

Н.Ж. Кудайбергенов, К.М. Шалмагамбетов, А. Вавасори, Г.Ж. Жаксылыкова,
Ф.М. Канапиева, П. Алматкызы, Д.Б. Мамырхан, М. Булыбаев

Использование кислоты Льюиса AlCl_3 в качестве промотора в Pd-комплексной каталитической системе в реакции гидроэтоксикарбонилирования циклогексена

В статье представлены результаты детальных исследований возможности использования кислоты Льюиса AlCl_3 в качестве промотора каталитической трехкомпонентной системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ в реакции гидроэтоксикарбонилирования циклогексена при низких давлениях монооксида углерода (2,5 МПа). Установлены высокая каталитическая активность трехкомпонентной системы и региоселективное протекание реакции с образованием этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты. Разработаны оптимальные условия процесса (мольное соотношение исходных реагентов [циклогексен]:[этанол] = 1:1; молярное соотношение компонентов каталитической системы = $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 1:6:9$; давление монооксида углерода $P_{\text{CO}}=2,5$ МПа; температура процесса $T = 120$ °С и время реакции $\tau = 5$ ч), при которых выход целевого продукта достигает 80,7 %. Для идентификации полученного этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты проведен газохроматографический анализ и сняты масс- и ИК- спектры. На основании полученных данных предложен и обсужден возможный механизм протекания реакции карбонилирования циклогексена монооксидом углерода и этанолом в присутствии трехкомпонентной системы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$.

Ключевые слова: циклогексен, монооксид углерода, Pd-комплексные катализаторы, фосфиновые лиганды, хлорид алюминия (III), гидроалкоксикарбонилирование, этиловый эфир циклогексанкарбоновой кислоты, гидридный механизм.

References

- 1 Kégl, T. (2008). *Modern Carbonylation Methods*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. P. 161–198. <https://doi.org/10.1002/9783527621545>
- 2 Beller, M. (2006). *Catalytic Carbonylation Reactions*. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/b1052573>
- 3 Kiss, G. (2001). Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. *Chemical Reviews*, 101, 3435–3456. <https://doi.org/10.1021/cr010328q>
- 4 Nozaki, K., & Ojima, I. (2000). *Catalytic Asymmetric Synthesis*. Wiley: New York. <https://doi.org/10.1002/9780470584248>
- 5 Noskov, Yu.G., Kliger, E.G., Karaskova, E.M., & Korneeva, G.A. (2006). Gomogennye palladievye katalizatory gidrokarboalkoksilirovanie metilatsetilena i allena v sinteze alkilmetakrilatov: sovremennoe sostoianie i perspektivy [Homogeneous palladium catalysts for hydrocarboalkoxylation of methylacetylene and allene in the synthesis of alkylmethacrylates: a modern composition]. *Russian Journal of General Chemistry*, 50(4), 128–140 [in Russian].
- 6 Lapidus, A.L., & Pirozhkov, S.D. (1989). Catalytic synthesis of organic compounds by the carbonylation of unsaturated hydrocarbons and alcohols. *Russian Chemical Reviews*, 58(2), 117–137. <https://doi.org/10.1070/RC1989v058n02ABEH003430>
- 7 Suerbaev, Kh.A., Kudaibergenov, N.Zh., & Vavasori, A. (2017). Hydroethoxycarbonylation of α Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system. *Russian Journal of General Chemistry*, 87(4), 707–712. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040089>
- 8 Saphan, O.A., & Stephen, O.O. (2019). *Inorganica Chimica Acta*, 489, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.025>
- 9 Zhaksylykova, G.Zh., Appazov, N.O., Kudaibergenov, N.Zh., & Asan, N.E. (2019). Methoxycarbonylation of olefins catalysed by homogeneous palladium (II) complexes of (phenoxy)imine ligands bearing alkoxy silane groups. *Chemical journal of Kazakhstan*, 2, 134–140.
- 10 Yang, J., & Yuan, Y. (2009). Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex. *Catalysis Letter*, 131, 643–648. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0007-y>
- 11 Suerbaev, Kh.A., Zhaksylykova, G.Zh., Appazov, N.O., & Kayrgaliev, M.K. (2015). Effectiveness of the using of protonic acids as promoters of metal complex catalysts of olefins hydroethoxycarbonylation reaction. *News of the academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 2(410), 47–53.
- 12 Suerbaev, Kh.A., Kudaibergenov, N.Zh., & Kurmansitova, A.K. (2016). 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*, 86(9), 1562–1563. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040089>
- 13 Gina, M.R., Philip, J.P., & Keith, L.K. (2013). Palladium Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands As Catalysts for the Alkoxy carbonylation of Olefins. *Organometallics*, 32, 2033–2036. <https://doi.org/10.1021/om300959f>
- 14 Bibhas, R.S., & Raghunath, V.C. (2005). Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using complex catalysts. *Catalysis Surveys from Asia*, 9(3), 193–205. <https://doi.org/10.1007/s10563-005-7556-x>
- 15 Appazov, N.O., Seitzhanov, S.S., Zhunissof, A.T., & Narmanova, R.A. (2017). 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*, 53(10), 1596–1597. <https://doi.org/10.1134/S1070428017100189>