

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»

**2 (66)**

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2019 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2019

Г. Ж. ЖАКСЫЛЫКОВА<sup>1</sup>, Н. О. АППАЗОВ<sup>2</sup>,  
Н. Ж. КУДАЙБЕРГЕНОВ<sup>1</sup>, Н. Е. АСАН<sup>1</sup>

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,  
Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата,  
Кызылорда, Республика Казахстан

## КАРБОНИЛИРОВАНИЕ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ МОНОКСИДОМ УГЛЕРОДА И СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

**Аннотация.** Приведены данные о применении гомогенных металлокомплексных катализаторов в органическом синтезе, металлокомплексных катализаторов с фосфорсодержащими лигандами в каталитическом гидроалкоксикарбонилировании олефинов моноксидом углерода и моно(поли)атомными спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия. Разработаны новые, эффективные и экологически чистые способы получения практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот реакцией гидроалкоксикарбонилирования ряда олефинов нормального и разветвленного строения при низких давлениях монооксида углерода ( $\leq 20$  атм) в присутствии двух- и трехкомпонентных систем на основе  $\text{PdCl}_2$  и комплексов  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , содержащие свободный лиганд ( $\text{PPh}_3$ ) и стабилизатор ( $\text{TsOH}$ ) в качестве промотора. Найдено, что наиболее высокой каталитической активностью в изученных реакциях обладают лишь трехкомпонентные системы  $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ . Исследовано влияние различных условий проведения реакции на процесс и на выход целевых продуктов.

**Ключевые слова:** карбонилирование, олефины, фосфиновые комплексы палладия, спирты, сложные эфиры.

Анализ достижений каталитического химического синтеза за последние годы позволяет с большой уверенностью утверждать, что будущее лабораторного и промышленного органического синтеза во многом будет определяться успехами развития гомогенного катализа, более точно – успехами в разработке гомогенных металлокомплексных катализаторов. На последние возлагаются большие надежды в решении важных проблем, касающихся экономии сырья и энергии при осуществлении промышленных процессов органического синтеза [1, 2].

Гомогенные металлокомплексные катализаторы отличаются более высокой активностью, чем традиционные гетерогенные катализаторы, и работают при низких температурах и давлениях с высокой регио-, энантио- и диастерео-селективностями. При этом активность и селективность действия гомогенного металлокомплексного катализатора можно оптимизировать, варьируя лиганды, растворитель, температуру и давление. Такие общеизвестные недостатки растворимых металлокомплексных катализаторов, как трудность их отделения от продуктов реакции и их относительно невысокая термическая устойчивость, в ряде случаев могут быть преодолены специальными приемами, например гетерогенизацией катализаторов

путем иммобилизации на инертных неорганических и полимерных подложках [3-5].

Соединения фосфора являются важными лигандами во многих каталитических системах на основе комплексов металлов [5]. Мощным стимулом интенсивного развития химии координационных соединений металлов с фосфорсодержащими лигандами явилось открытие высокой каталитической активности трис(трифенилфосфин)хлорродия (I)  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (катализатор Уилкинсона) в реакции гидрирования алкенов и алкинов в исключительно мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). С тех пор интерес к металлокомплексным катализаторам с фосфорсодержащими лигандами (МКФЛ) со стороны химиков-исследователей и химиков практиков не спадает. Это обусловлено, во-первых, успехами в разработке эффективных катализаторов лабораторного и промышленного синтеза самых различных органических соединений среди МКФЛ и, во-вторых, широкой возможностью варьирования структур и свойств фосфорсодержащих лигандов, что обусловлено, в свою очередь разработанностью и широким развитием химии органических соединений фосфора. МКФЛ проявляют каталитические свойства в самых различных химических процессах, таких как реакции восстановления, окисления, карбонилирования, замещения, присоединения, изомеризация, олигомеризация и др. Многие из этих изученных процессов перспективны в плане их практического осуществления. На сегодняшний день среди реально применяемых в промышленности металлокомплексных катализаторов МКФЛ принадлежит одна из ведущих позиций.

$\alpha$ -Олефины, являющиеся одним из крупнотоннажных продуктов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, находят применение для производства поверхностно-активных веществ, синтетических смазок, спиртов-пластификаторов, жирных кислот и их производных и мономеров для получения полимерных материалов. Одним из ценных производных жирных кислот, получаемых на основе терминальных олефинов, являются сложные эфиры. Существует ряд широкоизвестных методов синтеза сложных эфиров. Наиболее важными из них являются этерификация, ацилирование спиртов и фенолов, алкоголиз и ацилирование сложных эфиров и переэтерификация сложных эфиров и алкоголиз нитрилов [6-9].

Развитие гомогенного металлокомплексного катализа делает перспективным другой путь синтеза сложных эфиров – гидроалкоксикарбонилирование алкенов (алкинов) монооксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов. Преимуществом этого метода синтеза сложных эфиров является одностадийность процесса, доступность исходных реагентов и возможность влияния на ход протекания реакции варьированием условий проведения процесса и природы металлокомплексного катализатора. В качестве последних часто и весьма успешно используется МКФЛ [5].

Наибольшую каталитическую активность в реакции гидроалкокси-карбонилирования олефинов проявляют катализаторы на основе комплексов металлов VIII группы периодической системы. Каталитическая активность, стабильность и селективность последних зависит от типа комплексообразователя, состава координационной сферы, условий проведения синтеза, а также применения внешних стабилизаторов и промоторов. На настоящий момент наиболее перспективными являются катализаторы на основе фосфиновых комплексов палладия, благодаря благоприятным сочетаниям в его нуль- и двухвалентных формах донорных и акцепторных свойств [10-12]. В качестве стабилизаторов каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия чаще всего используют трифенилфосфин. Его стабилизирующую функцию связывают со стабилизацией состава основного комплекса, предотвращающей возможную дезактивацию активных комплексов каталитического цикла реакции за счет реакции лигандного обмена. В качестве внешних промоторов широко используются различные кислоты Бренстеда, облегчающие генерирование промежуточных гидридных комплексов палладия, играющих ключевую роль в каталитическом цикле реакции. Намного меньше исследовано в качестве промотора этих реакции кислоты Льюиса [13, 14]. Наиболее эффективны сильные Бренстедовские кислоты, такие как *p*-толуолсульфокислота или метансульфокислота ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), которые образуют сопряженные слабокоординирующие анионы. Сильнокоординирующие анионы снижает скорость кинетически важной стадии введения реагентов ( $\text{CO}$ , олефин) во внутреннюю сферу металла-комплексообразователя, в то время как слабокоординирующие анионы делают  $\text{Pd}$ -центр каталитических систем более доступным, что облегчает его взаимодействие с реагентами в каталитическом цикле.

С целью разработки новых, эффективных и экологически чистых способов получения практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот исследованы реакции гидроалкоксикарбонилирования ряда терминальных олефинов нормального строения (гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1) и разветвленного строения (изобутилен) монооксидом углерода и моно- и полиатомными спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе фосфиновых комплексов палладия при низких давлениях монооксида углерода ( $\leq 20$  атм). В качестве катализаторов изучены двух- и трехкомпонентные системы на основе  $\text{PdCl}_2$  и комплексов  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , содержащие свободный лиганд ( $\text{PPh}_3$ ) в качестве стабилизатора и бренстедовскую кислоту ( $\text{TsOH}$ ) в качестве промотора. Показано, что наиболее высокой каталитической активностью в изученных реакциях обладают лишь трехкомпонентные системы  $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ . Найдено, что реакция гидроалкоксикарбонилирования  $\alpha$ -олефинов нормального строения протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения, а в случае олефина разветвленного строения (изобу-

тилен) протекает региоселективно с образованием продукта линейного строения. Исследовано влияние различных условий проведения реакции (соотношение исходных реагентов и компонентов каталитических систем, температура, давление CO, продолжительность) на ход процесса и на выход целевых продуктов. Найдены оптимальные параметры проведения изученных реакции [15-18]. Исследована реакция гидроалкоксикарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и полиатомными спиртами (этиленгликоль, глицерин) в присутствии системы Pd(Асac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH при низких давлениях монооксида углерода ( $\leq 20$  атм). Установлено, что гидроалкоксикарбонилирование изобутилена монооксидом углерода и этиленгликолем протекает региоселективно по крайнему атому углерода с образованием (независимо от соотношения исходных реагентов) продуктов линейного строения – моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты, а в случае глицерина реакция также протекает региоселективно по крайнему атому углерода с образованием в зависимости от соотношения исходных реагентов моно- и ди-, ди- и три- или моно-, ди- и триглицеридов изовалериановой кислоты [19, 20].

Результаты исследований легли в основу разработки новых, эффективных и экологически чистых способов получения широкоупотребляемых лекарственных препаратов «Нововалидол», «Этиловый эфир  $\alpha$ -бромизовалериановой кислоты» и «Корвалол-К».

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Roper M. (2006). Selectivity, activity and durability: Homogenic catalysis in the chemical industry // Chem. Unserer ZEIT. – 2006. – Vol. 40. – P. 126-135. – DOI: 10.1002/ciuz.200600373.
- [2] Behr A., Neubert P. Applied Homogeneous Catalysis. – Wiley-VCH, 2012. – 716 p.
- [3] He Z.H., Hou Z., Zhang Y., Wang T., Dilixiati Y., Eli W. Hydrocarboxylation of olefins by supported aqueous-phase catalysis // Catalysis today. – 2015. – DOI: 10.1016/j.cattod.2014.08.033.
- [4] 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. – Vol. 126. – P. 112-118. – DOI: 10.1007/s10562-008-9589-z.
- [5] Суербаев Х.А. Металлокомплексные катализаторы с фосфорсодержащими лигандами. Применение в органическом синтезе. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 320 p.
- [6] Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. – М.: Олимп-Бизнес, 2001. – 416 с.
- [7] Аппазов Н.О., Абызбекова Г.М., Артамонов А.Ф., Джиембаев Б.Ж., Суербаев Х.А. Гликолиды и глицириды изовалериановой кислоты // Химический журнал Казахстана. – 2007. – № 2. – С. 13-17.
- [8] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of l-menthyl isovalerate by esterification of isovaleric acid with l-menthol under microwave irradiation // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Vol. 52, N 4. – P. 585-586. – DOI: 10.1134/S1070428016040205.
- [9] 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. – N 1(427). – P. 63-69.

- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – DOI:10.1016/j.molcata.2015.05.012.
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.A., 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. – DOI: 10.1007/s10562-015-1502-y.
- [12] 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*. – 2014. – DOI: 10.1002/adsc.201400501.
- [13] 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. – DOI: 10.1007/s10562-009-0007-y.
- [14] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of octene-1 in the presence of the system  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2016. – Vol. 86, N 9. – P. 2124-2125. – DOI: 10.1134/S1070363216090243.
- [15] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh., Kanybetov K.S., Turkbenov T.K., Abyzbekova G.M. Hydroxycarbonylation of isobutylene in the presence of the palladium acetylacetonate-triphenylphosphine-p-toluenesulfonic acid catalyst system // *Petroleum chemistry*. – 2008. – Vol. 48, N 3. – P. 206-209. – DOI: 10.1134/S0965544108030067.
- [16] 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, N 6. – P. 422-425. – DOI: 10.1134/S0965544112060126.
- [17] Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O. Biological Active Esters of the Isovaleric Acid // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2014. – Vol. 16, N 4. – P. 299-302.
- [18] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunisov A.T., Narmanova R.A. Synthesis of cyclohexyl isovalerate by carbonylation of isobutylene with carbon monoxide and cyclohexanol in the presence of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  and its antimicrobial activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 53, N 10. – P. 1596-1597. – DOI: 10.1134/S1070428017100189.
- [19] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Dzhiembraev B.Zh., Appazov N.O., Abyzbekova G.M.. Catalytic hydroxycarbonylation of isobutylene with carbon monoxide and polyhydric alcohols in the presence of the  $\text{Pd}(\text{acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  // *Petroleum chemistry*. – 2007. – Vol. 47, N 5. – P. 345-347. – DOI: 10.1134/S0965544107050064.
- [20] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Appazov N.O., Dzhiembraev B.Zh. Hydroalkoxycarbonylation of isobutylene with polyhydric alcohols in the presence of catalytic systems based on palladium compounds and tertiary phosphines // *Petroleum chemistry*. – 2012. – Vol. 52, N 3. – P. 189-193. – DOI: 10.1134/S0965544112030127.

## REFERENCES

- [1] Roper M. (2006). Selectivity, activity and durability: Homogenic catalysis in the chemical industry // *Chem. Unserer ZEIT*. 2006. Vol. 40. P. 126-135. DOI: 10.1002/ciuz.200600373.
- [2] Behr A., Neubert P. *Applied Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, 2012. 716 p.
- [3] He Z.H., Hou Z., Zhang Y., Wang T., Dilixiati Y., Eli W. Hydrocarboxylation of olefins by supported aqueous-phase catalysis // *Catalysis today*. 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.08.033.
- [4] 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. Vol. 126. P. 112-118. DOI: 10.1007/s10562-008-9589-z.
- [5] Suerbaev H.A. *Metallokompleksnyye katalizatory s fosforsoderzhashhimi ligandami. Primenenie v organicheskom sinteze*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 320 p.
- [6] Bardik D.L., Leffler U.L. *Neftehimija*. M.: Olimp-Biznes, 2001. 416 p.
- [7] Appazov N.O., Abyzbekova G.M., Artamonov A.F., Dzhiembraev B.Zh., Suerbaev H.A. Glikolidy i gliceridy izovalerianovoj kisloty // *Himicheskij zhurnal Kazahstana*. 2007. N 2. P. 13-17.

- [8] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Appazov N.O., Zhaksylykova G.Zh. Synthesis of l-menthyl isovalerate by esterification of isovaleric acid with l-menthol under microwave irradiation // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016. Vol. 52, N 4. P. 585-586. DOI: 10.1134/S1070428016040205.
- [9] 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. N 1(427). P. 63-69.
- [10] Tshabalala T.A., Ojwach S.O., Akerman M.A. Palladium Complexes of (Benzoimidazol-2-ylmethyl)amine Ligands as Catalysts for Methoxycarbonylation of Olefins // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2015. DOI:10.1016/j.molcata.2015.05.012.
- [11] Abarca G., Brown K., Moya S.A., 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. DOI: 10.1007/s10562-015-1502-y.
- [12] 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*. 2014. DOI: 10.1002/adsc.201400501.
- [13] 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. DOI: 10.1007/s10562-009-0007-y.
- [14] Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Kurmansitova A.K. Catalytic Hydroethoxycarbonylation of octene-1 in the presence of the system PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> // *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. Vol. 86, N 9. P. 2124-2125. DOI: 10.1134/S1070363216090243.
- [15] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh., Kanybetov K.S., Turkbenov T.K., Abyzbekova G.M. Hydroxycarbonylation of isobutylene in the presence of the palladium acetylacetonate-triphenylphosphine-p-toluenesulfonic acid catalyst system // *Petroleum chemistry*. 2008. Vol. 48, N 3. P. 206-209. DOI: 10.1134/S0965544108030067.
- [16] 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, N 6. P. 422-425. DOI: 10.1134/S0965544112060126.
- [17] Suerbaev Kh.A., Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O. Biological Active Esters of the Isovaleric Acid // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2014. Vol. 16, N 4. P. 299-302.
- [18] Appazov N.O., Seitzhanov S.S., Zhunisov A.T., Narmanova R.A. Synthesis of cyclohexyl isovalerate by carbonylation of isobutylene with carbon monoxide and cyclohexanol in the presence of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH and its antimicrobial activity // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2017. Vol. 53, N 10. P. 1596-1597. DOI: 10.1134/S1070428017100189.
- [19] Suerbaev H.A., Chepaikin E.G., Dzhiembraev B.Zh., Appazov N.O., Abyzbekova G.M.. Catalytic hydroxycarbonylation of isobutylene with carbon monoxide and polyhydric alcohols in the presence of the Pd(acac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH // *Petroleum chemistry*. 2007. Vol. 47, N 5. P. 345-347. DOI: 10.1134/S0965544107050064.
- [20] Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Appazov N.O., Dzhiembraev B.Zh. Hydroalkoxycarbonylation of isobutylene with polyhydric alcohols in the presence of catalytic systems based on palladium compounds and tertiary phosphines // *Petroleum chemistry*. 2012. Vol. 52, N 3. P. 189-193. DOI: 10.1134/S0965544112030127.

## Резюме

Г. Ж. Жақсылықова, Н. О. Аппазов, Н. Ж. Құдайбергенов, Н. Е. Асан

$\alpha$ -ОЛЕФИНДЕРДІ КӨМІРТЕК МОНОКСИДІ ЖӘНЕ  
СПИРТТЕРМЕН ПАЛЛАДИЙДІҢ ФОСФИНДІ КОМПЛЕКСТЕРІ  
ҚАТЫСЫНДА КАРБОНИЛДЕУ

Органикалық синтезде гомогенді металкомплекті катализаторларды қолдану, палладийдің фосфинді комплекстері қатысында олефиндерді көміртек моноксиді және моно(поли)атомды спирттермен каталитикалықгидроалкоксихарбонилдеуде фосфорқұрамды лигандалары бар металкомплекті катализаторларды пайдалану жайлы мәліметтер келтірілген. Көміртек моноксидінің төмен қысымында ( $\leq 20$  атм)  $\text{PdCl}_2$  негізінде бос лигандасы ( $\text{PPh}_3$ ) мен промотор ретінде ( $\text{TsOH}$ ) тұрақтандырғышы бар екі және үш компонентті  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  комплекстері қатысында қалыпты және тармақталған құрылымды олефиндер қатарын гидроалкоксихарбонилдеу реакциясында тәжірибелік маңызды карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін алудың жана, тиімді, экологиялық таза әдістері жасалды. Зерттеу нәтижелері бойынша зерттелген реакцияларда тек үш компонентті  $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  және  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  жүйелері жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті. Реакция жүргізудің әртүрлі жағдайларының үрдісті жүргізуге және мақсатты өнімдер шығымына әсері зерттелді.

**Түйін сөздер:** карбонилдеу, олефиндер, палладийдің фосфинді кешендері, спирттер, күрделі эфирлер.

## Summary

G. Zh. Zhaksylykova, N. O. Appazov, N. Zh. Kudaibergenov, N. E. Asan

CARBONYLATION OF  $\alpha$ -OLEFINS WITH CARBON MONOXIDE AND  
ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF PALLADIUM PHOSPHINE COMPLEXES

The data on the use of homogeneous metal complex catalysts in organic synthesis, the use of metal complex catalysts with phosphorus-containing ligands in the catalytic hydroalkoxycarbonylation of carbon monoxide olefins and mono(poly)atomic alcohols in free phosphine complexes of palladium. Developed new, effective and environmentally friendly ways to obtain almost any valuable carboxylic acids. Oxygen reactions are associated with the release of normal and heterogeneous structures with low carbon monoxide pressure ( $\leq 20$  atm) in two- and three-component systems based on  $\text{PdCl}_2$  and  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ , free  $\text{PdCl}_2$  systems, and free ligand ( $\text{PPh}_3$ ) and stabilizer ( $\text{TsOH}$ ) as promoter. According to the research results, the most effective catalytic activity in the studied reactions is only three-component systems  $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ ,  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  and  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ . The effect of various reaction conditions on the course of the process and on the yield of the target products was studied.

**Key words:** carbonylation, olefins, palladium, phosphine complexes, alcohols, esters.