

УДК 66.095.6

**СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА.
ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ ГЕКСЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ
СИСТЕМЫ Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH**

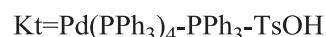
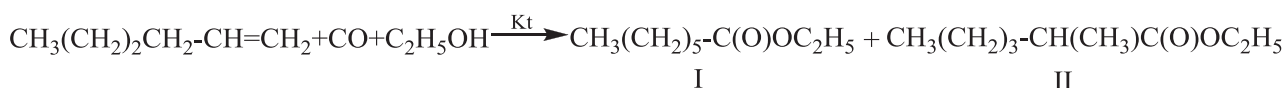
**Т.К. Туркбенов, Л.Н. Сиромеха, К.З. Жунусова, З.Р. Эшчанова, Е.В. Бакина,
А.К. Абдрахманова, Д.С. Туркбенова**

**Павлодарский государственный педагогический институт, г.Павлодар, Республика
Казахстан, turkbenovtk@yandex.ru**

Изучена каталитическая активность системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1. Установлено, что реакция идет с высокой региоселективностью по отношению линейного продукта. Найдены оптимальные условия проведения процесса, при которых выходы этилэнантата и этилметилкапроната составляют 77,1 и 2,0 %, соответственно.

Ранее нами исследована реакция гидроалкоксикарбонилирования α-олефинов монооксидом углерода и спиртами в присутствии ряда гомогенных каталитических систем на основе фосфиновых комплексов палладия /1-5/. В работе /6/ была изучена каталитическая активность системы Pd(Асас)₂-PPh₃-TsOH в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1

В настоящей работе исследована каталитическая активность системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1. Комплекс Pd(PPh₃)₄ получали по известной методике /7/. п-Толуолсульфокислоту перекристаллизовывали из 96% этанола и сушили до состава TsOH *H₂O. Трифенилфосфин перекристаллизовывали из смеси эфир-этанола до постоянства температуры плавления. Использовали реактивный монооксид углерода без специальной очистки. Исходный гексен-1 очищали фракционной перегонкой. Опыты проводили в лабораторной установке автоклавного типа из нержавеющей стали без применения растворителей. В автоклав загружали расчетные количества исходных реагентов (гексен-1, этанол) и компонентов каталитической системы. Затем автоклав герметизировали, продували монооксидом углерода для удаления воздуха из системы, создавали необходимое давление монооксидом углерода, включали перемешивание и обогрев. В течение 0,5 часа поднимали температуру до необходимого значения и выдерживали при этой температуре 2-7 часов. После проведения реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры. Продукт реакции выделяли фракционной перегонкой.



Изучено влияние различных условий проведения реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH на выход продуктов реакции (таблица 1). Реакция, в отличие от гидроэтоксикарбонилирования изобутилена /8/, протекает с образованием смеси продуктов линейного и разветвленного строения - этиловых эфиров энантовой (I) и 1-метилкапроновой кислот (II). Так как из-за близости температур кипения последних разделение их фракционной перегонкой не удастся, соотношение изомеров (I) и (II) в полученных продуктах определяли методом ГЖХ. Поскольку брались приблизительно эквимольные количества исходных реагентов (гексен-1, этанол), то можно предположить, что вначале реакция протекает в среде смеси исходных реагентов, которая по мере протекания реакции заменяется на смесь продуктов реакции-этиловых эфиров энантовой (I) и 1-метилкапроновой (II) кислот.

Установлено, что система Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH обладает сравнимой с системой Pd(Асас)₂-PPh₃-TsOH /6/ каталитической активностью в реакции карбонилирования гексена-1. Опыты проводили при соотношении исходных реагентов [C₂H₅OH]:[C₆H₁₂]=435:550. Найдено, что селективность реакции по отношению линейного продукта (I) в определенной степени зависит от условий проведения процесса (соотношение компонентов каталитической системы, температура, давление СО, продолжительность реакции).

Оптимальным соотношением компонентов каталитической системы как в отношении суммарного выхода продуктов, так и селективности по линейному продукту (I) является $[Pd]:[PPh_3]:[TsOH]=1:6:12$ (таблица 1, п.п. 1-8). Интересно отметить, что при дальнейшем увеличении содержания TsOH в системе до соотношения $[Pd]:[PPh_3]:[TsOH]=1:6:13$ при сравнительно небольшом снижении общего выхода продуктов от 77,0% до 68,5% наблюдается резкое снижение (в 2,8 раза) селективности по линейному продукту (таблица 1, п.п. 2 и 8).

Таблица 1. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 монооксидом углерода и этанолом в присутствии каталитической системы $Pd(PPh_3)_4-PPh_3-TsOH$ ($[гексен-1]:[этанол]=550:435$)

№ п.п	Соотношение компонентов каталитической системы			Условия проведения реакции			Выход продуктов реакции, % масс.		
	$Pd(PPh_3)_4$	PPh_3	TsOH	T, °C	P_{CO} , атм.	τ , час	Суммарный	Линейный продукт	Разветвленный продукт
1	1	5	12	100	20	4	76,6	57,6	18,9
2	1	6	12	100	20	4	77,0	67,8	9,2
3	1	7	12	100	20	4	73,0	63,5	9,4
4	1	8	12	100	20	4	70,1	62,1	7,9
5	1	9	12	100	20	4	68,7	61,8	6,9
6	1	6	10	100	20	4	66,0	55,3	10,7
7	1	6	11	100	20	4	77,4	60,3	17,1
8	1	6	13	100	20	4	68,5	49,4	19,0
9	1	6	12	80	20	4	44,6	39,8	4,7
10	1	6	12	90	20	4	72,3	62,3	9,9
11	1	6	12	110	20	4	71,3	62,4	8,8
12	1	6	12	120	20	4	46,6	43,6	2,9
13	1	6	12	100	10	4	74,8	59,2	15,6
14	1	6	12	100	15	4	70,3	66,7	3,5
15	1	6	12	100	25	4	76,3	61,6	14,6
16	1	6	12	100	30	4	73,0	70,0	2,9
17	1	6	12	100	35	4	82,6	76,3	6,0
18	1	6	12	100	20	2	67,5	49,1	18,4
19	1	6	12	100	20	3	74,5	58,0	16,6
20	1	6	12	100	20	5	79,1	77,1	2,0
21	1	6	12	100	20	6	84,8	65,4	19,3
22	1	6	12	100	20	7	84,9	7,2	17,6

Заметное влияние на выход продуктов и селективность реакции оказывает температура, давление CO и продолжительность процесса (таблица 1, п.п. 2, 9-22). Сильное влияние на выход продуктов оказывает температура (таблица п.п. 2, 9-12). При увеличении температуры от 80 до 100 °C суммарный выход продуктов (I) и (II) резко повышается с 44,6 до 77,0% (таблица 1, п.п. 2, 9, 10). При дальнейшем повышении температуры выход продуктов снижается, по-видимому, из-за дезактивации катализатора (появление палладиевой черни). При этом наблюдается примерно одинаковая степень селективности по линейному продукту: соотношение линейного продукта (I) к разветвленному продукту (II) изменяется лишь в пределах 6,3-15,0 (таблица 1, п.п. 2, 9-12). Наибольшее влияние на селективность реакции оказывает продолжительность процесса (таблица 1 п.п. 2, 18-22). При увеличении продолжительности реакции от 2 до 7 часов суммарный выход продуктов плавно повышается от 67,5 до 84,9. Селективность реакции до продолжительности 5 часов также плавно повышается, но при дальнейшем повышении продолжительности реакции до 6 часов резко

понижается и далее переходит на плато (таблица 1, п.п. 2, 18-22). Наибольшая высокая селективность наблюдается при продолжительности реакции 6 часов ($T=100^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{CO}}=2,0$ МПа), при которой соотношение линейного (I) и разветвленного (II) изомеров составляет 38,5 (таблица 1 п.п. 20). Довольно заметное влияние на селективность реакции оказывает также и давление монооксида углерода (таблица 1, п.п. 2, 13-17). Наиболее оптимальным является давление монооксида углерода 30 атм. ($T=100^{\circ}\text{C}$, $\tau=4\text{ч}$), при котором соотношение линейного (I) и разветвленного (II) продуктов составляет 24,1 (таблица 1, п.п. 16).

Таким образом, установлена высокая каталитическая активность системы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ в реакции гидроэтоксикарбонилирования гексена-1, этанолом и монооксидом углерода. Реакция протекает с высокой региоселективностью по отношению линейного продукта.

Экспериментальная часть

Анализ продуктов реакции методом ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-72 с детектором теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали $200*0,3\text{см}$, заполненные сорбентом 5%-ным Reoplex-400 на Chezasorb AW с зернением 0,15-0,25мм. Температура термостата колонки 100°C , блока ввода пробы 180°C , скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин, чувствительность детектора 1:4, ток катарометра 80 мА.

Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1. В стальной автоклав емкостью 100 мл, снабженный мешалкой и устройством для ввода монооксида углерода, поместили 2,67 г ($3,17*10^{-2}$ моль) гексена-1, 1,15 г ($2,50*10^{-2}$ моль) этанола, 0,066 г ($5,77*10^{-5}$ моль) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 0,090 г ($3,46*10^{-4}$ моль) PPh_3 , 0,131 г ($6,92*10^{-4}$ моль) TsOH. Автоклав герметизировали, продували 2 раза монооксидом углерода для удаления из него воздуха, а затем наполнили монооксидом углерода до давления 1,0-1,1 МПа. После этого включали перемешивание и обогрев. Доводили давление монооксида углерода до 2,0 МПа, поднимали в течение 0,5 часа температуру до 100°C и при этих давлении и температуре реакционную смесь перемешивали в течение 5 часов. Охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь фракционировали в вакууме. Получили 3,14 г (79,1%) смеси сложных эфиров (I) и (II) (по данным ГЖХ 77,1% этилэнантата и 2,0% этилметилкапроната).

Литература

1. Suerbaev Kh.A., Tsukanov I.A., Elman A.R., Zhubanov K.A. Synthesis based on monocarbon molecules. I. Synthesis of menthyl isovalerate by hydrocarboxylation of isobutylene with carbon monoxide and menthol in the presence of palladiumphosphinic complexes // Russian Journal of general Chemistry.-1994. -Vol.64. -№7. -P.1072-1074.
2. Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Catalytic hydroalkoxycarbonylation of olefins in the presence of the $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ system // Russian Journal of General Chemistry. 2000.-Vol.70, -№9. -P.1480-1481.
3. Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Synthesis based on monocarbon molecules. III. Hydroethoxycarbonylation of 2-menthylpropene in the presence of palladium phosphine complexes at a low pressure of carbon monoxide // Russian Journal of General Chemistry.-200.-Vol.70. №12.-P.1924-1926.
4. Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M., Zhubanov K.A. Synthesis based on monocarbon molecules. IV. Catalytic regioselective hydroalkoxycarbonylation of the olefins with carbon monoxide and alcohols in the presence of the system $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ system // Russian Journal of General Chemistry. 2000. -Vol.70, -№12. -P.1927-1928.
5. Suerbaev Kh.A., Shalmagambetov K.M. Catalytic hydroalkoxycarbonylation of the olefins in the presence of the $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-TsOH}$ system // Russian Journal of General Chemistry. -2004. -Vol.74, -№10.-P.1617
6. Туркбенов Т.К., Шалмагамбетов К.М., Суербаев Х.А. Синтезы на основе оксидов углерода. XXI. Гидроэтоксикарбонилирование гексена-1 в присутствии системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ // Вестн. КазНУ. Серия хим. -2007. -№4. -С.10-13.
7. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе: Алициклические соединения. М.: Химия, 1999. -С.109.
8. Каныбетов К.С., Жаксылыкова Г.Ж., Аппазов Н.О., Абызбекова Г.М., Суербаев Х.А. Синтезы на основе оксидов углерода. XIX. Карбонилирование изобутилена монооксидом углерода и этанолом в присутствии системы $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ // Вестн. КазНУ. Серия хим. -2006. №3. С.48-50.

**КӨМІРТЕГІ ОКСИДТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ СИНТЕЗДЕР.
Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH ЖҮЙЕ ҚАТЫСЫНДА 1-ГЕКСЕНДІ ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ**

**Т.К. Туркбенов, Л.Н. Сирмаха, К.З. Жунусова, З.Р. Эшчанова, Е.В. Бакина,
А.К. Абдрахманова, Д.С. Туркбенова**

1-Гексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH жүйесінің каталикалық активтігі зерттелген. Реакцияның жоғары региоселективтілікпен сызықты өнім түзілуі арқылы жүретіндігі анықталған. Процесті жүргізудің табылған оптималды жағдайларында этилэнантат және этилметилкапронаттардың шығымдары 77,1 және 2,0% құрайды.

**SYNTHESES ON THE CARBON OXIDES.
HEXENE-1 HYDROETHOXYCARBONYLATION IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM
Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH**

**T.K. Turkbenov, L.N. Siromakha, K.Z. Zhunusova, Z.R. Eshchanova, E.V. Bakina,
A.K. Abdrakhmanova, D.S. Turkbenova**

Catalytic activity of the system Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH in hexene-1 hydroethoxycarbonylation reaction was investigated. It had been established the high regioselectivity of the process on a linear product and determined optimum conditions in which yields of ethylenonthat and ethylmethylcapronat were 77,1 and 2,0%, respectively.

УДК 634.864.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТСТИМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
ГУМАТА НАТРИЯ НА УРОЖАЙНОСТЬ ПШЕНИЦЫ**

С.Д. Фазылов, М.А. Абдыкалыков, А.Б. Молдыбаев, А. Мухтар

**Институт органического синтеза и углехимии РК, г.Караганда, ул.Алиханова, 1
E-mail: iosu.rk@mail.ru**

В статье приведены результаты сравнительного анализа эффективности способов применения гумата натрия и гуматизированного карбамида. Показано, что все они дают хорошие прибавки урожайности пшеницы, способствуют улучшению качества продукции.

В результате экономического кризиса 1990 годов произошло резкое снижение применения минеральных удобрений. Стало ясно, что всеобщая химизация сельского хозяйства состоится нескоро. Повсеместно наблюдалось уничтожение почвенного гумуса, являющегося фактором естественного плодородия почвы. Устоявшиеся и апробированные системы земледелия и составляющие их элементы оказались нарушенными. Несмотря на впечатляющие результаты, интерес к этой проблеме постепенно угас. И лишь в последние годы в связи с изменившимся экономическим положением интерес к ним возродился.

Очевидным стало и то, что в условиях ограниченного финансового обеспечения необходимо более требовательно определять приоритеты при решении проблемы управления плодородием почв и урожаем сельскохозяйственных культур. Представляется, что таким приоритетом должно стать внедрение технологий органического земледелия. Перспективным является широкое использование регуляторов роста растений и структурообразователей почвы (природного гумуса), которые за счет активации физиологических процессов в растениях способствуют усвоению минеральных веществ и ингибируют минерализацию гумуса. Гуматы в отличие от других регуляторов роста не являются фитогормонами и не заменяют работу фитогормонов. Они стимулируют выработку самим растением естественных регуляторов роста и активизируют их функциональную деятельность. Входя в состав почв, гуминовые вещества выполняют ряд очень важных биохимических и экологических функций, основными из которых являются *аккумулятивная* (способность накапливать долгосрочные запасы всех элементов питания, углеводов, аминокислот в различных средах); *транспортная* (образование комплексных органоминеральных соединений с металлами и микроэлементами, которые активно мигрируют в растения); *регуляторная* (формируют окраску почвы и регулируют минеральное питание, катионный обмен, буферность и окислительно-восстановительные процессы в почве) и *протекторная* (путем сорбции токсичных веществ и радионуклидов предотвращают их поступление в растения) [1, 2].