

*Х.А.СУЕРБАЕВ, Б.Ж.ДЖИЕМБАЕВ, Н.О.АППАЗОВ, Г.М.АБЫЗБЕКОВА,*

## **КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА МОНОКСИДОМ УГЛЕРОДА И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ**

Исследовано влияние различных условий проведения реакции гидроалкоксикарбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  на соотношение моно- и дигликолевых эфиров изовалериановой кислоты. Определена сравнительная каталитическая активность в изученной реакции различных систем на основе фосфиновых комплексов палладия.

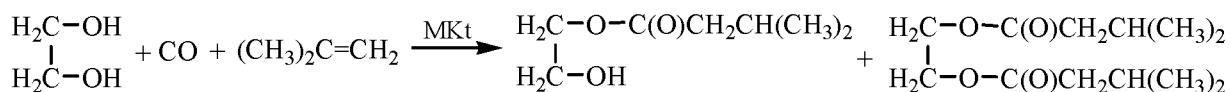
Гидроалкоксикарбонилирование изобутилена моноксидом углерода и спиртами в условиях гомогенного катализа комплексами переходных металлов является удобным и эффективным способом синтеза сложных эфиров изовалериановой кислоты, которые находят широкое практическое применение.

В имеющихся работах по синтезу сложных эфиров карбоновых кислот реакцией гидроалкоксикарбонилирования олефинов в качестве спиртовых реагентов используются в основном короткоцепочечные одноатомные спирты (метанол, этанол и др.). Перенос этого метода на многоатомные спирты с целью получения полиоловых сложных эфиров карбоновых кислот, безусловно, представляет большой практический интерес. Полиоловые сложные эфиры карбоновых кислот находят широкое применение в качестве пластикаторов, компонентов фармацевтических и косметических препаратов, смачивателей, эмульгаторов и т.д. [1,2]. Имеется лишь несколько патентов японских авторов [2-4], содержащих про-

тиворечивые данные о синтезе полиоловых сложных эфиров карбоновых кислот реакцией гидроалкоксикарбонилирования олефинов моноксидом углерода и многоатомными спиртами в присутствии двухкомпонентных каталитических систем: соединения  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  или  $\text{Rh}$  (октаноаты, стеараты, хлориды, карбонаты) – пиридин (или его производные).

Ранее нами была показана возможность синтеза гликолидов (глицеридов) изовалериановой кислоты реакцией гидроалкоксикарбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем (глицерином) в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  [5]. Установлено, что независимо от соотношения исходных реагентов (изобутилен, этиленгликоль) образуется смесь моно- и дигликолевых эфиров изовалериановой кислоты.

В настоящей работе нами исследовано влияние различных условий проведения реакции карбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в присутствии системы



MKt = Pd(Acac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-TsOH, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH,  
PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH, PdCl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH, PdCl<sub>2</sub>-dppm-TsOH,  
PdCl<sub>2</sub>-dppe-TsOH (dppm=(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, dppe=(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Pd(Acac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH на соотношение моно и дигликолевых эфиров изовалериановой кислоты. Определена также каталитическая активность в данной реакции других систем на основе фосфиновых комплексов Pd.

Комплексы PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(Acac)<sub>2</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> получали по известным методикам [6, 7]. Лиганды PPh<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> и Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> получали по описанным методикам [8, 9]. Использовали реактивный этиленгликоль без специальный очистки. n-Толуолсульфокислоту перекристаллизовывали из 96%-ного этанола и сушили до состава TsOH\*H<sub>2</sub>O.

Опыты проводили без применения растворителей в лабораторной установке автоклавного типа, изготовленной из нержавеющей стали. В автоклав при комнатной температуре помещали компоненты каталитической системы и этилен-

гликоль. Затем систему герметизировали, подавали изобутилен и моноксид углерода, включали перемешивание и обогрев. После проведения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, продукты реакции выделяли фракционированием и колоночной хроматографией.

Установлено, что карбонилирование изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в присутствии каталитических систем на основе фосфиновых комплексов Pd протекает региоселективно по крайнему атому исходного олефина с образованием продуктов линейного строения (изовалератов). Независимо от соотношения исходных реагентов (изобутилен, этиленгликоль) реакция во всех случаях протекает с образованием смеси моно- и дигликолевых эфиров изовалериановой кислоты.

В таблице приведены результаты изучения влияния различных условий (соотношение реаген-

Таблица. Гидроалкоксикарбонилирование изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в присутствии каталитической системы Pd(Acac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH

№	Соотношение реагентов и компонентов каталитической системы					Условия проведения реакции			Выход гликолидов, %		
	Изобутилен	Этиленгликоль	Pd(Acac) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	TsOH	t, °C	P <sub>CO</sub> , атм	τ, час	Моно-	Ди-	Общий
1	550	550	1	7	12	80	20	3	9,9	3,1	13,0
2	550	550	1	7	12	90	20	3	10,0	6,1	16,1
3	550	550	1	7	12	100	20	3	25,0	16,8	41,8
4	550	550	1	7	12	110	20	3	10,7	5,4	16,1
5	550	550	1	7	12	100	10	3	19,6	3,3	22,9
6	550	550	1	7	12	100	15	3	31,2	5,6	36,8
7	550	550	1	7	12	100	25	3	26,0	9,0	35,0
8	550	550	1	7	12	100	30	3	25,8	8,1	33,9
9	550	550	1	7	12	100	20	1	0,8	1,8	2,6
10	550	550	1	7	12	100	20	2	2,5	4,7	7,2
11	550	550	1	7	12	100	20	4	16,2	17,8	34,0
12	550	550	1	7	12	100	20	5	8,1	7,3	15,4
13	550	183,3	1	7	12	100	20	3	17,4	9,4	26,8
14	550	275	1	7	12	100	20	3	17,9	20,1	38,0
15	550	825	1	7	12	100	20	3	17,6	4,1	21,7
16	550	1100	1	7	12	100	20	3	11,0	3,9	14,9
17	550	550	1	6	12	100	20	3	10,9	2,2	13,1
18	550	550	1	8	12	100	20	3	11,4	15,6	27,0
19	550	550	1	7	11	100	20	3	10,5	2,2	12,7
20	550	550	1	7	13	100	20	3	13,9	16,8	30,7
21	450	450	1	7	12	100	20	3	24,8	9,2	34,0
22	650	650	1	7	12	100	20	3	4,5	0,1	4,6

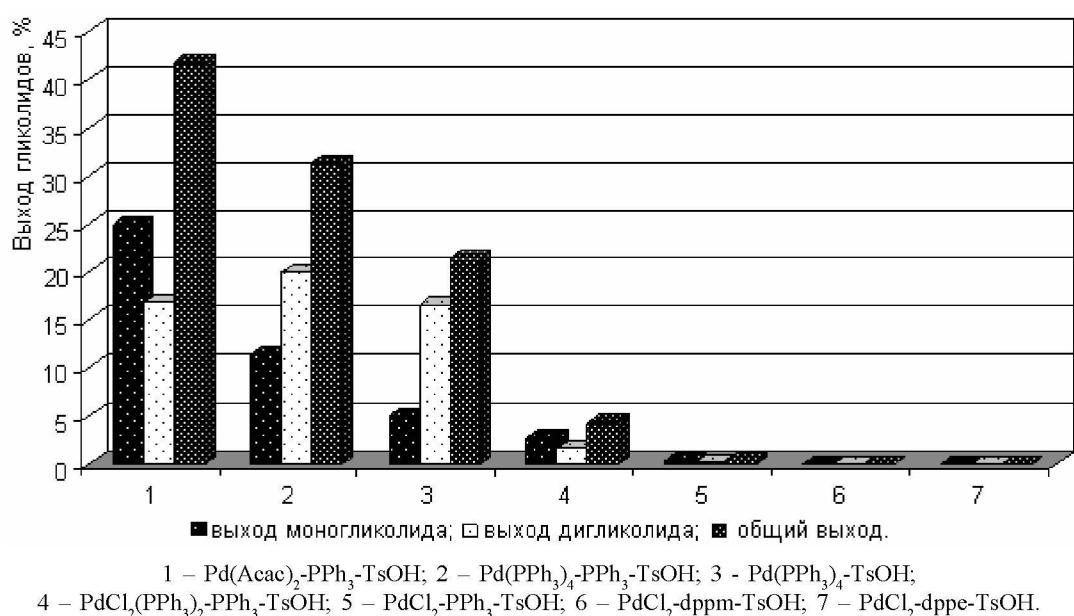


Рис. Каталитическая активность различных систем на основе фосфиновых комплексов палладия в реакции гидроалкоксикарбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем

тов, соотношение компонентов каталитической системы, соотношение реагентов и катализатора, температура, давление CO, продолжительность) проведения реакций гидроэтерификации изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  на выход моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты. Как видно из таблицы 1 зависимости выходов продуктов реакции от условий проведения процесса – температуры (табл., п.п. 1-4), давления моноксида углерода (табл., п.п. 3, 5-8), продолжительность реакции (табл., п.п. 3, 9-12) – носят экстремальный характер. Наиболее оптимальными оказались температура 100°C, давление моноксида углерода 20 атм и продолжительность 3 часа, при которых общий выход моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты достигает 41,8% (табл., п. 3).

Существенное значение имеет соотношение исходных реагентов (изобутилен, этиленгликоль) (табл., п.п. 3, 13-16). Наиболее оптимальным оказалось соотношение [изобутилен]:[этиленгликоль] = 1:1 (общий выход моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты достигает 41,8%) (табл., п.3). Увеличение соотношения [изобутилен]:[этиленгликоль] от 1 до 3 снижает общий выход моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты до 26,8%. При этом при соотношении [изобутилен]:[этиленгликоль] = 2:1 наблюдается наиболее высокий выход (20,1%) дигликолида

изовалериановой кислоты (табл., п.14). Следует отметить, что, наиболее высокий выход (25,0%) моногликолида изовалериановой кислоты наблюдается при соотношении [изобутилен]:[этиленгликоль] = 1:1 и давлении CO 25 атм (табл., п.7).

Заметное влияние на выход продуктов оказывают соотношение реагентов и катализатора и соотношение компонентов каталитической системы. Зависимости выхода продуктов от соотношения компонентов каталитической системы также имеют экстремальный характер (табл., п.п. 3,17-20). Оптимальным соотношением компонентов каталитической системы является  $[\text{Pd}(\text{Acac})_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{TsOH}] = 1:7:12$  (табл., п.3). Наиболее оптимальным соотношением реагентов и катализатора является [изобутилен]:[этиленгликоль]:[Pd]=550:550:1 (табл., п.п. 3,21,22).

Определена каталитическая активность комплексов  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  и ряда двух- и трехкомпонентных систем на их основе в реакции гидроалкоксикарбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в найденных в настоящей работе оптимальных условиях ( $T=100^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}=20$  атм,  $\phi=3$  ч) проведения процесса в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ . Полученные экспериментальные результаты приведены на рисунке. Установлено, что наиболее высокую каталитическую активность проявляют лишь системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  (1:7:12),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  (1:1:12),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3$  (1:1:12),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  (1:1:12),  $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  (1:1:12),  $\text{PdCl}_2\text{-dpmm-TsOH}$  (1:1:12),  $\text{PdCl}_2\text{-dppe-TsOH}$  (1:1:12).

TsOH (1:3:12), Pd( $PPh_3$ )<sub>4</sub>-TsOH (1:12): общие выходы гликолидов составляют 41,8; 31,3 и 21,4, соответственно. При этом, следует отметить, что в присутствии систем на основе комплекса Pd( $PPh_3$ )<sub>4</sub> наблюдаются более высокие выходы дигликолидов относительно моногликолидов. Выход дигликолидов в присутствии системы Pd( $PPh_3$ )<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH достигает 19,9% (при общем выходе гликолидов 31,4%). Слабую катализическую активность проявили системы PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH (выход гликолидов 4,3%) и PdCl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH (выход гликолидов 0,4%). Трехкомпонентные системы PdCl<sub>2</sub>-dppt-TsOH и PdCl<sub>2</sub>-dppe-TsOH, содержащие бидентантные фосфины dppt ( $Ph_2PCH_2PPh_2$ ) и dppe ( $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ), в изученной реакции катализическую активность не проявили.

Таким образом, найдены оптимальные условия проведения реакции гидроаллоксикарбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем в присутствии системы Pd(Acac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH. Установлено, что независимо от соотношения исходных реагентов (изобутилен, этиленгликоль) образуется смесь моно- и дигликолевых эфиров изовалериановой кислоты. Общий выход гликолевых эфиров изовалериановой кислоты при найденных оптимальных условиях проведения процесса достигает 41,8%. Определено влияние условий проведения реакции на выходы моно- и дигликолидов изовалериановой кислоты. Определена сравнительная катализическая активность ряда двух- и трехкомпонентных систем на основе комплексов Pd(Acac)<sub>2</sub>, Pd( $PPh_3$ )<sub>4</sub> и PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакции гидроаллоксикарбонилирования изобутилена моноксидом углерода и этиленгликолем. Установлено, что относительно высокой катализической активностью в изучении реакции обладают лишь трехкомпонентные системы Pd(Acac)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH (1:7:12) и Pd( $PPh_3$ )<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>-TsOH (1:3:12) в присутствии которых выходы продуктов составляют 41,8 и 31,3%, соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение продуктов реакции осуществляли колоночной адсорбционной хроматографией на силикагеле (0,005-0,04 мм), применяя в качестве элюента хлороформ. Степень чистоты продуктов определяли тонкослойной хроматографией на Silufol (Чехия) (хлороформ).

**Синтез гликолевых эфиров изовалериановой кислоты.** В стальной автоклав емкостью 150 мл внесли 0,035 г (1,1·10<sup>-4</sup> моль) Pd(Acac)<sub>2</sub>, 0,212 г (8,085·10<sup>-4</sup> моль) PPh<sub>3</sub>, 0,263 г (1,386·10<sup>-3</sup> моль) TsOH и 3,94 г (6,35·10<sup>-2</sup> моль) этиленгликоля. Автоклав герметизировали, дважды продували моноксидом углерода для удаления из системы воздуха, а затем наполняли моноксидом углерода до давления 1,0-1,1 МПа. После этого вводили расчетное количество изобутилена (одно или двухкратное количество по отношению к этиленгликолю) и довели давление моноксида углерода до 2,0 МПа. Включали перемешивание и обогрев. В течение 1 часа поднимали температуру до 100°C. При этой температуре и давлении 2,0 МПа реакционную смесь перемешивали в течение 3 часов. Охлаждали до комнатной температуры и оставляли на ночь. На следующий день после сброса давления до атмосферного реакционную смесь фракционировали в вакууме. Из полученного бесцветного жидкого продукта, состоящего из гликолевых эфиров изовалериановой кислоты и непрореагированного этиленгликоля, колоночной адсорбционной хроматографией выделяли целевые продукты. Индивидуальность последних определяли тонкослойной хроматографией, элементным анализом и снятием ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонов А.Ф. Синтез, строение, свойства и применение сложных эфиров органических карбоновых кислот с многоатомными спиртами и углеводами: Дисс.доктора хим.-наук. Алматы, 2005. 314с.
2. Isa H., Inagaki T., Kiyonaga Y., Nagayama M. Polyol carboxylates. Ger.Pat.2404955 (1974); C.A., 83,27605 (1975).
3. Isa H., Inamoto T., Kiyonaga Y., Nagayama M. Esters of polyhydric alcohols. Jap.Pat.74108013 (1974); C.A., 82,155386 (1975).
4. Isa H., Inagaki T., Shimizu Y., Nagayama M. Esters of polyhydric alcohols. Jap.Pat.7562925 (1975); C.A., 83,96454 (1975).
5. H.A.Suerbaev, E.G.Chepaikin, B.Zh.Dzhiembayev, N.O.Appazov, G.M.Abyzbekova. 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. №5. P.345-347.
6. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения. М.: Химия, 1999. 648 с.
7. Tayuim H.A., Bouldoukian A., Awad F. Reactions of metal salts with melted ligands. A convenient method for the preparation of complexes with some group VP donors // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. 32. P.3799-3803.

8. Лабораторный практикум по химии фосфорорганических соединений. Чебоксары: Изд-во Чувашского гос.университета, 1975. С.25

9. K.Issleib, D Muller. Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reactives Verhalten. III. Darstellung ditert. Phosphin  $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$  // Chem.Ber. 1959. 92. №12. S.3175-3182.

### **Резюме**

Изовалериан қышқылының моно- және дигликольди эфирлерінің қатынасына изобутиленді көміртек моноксиді және этиленгликольмен  $Pd(Acac)_2-PPh_3-TsOH$  каталитика-

лық жүйесі қатысында гидроалкоцикарбонилдеу реакциясын жүргізуге әртүрлі жағдайлардың әсері зерттелді. Зерттелген реакцияда палладийдің фосфинді комплекстері негізіндегі әртүрлі жүйелердің каталитикалық белсенділігі анықталды.

*Казахский национальный университет*

*им. аль-Фараби,*

*г. Алматы*

*Институт химических наук*

*им. А.Б.Бектурова КН МОН РК,*

*г. Алматы*

*Поступила 7.05.2008 г.*