердегі $AlCl_3$-тің мольдік қатынасының реакцияның өнім шығымына әсері анықталды. Ең оңтайлы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ қатынасы 1:12:100 болатындығы дәлелденді. Сәйкесінше, октен-1-дің конверсиясы 88,5% болды. Тармақталған және сызықты өнімдер қатынасы 1:2,35 қатынасына тең.

Кесте 27 – Октен-1-ді құрамында промотор ретінде $AlCl_3$ бар әр түрлі каталитикалық жүйелер қатысында гидроэтоксикарбонилдеу (Бастапқы заттар және олардың көлемі: [Октен-1]: [EtOH] = 1:9; Реакцияның жүру жағдайлары: Т = 120^0С, Р = 50 МПа, τ = 5 сағ)

№	Каталитикалық жүйелар қатынасы [Pd]:[Лиганд]:[Промотор]	Олефин конверсиясы, %	Тармақталған: сызықты өнімдердің селективтілігі
1	2	3	4
1	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(o\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	75,5	1,34:1
2	$[PdCl_2[P(o\text{-}tolyl)_3]_2]$:$[P(o\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$= 1:12:100	26,4	3,2:1
3	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(o\text{-}MeOPh)_3]$:$[AlCl_3]$= 1:12:100	66,8	1:1,1

25-кестенің жалғасы

1	2	3	4
4	$[PdCl_2[P(o\text{-}MeOPh)_3]_2]$: $[P(o\text{-}MeOPh)_3]$:$[AlCl_3]$= 1:12:100	21,5	1,25:1
5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[P(m\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	86,8	1:2,15
6	$[PdCl_2[P(m\text{-}tolyl)_3]_2]$:$[P(m\text{-}tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$= 1:12:100	70,5	1:2,45
7	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PCy_3]$: $[AlCl_3]$ = 1:12:100	75,0	1,37:1
8	$[PdCl_2(PCy_3)_2]$: $[PCy_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	25,5	1,32:1
9	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[P(p\text{-}Tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	82,5	1:1,88
10	$[PdCl_2(P(p\text{-}Tolyl)_3)_2]$:$[P(p\text{-}Tolyl)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	82,8	1:1,56
11	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[P(p\text{-}F\text{-}Ph)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	78,8	1:2,57
12	$[PdCl_2((p\text{-}F\text{-}Ph)_3)_2]$: $[P(p\text{-}F\text{-}Ph)_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	77,0	1:2,28
13	$[PdBr_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: $[AlCl_3]$ = 1:12:100	87,1	1:2,4
14	$[PdI_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	83,1	1:2,05
15	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$: $[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	88,5	1:2,35
16	[Pd/Amberlyst IRC50/ 5%]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	53,4	1:2,45
17	[Pd/C 5%]:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	79,8	1:2,37



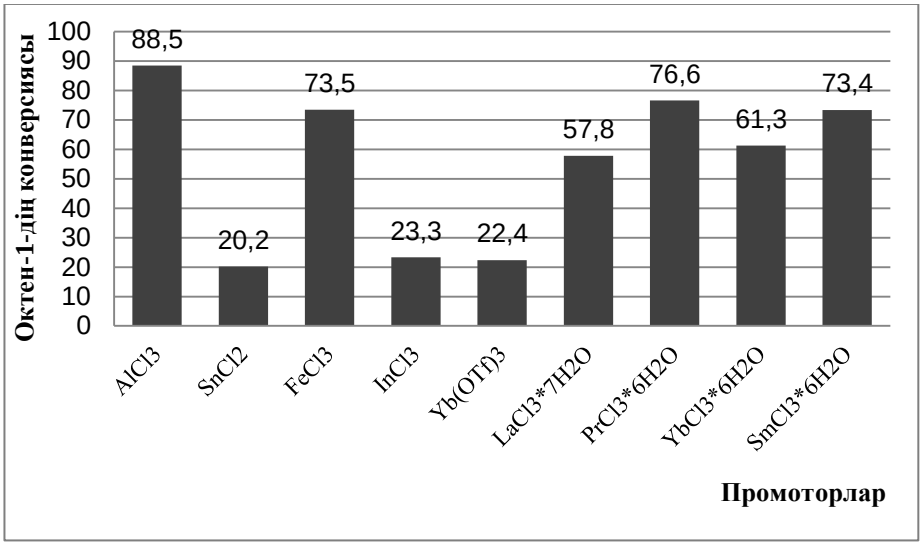
Сурет 57 – Октен-1-ді құрамында промотор ретінде $AlCl_3$ бар әр түрлі каталитикалық жүйелер қатысында гидроэтоксикарбонилдеу

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясына әр түрлі промоторлардың әсері

Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе промоторы табиғатының өнім шығымына әсері зерттелді. Тәжірибелердің нәтижелері төмендегі 28-кесте мен 58-суретте келтірілген. Қолданылған каталитикалық жүйелердегі ең оңтайлы $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ қатынасы 1:12:100 болатындығы дәлелденді. Сәйкесінше, октен-1-дің конверсиясы 88,5% болды. Тармақталған және сызықты өнімдер қатынасы 1:2,35 қатынасына тең [136, 575-576-беттер].

Кесте 28 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясына $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[Промотор] каталитикалық жүйесі құрамындағы әр түрлі промоторлардың әсері (Бастапқы заттар және олардың көлемі: [Октен-1]: [EtOH] = 1:9; Реакцияның жүру жағдайлары: T = 120^0C, P = 50 МПа, τ = 5 сағ)

№	Каталитикалық жүйелер қатынасы [Pd]:[Лиганд]:[Промотор]	Олефин конверсиясы, %	Тармақталған: сызықты өнімдердің селективтілігі
1	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[AlCl_3]$ = 1:12:100	88,5	1:2,35
2	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[SnCl_2]$ = 1:12:100	20,2	1:4,35
3	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[FeCl_3]$ = 1:12:100	73,5	1:2,06
4	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[InCl_3]$ = 1:12:100	23,3	1:2,2
5	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:$[Yb(OTf)_3]$ = 1:12:100	22,4	1:5,1
6	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: $[LaCl_3*7H_2O]$ = 1:12:100	57,8	1:3,1
7	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: $[PrCl_3*6H_2O]$ = 1:12:100	76,6	1:2,85
8	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: $[YbCl_3*6H_2O]$ = 1:12:100	61,3	1:3,01
9	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$: $[SmCl_3*6H_2O]$ = 1:12:100	73,4	1:2,74



Сурет 58 – Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясына $[PdCl_2(PPh_3)_2]$:$[PPh_3]$:[Промотор] каталитикалық жүйесі құрамындағы әр түрлі промоторлардың әсері

3.1.6 Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының жүру механизмі

Олефиндерді Реппе бойынша гидроэтерификациялау реакциясының жүру механизмін зерттеу үлкен қызығушылық тудырған мәселе болып табылады. Терминалды олефиндерді гидроэтерификациялау процесінде реакция өнімдерінің сызықтық және тармақталған құрылысты өнімдердің түзілетіндігі белгілі; олардың қатынасы реакцияның жүру механизміне байланысты.

$$RCH=CH_2 + CO + R'OH \xrightarrow{\text{МКт}} \underset{\text{сызықты өнім}}{RCH_2CH_2COOR'} + \underset{\text{тармақталған өнім}}{R\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOR'} \quad (3.3)$$

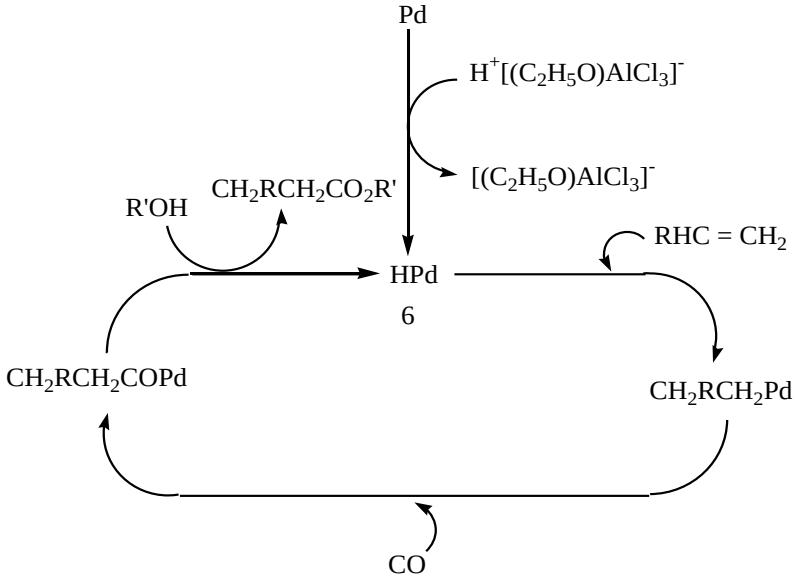
Бұл проблемаға деген қызығушылық сонымен қатар таза практикалық қажеттіліктен туындайды, себебі реакцияның изомерлі екі өнімнің тек сызықты өнімнің практикалық қолданысы жоғары. Мысалы, синтетикалық жуғыш заттар өнеркәсібінде биоыдырауға жоғары қабілетті болатын сызықтық құрылысты май қышқылдарының туындыларын алуға көп көңіл бөлінеді.

Әдебиеттік мәліметтерді және біздің алған мәліметтерді талдау арқылы олефиндерді көміртек монооксиді және этанолмен палладий фосфинді комплекстері негізіндегі зерттелген $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйе қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін процестің жүруінің ең дұрыс механизмі гидридтік механизм деп жорамалдауға болады.

$AlCl_3$ (күшті Льюис қышқылы) этанолмен әрекеттесіп $H^+[(C_2H_5O)AlCl_3]^-$ комплексін (бұл комплекс протонның қоры бола алады) және әлсіз координацияланатын $(C_2H_5O)AlCl_3^-$ анионды түзеді:

$$AlCl_3 + C_2H_5OH = H^+[AlCl_3(C_2H_5O)]^- \quad (3.4)$$

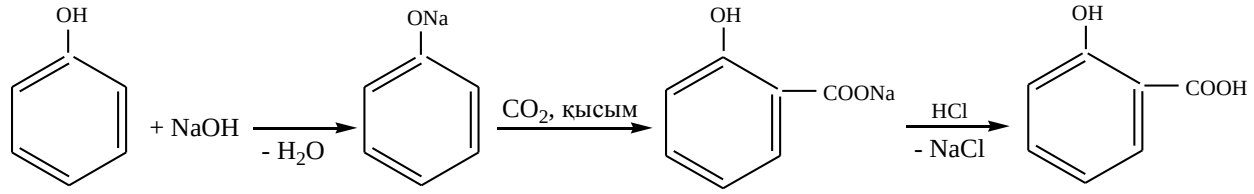
Бұл болжамдалған механизм қысқартылған түрде 5 сызба-нұсқада келтірілген [136, 577-бет].



Сызба-нұсқа 5 – Олефиндерді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының жүру механизмі

3.2 Катализаторлар қатысында гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясын зерттеу

Практикалық құндылығы зор гидроксибензой қышқылдары мен оның туындыларын қазіргі кезде синтездеудің басты тәсілі Кольбе-Шмидт тәсілі болып табылады (сызба нұсқа 6) [55, 1485-бет]. Бұл тәсілдің айтарлықтай кемшіліктері бар, олардың ішіндегі ең басты кемшілік бастапқы реагент ретінде фенолдарды тікелей қолданбай сілтілік металдар (натрий, калий) феноляттары күйінде қолдану. Мұның себебі: натрий (калий) феноляттарын синтездеудің технологиялық күрделілігі мен құрғақ феноляттардың үлкен гигроскопиялық қасиеттері.



Сызба-нұсқа 6 – Кольбе-Шмидт тәсілі раекциясы арқылы гидроксибензой қышқылын алу реакциясы

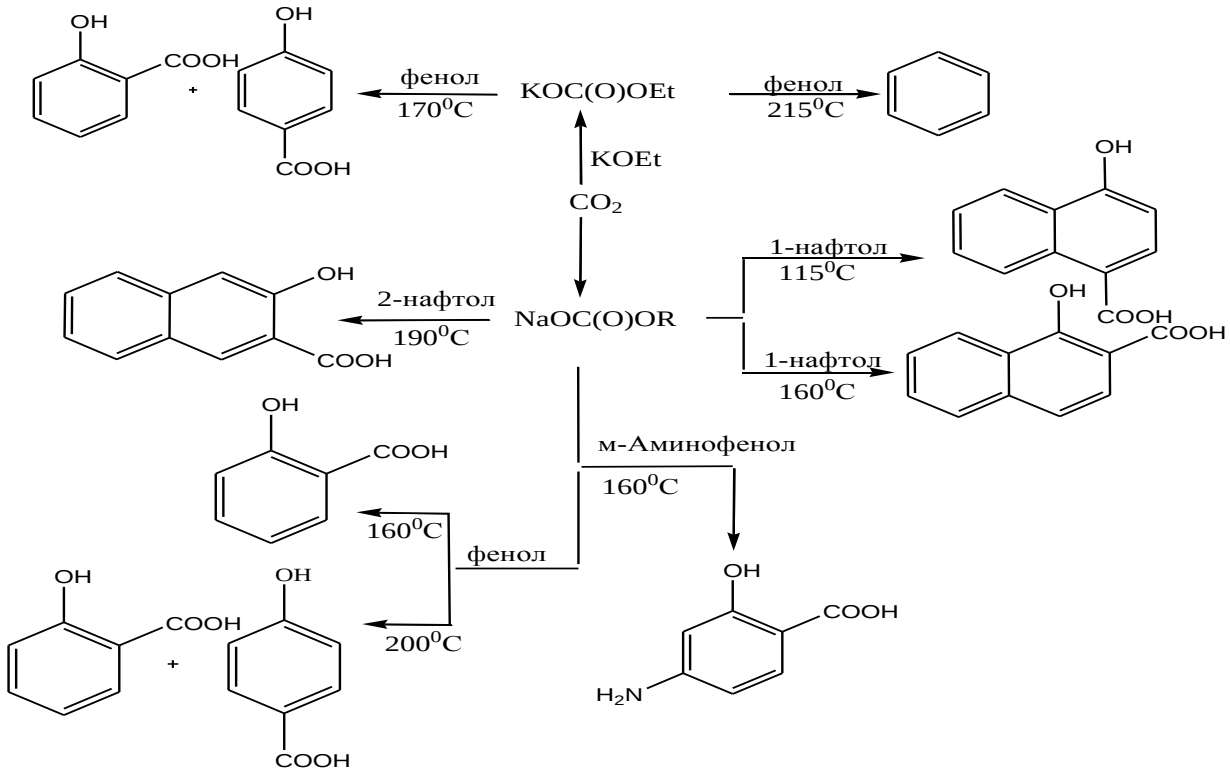
Сілтілік металдар феноляттарын қолданбай фенолдарды тікелей карбоксилдеу әдістерін жасау ерекше маңызды және өзекті болып табылады. Бұл әдістердің бірі – профессор Х.А. Суербаев пен оның әріптестері (әл-Фараби атындағы Қазақ ҰУ-нің физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасы) жасаған гидроксиарендерді көмір қышқылының моноэфирлерінің сілтілік тұздарымен карбоксилдеу арқылы гидроксиароматты қышқылдарын алу әдісі болып табылады. Этилкөмір қышқылының сілтілік тұздарын гидроксиарендерді карбоксилдеу реагенті ретінде табысты қолдануға болатындығы анықталды. Бұл жасалған әдістің бірқатар артықшылықтары бар: арзан бастапқы шикізат, процесті жүргізудің жеңіл жағдайлары және технологиялық процес уақытын қысқарту.

Гидроксиарендерді (фенолдарды, нафтолдарды) алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясын Х.А. Суербаев және оның әріптестері жан-жақты зерттеген [84-86, 94, 95, 97, 98]. Алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарын гидроксиароматты қосылыстарды карбоксилдеу реакциясында табысты қолдануға болатындығы анықталды. Фенолды карбоксилдеу реакциясының жүруіне бастапқы тұздың сілтілік металының табиғаты, газды ортаның табиғаты, температура мен қысым күшті әсер ететіндігі көрсетілген (сызба нұсқа 7).

Фенолды натрийэтилкарбонатпен ауа ортасында (Р=1,5атм, Т=160^{0}С, τ=7сағ.) карбоксилдеуді жүргізу кезінде тотығу конденсация процесі (шайырлану) әсерінен салицил қышқылының шығымы 23-26%-дан аспайтындығы көрсетілген. Реакцияны дәл осы жағдайда, бірақ инертті газдар ортасында (көміртек диоксиді, аргон) жүргізгенде, өнімнің шығымын 57-60 %-ға дейін өсіруге болады [84, 41-бет]. Фенолды калийэтилкарбонатпен карбоксилдеу кезінде қызықты нәтижелер алынған. Реакцияны 190^{0}С-ден төмен

жүргізгенде екі изомердің түзілуі байқалады: о-гидроксибензой қышқылы басым болады (170 °С температура кезінде 94,7 % о-гидроксибензой қышқылы және 5,3 % п-гидроксибензой қышқылы түзіледі). 190 °С-ден жоғары температурада (200 °С) бір ғана изомер – п-гидроксибензой қышқылының түзілуі байқалады.

п-Гидроксибензой қышқылын синтездеудің оптималды жағдайлары: газды орта – көміртек диоксиді, температура 215 °С, қысым 25 атм және реакция ұзақтығы 5 сағат; бұл жағдайларда тек п–гидроксибензой қышқылының (93,3 %) түзілуі байқалады.



R=Me,Et,Pr,i-Pr

Сызба-нұсқа 7 – гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясы

м-Аминофенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеуің оптималды жағдайлары (көміртек диоксиді ортасында, Pco_2 = 10 атм, T = 160^{0}C, τ = 4 сағ.) анықталған, бұл жағдайларда п-аминосалицил қышқылының шығымы 70,4 % жетеді (реакцияға түскен м-аминофенолға есептегенде 96,0 %).

α-Нафтолды натрийэтилкарбонатпен региоселективті 2-ші және 4-ші орындарға карбоксилдеудің оптималды жағдайлары анықталған. Ауа ортасында (P = 1,2-1,4 атм, T = 160 °С, τ = 4 сағ.) α-нафтолды карбоксилдеу арқылы 1-гидрокси-2-нафтой қышқылы 74,0% шығымымен (реакцияға түскен α-нафтолға есептегенде 93%) синтездеудің қарапайым және қолайлы тәсілі жасалған. α-Нафтолды натрийэтилкарбонатпен көміртек диоксиді ортасында (P=10 атм, T=115^{0}C, τ=5сағ.) карбоксилдеуді жүргізу кезінде 4-ші орынға региоселективті

карбоксилдеу байқалып, 48,0 % шығыммен тек 1-гидрокси-4-нафтой қышқылы түзіледі (реакцияға түскен α-нафтолғаесептегенде 95 %).

Бастапқы алкилкөмір қышқылдарының натрий тұздарының алкил радикалының мөлшері алкилкөмірқышқылдарының натриий тұздарының карбоксилдеушілік қабілетіне күшті әсер ететіндігі анықталған. α-Нафтолды метил-, этил-, пропил- және изопропилкөмір қышқылдарының натрий тұздарымен карбоксилдеу кезінде (Р = 1,2-1,4 атм, Т = 160^0С, τ = 5сағ.) 1-гидрокси-2-нафтой қышқылының шығымдары сәйкес 74,0, 74,5, 2,5 және 2,0 % құраған.

β-Нафтолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеудің оптималды жағдайлары Pco_2= 10 атм, Т = 190^0С, τ = 5сағ. болған, бұл кездегі 2-гидрокси-3-нафтой қышқылының шығымы 39,0 % құраған. Кольбе-Шмидт реакциясы бойынша β-нафтолды карбоксилдеуден β-нафтолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеудің айырмашылығы региоселективті 3-ші орынға жүріп, басқа изомерлердің қоспасынсыз тек 2-гидрокси-3-нафтой қышқылы түзілетіндігі анықталды.

3.2.1 Алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарын синтездеу

Алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздары бұрыннан белгілі болғанына қарамастан (1840 ж.), олардың қасиеттері мен оларды алудың синтетикалық әдістері аз зерттелген. Оларды синтездеудің барлық белгілі әдістері көміртек диоксиді мен металл алкоголятының сәйкесінше спиртпен әрекеттестіруіне негізделген. Айтылған әдістер тек металл алкоголятын синтездеу өзгешелігімен ғана ерекшелінеді.

Металл алкоголяттары өндірістік органикалық синтезде әр түрлі қолданыс тауып жүргенін айта кету керек. Мысалы, олефинді полимерлеу процесінде металл алкоголятын таза металл оксиді және т.б. заттар алу мақсатында Циглер-Наттың ерігіш катализаторының бір компоненті ретінде қолданылады.

Әдеби шолуда (30 бет) келтірілгендей металл алкоголятын келесі әдістермен алуға болады:

1) спиртпен металды әрекеттестіру арқылы:
   $2\ M + 2\ ROH \rightarrow 2\ ROM + H_2$

2) металл аммиактармен сппиртті сұйық аммиак ерітіндісінде әрекеттестіру:
   $M(NH_3)_6 + nROH \xleftrightarrow{NH_3} M(OR)_n + ½\ H_2$

3) металлорганикалық қосылыстарды (гидридтер, карбидтер, амидтер, сульфидтер) спиртпен ыдырату:
   $MX + HOR \rightarrow MOR + HX$ (X=R, H, C, NH_2, SH)

4) металл тұздары мен алкоголяттардың ауысу реакциясы:
   $M'X + nM''OR \rightarrow M'(OR)_n + M''X$

5) металлоксидтер немесе гидроксидтерді спиртпен әрекеттестіру арқылы:
   $MOH + ROH \rightarrow MOR + H_2O$

6) жаңа металл алкоголятын синтездеуге алып келетін металл алкоголяты мен спирт реакциясы:
$M(OR)_n + nR'OH \rightarrow M(OR')_n + nROH$

7) электохимиялық әдістер және т.б.

Біз натрий және калийалкилкарбонаттарын синтездеуге керек натрий және калий алкоголяттарын алу үшін (1)-әдісті таңдап алдық.

Металдық натриймен спиртті әрекеттестіру арқылы алынған натрий алкоголятынан натрийалкилкарбонатын алу. Бұл көмірқышқылының моноэфир тұздарын синтездеуде кең таралған әдіс болып табылады.

$$2ROH + 2Na \xrightarrow[-H_2]{} [\,2\,RONa\,] \xrightarrow{2\,CO_2} NaO\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR \qquad (3.5)$$

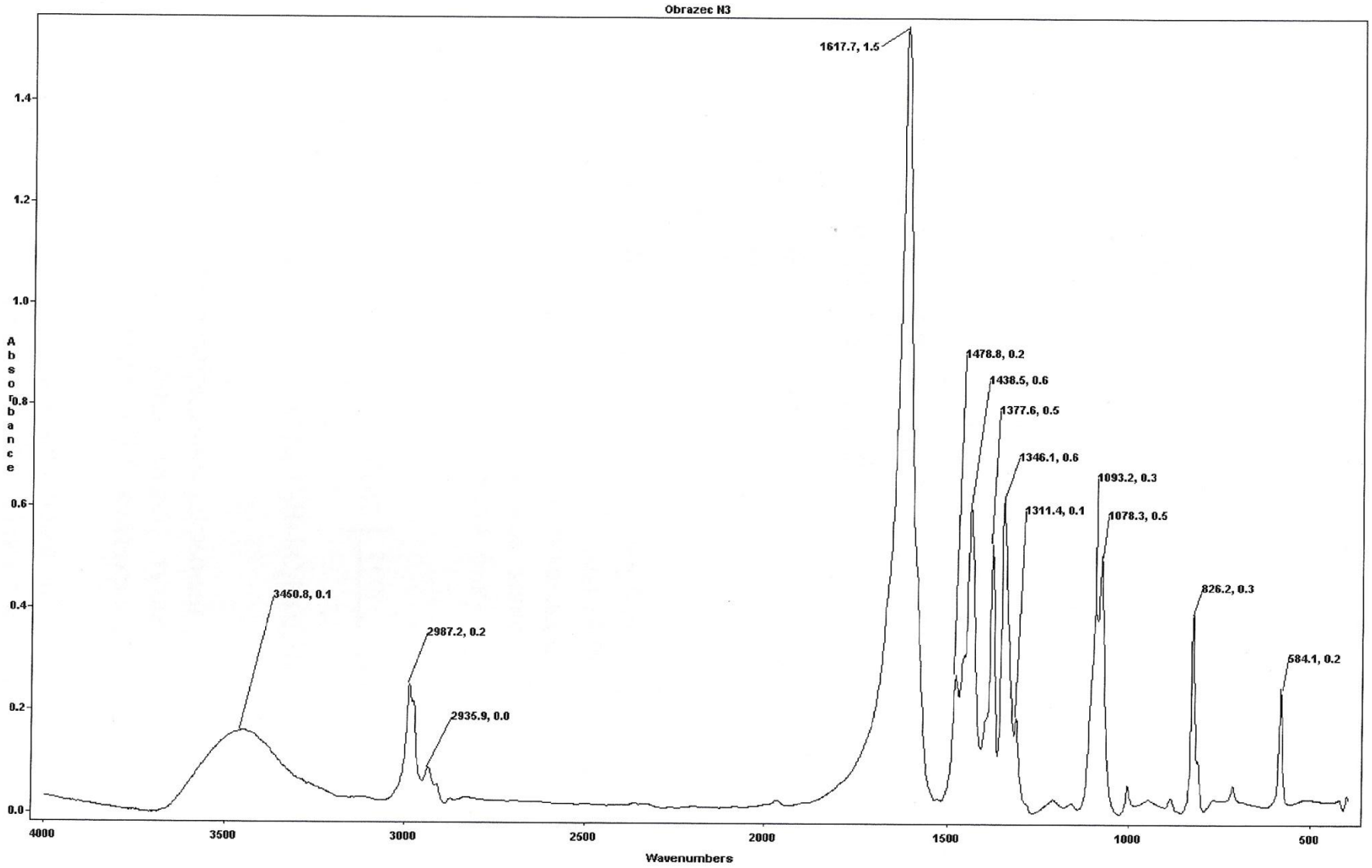
$R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$

Біз осы әдіспен натрийдің этилкөмір қышқыл тұзын синтездедік. Синтез нәтижесінде мақсатты өнімнің шығымы 89%-ды құрайды. Алынған ақ, ұсақ кристалдық тұз көптеген органикалық еріткіштерде (эфир, этанол, хлороформ, ацетон, бензол және т.б.) өте нашар ериді немесе мүлде ерімейді. Балқымайды, 350-400^{0}С-та ыдырай бастайды. Сумен натрий бикарбонаты мен сәйкесінше спирт түзілу арқылы гидролизденеді.

$$NaO\overset{\overset{O}{\|}}{C}OR + H_2O \longrightarrow ROH + NaHCO_3 \qquad (3.6)$$

Әдебиеттерде алкилкөмірқышқылының сілтілік тұздарын тазалау туралы мағлұматтар кездеспейді. Біздің тұздарды әр түрлі органикалық еріткіштерден (метанол және т.б.) қайта кристализациялау еш нәтиже бермеді.

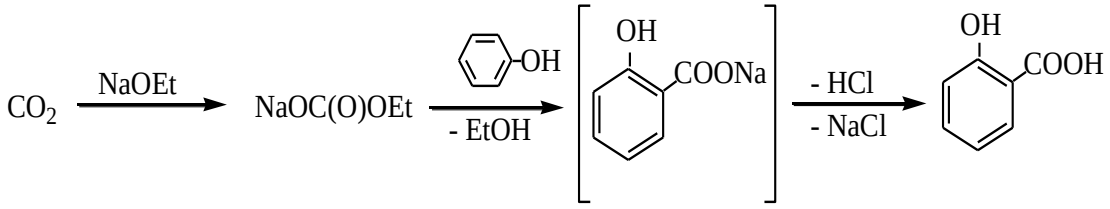
Алкилкөмірқышқылының сілтілік тұздарының ИҚ-спектрі бұрын келтірілмеген. 59-шы суретте синтезделген натрийэтилкарбонаттың ИҚ-спектрі көрсетілген. ИҚ-спектрден көріп тұрғанымыздай, тұздың түзілуі С=О байланыстың ж.ж. жоғалуына және оның орнына иондалған COO^- тобының (ассимм. және симм. валенттік тербеліс): 1612-1630 см$^{-1}$ өте интенсивті (ассимм. валенттік тербеліс) және 1314-1346 см$^{-1}$ интенсивті (симм. валенттік тербеліс) ж.ж. пайда болуына алып келеді. С-Н байланысының валенттілік тебілісі метилдік және метилендік топ 2880-3016 см$^{-1}$ көрінеді, ал 1376-1479 және 584-826 см$^{-1}$ –де деформациялық тербеліс көрінеді. Спектрлер өте ұқсас: алкил топ табиғатының әсері төмен. Этилкөмірқышқылдарының натрий тұзы ылғал сіңіргіштерге жататын болу керек. Оны осы тұздардың ИҚ-спектріндегі 3100-3650 см$^{-1}$ кең ж.ж.-дан байқауға болады [140].



Сурет 59 – Натрийэтилкарбонатының ИҚ-спектрі

3.2.2 Фенолды натрийэтилкарбонатымен $AlCl_3$ катализаторы қатысында карбоксилдеу

Зерттелініп отырған реакцияда $AlCl_3$-нің каталитикалық активтілігін анықтау мақсатында фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу реакциясында $AlCl_3$-нің қатысында зерттелді. Фенолды натрийэтилкарбонатпен $AlCl_3$ қатысында ($AlCl_3$ мен натрийэтилкарбонатының қатынасы, температура және реакцияны жүргізу ұзақтығы) карбоксилдеудің оптималды жағдайларын анықтау барысында алынған нәтижелер 29-32 кестелерде келтірілген.



(3.7)

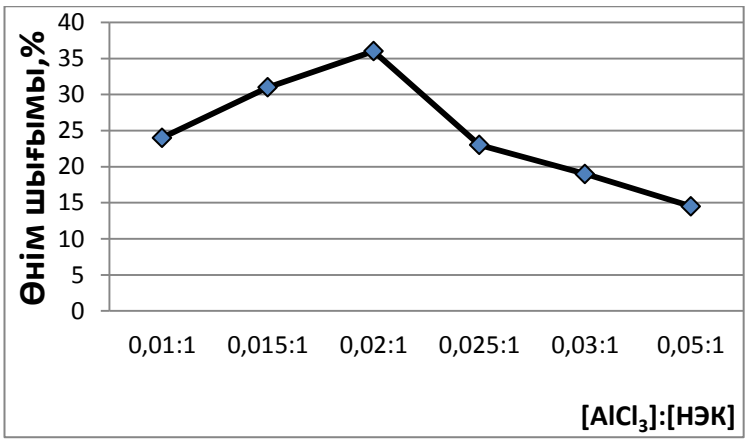
Реакция еріткіш қатысынсыз көміртек диоксиді атмосферасында зертханалық автоклавты қондырғыда жүргізілді. Реакция селективті орто-гидроксибензой қышқылының түзілуімен жүреді.

Мақсатты өнім шығымына катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасының әсері

Кесте 29 – Мақсатты өнім шығымына катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы [$AlCl_3$]:[НЭК]	Т,°С	Р, атм	τ*, сағ.	
1	0,01:1	160	10	5	24
2	0,015:1	160	10	5	31
3	0,02:1	160	10	5	36
4	0,025:1	160	10	5	23
5	0,03:1	160	10	5	19
6	0,05:1	160	10	5	14,5
* Температураны 4 сағат бойы 160°С-қа көтеріп + 1 сағат 160°С-та ұстау					

Келтірілген мәліметтерден көрініп тұрғандай мақсатты өнім шығымының катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасына тәуелділігі экстремалды сипатта (кесте 29, сурет 60). Мақсатты өнімнің максималды шығымы катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы [$AlCl_3$]:[НЭК]=0,02:1 болғанда 36%-ға тең.

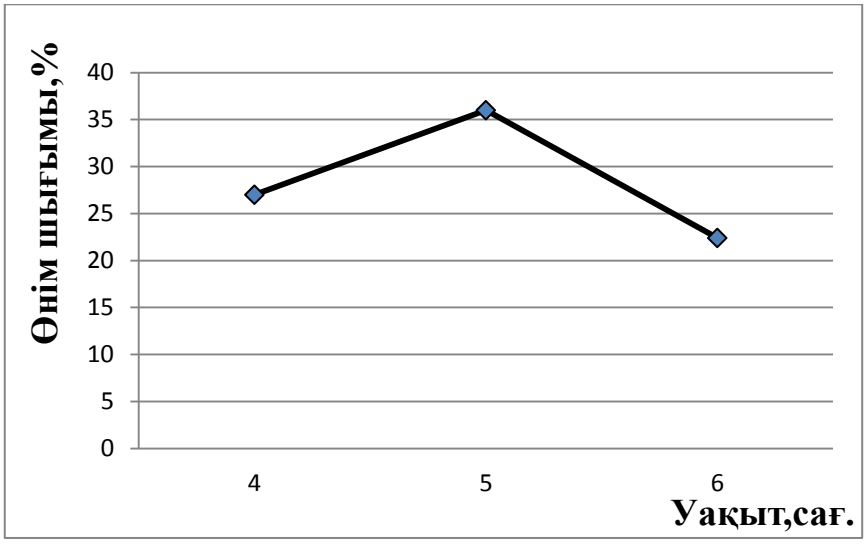


Сурет 60 – Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасының мақсатты өнім шығымына әсері

Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу ұзақтығының әсері

Кесте 30 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу ұзақтығының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Өнім шығымы, %
	Реакцияны жүргізу ұзақтығы, сағ.	Температура, °С	Қысым, атм	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы [$AlCl_3$]:[НЭК]	
1	4(3+1)	160	10	0,02	27
2	5(4+1)	160	10	0,02	36
3	6(5+1)	160	10	0,02	22,4



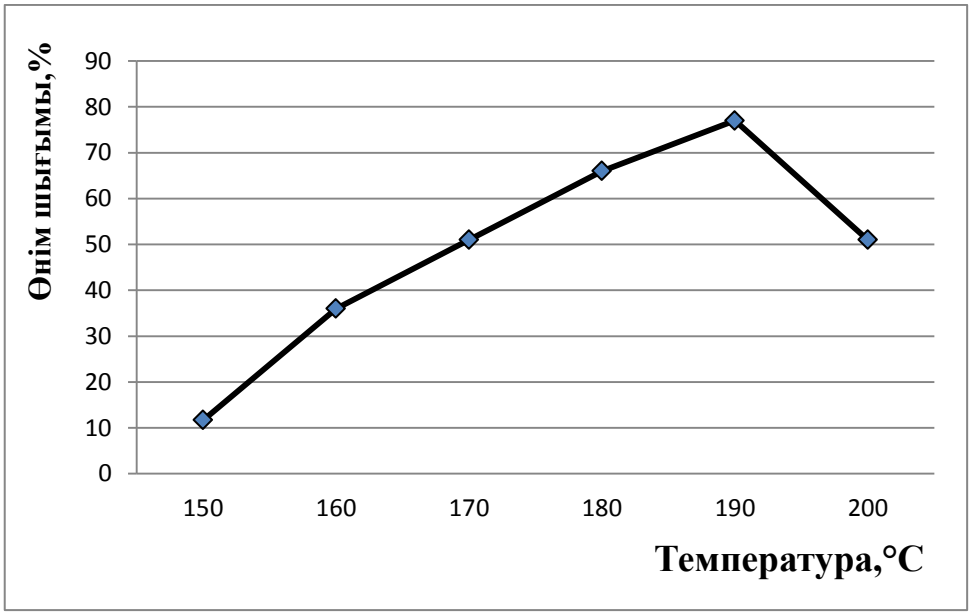
Сурет 61 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу ұзақтығының әсері

Келтірілген мәліметтерден (кесте 30, сурет 61) көрініп тұрғандай мақсатты өнім шығымының реакцияны жүргізу ұзақтығына тәуелділігі экстремалды сипатта. Оптималды уақыт 4 сағат көтеріп, сол температурада 1 сағат ұстау екендігі анықталды. Мақсатты өнімнің максималды шығымы 36 %-ға тең болды.

Реакцияны жүргізу температурасының мақсатты өнім шығымына әсері

Кесте 31 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу температурасының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Салицил қышқылының шығымы, %
	Температура, °С	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы [$AlCl_3$]:[НЭК]	Қысым, атм	Жүргізу ұзақтығы*, сағ.	
1	150	0,02:1	10	5	11,7
2	160	0,02:1	10	5	36
3	170	0,02:1	10	5	51
4	180	0,02:1	10	5	66
5	190	0,02:1	10	5	77
6	200	0,02:1	10	5	51
* Температураны 4 сағат бойы 160°С-қа көтеріп + 1 сағат 160°С-та ұстау					



Сурет 62 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу температурасының әсері

Келтірілген мәліметтерден (кесте 31, сурет 62) көрініп тұрғандай температура мақсатты өнім шығымына қатты әсер етеді. Температураны 150 °С-тан 190 °С-қа көтергенде өнімнің шығымы 11,7 %-дан 77 %-ға жоғарылайды. Одан әрі температураны 200 °С-қа дейін көтергенде өнімнің шығымы күрт 51 %-ке дейін төмендейді.

Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеуді $AlCl_3$-н қолданған кездегі және қолданбаған кездегі шығымдарды салыстыру үшін реакцияны жүргізудің келесі жағдайлары таңдап алынды: [фенол]:[НЭК] = 1,5:1, τ = 5 сағ, Т = 160 °С. Алынған тәжірибелік нәтижелер 30-кестеде келтірілген.

Кесте 32 – Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеуді $AlCl_3$ қатысында және қатысынсыз жүргізгендегі мақсатты өнім шығымы

№	Реакцияны жүргізу жағдайы				Салицил қышқылының шығымы,%
	Реагенттер қатынасы [фенол]:[НЭК]	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы [$AlCl_3$]:[НЭК]	Температура, °С	Жүргізу ұзақтығы, сағ.	
1	1,5:1	-	160	5	27
2	1,5:1	0,02:1	160	5	36

Бұл жұмыстың мақсаты фенолды этилкөмір қышқылының натрий тұзымен (натрийэтилкарбонатпен) карбоксилдеу катализаторын іздеуболатын. Келтірілген мәліметтерден көрініп тұрғандай фенолды натрийэтилкарбонатпен $AlCl_3$ қатысында карбоксилдеу шығымы, $AlCl_3$ қатысынсыз карбоксилдеу шығымынан 9 % жоғары, яғни $AlCl_3$-нің каталитикалық активтілігі бар екенін көрсетеді.

Бұл нәтижелер біз ұсынып отырған механизммен сәйкес келеді. Берілген реакцияда $AlCl_3$ фенолдың гидроксил тобымен комплекс түзуі салдарынан, ароматты сақинадан электрон тығыздығын өзіне қарай тартып, осылайша процестің өтуіне кедергі келтіруі мүмкін екендігін айтып кеткен жөн. Демек, берілген реакцияда $AlCl_3$ процесстің өтуіне оң әсерін (каталитикалық) де, теріс әсерін де тигізуі мүмкін [141].

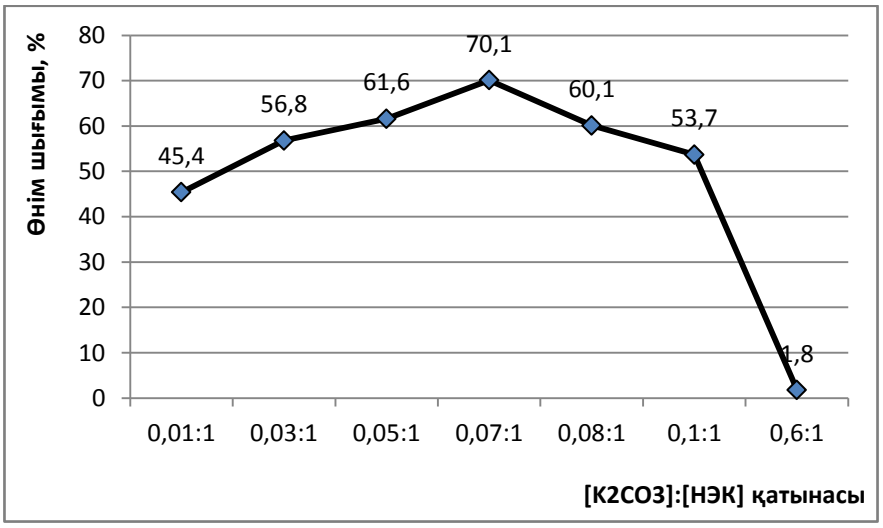
3.2.3 Фенолды натрийэтилкарбонатымен K_2CO_3 катализаторы қатысында карбоксилдеу

Фенолды натрийэтилкарбонатымен карбоксилдеу реакциясында катализаторды қолданып, реакцияны оңтайлы жағадйларда жүргізу мақсатында калий карбонатынмен зерттеулер жүргізілді. Фенолды натрийэтилкарбонатпен K_2CO_3 қатысында (K_2CO_3 мен натрийэтилкарбонатының қатынасы, температура және реакцияны жүргізу ұзақтығы) карбоксилдеудің оптималды жағдайларын анықтау барысында алынған нәтижелер 33-36 кестелерде және 63-66 суреттерде келтірілген.

Мақсатты өнім шығымына катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасының әсері

Кесте 33 – Мақсатты өнім шығымына катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Салицил қышқылының шығымы, %
	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы $[K_2CO_3]$:[НЭК]	Температура, °С	Қысым, атм	Жүргізу ұзақтығы*, сағ.	
1	0,01:1	160	10	7	45,4
2	0,03:1	160	10	7	56,8
3	0,05:1	160	10	7	61,6
4	0,07:1	160	10	7	70,1
5	0,08:1	160	10	7	60,1
6	0,1:1	160	10	7	53,7
7	0,6:1	160	10	7	1,8
* Температураны 6 сағат бойы 160 °С-қа көтеріп + 1 сағат 160 °С-та ұстау					



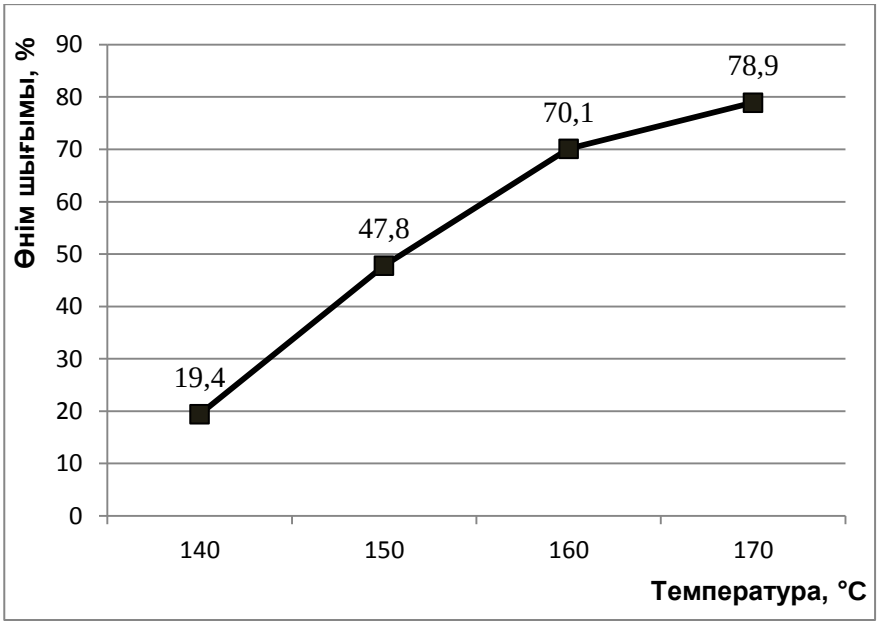
Сурет 63 – Мақсатты өнім шығымына катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасының әсері

Келтірілген мәліметтерден көрініп тұрғандай мақсатты өнім шығымының катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасына тәуелділігі экстремалды сипатта. Мақсатты өнімнің максималды шығымы катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы $[K_2CO_3]$:[НЭК] = 0,07:1 болғанда 70,1 %-ға тең. Келесі тәжірибелер осы табылған катализатор мен натрийэикарбонаттың оңтайлы қатынасында жүргізілді.

Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу температурасының әсері

Кесте 34 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу температурасының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Салицил қышқылының шығымы, %
	Температура, °С	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы $[K_2CO_3]$:[НЭК]	Қысым, атм	Жүргізу ұзақтығы*, сағ.	
1	140	0,07:1	10	7	19,4
2	150	0,07:1	10	7	47,8
3	160	0,07:1	10	7	70,1
4	170	0,07:1	10	7	78,9
* Температураны 6 сағат бойы көтеріп + сол температурада 1 сағат ұстау					



Сурет 64 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу температурасының әсері

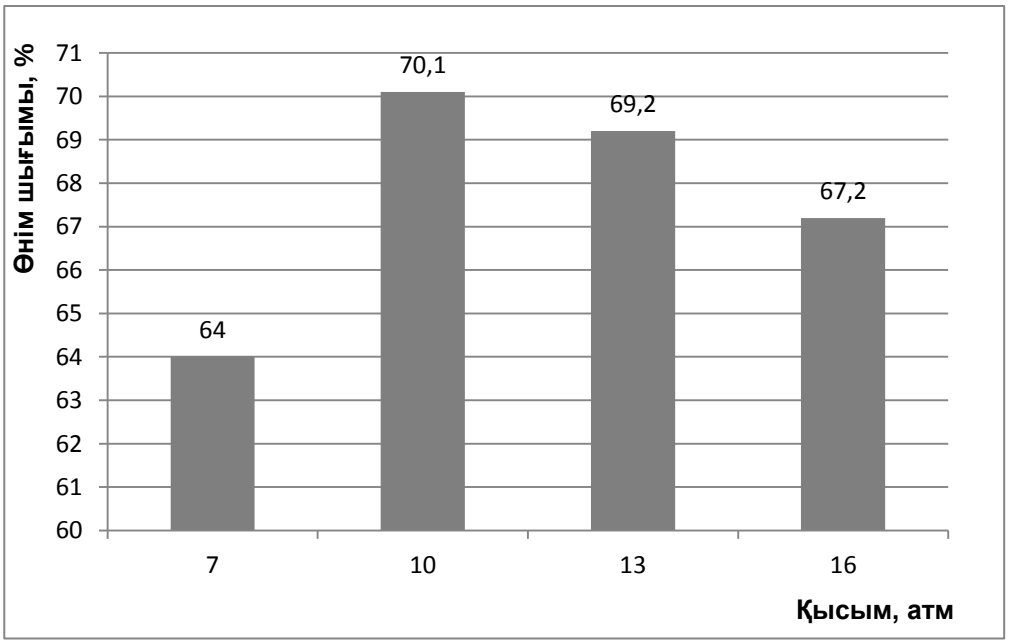
Әдеби шолуда айтылғандай бұл реакцияның мақсатты өнім шығымына катализатордың қатысынсыз да температураның әсері өте жоғары. Температураны 140 °С-тан 170 °С-қа шейін көтергенде салицил қышқылының шығымы 19,4 % дан 78,9 %-ға шейін артады. Жоғарыда айтып өткендей бұл жұмыстың негізгі мақсаты аталған реакцияны барынша жұмсақ жағдайларда өткізу. Сол себепті келесі тәжірибелерде 160 °С таңдап алынды.

Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу қысымының әсері

Кесте 35 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу қысымының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Салицил қышқылының шығымы , %
	Қысым, атм	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы $[K_2CO_3]$:[НЭК]	Температура, °С	Жүргізу ұзақтығы *, сағ.	
1	7	0,07:1	160	7	64
2	10	0,07:1	160	7	70,1
3	13	0,07:1	160	7	69,2
4	16	0,07:1	160	7	67,2
* Температураны 6 сағат бойы 160°С-қа көтеріп + 1 сағат 160°С-та ұстау					

Көміртек диоксидінің қысымы да мақсатты өнім шығымына әсер ететіндігі анықталды.



Сурет 65 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу қысымының әсері

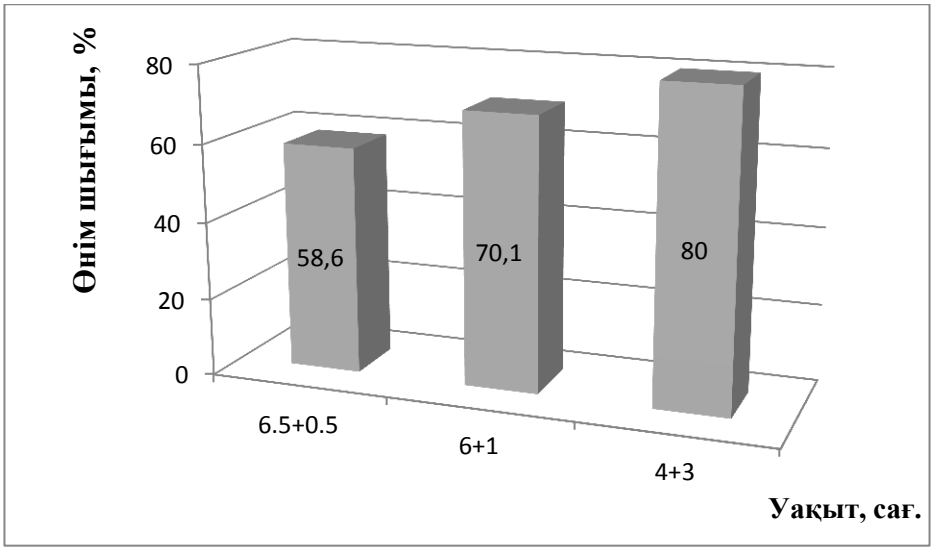
65-ші суреттен байқағанымыздай, көміртек диоксидінің қысымын 7 атм. 10 атм. дейін көтергенде мақсатты өнім шығымы 64 %-дан 70,1 %-ға шейін өсетіні анықталды, ал әрі қарай көтергенде 16 атм. 67,2 %-ға төмендеді. Келесі тәжірибелер көміртек диоксидінің табылған оптималды қысымында 10 атм. жүргізілді.

Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу ұзақтығының әсері

Кесте 36 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу ұзақтығының әсері

№	Реакцияны жүргізу жағдайлары				Салицил қышқылының шығымы, %
	Реакцияны жүргізу ұзақтығы, сағ.	Катализатордың карбоксилдеуші реагентке қатынасы $[K_2CO_3]$:[НЭК]	Температура, °С	Қысым , атм	
1	6.5+0.5	0,07:1	160	10	58,6
2	6+1	0,07:1	160	10	70,1
3	4+3	0,07:1	160	10	80

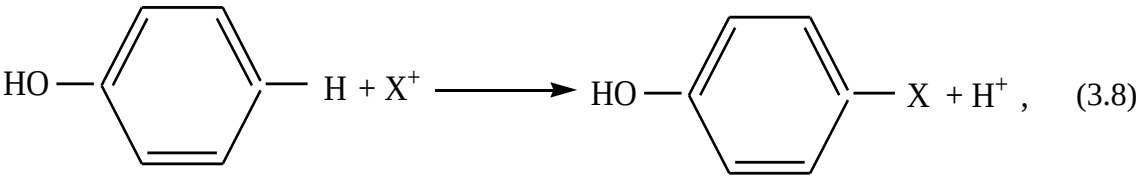
Келтірілген мәліметтерден көрініп тұрғандай реакцияның жүргізу ұзақтығы өскен сайын мақсатты өнім шығымы өсетіні байқалады. Яғни реакцияның жүргізу ұзақтығын 4 сағат көтеріп + 3 сағат ұстағанда мақсатты өнім шығымы 80 % [142-147].



Сурет 66 – Мақсатты өнім шығымына реакцияны жүргізу ұзақтығының әсері

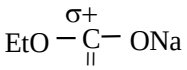
3.2.4 Фенолды натрийэтилкарбонатымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясының жүру механизмі

Бұл жұмыстың мақсаты фенолды этилкөмір қышқылының натрий тұзымен (натрийэтилкарбонатпен) карбоксилдеу катализаторын іздеу. Фенолды алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу ароматты қосылыстарды электрофильді орынбасу реакциясына жатады. Фенолдың ароматты ядросындағы электрофильді орынбасу реакциясын келесі схема түрінде көрсетуге болады:



(3.8)

Мұнда фенолдың ароматты сақинасындағы протон электрофильді реагентпен X^+ орын алмасады. Біздің қарастырып жатқан фенолды натрийэтилкарбонатпен (НЭК) карбоксилдеу реакциясындағы электрофильді

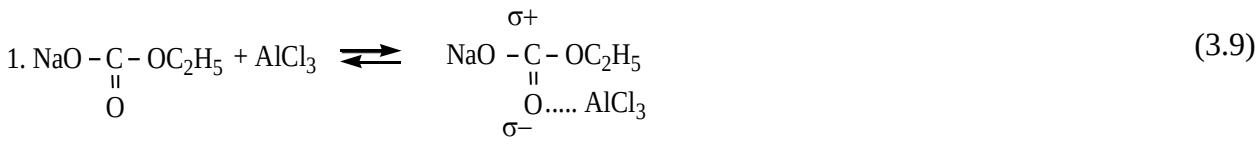


реагент (X^+) болып табылады.

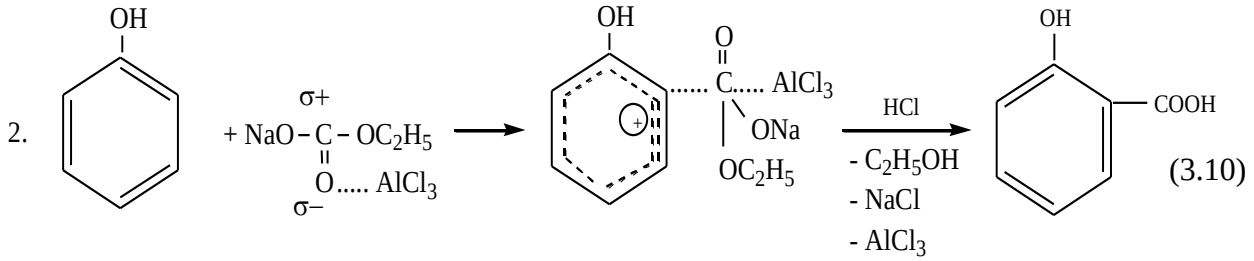
Осылайша НЭК-тың электрофильділігін арттыратын катализаторлар, яғни НЭК-тың жоғарыда көрсетілген X^+ активті электрофильді формаға көшуі, реакцияның оңай жүруіне жағдай жасайды.

Ароматты қосылыстардың электрофильді орынбасу реакциясында қолданылатын реагенттердің электрофильділігін арттыратын Фридель-Крафтс катализаторлары қолданылады: $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$ және т.б металл галогенидтері. Фенолды алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясына $AlCl_3$-нің каталитикалық активтілігін зерттеу қызығушылық тудырды. Фенолды алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясында Фридель-Крафтс катализаторларының каталитикалық активтілігін зерттеу жұмыстары бұған дейін жүргізілмегенін айта кету керек.

Ароматты қосылыстардың электрофильді орынбасу реакциясын тізбекті екі сатыға бөліп қарастыруға болады: 1) реагенттің катализатормен әрекеттесу нәтижесінде активті электрофильді форманың түзілуі және 2) орынбасу реакциясы. Соған сәйкес фенолды НЭК-пен $AlCl_3$ қатысында карбоксилдеу реакциясын екі сатылы формада жазуға болады:

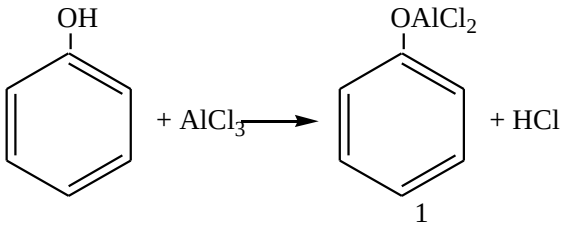


(3.9)

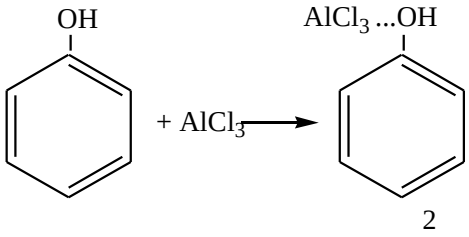


(3.10)

Сонымен қатар, $AlCl_3$ -тің фенолдың гидроксил тобымен әрекеттесуінен феноляттық (1) және комплекстік типті (2) өнімдердің түзілу мүмкіндіктерін де ескеру керек:

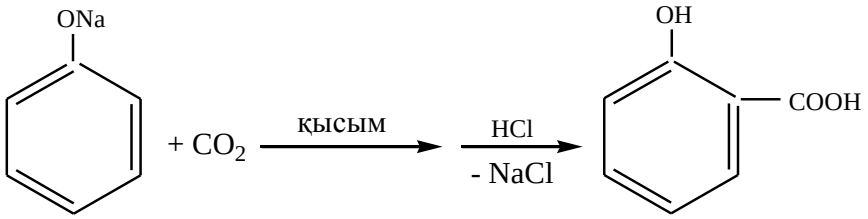


(3.11)



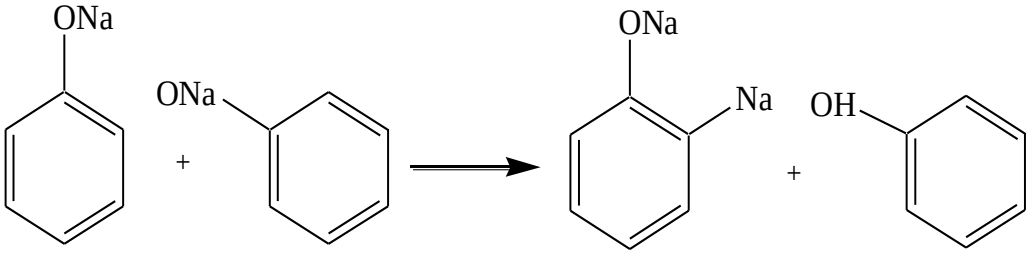
(3.12)

Фенолды алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының механизмін түсіну үшін көп зерттелген және қазіргі кездегі гидроксибензой қышқылдарын алудың негізгі әдісі болып табылатын Кольбе-Шмидт реакциясын қарастыруға болады. Әртүрлі зерттеушілердің ұсынылған Кольбе-Шмидт реакциясының жүру механизмдері төменде көрсетілген.



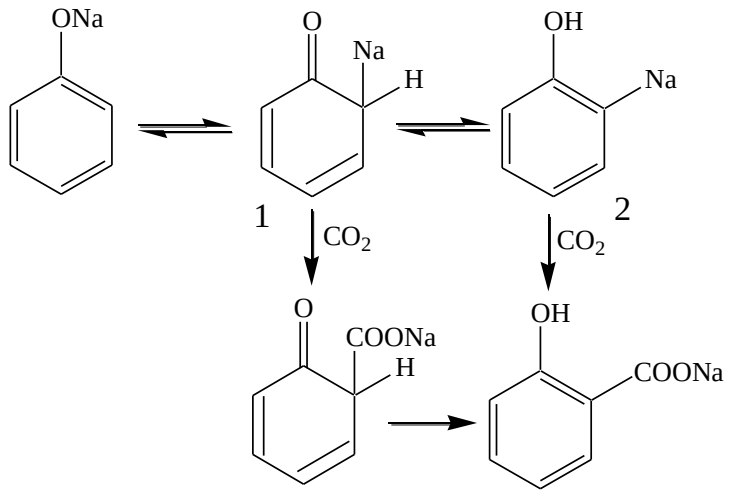
(3.13)

А. Ароматты сақинаны металдау. CO_2 ағынында қыздырылған натрий фенолятының әр екі молінен 1 моль фенол босатылып, ал екіншісі динатрийсалицилатына айналатынын Kolbe [87] анықтаған. Бұл фактты түсіндіру үшін Kolbe келесідей тұжырым жасаған: бір-бірімен алмасу нәтижесінде натрий фенолятының бір молекуласында орто-металдау жүріп, екінші молекуласынан фенол түзіледі. Металданған туындылар CO_2-мен әрекеттесіп, динатрийсалицилат түзеді:



(3.14)

Кейбір металды феноляттар CO_2-мен нағыз металорганикалық қосылыстар сияқты әрекеттесетіндіктен, келесідей тұжырым жасалған: Кольбе-Шмидт реакциясының жағдайларында фенолят орто-металды формаларға (1 және 2) таутомерленуі мүмкін. Кейін бұл таутомерлер CO_2-мен әрекеттеседі [148]:



(3.15)

Алайда, орто-металданған таутомерлердің түзілуі арқылы жүретін реакция механизмі: натрий феноляты 120 °С температурада алкилгалоидпен әрекеттесіп, сәйкес орын басқан алкилфенил эфирін түзетіндіктен бұл механизм сынға алынды.

Б. Металарилкарбонатты интермедиаттарының түзілуі. 1860 ж. Kolbe CO_2 қатысында натрий мен фенолдың әрекеттесуінен натрийфенилкарбонат (3) түзілетіндігін айтып кеткенімен, кейін ол негізгі аралық өнім болып натрий бикарбонатының түзілетіндігіне тоқтаған. Дегенмен, Schmitt [87] натрийфенилкарбонатын құрғақ натрий фенолятының құрғақ CO_2 газымен әрекеттесуінен алуға болатындығын көрсеткен:

$$CO_2 + NaOC_6H_5 \longrightarrow \underset{3}{C_6H_5OC(=O)ONa} \qquad (3.16)$$

2-4 аптадан кейін көлемнің ұлғаюы мен қыздырумен қатар жүретін CO_2-нің 1 мольға жақын мөлшері абсорбцияланады. Нәтижесінде гигроскопиялығы натрий фенолятынан әлдеқайда төмен, сумен әрекеттескенде көмірқышқыл газы, фенол, натрий феноляты, натрий бикарбонаты түзілетін, ақ қатты зат түзіледі:

$$2C_6H_5OC(O)ONa + H_2O \longrightarrow CO_2 + C_6H_5OH + NaOC_6H_5 + NaHCO_3 \qquad (3.17)$$

Осы мәліметтер негізінде Schmitt көмірқышқыл газы 100°С температурадан төмен температурада натрий фенолятымен абсорбцияланатындығына қарамастан, температура 140°С-қа көтерілмейінше фенол босатылмайтындығынан Kolbe ұсынған механизмді сынға алды. Ол бастапқыда натрийфенилкарбонаттың түзіліп, кейін қайта топтасып салицил қышқылын түзетіндігін айтқан. Келесі реакциялардың реті ұсынылды:

$$C_6H_5ONa + CO_2 \longrightarrow C_6H_5OC(O)ONa \quad (3.18)$$

$$C_6H_5OC(O)ONa \longrightarrow HOC_6H_4C(O)ONa \quad (3.19)$$

$$HOC_6H_4C(O)ONa + C_6H_5ONa \longrightarrow C_6H_5OH + NaOC_6H_4C(O)ONa \quad (3.20)$$

Schmitt тәжірибе барысында натрийфенилкарбонатын 120-130°С температурада аузы бітелген түтікте 1 сағат бойы қыздырған кезде ол натрий салицилатына айналатынын, ал одан ары қыздырғанда 1 моль натрий фенолятынан фенол мен динатрийсалицилат түзілетіндігін көрсеткен.

Натрийфенилкарбонат интермедиат ретінде түзілетіндігі туралы идеяны Hentschel W. дамытып, келесідей реакция сатыларын ұсынды [87]:

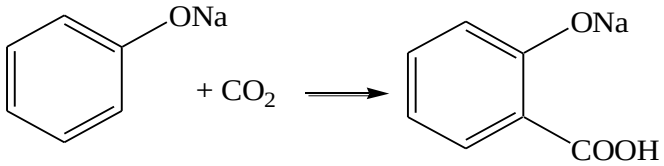
$$C_6H_5ONa + CO_2 \longrightarrow C_6H_5OC(O)ONa \quad (3.21)$$

$$C_6H_5OC(O)ONa + C_6H_5ONa \longrightarrow HOC_6H_4C(O)ONa + C_6H_5OH \quad (3.22)$$

Hentschel натрийфенилкарбонатын құрғақ натрий фенолятымен қыздырғанда реакция өнімдері тек фенол мен натрий салицилаты болатындығын тәжірибе жүзінде дәлелдеген.

Натрийфенолятты механизмді [149] жұмыстың авторлары да ұсынады. Мұндай механизмге қарсы ой білдірген [150] жұмыстың авторлары Кольбе-Шмидт реакциясы кезінде арилкөмірқышқылдарының тұзы түзілмейтіндігін көрсеткен.

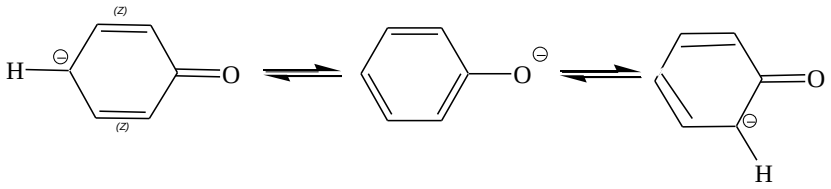
*В. Сақинаны тікелей карбоксилдеу.*Шмидт натрий феноляты мен CO_2-ден алған натрийфенилкарбонат 85^0С және атмосфералық қысымда натрий феноляты мен көміртек диоксидін [87] түзіп диссоциацияланатындығы көрсетілген. Осыған негізделіп Кольбе реакциясы жағдайында интермедиат түзіле алмайтындығы және Кольбе-Шмидт жағдайында түзілу екіталай деген қорытындыға келген. Сондықтан карбоксилдеу сақинамен тікелей орынбасу арқылы жүреді деп болжанды:



(3.23)

Осы механизмді [47] жұмыстың авторлары да қолдады.

Г. Таутомерлік қайтатоптасу. CO_2 кейбір кетондардың металл феноляттарымен әрекеттесіп β-кетоқышқылын түзетін сияқты, Кольбе-Шмидт реакциясы CO_2-нің мезомерлік феноксо- немесе нафтоксианионына қосылу арқылы жүретінін, ал доминантты форма қолданылатын сілтілік металл табиғатына байланысты екенін Huckel W. [87] жобалаған.

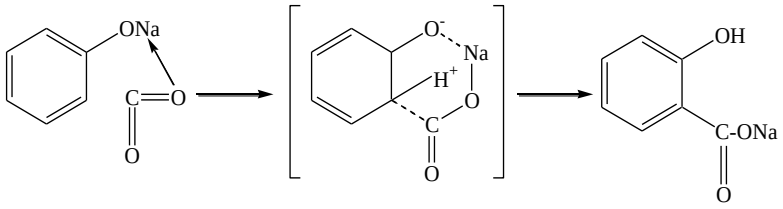


(3.24)

п-хиноидті форма

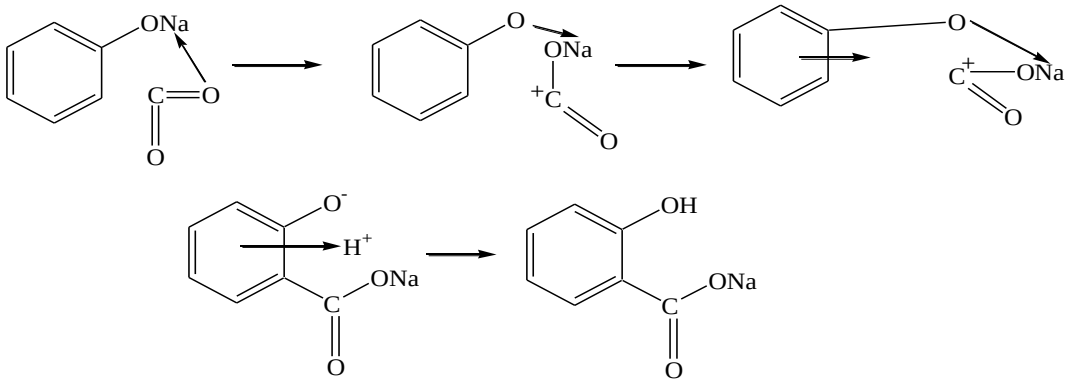
о-хиноидті форма

Д. Хелаттардың түзілуі және электрофильді орынбасу. Johnson J. [151] бензилмагнийхлоридтің әр-түрлі қосылыстармен әрекеттесіп о-толилорынбасқан туындылар түзетінін байқаған. Кольбе-Шмидт реакциясы төменде көрсетілген механизм бойынша жүретіні туралы ұсыныс енгізілген:



(3.25)

Өнімнің алғашқы қосылуы координациялық байланысу ретінде қарастырылады, сосын активтенген молекула алтымүшелі сақина түрінде түзілген аралық қосылыс тұрақты орто-жағдайға көшеді. Дәл осындай жағдайда калий фенолятын қарастырсақ аралық бициклды қосылыстың тұрақтылығының төмендігінен және калий ионының көлемінің үлкендігінен өнім ретінде п-оксибензоат алынады. [152, 153] жұмысының авторлары да осы механизмді ұсынған. Натрий фенолятының көміртек диоксидімен қысым қатысында ассоциацияланып комплекс түзуіне және электрофильді әрекеттесу о-сутектің молекулаішілік орыналмасу реакциясына негізделген механизм [154, 155] жұмыстарда көрсетілген. Егер аралық саты π-комплекстен тұрса және қатты натрий фенолятында оттек атомы бензол сақинасына қатысты ортақ электрон жұбы молекулалық π-электрондық орбитальда орналасатындай болса, онда π-электрондық системада қозғалатын протон фенолдың оттегісіне қарай қозғалады.



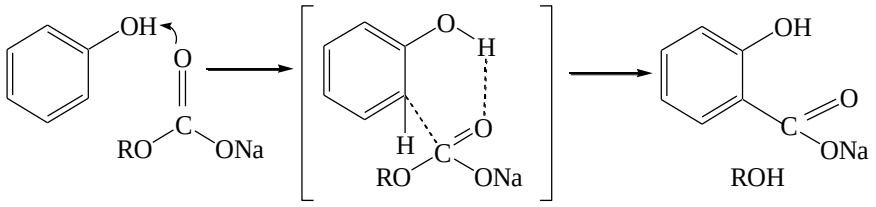
(3.26)

Жоғарыда айтылғандай, гидроксиарендерді (фенолдар, нафтолдар) алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу алғаш рет кең

түрде Суербаев Х.А. және әріптестері зерттеген [84, 85, 97, 98]. Осы авторлардың жұмысында фенолды алкилкөмірқышқылының сілтілік тұздарымен карбоксилдеудің келесі заңдылықтары анықталды:

1. Фенол сақинасын карбоксилдеу бағытына сілтілік металдың табиғаты, газ ортасының табиғаты, температура әсер етеді.
2. Реакцияны жүргізетін газ ортасының қысымы өнім шығымына айтарлықтай әсер етеді.
3. Фенолды натрийэтилкарбонатпен аргон ортасында 120-220 °С температуралар аралығында карбоксилдеу региоселективті о-жағдайда өтеді.
4. Фенолды натрийэтилкарбонатпен карбоксилдеу көміртек диоксиді ортасында 120-220°С температуралар аралығында 160 және 200 °С температураларда екі максимум анықталған. 200 °С температурада п-гидроксибензой қышқылының шығымының күрт өсуі байқалды.
5. Фенолды калийэтилкарбонатымен карбоксилдеу 200 °С температураға дейін о-жағдайда п-изомердің аз шығымымен, ал осы температурадан жоғары температураларда тек п-гидроксибензой қышқылының түзілуімен жүреді.
6. Бастапқы алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарының құрамындағы алкильді топтың мөлшері олардың карбоксилдеу қабілеттігіне әсер етеді.

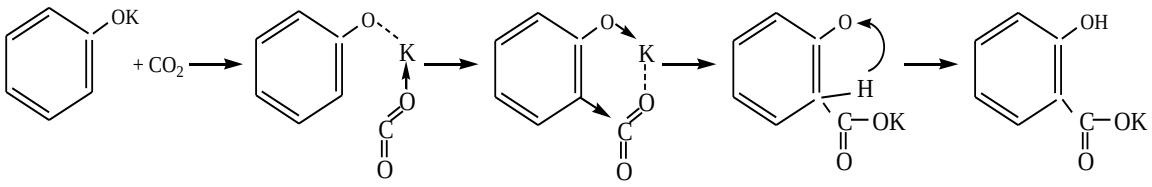
Алынған нәтижелер фенолды алкилкөмір қышқылының сілтілік тұздарымен карбоксилдеудің келесі механизм бойынша жүретіндігін болжауға мүмкіндік береді. Яғни реакция карбонильді топтағы оттектің фенолдың гидроксилімен әсерлесуінен түзілген алғашқы металлалкилкарбонат ассоциациясы арқылы жүреді. Сосын осылайша активтелген металлалкилкарбонат молекуласы алдымен аралық қосылыс алтымүшелі сақинаны түзеді, сосын бастапқы фенолдың орто-жағдайында әрекеттеседі:



(3.27)

Төменгі температурада (<200 °С) натрийэтилкарбонат және калийэтилкарбонат орто-жағдайда карбоксилденеді. Жоғарғы температурада (>200 °С) калийэтилкарбонатта калий ионының көлемінің үлкендігінен алтымүшелі сақина түзіп тұрақтану мүмкін емес болғандықтан, карбоксилдену пара-жағдайда жүреді және п-гидроксибензой қышқылы түзіледі.

Жақында жарияланған жұмыста [156] калий 2,5-дихлорфенолятын көміртек диоксидімен (Кольбе-Шмидт реакциясы) карбоксилдеу реакциясын зерттегенде осы реакцияға келесі механизм ұсынылған:



(3.28)

Біздің жұмысымызда фенолды натрийэтилкарбонатымен карбоксилдеу реакциясына катализатор ретінде алюминий үшхлоридін қолдану алғашқы рет зерттелінді. Фенолды натрийэтилкарбонатымен карбоксилдеу реакциясында $AlCl_3$-нің каталитикалық активтілігі зерттелді.

Фенолды алкилкөмірқышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеуде $AlCl_3$-н катализатор ретінде қолдану жайлы мәліметтер табылмады. Льюис қышқылдарын ($AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_4$, $ZnCl_2$) ароматты қосылыстарды көміртек диоксидімен карбоксилдеу реакцияларына қолдану туралы жұмыстар [157-159] белгілі. Бұл реакциялар көміртек диоксидін химиялық фиксациялауда маңызды [160].

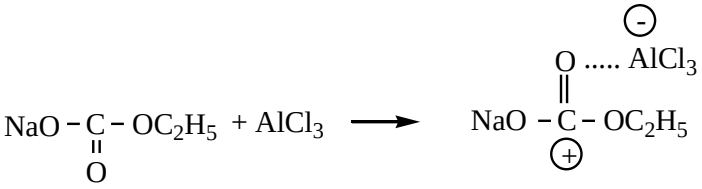
Көміртек диоксидін фиксациялаудың 2 түрін бөліп қарастыруға болады: «нуклеофильді фиксациялау» және «электрофильді фиксациялау». Кольбе-Шмидт реакциясы, Гриньяр реагенттерін карбоксилдеу және палладий катализдейтін CO_2-мен диеннің циклоқосылуы жататын көміртек диоксидінің «нуклеофильді фиксациясы» кеңінен зерттелген [161]. Бұл реакцияларда анионды бөлшектер және каталитикалық активтелген анионды бөлшектер активті емес CO_2 молекуласына нуклеофильді әрекеттеседі. Сонымен қатар CO_2-нің «электрофильді фиксациясына» да бірнеше мысалдары бар. Бұл жағдайда CO_2 Льюис қышқылдарымен координациясы нәтижесінде активтеліпі, басқа да карбонильді қосылыстарда сияқты C=C қос байланысына электрофильді қосылады [162]. Ароматты қосылыстар алюминийға негізделген Льюис қышқылдарының қатысында CO_2-мен аз шығымда болса да карбоксилденетіндігі белгілі [163]. Бұл реакцияда Льюис қышқылымен активтелген көміртек диоксидінің ароматты сақинаға электрофильді әрекеттесіп, аралық аренийлі интермедиаттың түзіп, одан әрі оны сумен өңдеген кезде протон бөлініп сәйкес карбон қышқылын түзілуімен жүреді.

[159] жұмысында бірқатар ароматты көмірсутектерді (толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, мезитилен, нафталин) көміртек диоксидімен катализатор ретінде $AlBr_3$, промотор ретінде хлортриметилсиланды (ХТМС) қолданылған карбоксилдеу реакциялары сипатталған.

[157, 158] жұмыстарында бензол мен оның туындыларын RX (X = Me, Br, Ph, OPh, OMe) көміртек диоксидімен жоғары критикалық көміртек диоксиді ортасында тура карбоксилдеу реакциясы зерттелген.

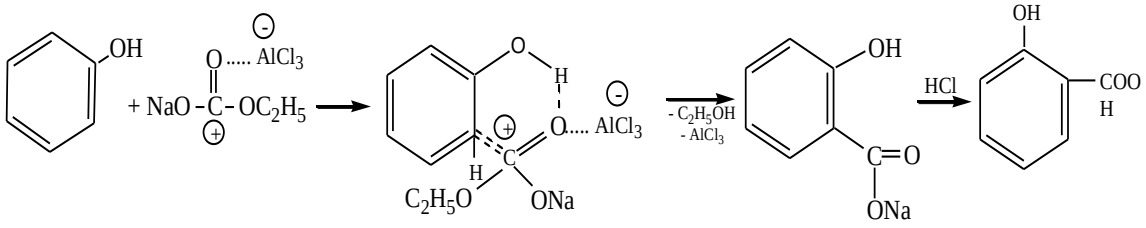
Біз зерттеп отырған фенолды натрийэтилкарбонатпен $AlCl_3$ қатысында карбоксилдеуді жоғарыда айтып өткен классификациялардың ішінде карбоксилдеуші реагенттің (натрийэтилкарбонат) «электрофильді фиксациясына» жатқызуға болады. Жалпы фенолды натрийэтилкарбонатпен $AlCl_3$ катализаторы қатысында карбоксилдеу реакциясының өту механизмін келесідей тұжырымдауға болады:

1. Карбоксилдеуші реагенттің активті электрофильді формаға айналуы:



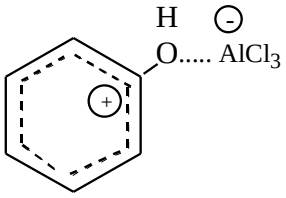
(3.29)

2. Субстратты (фенолды) карбоксилдеу:



(3.30)

Берілген реакцияда $AlCl_3$ фенолдың гидроксил тобымен комплекс түзуі салдарынан, ароматты сақинадан электрон тығыздығын өзіне қарай тартып, осылайша процестің өтуіне кедергі келтіруі мүмкін екендігін айтып кеткен жөн:



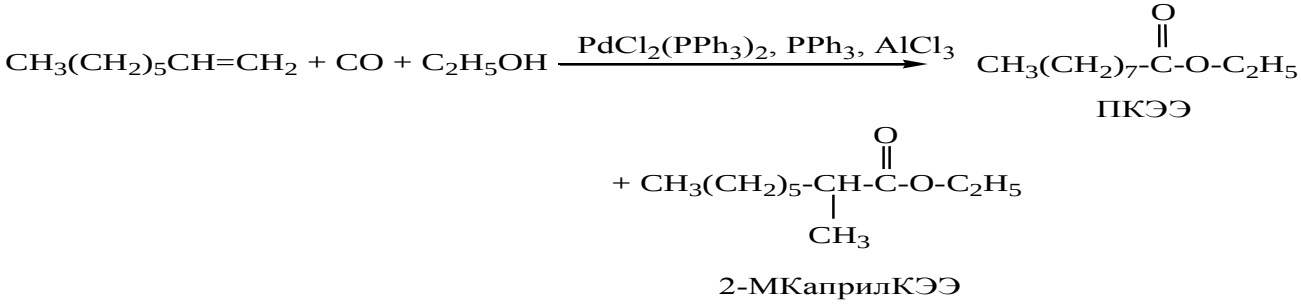
(3.31)

Демек, берілген реакцияда $AlCl_3$ процестің өтуіне оң әсерін (каталитикалық) де, теріс әсерін де тигізуі мүмкін.

3.3 Пеларгон және 2-метилкаприл қышқылдарының этил эфирлерін алудың зертханалы-технологиялық регламенті

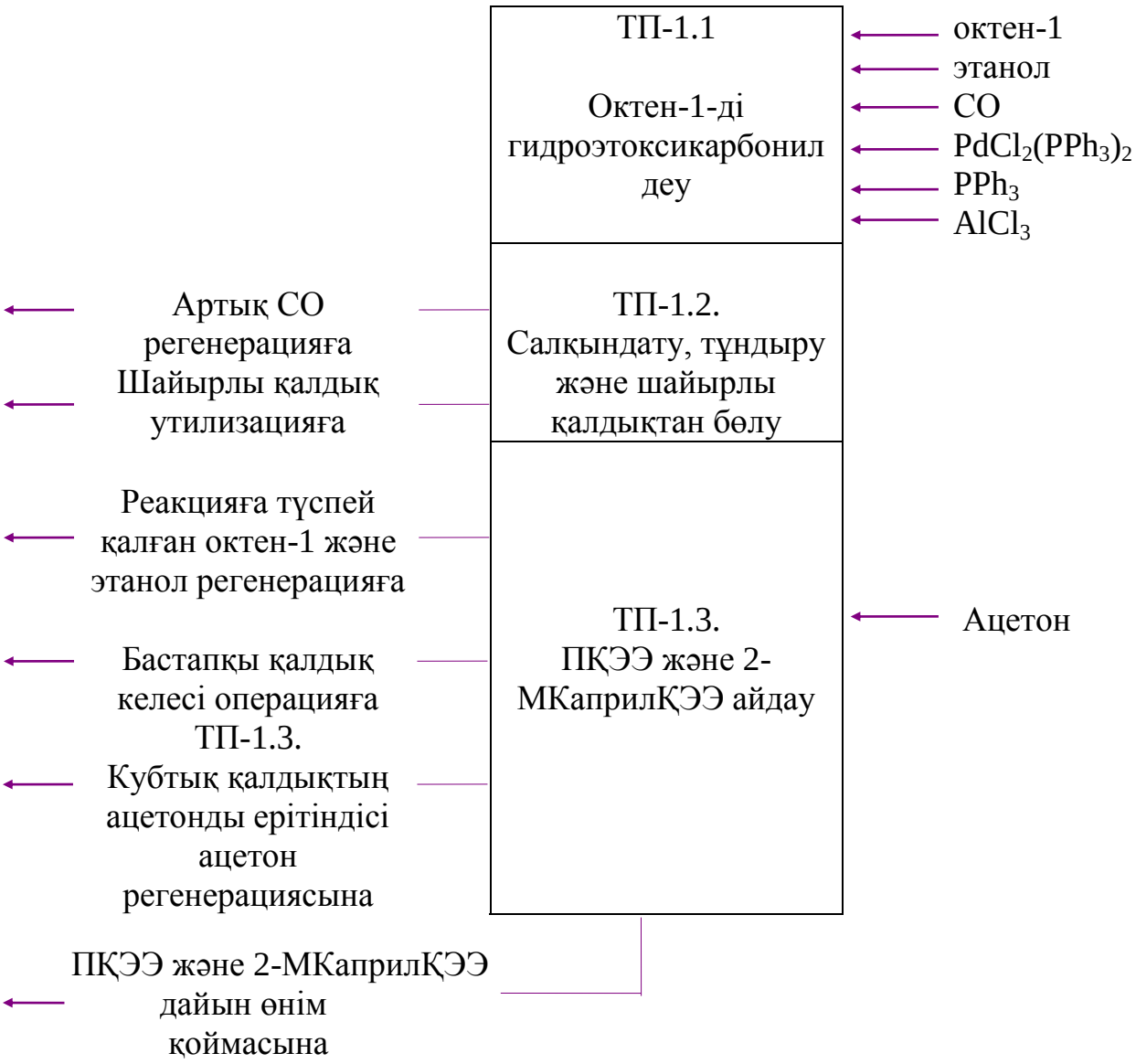
Пеларгон және 2-метилкаприл қышқылдарының этил эфирлерін октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$. жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы арқылы алудың зертханалы-технологиялық регламенті жасалды.

Өндірістің химиялық сызба-нұсқасы

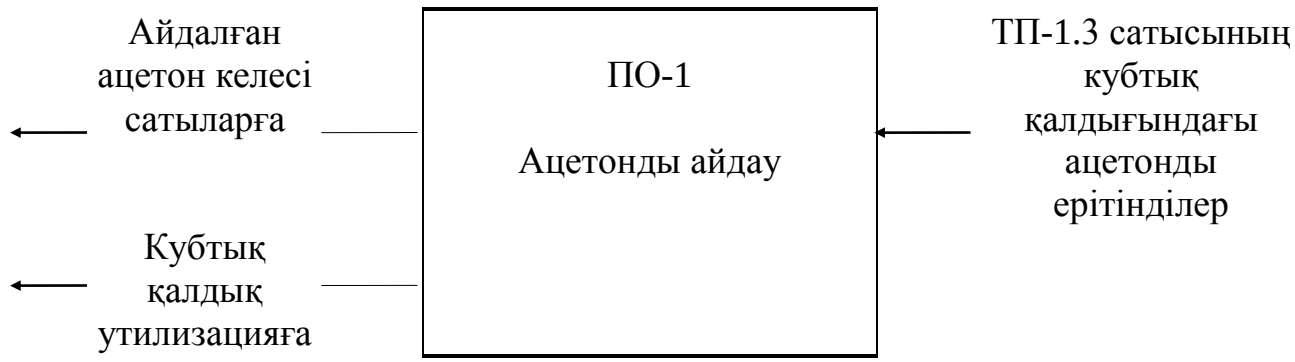


Пеларгон және 2-метилкаприл қышқылдарының этил эфирлерін өндірісінің технологиялық сызба-нұсқасы

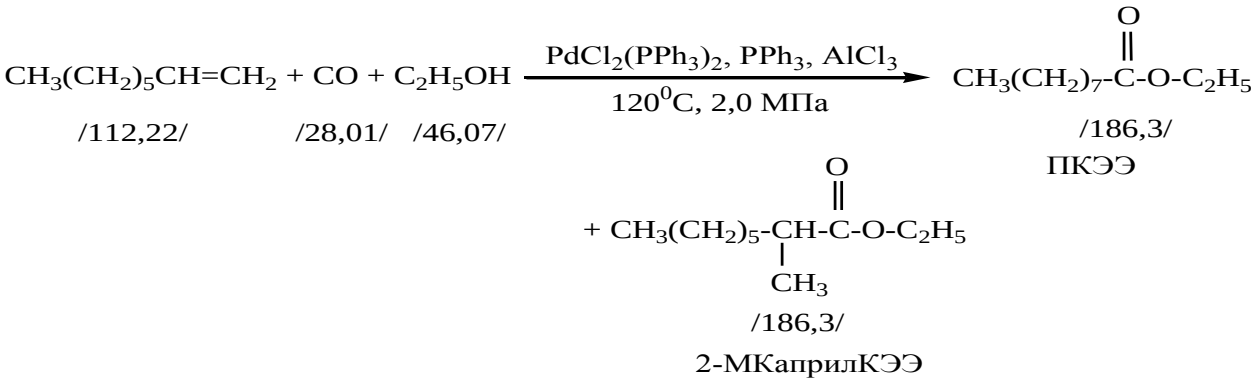
ТП-1 сатысы. Пеларгон және 2-метилкаприл қышқылдарының этил эфирлерін алу



ПО-1 сатысы. Жууға арналған ацетонды ерітінділерден ацетонды бөліп алу



Технологиялық процестің сипаттамасы
ТП-1 сатысы. ПҚЭЭ және 2-МКаприлҚЭЭ алу



Кесте 37 – ПҚЭЭ және 2-МКаприлҚЭЭ алу сатысындағы бастапқы заттар мен алынған өнімдердің мөлшері

Шығындалған шикізаттардың атауы	Негізгі заттың мөлшері, %	Енгізілді			
		Салмағы бойынша, г		Көлемі бойынша, мл	г/моль
		техн.	100 %		
1	2	3	4	5	6
Этанол	99,8	1,52	1,51	1,91	0,033
Октен-1	99,9	5,6	5,6	7,83	0,05
Көміртек монооксиді	99,5	7,83	7,82	-	0,279
Бисхлоридо бис-трифенилфосфин палладия	99,8	0,053	0,052	-	0,000076
Трифенилфосфин	99,5	0,119	0,118	-	0,00045
Алюминий хлориді	99,5	0,081	0,080	-	0,0006
Ацетон	99,5	1,58	1,57	2,0	-
Барлығы: 16,90					
Аралық өнімдер, қалдықтар мен шығындар атауы	Негізгі заттың мөлшері, %	Алынды			
		Салмағы бойынша, г		Көлемі бойынша, мл	г/л
		техн.	100 %		
А. Аралық өнімдер					
Шайырлы қалдық	-	0,91	-	-	-
Айдаудың бастапқы қалдығы	-	0,75	-	-	-
Айдаудың кубтық қалдығы	-	1,25	-	-	-

37-кестенің жалғасы

1	2	3	4	5	6
Б. Мақсатты өнім:					
Пеларгон және 2-метилкаприл қышқылдарының этил эфирлері	93,8	5,76	5,75	*6,69*	0,03
В. Қалдықтар:					
Көміртек монооксиді	-	2,95	-	-	-
Этанол	-	0,06	-	-	-
Октен-1	-	2,14	-	-	-
Екіншілік айдаудың кубтық қалдығының ацетонды ерітіндісі	-	2,27	-	-	-
Г. Шығындар:					
	-	0,11	-	-	-
Барлығы: 16,90					

ҚОРЫТЫНДЫ

Зерттеулер нәтижелері бойынша төмендегідей қорытынды жасауға болады:

1. Алғаш рет гексен-1-ді үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ және $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйелері қатысында көміртек монооксиді және этил спиртімен (Т = 120 ºС, τ = 5-6 сағ., P_{CO} = 2-2,5 МПа) карбонилдеу реакциясы жүргізіліп, нәтижесінде өнім шығымы 80,4-84,6 % құрады. Хромато-масс спектр анализы бойынша өнім 77,8 % сызықты (энант қышқылының этил эфирі) және 22,2 % тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды.

2. Алғаш рет октен-1-ді үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ және $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-п-TsOH каталитикалық жүйелері қатысында көміртек монооксиді және этил спиртімен (Т = 120 ºС, τ = 5-6 сағ., P_{CO} = 2,5 МПа) карбонилдеу реакциясы жүргізіліп, нәтижесінде өнім шығымы 86,7-93,8 % құрады. Хромато-масс спектр анализы бойынша өнім 77,5 % сызықты (пеларгон қышқылының этил эфирі) және 22,5 % тармақталған (2-метилкаприл қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды.

3. Алғаш рет октен-1-ді үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ каталитикалық жүйесі қатысында көміртек монооксиді және этил спиртімен (Т = 120ºС, τ = 5 сағ., P_{CO} = 5,0 МПа) карбонилдеу реакциясы жүргізіліп, нәтижесінде октен-1-дің конверсиясы 88,5 % құрады. Хромато – масс спектр анализы бойынша өнім 70,1 % сызықты (пеларгон қышқылының этил эфирі) және 29,1 % тармақталған (2-метилкаприл қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды.

4. Алғаш рет фенолды натрийэтилкарбонатымен $AlCl_3$ және K_2CO_3 катализаторлары қатысында карбоксилдеу реакциясы жүргізіліп, (Т = 160 °С, Р = 10 атм, τ = 5-7 сағат) нәтижесінде 36-80,0 % салицил қышқылы алынды.

5. Зерттелген палладий фосфинді комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйелер қатысында олефиндерді көміртек монооксиді және этил спиртімен гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы мен фенолды натрийэтилкарбонатымен $AlCl_3$ катализаторы қатысында карбоксилдеу реакциясының жүру механизмі ұсынылды.

6. Мақсатты өнімдерді алудың зертханалық-технологиялық регламенттері жасалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Shoaff J. U.S. EPA, Presentation Abstract of Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPT) // Materials of Fifth Session of the Intergovernmental Forum on Chemical Safety, Budapest. 25-29 September 2006. – 112 p.

2 Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. – New York: Oxford University Press, 1998. – 135 p.

3 Roper M. Selectivity, activity and durability: Homogenic catalysis in the chemical industry // Chemie in Unserer ZEIT. – 2006. - № 40. – P. 126-135.

4 Behr A., Vorholt A.J. Neue trends in der homogenen Ubergangs-metallkatalyse // ChemIng Tech. – 2014. -№ 86. –P. 1-17.

5 Behr A., Neubert P. Applied Homogeneous Catalysis. – Wiley-VCH, Weinheim. 2012. – 716 p.

6 Busacca C.A., Fandrick D.R., Song J.J., Senanayake C.H. Applications of transition metal catalysis in drug discovery and development: An Industrial Perspective. – John Wiley & Sons, New York. 2012. – 376 p.

7 Laszlo Kollar. Modern Carbonylation Methods. - Weinheim: Wiley-VCH, Weinheim. 2008. – 383 p.

8 Wu X.F., Fang X.J., Wu L.P., Jackstell R., Neumann H., Bellar M. Translation-Metal-Catalyzed Carbonylation Reactions of Olefins and Alkynes: A Personal Account // Accounts of Chemical Research. – 2014.- № 47. – P. 1041-1053.

9 Sarkar B.R., Chaudhari R.V. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using metal complex catalysts // Catalysis Surveys from Asia. - 2005. - № 9. – P. 193-205.

10 Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation // Chem Rev. - 2001. - № 101. – P. 3435-3456.

11 Pomogajlo A.D. Catalysis by immobilized complexes. -Nauka, Moscow. 1991. – 448 p.

12 Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. - Мир, Москва. 1989. – 360 с.

13 He Z.H., Hou Z.S., Zhang У.G., Wang T.F., Dilixiati У., Eli W.M.J. Hydrocarboxylation of olefins by supported aqueous-phase catalysis // Catalysis today. - 2015. - № 247. – P. 147-154.

14 Pardey A.J., Suarez J.D., Gascon G., Ortega M.C., Longo C., Moya S.A. Carbonylation of Naphtha by a Rhodium Complex Immobilized on Poly (4-vinylpyridine) // Cat Lett. - 2008. - № 126. – P. 112-118.

15 Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами. Применение в органическом синтезе. - LAP Lambert Academic Publishing, Германия. 2011. -320 с.

16 Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов. // Ж. Физ. хим. – 1988. № 62(10). – С. 2858-2868.

17 Colquhoun H.M., Holton J., Thompson D.J., Twigg M.V. New Pathways for Organic Synthesis: Practical Applications of Transition Metals, - Springer. 1984. – 468 p.

18 Godard C., Munoz B.K., Ruiz A., Claver C. Pd-catalysed asymmetric mono- and bis-alkoxycarbonylation of vinylarenes // Dalton T. - 2008. - № 7. – P. 853-860.

19 Hamed O., Henry P.M., Becker D.P. Palladium(II)-catalyzed dicarboxylation of chiral allylic alcohols: Chirality transfer affording optically active diesters containing three contiguous chiral centers // Tetrahedron Lett. - 2010. - № 51. – P. 3514-3517.

20 Xia J.У., Yang D.Q., Long У.H. Progress in Palladium-Catalyzed Asymmetric Carbonylation of Alkenes // Chinese Journal of Organic Chemistry. - 2011. - № 317. – P. 593-602.

21 Oberhauser W., Lenco A., Vizza F., Trettenbrein B., Oberhuber D., Stabler C., Ortner T., Bruggeller P. Regioselective Hydromethoxycarbonylation of Terminal Alkynes Catalyzed by Palladium(II)-Tetrapos Complexes // Organometallics. - 2012. - № 31. – P. 4832-4837.

22 Karagoz E.S., Kus M., Akpinar G.E., Artok L. Regio- and Stereoselective Synthesis of 2,3,5-Trienoatea by Palladium-Catalyzed Alkoxycarbonylation of Conjugated Enyne Carbonates // J Org Chem. - 2014. - № 79. – P. 9222-9230.

23 Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. - М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001. - 416 с.

24 Barton D., Ollis W.D. Comprehensive organic chemistry, V 2: Carboxylic acids Phosphorus compounds. - Pergamon Press, Oxford, England. 1979. – 1344 p.

25 Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palldium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // J MolCatal A-Chem. - 2015. - № 406. – P. 178-184.

26 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 Lett. -2015. - № 145. – P. 1396-1402.

27 Fini F., Beltrani M., Mancuso R., Gabriele B., Carfagna C. Selective Aryl alpha-Diimine/Palladium-Catalyzed Bis-alkoxycarbonylation of Olefine for the Synthesis of Substituted Succinic Diesters // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2015. - № 357. – P. 177-184.

28 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. – P. 3157-3163.

29 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. - 2008. - № 47. – P. 560-563.

30 Yang J., Yuan У.Z. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex //Catal Lett. - 2009. - № 131. – P. 643-648.

31 Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., and Kurmansitova A.K.Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1in the Presence of the System $PdCl_2(PPh_3)_2$–PPh_3–$AlCl_3$ //Russ J Gen Chem+. - 2016. - №86. – P. 2124–2125.

32 Туркбенов Т.К., Суербаев Х.А. Синтезы на основе оксидов углерода. XXVI. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствий системы $Pd(PPh_3)_4$-PPh_3-TsOH // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2009. - №3. – С. 7-10.

33 Суербаев Х.А., Туркбенов Т.К., Жаксылыкова Г.Ж., Каныбетов К.С., Аппазов Н.О., Булыбаев М.Е. Гидроалкоксикарбонилирование олефинов в присутсвии не содержащих хлора каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия. // Химический журнал Казахстана. - 2007. - №16. – С. 371-376.

34 Туркбенов Т.К., Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А. Синтезы на основе оксидов углерода. XXVI. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствий системы $Pd(Acac)_2$-PPh_3-TsOH // Вестник КазНУ. Серия химическая. - 2007. - № 4. – С. 10-13.

35 Aresta M.., Forti G. Carbon Dioxide as a Source of Carbon: Biochemical and Chemical Uses. - D. Reidel Publishing Company, 1987. – 423 p.

36 Oeschger H., Heimann M. Uncertaities of Predictions of Future Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations // J. of Geophys. Res. - 1983. - V. 88. – P. 1258.

37 Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues. Ed. J.Paul and C-M.Pradier. - Cambridge: Royal Soc. Chem. 1994. – 402 p.

38 Крылов О.В., Мамедов А.Х. Гетерогенно-каталитические реакции диоксида углерода // Успехи химии. - 1995. - т. 64, вып. 9. – С. 935-958.

39 Патент ФРГ 242627 (1973); C.A., v. 82, 7233 (1975).

40 Патент Японии 7488819 (1972); C.A., v. 82, 125812 (1975).

41 Inomoto E. // Chem. Letters. 1974. P. 427.

42 Патент Японии 7588004 (1975); C.A., v. 83, 178338 (1975).

43 Лапидус А.Л., Ян Ю.Б. Органические синтезы на основе CO_2 // Успехи химии. – 1981. – т. 50, вып. 1. – С. 111-136.

44 Шелудяков В.Д., Кирилин А.Д., Миронов В.Ф. Синтез производных 4,9-диаза-2,7-диокса-1,6-дисилациклодекан-3,8-дионов // Ж. общ. Химии. – 1975. – т. 45, вып. 3. – С. 707.

45 Bestmann H.J., Denzel Th., Salbaum H. // Tetrahedron Letters. – 1974. – P.1275.

46 Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы синтеза метанола. - М.: Химия, 1990. - 272 с.

47 Tenner S. The Calcor Standard and Calcor Economy Processes // Hydrocarbon Process. - 1983. – V. 64. – P. 106.

48 Rostrup-Nielsen J.R. Hansen J.H.B. CO_2-Reforming of Methane over Transition Metals // J. Catal. – 1993. – V. 144. – P. 38-49.

49 Rostrup-Nielsen J.R. In Metane Conversion // Proceedings of the Symposium on Production of Fuelsand Chemicals from Natural Gas. Aucland, Amsterdam: Elsevier. - 1987. – P. 73.

50 Голубина Е.В. Зеленая химия: почему нужно следовать ее принципам. Зеленаяхимия в вопросах и ответах. URL: http://www.greenchemistry.ru.

51 Aresta M. Carbon Dioxide: Recovery and Utilization. - Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands. 2003. – 408 p.

52 Riduan S.N., Zhang Y.G. Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions // Dalton T. – 2010. - № 39. – P. 3347-3357.

53 Holscher M., Gurtler C., Keim W., Muller T.E., Peters M., Leitner W. Carbon Dioxide as a Carbon Resource - Recent Trends and Perspectives // Z Naturforsch B. - 2012. - №67. – P.961-975.

54 Liu A.H., Yu B., He L.N. Catalytic conversion of carbon dioxide to carboxylic acid derivatives // Greenhouse Gases-Science and Technology. – 2015. - №5. – P.17-33.

55 Maeda C., Miyazaki Y., Ema T. Recent progress in catalytic conversions of carbon dioxide // CatalSciTechnol. – 2014. - №4. – P.1482-1497.

56 Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis // Nat Commun. – 2015. - №6. –P.5933.

57 Dibenedetto A. Conditions for the Use of CO_2 // Chimia. – 2015. -№ 69. – P.353-361.

58 Suerbaev Kh.A. Carbon Dioxide as a Source of Carbon in Chemical Synthesis // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2010. -№12. – P.105-115.

59 Слободской А.Ж., Давыдов И.Ф. Медицинская промышленность. – 1963. - №7. – С.40-41.

60 Пред.патент Республики Казахстан 18068. Способ получения этилата натрия / Канапиева Ф.М., Ахметова Г.Б., Шалмагамбетов К.М. // Промышленная собственность. Офиц. Бюлл. – 2008. -№8. – С.149.

61 Han S.J., Wee J.H. Carbon Dioxide Fixation via Synthesis of Sodium Ethyl Carbonate in NaOH-dissolved Ethanol // IndEngChem Res. – 2016. - № 55. – P.12111-12118.

62 Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G. K.; Sarkar, P.; Gupta, R. Post-Combustion CO2 Capture Using Solid Sorbents: A Review. Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. - V. 51. - P.1438.

63 Lu, H.; Reddy, E. P., Smirniotis, P. G. Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006, - V. 45. – P. 3944.

64 Wang, C.; Yue, H.; Li, C.; Liang, B.; Zhu, J.; Xie, H. Mineralization of CO2 Using Natural K-Feldspar and Industrial Solid Waste to Produce Soluble Potassium. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. - V.53. – P. 7971.

65 Zingaretti, D.; Costa, G.; Baciocchi, R. Assessment of Accelerated Carbonation Processes for CO2 Storage Using Alkaline Industrial Residues. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. - V. 53. – P. 9311.

66 Lin, P. H.; Wong, D. S. H. Carbon Dioxide Capture and Regeneration with Amine/Alcohol/Water Blends. // Int. J. Greenhouse Gas Control. – 2014. - V. 26. – P. 69.

67 Han S.J., Wee J.H. Carbon Dioxide Fixation via the Synthesis of Sodium Ethyl Carbonate in NaOH-Dissolved Ethanol // Industrial and Engineering Research. - American Chemical Society. – 2016. – P.12111-12118

68 Brel A.K., Lisina S.V., BudaevaYu.N. Derivatives of hydroxybenzoic acids and their salts: Synthesis and pharmacological activity // Russ J Gen Chem. – 2015. - №85. – P.387-391.

69 Seidel C., Schnekenburger M., Mazumder A., Teiten M.H., Kirsch G., Dicato M., Diederich M. 4-Hydroxybenzoic acid derivatives as HDAC6-specific inhibitors modulating microtubular structure and HSP90 alpha chaperone activity against prostate cancer // BiochemPharmacol. – 2016. - № 99. – P.31-52.

70 Cashman A.L., Warshaw E.M. Parabens: A review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties // Dermatitis. – 2005. - № 16. –P.57-66.

71 Juurlink B.H.J., Azouz H.J., Aldalati A.M.Z., AlTinawi B.M.H., Ganguly P. Hydroxybenzoic acid isomers and the cardiovascular system // Nutrition J. – 2014. - №13. – P.63.

72 Golden R., Gandy J., Vollmer G. A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health // Crit rev toxicol. - 2005. - №35. – P.435-458.

73 Farhoosh R., Johnny S., Asnaashari M., Molaahmadibahraseman N., Sharif A. Structure-antioxidant activity relationships of o-hydroxyl, o-methoxy, and alkyl ester derivatives of p-hydroxybenzoic acid // Food Chemistry. – 2016. -№194. – P.128-134.

74 Koroleva O., Torkova A., Nikolaev I., Khrameeva E., Fedorova T., Tsentalovich M., Amarowicz R. Evaluation of the Antiradical Properties of Phenolic Acids // Int J Mol Sci. - 2014. - №15. – P.16351-16380.

75 Dong D., Jiang Sh., Ni Yu., Jiang B. Syntheses and properties of thermotropiccopolyesters of p-hydroxybenzoic acid // EurPolym J. – 2001. - №37. – P.611-617.

76 Yan X.X., Cheng Z.M., Yue Z., Yuan P.Q. Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolbe-Schmitt reaction. 1. The primary reaction mechanism through DFT analysis // Res Chem Intermediat. – 2014. - № 40. – P.3045-3058.

77 Kratky M., Vinsova J., Volkova M., Buchta V., Trejtnar F., Stolarikova J.E. Antimicrobial activity of sulfonamides containing 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde and 5-chloro-2-hydroxybenzoic acid scaffold // Eur J Med Chem. – 2012. - №50. – P. 433-440.

78 Chandrasekhar K.B., Narisetty R. Synthesis, characterization and antibacterial evaluation of some novel hydrazone derivatives of 3-chloro-4-hydroxy-benzoic acid // Indian J Chem B. – 2015. - №54. – P.902-907.

79 Jones I.J. Sodium ethyl carbonate as carboxylating agent // Chem and Ind. – 1958. - №5 – P.1245-1249.

80 Hirao I., Kongo T., Kito T. Carboxylation of phenol derivatives. XI. Carboxylation of derivatives of phenol and its alkaline salts with salts of alkyl

carbonates // Kogyo Kagaku zasshi. – 1969. - №72. – P.692-695.[РЖХим. 1969. 21Ж172].

81 Kito T., Kongo T., Ago H., Hirao I., Yamamoto S. Carboxylation of phenol derivatives. XVII. Reactions of carboxylation of potassium phenol with potassium salts of alkylcarbonate in solvents // Kogyo Kagaku zasshi. – 1970. - №73. – P.742-745.

82 KitoT., Hirao I. Carboxylation of phenol Derivatives. XX. Syntheses of Phenolpolicarboxylic Acids dy the Cardoxylation of Alkali Phenoxide in the Presence of Alkali Alkyl Carbonate // B ChemSocJpn. – 1971. - №44. – P.3123-3126.

83 Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. - Oxford University Press: New-York. – 1998. – 159 p.

84 Suerbaev Kh.A., Mikhnenko O.E., Akhmetova G.B., Shalmagambetov .K.M., Chepaikin E.G. Phenol Carboxylation with Alkali Metal Salts of Ethyl Carbonic Acid // Petrol Chem+. – 2005. - №45. – P.41-43.

85 Suerbaev Kh.A., Akhmetova G.B., Shalmagambetov K.M. Carboxylation of Phenol with Potassium Ethyl Carbonate. A New Method of Synthesis of p-Hydroxybenzoic Acid// Russ J GenerChem+. – 2005. - №75. – P.1498-1499.

86 Суербаев Х.А., Михненко О.Е., Шалмагамбетов К.М., Кияшев Д.К., Келимханова С.Е., Тулеуова Ш.Р., Дарикулова Б.О. Новый способ получения салициловой кислоты // Фармация Казахстана. - 2004. - №5. – P.39-40.

87 Lindsey A.S., Jeskey H. The Kolbe-Schmitt Reaction // Chem Rev. – 1957. - №57. – P.583-620.

88 Roston A.J., Spivey A.M. The Thermal Rearrangenment of Alkali-metal Salicylates // J ChemSoc. –1964. – P.3092-3096.

89 Мусабеков Г.А., Берикова Е.А., Жаппаркулов М.А., Белова Е.С., Исмаилов Ш. – Применение ПАСК при лечении туберкулеза с множественной лекарственной устойчивостью: Методические рекомендации – Астана. - 39с.

90 Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М.Синтез п-аминосалициловой кислоты карбоксилированием м-аминофенола натрийэтилкарбонатом // Химическая технология. – 2012. - № 4. – P.233-237.

91 Гиллер С.А., Локенбах А.К., Май Л.А.Исследования в области синтеза 4-аминосалициловой кислоты//Известия АН Латв. С – 1950. - №3. – P.7-25.

92 Хлебников В.Н., Кузнецов О.Е., Гайтанова Е.И., Биккулов А.З.Механизм карбоксилирования резорцина бикарбонатом калия в водном растворе // Кинетика и катализ. – 1991. - №32. – P.7-11.

93 Shanthi B., Palanivelu K. Conversation of carbon dioxide to resorcylic acid under ultrasonication by Kolbe-Schmitt reaction // Ultrasonics Sonochemistry. – 2015. - №27. – P.268-276.

94 Суербаев Х.А., Канапиева Ф.М., ЖусупбековаЖ.А. Способ получения β-резорциловой кислоты // Инновационный патент Республики Казахстан. №28568.

95 Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kudaibergenov N.Zh., Zhaksylikova G.Zh. Synthesis of Cresotic Acids by Carboxylation of Cresols with Sodium Ethyl Carbonate // Petrol Chem+. – 2016. - №56. – P.646-650.

96 Yan X., Cheng Zh.,Yue Zh., Yuan P. Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolbe-Schmitt reaction. 1. The primary reaction mechanism through DFT analysis // Res ChemIntermed. – 2013. - №40. – P.3045-3058.

97 Дюйсебаева Т.С., Кудайбергенов Н.Ж., Суербаев Х.А. Синтез 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты карбоксилированием п-хлорфенола натрийэтилкарбонатом // Изв. НАН РК. Серия химии и технологии. – 2015. - №4. – Р.31-37.

98 Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Kudaibergenov N.Zh. Carboxylation of o-, m- and p- chlorinephenols with sodiumetylcarbonate // Petrol Chem+. – 2017. - №57. – P.325-327.

99 Yutaka S., Tetsutaro H., Tomohiro O., Sotaro M. Lewis Acid-Mediated Carboxylation of Fused Aromatic Compounds with Carbon Dioxide, Chemistry Letters, CL-011008. 2002.

100 Neubert M. E., Fishel D. L. Preparation of 4-alkyl-and 4-halobenzoyl chlorides: 4-pentylbenzoyl chloride. // Org. Synth. – 1983. - Vol. 61. - P. 8-12.

101 Lu W., Yamaoka Y., Taniguchi Y., Kitamura T., Takaki K., Fujiwara Y. Palladium(II)-catalyzed carboxylation of benzene and other aromatic compounds with carbon monoxide under very mild conditions. // J. Organomet. Chem. – 1999. - V. 580. - P.290-294.

102 Tagaya H., Onuki M., Tomioka Y., Wada Y., Karasu M., Chiba K. Photocarboxylation of naphthalene in the presence of carbon-dioxide and an electron-donor. // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1990. - V. 63. - P. 3233-3237.

103 Nishino H., Tsunoda K., Kurosawa K., Manganese(III) - mediated formylation of aromatic-compounds in the presence of malonic-acid. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1989. - V. 62, -P. 545-550.

104 Kudo K., Mori S., Sugita N., Transcarboxylation of Naphthalene using the Alkali Metal Salts of Benzene Carboxylic Acids under Carbon Dioxide Pressure. // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., - 1992. - V.70, - P. 284-294.

105 Hattori T., Suzuki Y., Uesugi O., Oi S., Miyano S. Cationic palladium(II) complex-catalyzed [2+2] cycloaddition and tandem cycloaddition-allylic rearrangement of ketene with aldehydes: an improved synthesis of sorbic acid // Chem. Commun. – 2000. - V. 1. – P.73-74.

106 Norris J. F., Wood J. E. Intermediate Complexes in the Friedel and Crafts Reaction // J. Am. Soc. Chem. – 1940. - V. 62(6), - P.1428-1432.

107 Huesler R., Orban I., Holer M., European Patent 706987 (1996); Chem. Abstr., 125, 58103. 1996.

108 Suzuki Y., Hattori T., Okuzawa T., Miyano S. Lewis Acid-Mediated Carboxylation of Fused Aromatic Compounds with Carbon Dioxide // Chemistry Letters., - 2002. – V. 188, - P. 102-103.

109 Miaofei G., Xingxing Y., Zhenmin Ch. Hybrid catalytic effects of K_2CO_3 on the synthesis of salicylic acid from carboxylation of phenol with CO_2, Res Chem Intermed, - 2016 - V. 42 (2) – P. 391-406.

110 Idemoto Y., Richardson Jr J.W., Koura N., Kohara S., Loong C.-K., Crystal structure of (LixK1-x)(2)CO3 (x = 0, 0.43, 0.5, 0.62, 1) by neutron powder diffraction analysis // J. Phys. Chem. Solids. - 1998.- V. 59, - P. 363-376.

111 Becht H.Y., Struikmans R., Monoclinic high-temperature modification of potassium carbonate // Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. - 1976. - V. 32, - P. 3344-3346.

112 Gao H., Pishney S., Janik M.J. First principles study on the adsorption of CO2 and H2O on the K2CO3 (001) surface // Surf. Sci. – 2013. - V. 609, - P. 140-146.

113 Seiferth O., Wolter K., Dillmann B., Klivenyi G., Freund H.J., Scarano D., Zecchina A. IR investigations of CO2 adsorption on chromia surfaces: Cr2O3 (0001)/Cr(110) versus polycrystalline alpha-Cr2O3 // Surf. Sci. - 1999. - V. 421, - P. 176-190.

114 Markovic Z., Engelbrecht J.P., Markovic S. Theoretical study of the Kolbe-Schmitt reaction mechanism // Z. Naturfors, Sect. A-J. Phys. Sci. - 2002. - V. 57. - P. 812-818.

115 Хейфиц Л.А., Дашунин В.М. Душистые вещества и другие продуктыдля парфюмерии: Справ. изд. - М.: Химия, 1994. - 256 с.

116 Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O. Synthesis of biological Active Esters of the Isovaleric Acid by Isobutylen Hydroalkoxycarbonylation // J Pet Environ Biotechnol. - 2013. - № 4. – P. 6.

117 Машковский М.Д. Лекарственные средства. Т.1. 10-е изд. - М.: Медицина, 1987. - 575 с.

118 Kalck P., Urrutigoity M. Recent improvements in the alkoxycarbonylation reaction catalyzed by transition metal complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2015. - №431. – P. 110-121.

119 Roberts G.M., Pierce P.J. Woo L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbone Ligands As Catalysts for the Alcoxycarbonylation of Olefins // Organometallics. – 2013. - №32(6). – 2033-2036.

120 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.

121 Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L. Ethene hydromethoxycarbonylation catalyzed by cis-[$Pd(SO_4)(PPh_3)(2)$]/H_2SO_4/PPh_3 // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2010. - №333. – P. 180-185.

122 Cavinato G., Toniolo L., Vavasori A. Characterization and catalytic activity of trans-[$Pd(COCH_2CH_3)(TsO)(PPh_3)(2)$], isolated from the hydromethoxycarbonylation of ethene catalyzed by [$Pd(TsO)(2)(PPh_3)(2)$-] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2004. - № 219. – P. 233-240.

123 Cash D., Combs A., Dragojivic V. Cobalt-xcatalyzed photolytic methoxycarbonylation of bromoalkanes in the presence of a Lewis acid // Tet. Let. – 2004. - № 45(6). – P. 1143-1145.

124 Suerbaev Kh.A., Abyzbekova G.M., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Syntheses based on monocarbon molecules: II. Synthesis of ethylisovalerate by isobutene carbonylation with carbon monoxide and ethanol in the presence of phosphine palladium complexes. Ethyl α-bromoisovalerate // Russ J Gen Chem+. - 2000. - №70. – P.516-517.

125 Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Catalytic hydroalkoxycarbonylation of olefins in the presence of the $PdCl_2$-PPh_3-p-TsOH system // Russ J Gen Chem+. - 2000. - №70. – P. 1480-1481.

126 Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Syntheses based on monocarbon molecules: III. Hydroethoxycarbonylation of 2-methylpropene in the presence of palladium phosphine complexes at a low pressure of carbon monoxide // Russ J Gen Chem+. - 2000. - № 70. – P. 1924-1926.

127 Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Syntheses based on monocarbon molecules: IV.Catalytic regioselective hydroalkoxycarbonylation of olefins with carbon monoxide and alcohols in the presence of the system $PdCl_2$-PPh_3-p-TsOH. Perfumes from esters // Russ J Gen Chem+. - 2000. - № 70. – P. 1927-1928.

128 Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M. Catalytic hydroalkoxycarbonylation of olefins in the presence of the $Pd(PPh_3)_4$- n-TsOH system // Russ J Gen Chem+. - 2004. - № 74. – P. 1631.

129 Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Shalmagambetov K.M. Hydroalkoxycarbonylation of olefins in the Presence of Palladium Phosphine Complexes: High Activity and Regioselectivity // Petrol Chem+. - 2006. - № 46. – P. 117-121.

130 Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylikova G.Zh., Kanibetov K.S., Turkbenov T.K., Abyzbekova G.M. Hydroalkoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of the Palladium Acetylacetonate-Triphenylphosphine-p-Toluensulfonic Acid Catalyst System // Petrol Chem+. - 2008. - № 48. – P. 206-209.

131 Suerbaev Kh.A, Zhaksylikova G.Zh. New effective technologies for preparation of biological active esters of the isovaleric acid by isobutylenhydroalkoxycarbonylation // J Data Mining Genomics Proteomics. - 2013. - № 4. – P. 5.

132 Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylikova G.Zh. Hydromenthoxycarbonylation of isobutylene in the presence of tetrakis(triphenylphosphin)palladium based catalyst // Petrol Chem+. - 2012. - № 52. – P. 422-425.

133 Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Appazov N.O., Dzhiembaev B.Zh. Hydroalkoxycarbonylation of isobutylene with polyhydric alcohols in the presence of catalytic systems on palladium compounds and tertiary phosphines // Petrol Chem+. - 2012. - № 52. – P. 189-193.

134 Suerbaev Kh.A., Tsukanov L.A., Elman A.R. and Zhubanov K.A. Synthesis based on monocarbon molecules.I. Synthesis of menthylisovalerate by

hydrocarbalkoxylation of isobutylene with carbon monoxide and menthol in the presence of palladium-phosphinic complexes // Russian J. Gen. Chem. – 1994. – Vol.64, № 7. – P.1072-1074.

135 Суербеав Х.А., Шалмагамбетов К.М., Кудайбергенов Н.Ж. Гидроэтоксикарбонилирование α-олефинов в присутствии системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ // Программа сборник тезисов V Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», посвященная памяти выдающегося ученого, академика В.Н. Ипатьева, 18-21 октября 2016 г. - Звенигород, 2016. – С. 233-234.

136 Суербаев Х.А., Вавасори А., Кудайбергенов Н.Ж. Гидроэтоксикарбонилирование α-олефинов при низких давлениях монооксида углерода в присутствии системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ // Журнал общей химии – 2017 г. Т. 87. Вып. 4. С. 574-579.

137 Кудайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е., Амантаева Т.Б. Гидроэтоксикарбонилирование α-олефинов при низких давлениях монооксида углерода в присутствии системы $PdCl_2(PPh_3)_2$-PPh_3-$AlCl_3$ // Тезисы докладов XXII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием). - Нижний Новгород, 2019. – С. 115.

138 Суербаев Х.А., Елибай К.Б., Кудайбергенов Н.Ж. Карбонилирование терминальных олефинов монооксидом углерода и спиртами в присутствии фосфино-вых комплексов палладия // Доклады НАН РК. - 2017. – №4. – С. 85-107.

139 Патент РК на полезную модель № 2191. Способ получения этиловых эфиров пеларгоновой и 2-метилкапроной кислот. Суербаев Х.А., Курманситова А.К., Кудайбергенов Н.Ж. // Промышленная собственность Офиц. бюл. 2017. - №10. – С. 121.

140 Суербаев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Есенжанова Н.Р., Кожахмет М.К., Гайни А. Щелочные соли алкилугольных кислот как карбоксилирующие реагенты фенолов и нафтолов. // Известия НАН РК. 2017. – №3. – С. 79-93.

141 Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh. Green synthesis of hydroxybenzoic acids and its derivatives by carboxylation of phenols with sodiumethylcarbonate. // 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry. 4-8 september, 2016. Venezia, Italy. Book of abstracts. - Venezia. 2016. - P. 306.

142 Кудайбергенов Н.Ж., Есенжанова Н.Р., Суербеав Х.А. Сравнительная активность фенола и его производных в реакции карбоксилирования натрийэтилкарбонатом. Труды «IX международного Беремжановского съезда по химии и химической технологии». - Алматы, 2016г. – С. 469-476.

143 Suerbaev Kh.A., Aldabergenov M.K., Kudaibergenov N.Zh. Carboxylation of Phenol and its Derivatives with Sodium Ethyl Carbonate. // Green Process. Synth. – 2017, - V. 6, - P. 543-547.

144 Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M. Kudaibergenov N.Zh. Carboxylation of Phenol and its Derivatives with Sodium (Potassium) Ethyl Carbonate. // ABSTRACTS of the 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow, 2-5 October, 2017. – P. 125-126.

145 Суербаев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж. Карбоксилирование гидроксиаренов щелочными солями алкилугольных кислот. // Химия и химическая технология. Современные проблемы: сборник обзорных статей ученых-химиков / под ред. проф. З.А. Мансурова. – Вып.4. Алматы: Қазақ университеті, 2017. - С. 200-227.

146 Патент на полезную модель № 1624. Способ получения 5-хлор-2-гидроксибензойной кислоты. Суербаев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Дуйсебаева Т.С. // Промышленная собственность. Офиц. бюл. 2016. - №10. – С. 124.

147 Патент РК на полезную модель № 2190. Способ получения 2-гидроксибензойной кислоты и ее метил- и хлорзамещенных производных. Суербаев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Есенжанова Н.Р. // Промышленная собственность Офиц. бюл. 2017. - №10. – С. 121.

148 Fuson R.C., Mekeever G.H. The condensation of Paraformaldehyde with acetomesitylene // J.Amer.Chem.Soc. - 1940. - Vol. 62. - P. 999.

149 Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. - М.: Мир, 1978. - Ч.2. - С.312-337.

150 Шилов Е.А., Смирнов-Замков И.В., Матковский К.И. К теории синтеза Кольбе-Шмидта // Укр. хим. ж. - 1955. - Т.21, вып.4. - С.484-490.

151 Johnson J.R. Phenocarboxylic acid // J.Amer.Chem.Soc. - 1933. - Vol.55. - P.3029.

152 Краткая химическая энциклопедия. - М., 1963. - Т.2. - С.651-655.

153 Органикум. Практикум по органической химии.- М.: Мир, 1979. - Т.1. - С.435-438.

154 Hales O.L., Jones J.G., Lindsey A.S. Mechanism of the Kolbe-Schmitt reaction. Part I. Infra-red studies // J.Chem.Soc. - 1954. - P. 3145.

155 Гаттерман Л., Виланд Г. Практические работы по органической химии. - М.-Л.: Госхимиздат, 1948. - С.286-288.

156 Yan X., Cheng Zh., Yue Zh., Yuan P. Synthesis of 3,6-dichloro salicylic acid by Kolb-Schmitt reaction.1. The primaty reaction mechanism through DFT analysis // Res. Chem. Intermed. – 2014. - Vol 40. – P. 3045-3058.

157 Шляхтин А.В., Вацадзе С.З., Крутько Д.П., Леменовский Д.А., Забалов М.В. Карбоксилирование ароматических соединений в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические Флюиды: Теория и практика, - 2012. - №17. – С.21-34.

158 Iijima T., Yamaguchi T. Efficient regioselective carboxylation of phenol to salicelic acid with supercritical CO_2 in the presense of aliminium bromide // J. Mol.Catal. A. -2008. –Vol. 295, № 1-2. – P. 52-56.

159 Nemoto K., Yoshida H., Suzuki Y., Morohashi N., Hattori T. Beneficial Effect of TMSCI in the Lewis Asid-mediated Carboxylation of Aromatic with Carbon Dioxide // Chemistry latters. -2006. – Vol. 35, № 7. – P. 820-821.

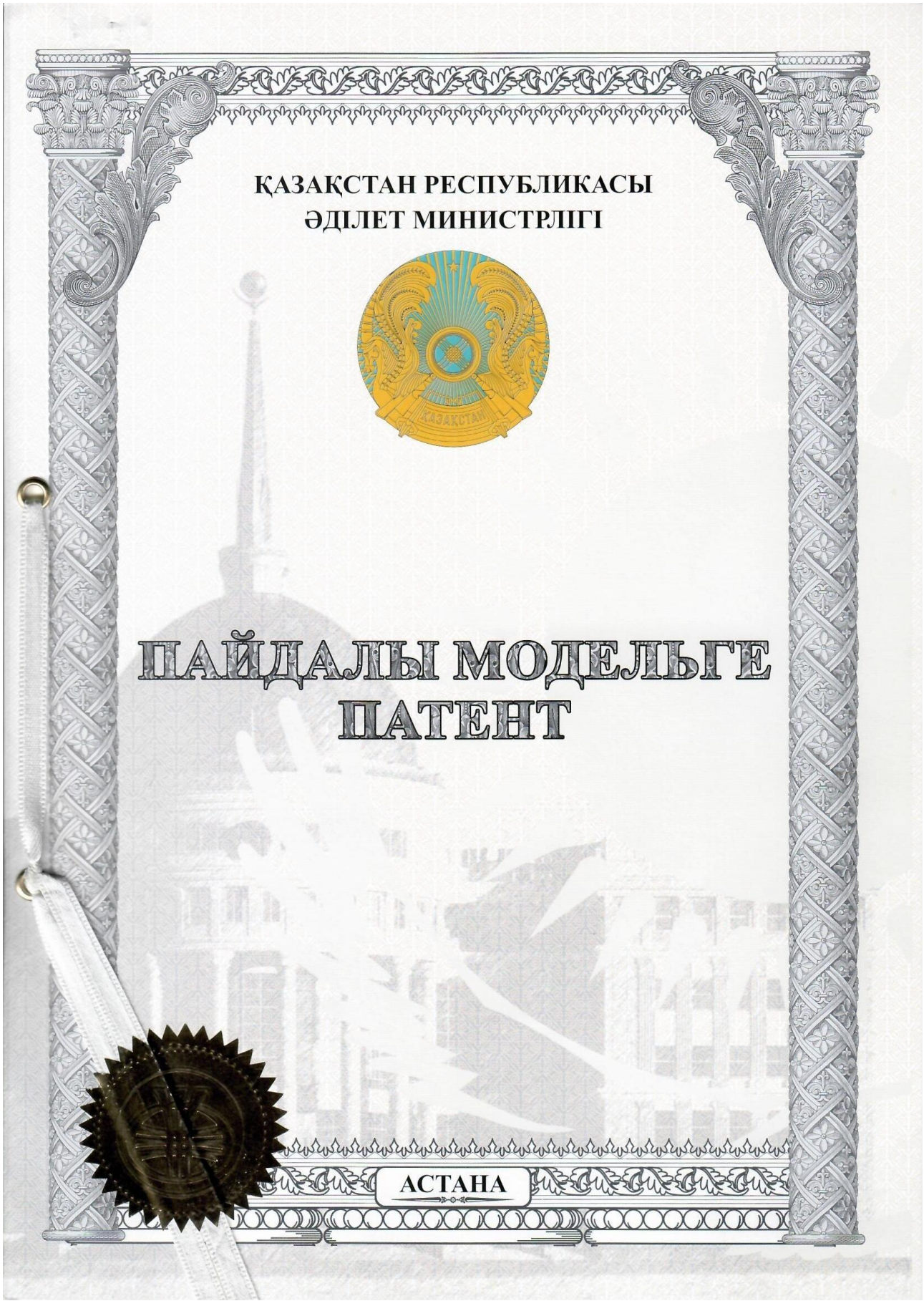
160 Bakker D., Watson A. Global change - A piece in the CO2 jigsaw // Nature . - 2001. – P. 765-766.

161 Sasaki Y., Inoue Y., Hashimoto H. Catalytic fixation of carbon-dioxide to formic-acid by transition-metal complexes under mild conditions // Chem. Soc., Chem. Commun. - 1976. – P. 605-617.

162 Ooi T., Takahashi K., Maruoka K. (2,7-dimethyl-1,8-biphenylenedioxy)bis(dimethyl-aluminum) as a bidentate Lewis acid: Its reactivity and selectivity in organic synthesis // J.Am. Chem.Soc. - 1996. - Vol. 118. – P. 11307.

163 Olah G.A., Torok B., Joschek J.P., Bucsi I., Prakash G.K.S. Efficient chemoselective carboxylation of aromatics to arylcarboxylic acids with a superelectrophilically activated carbon Dioxide-Al2Cl6/Al system // J. Am. Chem.Soc. - 2002. - Vol. 124. – P. 11379.

ҚОСЫМША А


ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ
ҚАЗАҚСТАН
ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ
ПАТЕНТ
АСТАНА

(19) ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ

(11) № 2191

(12) ПАТЕНТ

(54) **АТАУЫ:** Октен-1-ді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының белсенді катализаторы

(73) **ПАТЕНТ ИЕЛЕНУШІСІ:** Қазақстан Республикасы Білім және ғылым Министрлігінің шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны "әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің" шаруашылық жүргізу құқығындағы еншілес мемлекеттік кәсіпорны "Физико-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы" (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЛАР):** Суербаев Хаким Абдрахимулы (KZ); Кудайбергенов Нурболат Жарылкасынулы (KZ); Курманситова Анаргуль Кайурлаевна (KZ)

(21) **Өтінім №** 2016/0274.2 (22) **Өтінім берілген күн:** 18.05.2016

28.04.2017 Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдерінің мемлекеттік тізілімінде тіркелді.

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда, патенттің күші Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Қазақстан Республикасы
Әділет министрінің орынбасары **Э. Әзімова**

Өзгерістер енгізу туралы мәліметтер осы патентке қосымша түрінде жеке парақта келтіріледі

002005

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ПАТЕНТІ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **U** (11) **2191**
(51) ***C07C 67/38*** (2006.01)
C07C 69/63 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ
К ПАТЕНТУ

(21) 2016/0274.2
(22) 18.05.2016
(45) 30.05.2017, бюл. №10
(72) Суербаев Хаким Абдрахимулы; Кудайбергенов Нурболат Жарылкасынулы; Курманситова Анаргуль Кайурлаевна
(73) Дочернее государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Центр физико-химических методов исследования и анализа" Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения "Казахский национальный университет им. аль-Фараби" Министерства образования и науки Республики Казахстан
(56) KZ № 6851, 15.01.1999

(54) **ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1**

(57) Полезная модель относится к области каталитической органической химии. Способ получения этиловых эфиров пеларгоновой и 2-метилкаприловой кислот реакцией гидроэтоксикарбонилирования октена-1 в присутствии каталитической системы $PdCl_2(PPh_3)_2$ - PPh_3 - $AlCl_3$, содержащей в качестве промотора $AlCl_3$, при соотношении исходных реагентов и компонентов каталитической системы $[C_8H_{16}]:[C_2H_5OH]:[PdCl_2(PPh_3)_2]:[PPh_3]:[AlCl_3]$=550-750:435:1:6:6-9, температуре 100-130°С, давлении моноксида углерода 15-30 атм и продолжительности 3-6 часов.

(19) KZ (13) U (11) 2191