

Секция III

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПУТИ
ИХ РЕШЕНИЯ. БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОИЗВОДСТВА.
ПРОИЗВОДСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

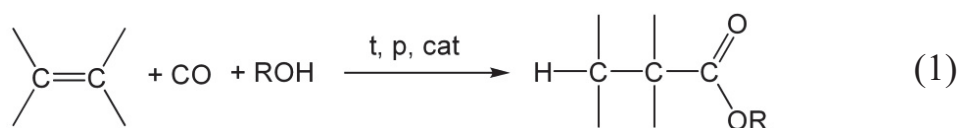
УДК 66.095.62+547.29+544.47

Севостьянова Н.Т.

(Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тульский государственный педагогический
университет им. Л.Н. Толстого»)

**АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ
ЭФИРОВ: РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ МИНИМИЗАЦИИ
ОТХОДОВ**

Сложные эфиры находят применение как растворители, ароматизаторы, мономеры в синтезе полимеров, полупродукты для различных химических и фармацевтических синтезов. Алкоксикарбонилирование ненасыщенных соединений спиртами и СО открывает возможности одностадийного синтеза сложных эфиров из доступных реагентов (реакция (1)). На сегодняшний день в промышленности реализуется метоксикарбонилирование этилена как первая стадия в синтезе метилметакрилата по технологии Alpha компании Lucite [1].



СО в основном выделяют из синтез-газа, получение которого возможно не только с использованием традиционных сырьевых источников – нефти и природного газа, – но также на основе каменного угля и отходов биомассы.

Алкоксикарбонилирование может протекать в присутствии гомогенных катализаторов на основе Pd, Rh, Ru, Ir, Pt, Os, Co, Ni, Mo, W, Cr и Sn [2]. Примечательно, что представленный ряд содержит не только дорогостоящие платиновые металлы, но и доступные, такие как Co и Ni, что, на первый взгляд, открывает перспективы разработки дешевых

производств сложных эфиров. Однако при использовании большинства из этих металлов реакция (1) осложняется образованием продуктов различных классов, что снижает привлекательность процесса алкоксикарбонилирования в связи с увеличением количества отходов. Наиболее активными и селективными являются палладий-фосфиновые каталитические системы с сильными протонными кислотами, в присутствии которых алкоксикарбонилирование протекает в мягких условиях при температуре 50–120 °С (вместо 150–200 °С при использовании, например, катализаторов на основе Co и Ru) и давлении СО 0,5–3,0 МПа. Таким образом, использование палладий-фосфиновых каталитических систем открывает возможности разработки ресурсосберегающих малоотходных производств сложных эфиров путем алкоксикарбонилирования. Тем не менее основная проблема Pd-катализируемого алкоксикарбонилирования ненасыщенных соединений линейного строения связана с образованием изомерных сложных эфиров, среди которых наибольшую ценность представляют, как правило, линейные продукты. Так, причинами образования разветвленных сложных эфиров из линейных терминальных алкенов являются возможность присоединения карбоксильной группы ко второму атому С кратной связи, а также изомеризация связи С=С по цепи, катализируемая, главным образом, сильными протонными кислотами – сокатализаторами Pd-фосфиновых каталитических систем. Решение проблемы повышения селективности в настоящее время является одним из актуальных направлений в исследовании процессов алкоксикарбонилирования. Для решения этой проблемы были предложены различные пути.

Во-первых, повышение выходов линейных сложных эфиров при использовании дифосфиновых промоторов в составе каталитических систем на основе соединений Pd и сильных Н-кислот. Как было показано в ряде работ, при использовании объемных молекул дифосфинов повышается селективность алкоксикарбонилирования по линейным продуктам [1].

Во-вторых, широкие перспективы открывает использование в алкоксикарбонилировании бескислотных палладий-фосфиновых каталитических систем. Следует отметить, что в последние десятилетия для алкоксикарбонилирования, катализируемого системами с сильными Н-кислотами, придерживаются гидридного механизма в котором ключевые Pd-гидридные комплексы, дающие начало каталитическому циклу, образуются при участии протонных кислот. Примечательно, что и в случае бескислотных палладий-фосфиновых систем большинство исследователей придерживается гидридного механизма. К таким системам относятся системы палладиевый предшественник / органофосфин (или палладий-фосфиновый комплекс) [1], палладиевый предшественник / органофосфин / H₂O [1], палладиевый предшественник / органофосфин / H₂ и палладиевый предшественник / органофосфин / кислота

Льюиса [3, 4]. По нашему мнению, наиболее предпочтительными среди них являются системы, работающие в присутствии H_2 , поскольку в этом случае чистый СО можно заменить на более доступный синтез-газ. С использованием указанных бескислотных систем было осуществлено алкоксикарбонилирование алкенов различной длины (от этилена до олигомеров) с линейной и разветвленной структурой, а также циклоалкены и функционализированные ненасыщенные соединения. В ряде случаев были предложены не только методики высокопроизводительного алкоксикарбонилирования, но и пути выделения высококипящих сложноэфирных продуктов с рециклом каталитической системы без использования энергоемкой ректификации: селективная кристаллизация продукта [1, 5] и использование системы термоморфных растворителей [1]. Первый способ представляется более предпочтительным, поскольку в нем использовали единственный растворитель – метанол, – являющийся одновременно сореагентом алкоксикарбонилирования. Таким образом, на сегодняшний день алкоксикарбонилирование алкенов открывает возможности разработки ресурсосберегающих малоотходных производств сложных эфиров с высоким уровнем экологической безопасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Севостьянова, Н.Т. Алкоксикарбонилирование ненасыщенных субстратов растительного происхождения с использованием палладиевых катализаторов как путь к получению сложноэфирных продуктов / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 23. – № 1. – С. 37-55.
2. Лапидус, А.Л. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов / А.Л. Лапидус, С.Д. Пирожков // Успехи химии. – 1989. – Т. 58. – № 2. – С. 197-233.
3. Nifant'ev, I.E. Synthesis of methyl β -alkylcarboxylates by Pd/diphosphine-catalyzed methoxycarbonylation of methylenealkanes $RCH_2CH_2C(R)=CH_2$ / I.E. Nifant'ev, N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.A. Vinogradov, A.A. Vinogradov, A.V. Churakov, P.V. Ivchenko // Applied Catalysis A: General. – 2019. – V. 581. – P. 123-132.
4. Nifant'ev, I. Methylenealkane-based low-viscosity ester oils: synthesis and outlook / I. Nifant'ev, V. Bagrov, A. Vinogradov, A. Vinogradov, S. Ilyin, N. Sevostyanova, S. Batashev, P. Ivchenko // Lubricants. – 2020. – V. 8. – P. 50-59.
5. Herrmann, N. Selective product crystallization for concurrent product separation and catalyst recycling in the isomerizing methoxycarbonylation of methyl oleate / N. Herrmann, K. Köhnke, T. Seidensticker // ACS Sustainable Chemical Engineering. – 2020. – V. 8. – № 29. – P. 10633-10638.