

ОДНОРЕАКТОРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЦЕЛЯХ РАЗРАБОТКИ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула

Аннотация: В данной работе рассмотрены вопросы однореакторных процессов на основе аллоксикарбонилирования алкеновых соединений в целях разработки ресурсосберегающих технологий получения сложных эфиров. Во всех представленных примерах в мягких условиях были получены выходы целевых продуктов (60–95%), представляющих практическую ценность.

Ключевые слова: аллоксикарбонилирование ненасыщенных соединений, алкеновые соединения, генерирование, практическую ценность.

Введение. Аллоксикарбонилирование ненасыщенных соединений с использованием CO и спиртов (Рис. 1) – одна из наиболее перспективных реакций C₁-химии [1–3]. К ее достоинствам следует отнести:

- 1) ориентированность на переход с традиционного нефтяного сырья на альтернативные источники, в том числе отходы растительной биомассы, для получения синтез-газа, из которого выделяют CO;
- 2) возможность использования в качестве алкеновых соединений и спиртов продукты растительного происхождения, например ненасыщенные жирные кислоты, биоэтанол, сорбитол;
- 3) необратимый характер протекания (в отличие от кислотнокаталитической этерификации карбоновых кислот спиртами), что позволяет получать высокие выходы целевых продуктов без применения дополнительных методов смещения равновесия;
- 4) атомная экономичность, поскольку при использовании наиболее активных и селективных гомогенных палладий-фосфиновых катализаторов аллоксикарбонилирование приводит к образованию лишь изомерных сложных эфиров;
- 5) возможность осуществления в мягких условиях при использовании высокоактивных катализаторов на основе палладия.

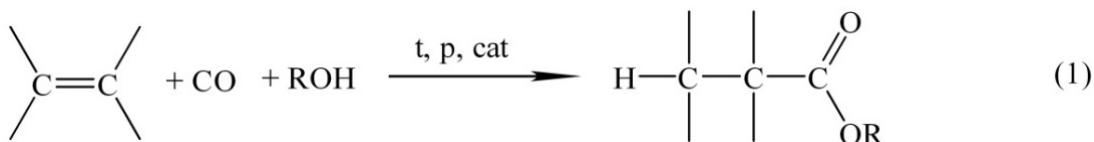


Рисунок 1. – Схема аллоксикарбонилирования алкеновых соединений

Таким образом, аллоксикарбонилирование ненасыщенных соединений имеет хорошие перспективы промышленного внедрения как ресурсосберегающий процесс. Для повышения экономичности и ресурсосбережения при получении сложноэфирных продуктов в последние десятилетия были разработаны совмещенные в одном реакторе процессы, включающие несколько реакций, одной из которых является аллоксикарбонилирование.

Целью данной работы является систематизация и анализ последних достижений в области разработки однореакторных процессов, включающих стадию аллоксикарбонилирования. Для достижения этой цели были выполнены следующие задачи:

- 1) обзор последних литературных данных в области аллоксикарбонилирования ненасыщенных соединений;
- 2) разработка однореакторных процессов синтеза сложных эфиров на основе вторичных спиртов и CO, включающих стадию аллоксикарбонилированию алкенов;
- 3) оценка перспектив промышленной реализации однореакторных процессов, включающих стадию аллоксикарбонилирования.

Одним из наиболее интересных направлений современного аллоксикарбонилирования является изомеризационное аллоксикарбонилирование ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.) и их сложных эфиров в линейные сложные диэфиры – мономеры для син-

теза полиэфиров, полиуретанов и полиамидов (Рис. 2) [1, 2]. Первой стадией является миграция связи C=C в конец цепи, на второй стадии происходит алcoxикарбонилирование этой связи. Каталитическую активность в этих процессах проявляли в основном Pd-фосфиновые системы, включающие сильные протонные кислоты в качестве сокатализаторов. В соответствии с общепринятым на сегодняшний день гидридным механизмом алcoxикарбонилирования ненасыщенных соединений с использованием подобных каталитических систем роль кислоты заключается главным образом в донировании H⁺ для генерирования Pd-гидридных каталитических комплексов из Pd⁰-форм [1–3]. При использовании указанных каталитических систем изомеризационное метоксикарбонилирование осуществляли при 80–120 °С и давлении CO 2,0–3,0 МПа. Побочными продуктами изомеризационного алcoxикарбонилирования являлись, главным образом, разветвленные сложные диэфиры. В ряде работ сильные протонные кислоты были успешно заменены на кислоты Льюиса – менее коррозионноактивные компоненты.

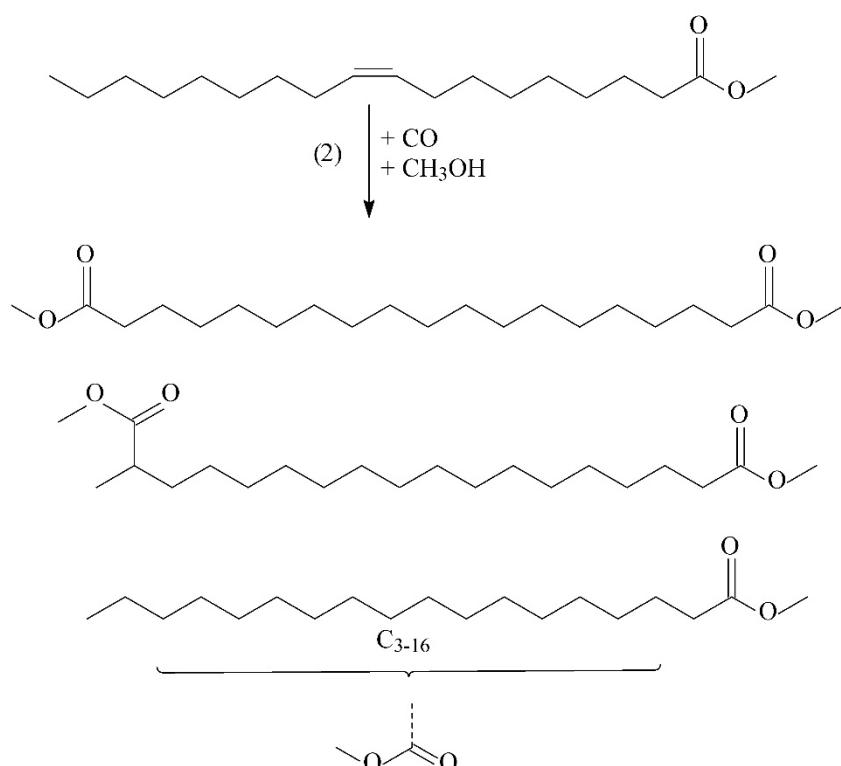


Рисунок 2. – Схема метоксикарбонилирования метилолеата [3]

Нами была установлена возможность совмещения в одном реакторе процессов кислотнокаталитической дегидратации вторичных спиртов (цикlopентанола, циклогексанола, гексанола-2, гептанола-2 и nonanol-2) и последующего алcoxикарбонилирования образующихся *in situ* алkenov. На рис. 3 представлена схема однореакторного процесса на основе циклогексанола и CO.

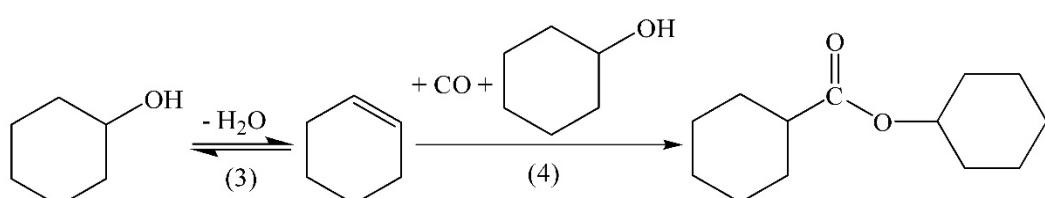


Рисунок 3. – Схема однореакторного процесса дегидратации-алcoxикарбонилирования циклогексанола

Материалы и методы. В работе использовали товарные продукты с содержанием основного вещества не менее 98%: цикlopентанол, циклогексанол, гексанол-2, гептанол-2, nonanol-2, толуол, Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(acac)₂, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd₂(dba)₃, моногидрат п-толуолсульфокислоты, метансульфокислоту, трифторметансульфокислоту, трифтторуксусную кислоту, бензолсульфокислоту, трифенилfosфин, дифосфины XANTPHOS и NiXANTPHOS, метансульфонаты натрия и калия, п-

тозилат натрия, CO и Ar. Опыты проводили в стальном реакторе со стеклянной вставкой. Анализ реакционной массы осуществляли методом ГЖХ. Для идентификации продуктов применяли элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию. Детали методики экспериментов изложены в работе [3].

Результаты исследования и их обсуждение. При использовании линейных вторичных спиртов в однореакторных процессах происходило образование интернальных алканов, которые затем подвергались изомеризационному алcoxикарбонилированию с преимущественным образованием сложных эфиров линейных карбоновых кислот. Процессы на основе линейных вторичных спиртов включали стадию изомеризационного алcoxикарбонилирования и протекали с использованием дифосфина XANTPHOS в качестве промотирующей добавки. В качестве побочного продукта процесса на основе циклогексанола и CO образовалась циклогексанкарбоновая кислота. В процессах на основе вторичных линейных спиртов и CO побочными продуктами являлись простые эфиры этих спиртов и сложные эфиры разветвленных карбоновых кислот. Указанные процессы осуществляли при температуре 100–135 °C и давлении CO 2,1–3,1 МПа при разбавлении аргоном до общего давления 5,1 МПа с использованием палладий-фосфиновых каталитических систем с сильными протонными кислотами. Процессы на основе циклоалканолов осуществлялись при более низкой температуре 100–125 °C, в то время как для процессов на основе линейных спиртов требовалось поддержание более высоких температур. Добавление к исследуемым системам натриевых и калиевых солей используемых сильных кислот приводило к увеличению выходов сложных эфиров. По-видимому, гидролиз солей под действием воды, образующейся на стадии (3) (Рис. 3) приводил к связыванию воды, негативно влияющей на равновесие реакции (3) и стадию алcoxикарбонилирования (в условиях высоких концентраций воды прогрессирует образование палладиевой черни), а также к генерируанию дополнительных количеств сильных кислот. Полученные сложные эфиры представляют интерес как добавки к топливам и полупродукты в синтезе лекарственных субстанций.

Заключение. Во всех представленных примерах в мягких условиях были получены выходы целевых продуктов (60–95%), представляющих практическую ценность. Организация процессов путем совмещения нескольких химических реакций в одном реакторе позволяет существенно сократить время синтеза целевых продуктов и количество используемых катализаторов, избавляет от необходимости выделять и очищать промежуточные продукты, как правило, путем дистилляции. В конечном счете это позволяет существенно снизить энергозатраты, количество отходов, площади, занимаемые такими производствами, и капитальные затраты. По нашему мнению, все описанные процессы имеют перспективы промышленной реализации.

Список использованных источников

1. Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Strong acid-free homogeneous catalytic systems for the ester products synthesis by alkenes alkoxy carbonylation: recent advances // European Journal of Organic Chemistry. – 2025. – Vol. 28, N 1. – e202401010. – URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejoc.202401010> (дата обращения 2025-10-15).
2. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Алcoxикарбонилирование ненасыщенных субстратов растительного происхождения с использованием палладиевых катализаторов как путь к получению сложноэфирных продуктов // Катализ в промышленности. – 2023. – Т. 15. – С. 37–55.
3. Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S., Kozlenko D.K. One-pot esters synthesis from secondary alcohols and CO catalyzed by Pd-phosphine systems // Tetrahedron. – 2023. – V. 146. – 133653. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2023.133653> (дата обращения 2025-10-15).