

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

*К. М. ШАЛМАГАМБЕТОВ, Г. Ж. ЖАҚСЫЛЫКОВА, Ф. М. КАНАПИЕВА,
Н. Ж. ҚҰДАЙБЕРГЕНОВ, Қ. Е. НАРПАЙ, Д. Б. МАМЫРХАН, М. БУЛЫБАЕВ*

Өл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы

ЦИКЛОГЕКСЕНДІ ҮШКОМПОНЕНТТІ $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ ЖҮЙЕСІ ҚАТЫСЫНДА ГИДРОЭТОКСИКАБОНИЛДЕУ

Аннотация. Көміртек моноксиді негізінде синтетикалық талшықтар мен пласт-массаларды, дәрілік препараттарды, жақпа майларды, еріткіштер мен жағармайлардың жоғары октанды коспаларын алудың негізгі шикізаты болып табылатын оттегі құрамды органикалық қосылыстарды синтездеуге болады. Соңғы 80-жыл бойы жүргізілген зерттеулердің барлығы карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін синтездеудің дәстүрлі әдістерімен салыстырғанда қанықпаған қосылыстарды көміртек моноксидімен гидроалкоксикарбонилдеу әдісі барлық жағынан ең тиімді жолы екендігін айқындап отыр, себебі: олефиндерді (мұнай өнімдері) көміртек моноксиді (мұнай өнімдері және де көптеген өндірістердің көптоннажды зиянды қалдықтары) және спирттермен гомогенді металлокомплектті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін бір сатыда оңай әрі тиімді синтездеуді мүмкін етеді. Кейбір эфирлер биологиялық активтілікке ие және дәрілік препараттардың негізі компоненті болып табылады.

Келтірілген жұмыста циклогексенді көміртек моноксиді және этанолмен үш-компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ металлокомплектті катализатор қатысында карбонилдеу жолы арқылы циклогексанкарбон қышқылының этил эфирін синтездеудің ең оңтайлы, әрі қарапайым, тиімді әдісі екендігі анықталды. Алынған синтез өнімі – циклогексанкарбон қышқылының этил эфирі тағам өндірісінде, фармацевтикада, парфюмерлік заттар саласында аса маңызды қоспа – ароматизатор болып табылады.

Түйін сөздер: циклогексен, көміртек моноксиді, дихлорбис(трифенилфосфин)палладий (II), алюминий (III) хлориді, гидроалкоксикарбонилдеу.

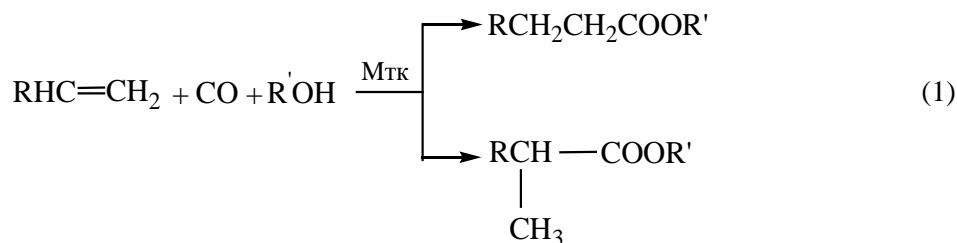
Соңғы уақыттарда бүкіл әлемде көміртек оксидтерін пайдалану негізіндегі өндістік технологиялар дамуда. Көміртек моноксидін пайдалану негізіндегі процестердің дамуы бір қатар себептермен байланысты. Негізгі себептерінің бірі болып альтернативті шикізат көздерін пайдалану қажеттілігі саналады. XIX ғасырдың 40-жылдарынан бастап химия өндірісіндегі негізгі шикізат көзі мұнай болып келді және сонын негізінде мұнай химиясы өндірісі қарқынды түрде дамыды, алайда қазіргі таңдамұнай өндіру темпінің төмендеуі тенденциясы орын алып, оны алмастыра алатын тиімді процестерді іздестіру жұмыстары жолға қойылған.

Негізінде карбонилдеу арқылы карбон қышқылдары, оксидқышқылдары, қышқыл ангидридтері, лактондар, спирттер, жай және күрделі эфирлер, альдегидтер мен кетондарды синтездеу мүмкін болып отыр. Мұндай реакцияларды көпшілігі қазіргі таңда жақсы зерттеліп дамып келеді, алайда бірқатар процестердің өндіріске енгізерліктей барынша тиімдірек, яғни салыстырмалы

түрде аткивтілігі мен селективтілігі жоғарырақ каталитикалық жүйелерін іздестіру бағытындағы жұмыстар әліде жалғасуда.

Қанықпаған қосылыстарды карбонильдеу арқылы практикалық маңыздылыққа ие сан түрлі карбонил топтары бар қосылыстарды синтездеуге болады. Бұл реакцияға қызығушылықты қанықпаған қосылыстарды мұнайдан өзге шикізаттардан (табиғи газ, көмір) алудың мүмкіндігін арттырып, айқындап берді [1-5].

Олефиндердің CO және H₂O-мен өзара әрекеттесуі сызықтық немесе тармақталған құрылысты карбон қышқылдарының пайда болуына әкеледі. Суды спиртпен ауыстырғанда карбон қышқылдарының күрделі эфирлері алынады. Пайда болатын қышқылдардың құрылысы бірінші кезекте қолданылатын катализаторлардың табиғатына, сондай-ақ оларды қолдану жағдайларына байланысты. Периодтық жүйенің VIII-тобы металдары негізіндегі катализаторлардың қатысуымен көбінесе сызықты және α-метилтармақталған карбон қышқылдарының туындылары пайда болады. Қышқылды катализаторларды пайдалану кезінде негізінен α, α-диалкил тармақталған карбон қышқылдары алынады [6].



R= H, Alk, Ar

МТК = металлокомпексті катализатор

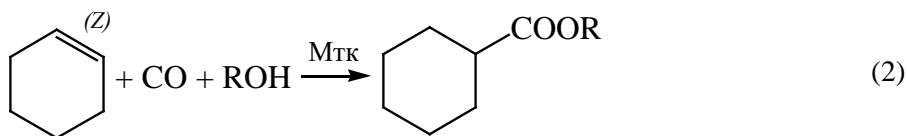
α-Олефиндерден және күрделі эфирлерден қаныққан, сызықты карбон қышқылдарының күрделі эфирлерінің синтезі немесе диендерден және алкиндерден қанықпаған карбон қышқылдарының синтезі (R₃P)₂PdXR' құрамды палладий комплекстерімен промоторлар болып табылатын Ti, Tl, Ni, Fe, Cu, Mn, Cr, Pd, Zn, Co, Sn-хлоридтерінің қатысында жүзеге асады (мұндағы R=арильді, пиперидинді, пирролидинді топтармен орынбасқан немесе алмастырылмаған алкил, оксиалкил, циклоалкил, диалкиламин, тиоалкил, тиоарилдер; R'= H, Cl, Br, C₁-C₅алкил, C₂-C₄ацил, C₁₂аралкилдер).

Осы уақытқа дейін алкендерді гидроэтирфикациялау бағытында көптеген [7-30] зерттеулер жүргізіліп, олардың айналу дәрежелері және реакцияға қабілеттіліктері зерттелді. [25, 26, 27] жұмыстарында пропен, пентен-1, гептен-1, октен-1, гексен-1, изобутилен секілді біріншілік алкендерді және өзге де териминалды алкендерді (PPh₃)₂PdCl₂-SnCl₂ катализаторлары қатысында (70-95 °C, 1-4 МПа, 3 сағат уақыт көлемінде) карбонилдеу процесіне әр түрлі факторлар әсері зерттелген. Қолданылатын каталитикалық жүйенің құрылымына байланысты алынатын эфирлердің шығымы 70-95 %

аралығында вариацияланған. Соңғы уақыттарда жүргізілген зерттеу жұмыстарының басым көпшілігі гексен, октен, децен, додецендерді карбонилдеу процесстерін зерттеуге бағытталған. Атап айтқанда, гексен-1-ді $\text{PdCl}_2\text{-6PPh}_3\text{-5TSA}$ жүйесі қатысында $125\text{ }^\circ\text{C}$; $0,8\text{ МПа}$ жағдайында [28, 29], $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ қатысында $120\text{ }^\circ\text{C}$ температурада $2,5\text{ МПа}$ қысымда 5 сағат көлемінде [10, 17] карбонилдеу жүргізіп 98% селективтілікпен $84\text{-}93,8\%$ өнім алған.

Сызықты эфирлер бағытындағы селективтілікті арттыру мақсатында [30] жұмыстарында PdCl_2 – монофосфинді лиганда – LiCl – Льюис қышқылы жүйелерімен алкендерді гидрометоксикарбонилдеу жүргізілді. Процесске CO қысымы, еріткіштер мен із салушы катализатордың табиғаты секілді параметрлердің әсер ететіндігі анықталды. $\text{PdCl}_2\text{-P}(\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{)}_3\text{-LiCl-SnCl}_2$ катализаторымен ($T = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 2,4\text{ МПа}$, 22 сағ.) 1-додеценді гидрометоксикарбонилдеу жоғары шығыммен (93%) орындалған. Дәл осы каталитикалық жүйесі қатысында октен-1 және тетрадецен-1-ді де карбонилдеу нәтижелері жоғары өнімділікпен (96%) 22 сағат көлемінде жүргізілген. Бұған дейін октен-1-ді $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PPh}_3\text{-p-TsOH}$ жүйесі қатысында метанолмен және CO -мен $80\text{ }^\circ\text{C}$ температура мен $2,1\text{ МПа}$ қысым жағдайында карбонилдеу жұмыстары 74% шығым нәтиже берген, алайда субстраттың конвекциясы $3,5\text{ сағ.}$ жүзеге асқан [15]. Жоғарыда қарастырылған зерттеулердің көпшілігі алкендерді канбонильдеудегі басты мәселе болып табылатын сызықты изомердің шығымын арттыру бағытында жүргізілген, себебі түзілген өнімнің сызықты изомерінің практикалық маңызы өте зор.

Сонымен қатар қазіргі таңда циклоолефиндерден көміртек монооксиді, спирттер немесе фенолдар қатысында алынатын циклоалкокарбон қышқылдар мен олардың күрделі эфирлері дәрілік және медициналық препараттарды синтездеудің маңызды шикізаттары болып табылады, сол себепті оларды алудың тиімді катализаторларын, параметрлерін іздеу мен кинетикасы мен термодинамикасын зерттеу жұмыстары көбірек жүргізілуде [3, 4, 6].



$\text{R} = \text{H, Alk, Ar}$

$\text{Mтк} = \text{металлокомпексті катализатор}$

Осы бағыттағы бір қатар жұмыстарда [31-47] циклогексенді спирттермен Pd -компекстері – органофосфиндер – күшті протонды қышқылдар жүйелер қатысында кинетикасы мен механизмі зерттелген.

Карбон қышқылдарының күрделі эфирлері лактар мен бояғыш компоненттер құрамында пестицидтер, еріткіштер ретінде; парфюмерлік композициялар құрамында хос иістендіргіштер ретінде; әр түрлі типтегі жанармайлар

құрамында присадкалар ретінде; полимерлі материалдар құрамында қоспалар ретінде және т. б. негізгі қоспалар ретінде кең практикалық қолданысқа ие [3, 6, 48]. Бұл қосылыстарды химиялық және фармацевтикалық синтезде жартылай өнімдер ретінде қолдану аса маңызды жолдарының бірі болып табылады [5, 6, 49]. Кейбір күрделі эфирлер дәрілік препараттардың компоненті болып табылады. Осыған орай карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін синтездеу жолдарын анализдеп, жүйеге келтіру аса маңызды болып табылады.

Жоғарыда келтірілген әдебиеттер зерттеулеріне сүйене отырып қанықпаған қосылыстарды, әсіресе олефиндерді карбонилдеу процестері практикалық маңызы зор әртүрлі органикалық қосылыстарды синтездеудің қазіргі таңдағы ең тиімді жолы екендіне көз жеткізуге болады. Күрделі эфирлерді, карбон қышқылдарын, альдегидтер мен өзге де органикалық қосылыстарды алудың басқа әдістеріне қарағанда олефиндерді гидроалкоксихарбонилдеу процестерінің бірсатылылығы, процесті жүргізудің оңайлығы, бастапқы шикізаттардың қолжетімділігі және металкомплекті катализатордың табиғаты мен процесті жүргізудің жағдайларын өзгерту арқылы реакцияның жүруіне әсер ету мүмкіндігі сияқты бір қатар артықшылықтарымен ерекшеленеді және өндірістік масштабтарда жүргізу барлық жағынан тиімді екендігі айқын. Ал гомогенді катализаторды пайдалану кезінде туындайтын мәселелерді жоғарыда келтірілген зерттеулер жетістіктерін ескеріп шешуге болатындығы анық көрінеді.

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

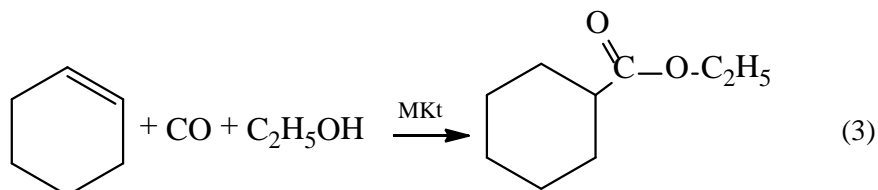
Бастапқы реагенттер, қасиеттері және оларды зерттеу әдістері. Жұмыста бастапқы реагенттер ретінде SIGMA-ALDRICH фирмасының рективтері (дихлорбис(трифенилфосфин)палладий, циклогексен (тазалығы 99 %), трифенилфосфин, алюминийтрихлориді), абсолюттенген этил спирті, арнайы тазартусыз реагенттік көміртек моноксиді (CO) пайдаланылды. Тәжірибе еріткіштердің қолданылуынсыз, лабораториялық араластырғышпен және көміртек моноксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавта жүргізілді.

Фракционерлеп алынған өнімнің (күрделі эфирдің) құрамын 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 3000 °С; ағынның ығысуы (Split) 1000:1; Термостат бағанасының температурасы бастапқы 400С (1 мин), температураның көтерілуі минутына 50 °С, аяғы 2500 °С, осы температурада 1 мин ұсаталады, 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.

Циклогексендігідрозтоксикабонилдеу. Араластырғышпен және көміртек моноксидін ендіруге арналған құрылғымен жабдықталған сыйымдылығы 100 мл болат автоклавқа 0,08 г ($1,14 \times 10^{-4}$ моль) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, 0,180 г ($6,84 \times 10^{-4}$ моль) PPh_3 , 0,122 г ($9,12 \times 10^{-4}$ моль) AlCl_3 , 2,289 г ($4,96 \times 10^{-2}$ моль) этанол және 6,19 г ($7,53 \times 10^{-2}$ моль) циклогексен салады. Бастапқы реагенттер мен каталикалық жүйе компоненттерінің қатынасы $[\text{C}_6\text{H}_{10}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 661:435:1:6:8$. Автоклавты герметизацияланды, оның ішіндегі ауаны шығару үшін үш рет көміртек моноксидімен үрленді және көміртек моноксидімен 1,5 МПа қысымға дейін толтырылды. Содан кейін араластырғыш пен қыздырғыш қосылып 1 сағат көлемінде температураны 120 °С дейін және көміртек моноксидінің қысымы 2,5 МПа дейін жоғарлатылды. Осы орнатылған температура мен қысымда реакциялық қоспа 5 сағат интенсивті араластырылады. Содан кейін бөлме температурасына дейін суытылып, реакциялық қоспаны атмосфералық қысымда фракционерлейді. Айдау нәтижесінде 5,868 г (75,6 %) өнім алынды.

АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕРДІ ТАЛДАУ

Циклогексенді $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ каталикалық жүйесі қатысында гидрозтоксикабонилдеу реакциясының механизмі:

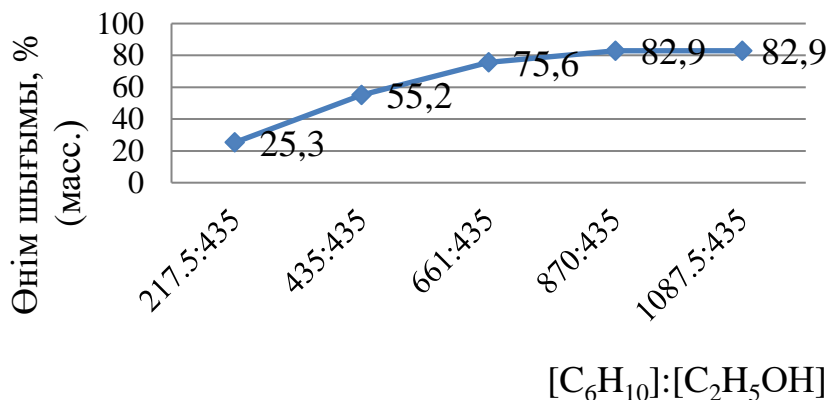


Циклогексенді көміртек моноксиді және этанолмен карбонилдеу реакциясында құрамында промотор ретінде AlCl_3 бар үшкомпонентті $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ каталикалық жүйесінің активтілігі зерттелді және де осы реакция үшін көміртек моноксидінің төмен қысымында ($P_{\text{CO}} = 2,5$ МПа) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ жүйесінің жоғары каталикалық активтілігі анықталды. Реакция циклогексан қышқылының этил эфирінің түзілуімен жүретіндігі қайнау температурасы және сыну көрсеткіші секілді қасиеттерінің анықтамалық деректермен сәйкестігімен дәлелденді.

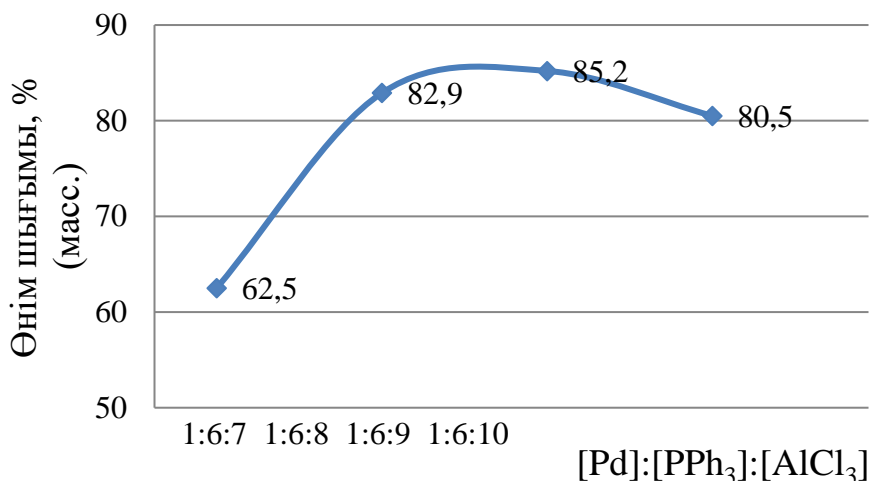
Реакцияны жүргізу шарттарының (температура, CO қысымы, бастапқы реагенттердің мольдік қатынасы, каталикалық жүйе компоненттерінің қатынасы және реакцияның жүру ұзақтығы) мақсатты өнім шығымына әсер ететіндігі анықталды (1–3-суреттер).

Сонымен, циклогексенді көміртек моноксидінің төмен қысымында (2,5 МПа) гидрозтоксикарбонилдеу реакциясында промотор ретінде AlCl_3 бар үш компонентті $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ жүйесінің жоғары каталикалық активтілік көрсететіндігі анықталды. $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ каталикалық

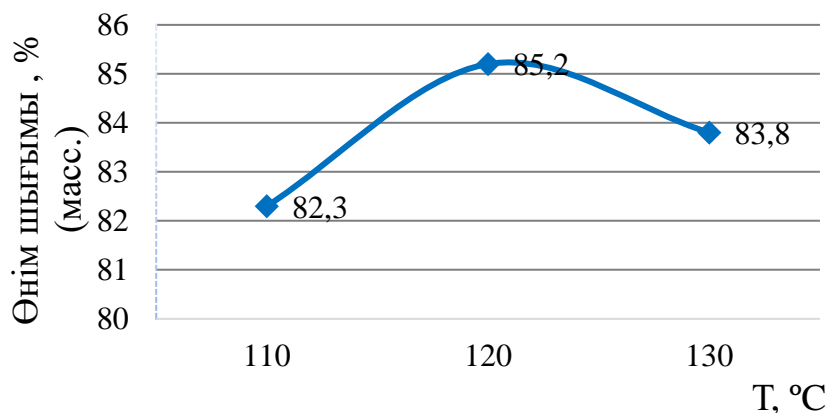
жүйесі қатысында циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы өнімі шығымына бастапқы реагенттер мен каталитикалық жүйе компоненттерінің молдік қатынасы, реакцияның жүру ұзақтығы, температура және СО қысымы секілді параметрлердің әсері зерттелді. Нәтижесінде келесідей тиімді параметрлері анықталды: $[C_6H_{10}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 870:435:1:6:8$, $P_{CO} = 2,5$ МПа, $T = 120$ °С, $\tau = 6$ сағ. Реакцияны жүргізуді осы табылған оптималды шарттарында өнім шығымы 85,2 %- құрады.



1-сурет – Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы бастапқы реагенттердің мольдік қатынастарының өнім шығымына әсері ($[Pd]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 1:6:8$, $T = 120$ °С, $P_{CO} = 2,5$ МПа, $\tau = 6$ сағ.)



2-сурет – Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталитикалық жүйе компоненттері қатынасының өнім шығымына әсері ($[C_6H_{10}]:[C_2H_5OH] = 870:435$, $T = 120$ °С, $P_{CO} = 2,5$ МПа, $\tau = 6$ сағ.)

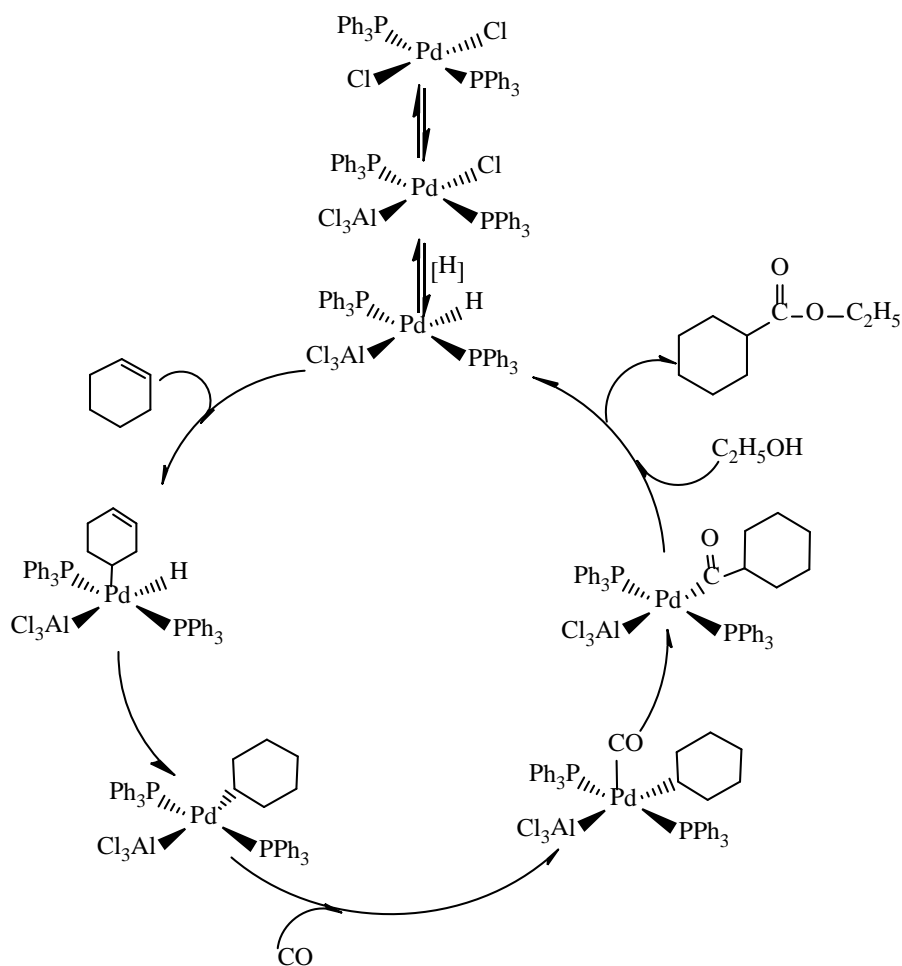


3-сурет – Циклогексенді гидроэтоксикарбонильдеу реакциясының өнім шығымына температураның әсері
 $([C_6H_{10}]:[C_2H_5OH]:[Pd]:[PPh_3]:[AlCl_3] = 870:435:1:6:8, P_{CO} = 2,5 \text{ МПа}, \tau = 6 \text{ сағ.})$

Циклогексенді промотор ретінде $AlCl_3$ бар $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ каталикалық жүйесі қатысында гидроэтерификациясы реакциясы күшті протонды қышқылдар (р-TsOH және т.б.) қатысында өтетін карбонилдеу процесіне ұқсас «гидридті» механизммен жүруі мүмкін.

Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының механизмі [47] жұмысындағы октен-1-ді $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ каталикалық жүйесі қатысында гидроэтерификациясы механизмінде жүруі мүмкін. Алюминий (III) хлориді күшті Льюис қышқылы бола отырып этанолмен әрекеттесіп $H^+[C_2H_5OAlCl_3]$ протонының және $[C_2H_5OAlCl_3]^-$ әлсіз координациялаушы анионды комплекстерінің түзуі мүмкін. Күшті Льюис қышқылдарының әсерінен спирттердегі О-Н байланыстарының поляризациялануы процестің гидридті механизммен орын алуын мүмкін етеді. Циклогексенді үшкомпонентті $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ каталикалық жүйесімен гидроэтерификациясының механизмі сызбасында көрсетілген. Процестің негізгі сатысы болып гидридті комплекстің HPd түзілу сатысы саналады, бұл комплекс әрі қарай каталикалық циклдің орын алуына мүмкіндік береді.

Қорытынды. Циклогексенді көміртек монооксиді және этанолмен гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы промотор ретінде $AlCl_3$ бар үш компонентті $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ каталикалық жүйесінің активтілі зерттелді және бұл каталикалық жүйенің жоғары каталикалық активтілік көрсетіндігі анықталды. Жұмыста промотор ретінде $AlCl_3$ бар $PdCl_2(PPh_3)_2-PPh_3-AlCl_3$ каталикалық жүйесі қатысында циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу нәтижесінде тағам өндірісінде, фармацевтика өндірісінде және басқа да өдіріс салаларында – ароматизаторлар мен дәмдеуіштер ретінде аса практикалық маңыздылыққа ие – циклогексакарбон қышқылының этил эфирін синтездеу мүмкін екендігі дәлелденді.



Циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының «гидридті» механизмі

Циклогексенді көміртек моноксидінің төмен қысымында PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ каталитикалық жүйесі қатысында гидроэтоксикарбонилдеу реакциясының өнімі шығымына каталитикалық жүйе компоненттерінің және бастапқы реактивтердің мольдік қатынасы, температура, CO қысымы, реакцияның жүруі ұзақтығы секілді процестің жүру шарттарының әсері зерттеліп, оптималды параметрлері анықталды: [C₆H₁₀]:[C₂H₅OH]:[Pd]:-[PPh₃]:[AlCl₃] = = 870:435:1:6:8, P_{CO} = 2,5 МПа, T = 120 °C, τ = 6 сағ. Осы параметрлерде мақсатты өнімнің шығымы 85,2 % құрады.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. / Пер.с англ. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
- [2] Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

- [3] Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС, 2008. – 232 с.
- [4] Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
- [5] Носков Ю.Г., Клигер Е.Г., Караськова Е.М., Корнеева Г.А. Гомогенные палладиевые катализаторы гидрокарбоалкокислирование метилацетилена и аллена в синтезе алкилметакрилатов: современное состояние и перспективы // Рос. Хим. журнал. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 128-140.
- [6] Лапидус А. Л., Пирожков С.Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 2. – С. 197-233.
- [7] Жаксылыкова Г.Ж., Кален А.М., Кайыргалиев М.К., Хумархан А.Ж., Суербаев Х.А. Гидроалкокискарбонилирование олефинов-1 в присутствии каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия // Ежемесячный научный журнал. – 2015. – № 2. – С. 168-171.
- [8] Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г., Джиембаев Б.Ж., Аппазов Н.О., Абызбекова Г.М. Каталитическое гидроалкокискарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и полиатомными спиртами в присутствии системы Pd(AcAc)₂-PPh₃-TsOH // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 5. – С. 376-378.
- [9] Суербаев Х.А., Шалмагамбетов К.М., Жаксылыкова Г.Ж. Гидроментокискарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и 1-ментолом. Лекарственное средство валидол // Химическая технология. – 2012. – № 5. – С. 297-300.
- [10] Suerbaev Kh. A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. Hydroethoxycarbonylation of α -Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system // Russian Journal of General Chemistry. – 2017. – Vol. 87, № 4. – P. 707-712.
- [11] Суербаев Х.А., Туркбенов Т.К., Жаксылыкова Г.Ж. Каталитическое карбонилирование α -олефинов в присутствии металлокомплексов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53, № 7. – С. 533-539.
- [12] Saphan O.A., Stephen O.O. Methoxycarbonylation of olefins catalysed by homogeneous palladium(II) complexes of (phenoxy)imine ligands bearing alkoxyisilane groups // Inorganica Chimica Acta. – 2019. – Vol. 489. – P. 236-243.
- [13] Жаксылыкова Г.Ж., Аппазов Н.О., Кудайбергенов Н.Ж., Асан Н.Е. Карбонилирование α -олефинов монооксидом углерода и спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия // Химический Журнал Казахстана. – 2019. – № 2. – С. 134-140.
- [14] Yang J., Yuan Y. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex // Catal. Lett. – 2009. – Vol. 131. – P. 643-648.
- [15] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М., Аверьянов В.А. Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой Pd(OAc)₂-PPh₃-p-TsOH // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – Т. 2, № 3. – С. 1-10.
- [16] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1 in the Presence of the System PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ // Zhurnal Obshchei Khimii. – 2016. – Vol. 86, № 9. – P. 1562-1563.
- [17] Gina M.R., Philip J.P., Keith L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxy carbonylation of Olefins // Organometallics. – 2013. – Vol. 32. – P. 2033-2036.
- [18] Bibhas R.S., Raghunath V.C. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using complex catalysts // Catalysis Surveys from Asia. – 2005. – Vol. 9, № 3. – P. 193-205.
- [19] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunissov A.T., Narmanova R.A. Synthesis of Cyclohexylisovalerate by Carbonylation of Isobutylene with Carbon Monoxide and Cyclohexanol in the Presence of Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH and Its Antimicrobial Activity // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2017. – Vol. 53, № 10. – P. 1596-1597.
- [20] Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O. Microwave activation of addition of 1-hexene and butanoic acid reaction // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. – 2018. – № 1(427). – P. 63-69.

- [21] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of 1-menthylisovalerate by esterification of isovaleric acid with 1-menthol under microwave irradiation // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2016. – Vol. 52, № 4. – P. 585-586.
- [22] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. Hydromenthoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium-Based Catalyst Systems // *Petroleum Chemistry*. – 2012. – Vol. 52, № 6. – P. 422-425.
- [23] Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М. Влияние условий на скорость и селективность гидрокарбметоксилирования октена-1, катализируемого фосфиновым комплексом палладия // *Катализ в промышленности*. – 2005. – № 2. – С. 25-33.
- [24] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from α -Olefins. Catalysis by Homogeneous Palladium Complexes // *Journal Organic Chemistry*. – 1976. – Vol. 41, № 17. – P. 2885-2890.
- [25] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from α -Olefins. Catalysis by Dispersions of Palladium Complexes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1978. – Vol. 55. – P. 496-500.
- [26] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, № 11. – P. 3435-3456.
- [27] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 12. Hydroalcoxycarbonylation of 1-Hexene Using Palladium/Triphenylphosphine Systems as Catalyst Precursors // *Catalysis Letters*. – 2014. – № 144(10). – P. 1717-1727.
- [28] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 14. Hydroformylation of 1-hexene with formaldehyde catalyzed by a cationic bis(diphosphine)rhodium complex // *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. – 2016. – № 421. – P. 122-130.
- [29] Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. Pd-catalyzed regioselectivealkoxy-carbonylation of 1-alkenes using a Lewis acid [SnCl₂ or Ti(OiPr)₄] and a phosphine // *Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80, № 12. – P. 6419-6424.
- [30] Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y. Kinetics on the carbonylation of cyclohexene in a methanol solution catalyzed by palladium(II) Chloride-triphenylphosphine // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1976. – Vol. 49(8). – P. 2245-2249.
- [31] Taqui Khan M.M., Halligudi S.B., Abdi S.H.R., Shukla S. Allylic and vinyliccarbonylation of cyclohexene catalysed by [Ru^{II}(EDTA-H) (CO)] // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1990. – Vol. 60. – P. 275-281.
- [32] Armando Cabrera, Pankaj Sharma, Jose Luis Garcia, Luis Velasco, F. Javier Perez, Jose Luis Arias, Noe Rosas. Hydroformylation versus hydrocarboxylation of cyclohexene under homogeneous WGSR conditions: The study of Co₂ (CO)₈diphos/THF-H₂O system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1997. – Vol. 118. – P. 167-171.
- [33] Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Носова Н.М. Кинетика и механизм катализируемого комплексом Pd(II) гидрокарбметоксилирования циклогексена // *Кинетика и катализ*. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 381-390.
- [34] Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Воробьев А.А., Родионова А.С. Кинетика и механизм гидрокарбметоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)₂-PPh₃-п-толуолсульфокислота // *Химическая физика*. – 2014. – Т. 33, № 3. – С. 19-26.
- [35] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavtorkin A.N. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and the trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norborene promoting additive on the hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)₂/p-toluenesulfonic acid system // *Reaction kinetics, mechanisms and catalysis*. – 2015. – Vol. 116. – P. 63-77.
- [36] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavtorkin A.N. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)₂/p-toluenesulfonic acid/trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)-norborene catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 449. – P. 145-152.

[37] Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Баташева С. А. Кинетические модели гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ - PPh_3 - p -толуолсульфокислота // Химическая Физика. – 2017. – Т. 36, № 1. – С. 32-35.

[38] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Определение кинетического порядка реакции на всем ее протяжении в исследовании влияния сольватационного фактора на гидрокарбометоксилирование циклогексена, катализируемое палладий-фосфиновыми системами // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2019. – № 4. – С. 103-116.

[39] Севостьянова Н.Т., Баташева С.А. Кинетические аспекты влияния компонентов рутенийсодержащей каталитической системы на гидрокарбометоксилирование циклогексена // Вестник Новородского Государственного Университета. – 2017. – №. 5(103). – С. 84-87.

[40] Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Hydrocarbomethoxylation of Cyclohexene Catalyzed by $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - PPh_3 - p -Toluenesulfonic Acid. Some Aspects of Reaction Kinetics and Thermodynamics of Ligand Exchange between Palladium Complexes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 13, № 2. – P. 245-252.

[41] Sevostyanova N.T., Averyanova V.A., Batashev S.A., Rodionova A.S. Effect of temperature and CO pressure on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ - PPh_3 - TsOH system // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2014. – Vol. 63, № 4. – P. 837-842.

[42] Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Демерлий А.М. Оценка констант равновесий лигандного обмена в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена катализируемой системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ - PPh_3 - p -толуолсульфокислота // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – Т. 2, № 3(27). – С. 1-5.

[43] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic model for cyclohexene hydromethoxycarbonylation catalyzed by RuCl_3 // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – Vol. 68, № 3. – P. 540-546.

[44] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic equations and models of cyclohexene hydrocarbonylation catalyzed by the RuCl_3 and $\text{RuCl}_3/\text{NaCl}$ system // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. – 2018. – Vol. 125, № 2. – P. 505-520.

[45] Vavasori A., Bravo S., Pasinato F., Kudaibergenov N., Pietrobon L. Supported palladium metal as heterogeneous catalyst precursor for the methoxycarbonylation of cyclohexene // Molecular Catalysis. – 2020. – Vol. 484. № 110742.

[46] Суербасев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Вавасори А. Гидроэтоксикарбонилирование α -олефинов при низких давлениях монооксида углерода в присутствии системы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ - PPh_3 - AlCl_3 // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, № 4. – С. 574-579.

[47] Химический энциклопедический словарь / Кнунянц И.Л. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

[48] Артеменко А.И. Органическая химия: Учебник для строительных специальностей вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа. – 560 с.

REFERENCES

[1] Kolhau H. M., Holton D., Tompson D., Tvig M. Per.s angl. Novye puti organicheskogo sinteza. Prakticheskoe ispol'zovanie perekhodnyh metallov. M.: Himiya, 1989. 400 p.

[2] Lebedev N.N. Himiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza: Uchebnyk dlya vuzov. M: Himiya, 1988. 592 p.

[3] Kapustin V.M. Neftyanye i al'ternativnye topliva s prisadkami i dobavkami. M.: KolosS, 2008. 232 p.

[4] Sheldon R.A. Himicheskie produkty na osnove sintez-gaza. M.: Himiya, 1987. 248 p.

[5] Noskov Yu.G., Kliger E.G., Karas'kova E.M., Korneeva G.A. Gomogennyye palladievyye katalizatory gidrokarboalkoksilirovanie metilacetilena i allena v sinteze alkilmetakrilatov: sovremennoe sostoyanie i perspektivy // Ros. Him. Zhurnal. 2006. Vol. 50, № 4. P. 128-140.

[6] Lapidus A.L., Pirozhkov S.D. Kataliticheskij sintez organicheskikh soedinenij karbonilirovaniem nepredel'nyhuglevodorodov i spirtov // Uspekhi himii. 1989. Vol. 58, № 2. P. 197-233.

[7] Zhaksylykova G.Zh., Kalen A.M., Kajyrgaliev M.K., Humarhan A.Zh., Suerbaev H.A. Gidroalkoksikarbonilirovanie olefinov-1 v prisutstvii kataliticheskikh sistem na osnove fosfinovykh kompleksov palladiya // *Ezhemesyachnyj nauchnyj zhurnal*. 2015. № 2. P. 168-171.

[8] Suerbaev H.A., Chepajkin E.G., Dzhiembraev B.Zh., Appazov N.O., Abyzbekova G.M. Kataliticheskoe gidroalkoksikarbonilirovanie izobutilena monoksidom ugljeroda i poliatomnymi spirtami v prisutstvii sistemy Pd(Acac)2-PPh3-TsOH // *Neftekhimiya*. 2007. Vol. 47, № 5. P. 376-378.

[9] Suerbaev H.A., Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh. Gidromentoksikarbonilirovanie izobutilena monoksidom ugljeroda i l-mentolom. Lekarstvennoe sredstvo validol // *Himicheskaya tekhnologiya*. 2012. № 5. P. 297-300.

[10] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. Hydroethoxycarbonylation of α -Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87, № 4. P. 707-712.

[11] Suerbaev H.A., Turkbenov T.K., Zhaksylykova G.Zh. Kataliticheskoe karbonilirovanie α -olefinov v prisutstvii metallokompleksov // *Doklady akademii nauk Respubliki Tadjhikistan*. 2010. Vol. 53, № 7. P. 533-539.

[12] Saphan O.A., Stephen O.O. Methoxycarbonylation of olefins catalysed by homogeneous palladium(II) complexes of (phenoxy)imine ligands bearing alkoxy silane groups // *Inorganica Chimica Acta*. 2019. Vol. 489. P. 236-243.

[13] Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O., Kudajbergenov N.Zh., Asan N.E. Karbonilirovanie α -olefinov monoksidom ugljeroda i spirtami v prisutstvii fosfinovykh kompleksov palladiya // *Himicheskij Zhurnal Kazahstana*. 2019. № 2. P. 134-140.

[14] Yang J., Yuan Y. Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine-Palladium Complex // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 131. P. 643-648.

[15] Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Demerlij A.M., Aver'yanov V.A. Kinetika reakcii gidrokarbometoksilirovaniya oktena-1 pri katalize sistemoy Pd(OAc)₂-PPh₃-p-TsOH // *Uchenye zapiski: elektronnyj nauchnyj zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2013. Vol. 2, № 3. P. 1-10.

[16] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of Octene-1 in the Presence of the System PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ // *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2016. Vol. 86, № 9. P. 1562-1563.

[17] Gina M.R., Philip J.P., Keith L.K. Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxy carbonylation of Olefins // *Organometallics*. 2013. Vol. 32. P. 2033-2036.

[18] Bibhas R.S., Raghunath V.C. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using complex catalysts // *Catalysis Surveys from Asia*. 2005. Vol. 9, № 3. P. 193-205.

[19] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunissoy A.T., Narmanova R.A. Synthesis of Cyclohexylisovalerate by Carbonylation of Isobutylene with Carbon Monoxide and Cyclohexanol in the Presence of Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH and Its Antimicrobial Activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 53, № 10. P. 1596-1597.

[20] Yespanova I.D., Zhusupova L.A., Tapalova A.S., Appazov N.O. Microwave activation of addition of 1-hexene and butanoic acid reaction // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. 2018. № 1(427). P. 63-69.

[21] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of l-menthylisovalerate by esterification of isovaleric acid with l-menthol under microwave irradiation // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 52, № 4. P. 585-586.

[22] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. Hydromethoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium-Based Catalyst Systems // *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52, № 6. P. 422-425.

[23] Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Zarytovskij V.M. Vliyanie uslovij na skorost' i selektivnost' gidrokarbometoksilirovaniya oktena-1, kataliziruemogo fosfinovym kompleksom palladiya // *Kataliz v promyshlennosti*. 2005. № 2. P. 25-33.

[24] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from α -Olefins. Catalysis by Homogeneous Palladium Complexes // *Journal Organic Chemistry*. 1976. Vol. 41, № 17. P. 2885-2890.

[25] Knifton J.F. Linear Carboxylic Acid Esters from α -Olefins. Catalysis by Dispersions of Palladium Complexes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1978. Vol. 55. P. 496-500.

[26] Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation // *Chemical Reviews*. 2001. Vol. 101, № 11. P. 3435-3456.

[27] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 12. Hydroalcoxy-carbonylation of 1-Hexene Using Palladium/Triphenylphosphine Systems as Catalyst Precursors // *Catalysis Letters*. 2014. № 144(10). P. 1717-1727.

[28] Rosales M., Pacheco I., Medina J., Fernández J., González Á., Izquierdo R., Melean L.G., Baricelli P.J. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 14. Hydroformylation of 1-hexene with formaldehyde catalyzed by a cationic bis(diphosphine)rhodium complex // *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. 2016. № 421. P. 122-130.

[29] Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. Pd-catalyzed regioselectivealkoxy-carbonylation of 1-alkenes using a Lewis acid [SnCl₂ or Ti(OiPr)₄] and a phosphine // *Journal of Organic Chemistry*. 2015. Vol. 80, № 12. P. 6419-6424.

[30] Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y. Kinetics on the carbonylation of cyclohexene in a methanol solution catalyzed by palladium(II) Chloride-triphenylphosphine // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1976. Vol. 49(8). P. 2245-2249.

[31] Taqui Khan M.M., Halligudi S.B., Abdi S.H.R., Shukla S. Allylic and vinylic carbonylation of cyclohexene catalyzed by [RuII(EDTA-H)(CO)] // *Journal of Molecular Catalysis*. 1990. Vol. 60. P. 275-281.

[32] Armando Cabrera, Pankaj Sharma, Jose Luis Garcia, Luis Velasco, F. Javier Perez, Jose Luis Arias, Noe Rosas. Hydroformylation versus hydrocarboxylation of cyclohexene under homogeneous WGSR conditions: The study of Co₂(CO)₈diphos/THF-H₂O system // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1997. Vol. 118. P. 167-171.

[33] Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Nosova N.M. Kinetika i mekhanizm kataliziruемого kompleksom Pd(II) gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena // *Kinetika i kataliz*. 2006. Vol. 47, № 3. P. 381-390.

[34] Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Vorob'ev A.A., Rodionova A.S. Kinetika i mekhanizm gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena pri katalize sistemoj Pd(OAc)₂-PPh₃-p-toluolsul'fokislota // *Himicheskaya fizika*. 2014. Vol. 33, № 3. P. 19-26.

[35] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavtorkin A.N. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and the trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norbornane promoting additive on the hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)₂/p-toluenesulfonic acid system. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. 2015. Vol. 116. P. 63-77.

[36] Nifantev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Tavtorkin A.N. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)₂/p-toluenesulfonic acid/trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 449. P. 145-152.

[37] Sevost'yanova N.T., Demerlij A.M., Batasheva S.A. Kineticheskie modeli gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena, kataliziruемого sistemoj Pd(PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-p-toluolsul'fokislota // *Himicheskaya Fizika*. 2017. Vol. 36, № 1. P. 32-35.

[38] Sevost'yanova N.T., Batashev S.A. Opredelenie kineticheskogo poryadka reakcii na vsem ee protyazhenii v issledovanii vliyaniya sol'vatsionnogo faktora na gidrokarbometoksilirovanie ciklogeksena, kataliziruемого palladij-fosfinovymi sistemami // *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Estestvennye nauki*. 2019. № 4. P. 103-116.

[39] Sevost'yanova N.T., Batasheva S.A. Kineticheskie aspekty vliyaniya komponentov rutenijsoderzhashchej kataliticheskoy sistemy na gidrokarbometoksilirovanie ciklogeksena // *Vestnik Novorodskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2017. № 5(103). P. 84-87.

[40] Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Hydrocarbomethoxylation of Cyclohexene Catalyzed by Pd(OAc)₂-PPh₃-p-Toluenesulfonic Acid. Some Aspects of Reaction Kinetics and Thermodynamics of Ligand Exchange between Palladium Complexes // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2019. Vol. 13, № 2. P. 245-252.

[41] Sevostyanova N.T., Averyanova V.A., Batashev S.A., Rodionova A.S. Effect of temperature and CO pressure on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)₂-PPh₃-TsOH system // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2014. Vol. 63, № 4. P. 837-842.

[42] Sevost'yanova N.T., Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Demerlij A.M. Ocenka konstant ravnovesij ligandnogo obmena v reakcii gidrokarbometoksilirovaniya ciklogeksena kataliziruemoj sistemoj Pd(PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-p-toluolsul'fokislota // Uchenye zapiski: elektronnyj nauchnyj zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. Vol. 2, № 3(27). P. 1-5.

[43] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic model for cyclohexene hydromethoxycarbonylation catalyzed by RuCl₃ // Russian Chemical Bulletin. 2019. Vol. 68, № 3. P. 540-546.

[44] Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Kinetic equations and models of cyclohexene hydrocarbonylation catalyzed by the RuCl₃ and RuCl₃/NaCl system // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. 2018. Vol. 125, № 2. P. 505-520.

[45] Vavatori A., Bravo S., Pasinato F., Kudaibergenov N., Pietrobon L. Supported palladium metal as heterogeneous catalyst precursor for the methoxycarbonylation of cyclohexene // Molecular Catalysis. 2020. Vol. 484, № 110742.

[46] Suerbaev H.A., Kudajbergenov N.Zh., Vavatori A. Gidroetoksikarbonilirovanie α -olefinov pri nizkih davleniyah monooksida ugleroda v prisutstvii sistemy Pd(PPh₃)₂Cl₂-PPh₃-AlCl₃ // Zhurnal obshchej himii. 2017. Vol. 87, № 4. P. 574-579.

[47] Himicheskij enciklopedicheskij slovar' / Knunyanc I.L. M.: Sovetskaya enciklopediya, 1983. 792 p.

[48] Artemenko A.I. Organicheskaya himiya: Uchebnik dlya stroitel'nyh special'nostej vuzov. 3-e izd., pererab. i dop. M.: Vysshaya shkola. 560 p.

Резюме

*К. М. Шалмагамбетов, Г. Ж. Жаксылыкова, Ф. М. Канатиева,
Н. Ж. Кудайбергенев, К. Е. Нарнай, Д. Б. Мамырхан, М. Булыбаев*

ГИДРОЭТОКСИКАБОНИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ СИСТЕМЫ

На основе монооксида углерода можно синтезировать кислородсодержащие органические соединения, являющиеся основным сырьем получения синтетических волокон и пластмасс, лекарственных препаратов, мазей, высокооктановых смесей растворителей и смазок. Все исследования, проведенные в течение последних 80-ти лет, свидетельствуют о том, что в сравнении с традиционными методами синтеза сложных эфиров карбоновых кислот метод гидроалкоксикарбонилирования ненасыщенных соединений монооксидом углерода является самым эффективным способом во всех отношениях, так как: олефины (нефтепродукты) способ гидроалкоксикарбонилирования в присутствии монооксида углерода (нефтепродукты и многозонажные вредные отходы многих производств) и гомогенных металлокомплексных катализаторов со спиртами реакция гидроалкоксикарбонилирования легких эфиров карбоновой кислоты на одной стадии и способен синтезировать. Некоторые эфиры обладают биологической активностью и являются основным компонентом лекарственных препаратов.

В приведенной работе установлено, что наиболее оптимальным и простым, эффективным методом синтеза этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты является карбонилирование циклогексена монооксида углерода и этанолом в присутствии трехкомпонентного PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ металлокомплексного катализатора.

Полученный продукт синтеза – этиловый эфир циклогексанкарбонной кислоты является важнейшей добавкой – ароматизатором в пищевой промышленности, фармацевтике и сфере парфюмерных веществ.

Ключевые слова: циклогексен, монооксид углерода, дихлорбис(трифенилфосфин)палладия (II), хлорид (III) алюминия, гидроалкоксикабронилирование.

Summary

*K. M. Shalmagambetov, G. Zh. Zhaksylykova, F. M. Khanapieva,
N. Zh. Kudaibergenov, K. E. Narpay, D. B. Mamyrkhan, M. Bulybaev*

HYDROETOXYCARBONYLATION OF CYCLOHEXENE IN THE PRESENCE OF A THREE-COMPONENT PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ SYSTEM

On the basis of carbon monoxide, oxygen-containing organic compounds can be synthesized, which are the main raw materials for the production of synthetic fibers and plastics, medicines, ointments, high-octane mixtures of solvents and lubricants. All studies conducted over the past 80 years indicate that in comparison with traditional methods of synthesis of carboxylic acid esters, the method of hydroalkoxycarbonylation of unsaturated compounds with carbon monoxide is the most effective method in all respects, since: olefins (petroleum products) hydroalkoxycarbonylation method in the presence of carbon monoxide (petroleum products and multi-tonnage harmful waste from many industries) and homogeneous metal-complex catalysts with alcohols the reaction of hydroalkoxycarbonylation of light carboxylic acid esters at one stage and is able to synthesize. Some esters have biological activity and are the main component of medicines.

In this paper, it was found that the most optimal and simple, effective method for the synthesis of cyclohexanecarboxylic acid ethyl ether is carbonylation of cyclohexene with carbon monoxide and ethanol in the presence of a three-component PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ metal-complex catalyst. The resulting product of synthesis ethyl ether cyclohexanecarbonyl acid is an important additive flavor in the food industry, the pharmaceutical industry and the field of perfume and substances.

Keywords: cyclohexene, carbon monoxide, palladium(II)dichlorobis (triphenylphosphine), aluminum (III) chloride, hydroalkoxycarbonylation.