

материал, близкий по свойствам к полиэтилену высокой плотности.

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие выводы. На сегодняшний день алкоксикарбонилирование алкенов открывает возможности разработки ресурсосберегающих малоотходных производств полимеров, включающих от одной химической стадии, с высоким уровнем экологической безопасности. Основным недостатком этих синтезов следует считать их продолжительность – до 22 ч. Среди рассмотренных процессов наиболее перспективным представляются процессы с использованием каталитических систем, включающих воду или кислоты Льюиса и не содержащих коррозионноактивные сильные протонные кислоты.

Список использованных источников

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. Sachs, J.D. Catalyst control of polyester branching in the hydroesterificative polymerization of 10-undecen-1-ol / J.D. Sachs, R.J. Anderson, I.A. Tonks // ACS Catalysis. – 2023. – V. 13. – P. 14650-14656.

3. Cole-Hamilton, D.J. Nature's Polyethylene / D.J. Cole-Hamilton // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – V. 49. – N 46. – P. 8564-8566.

УДК 66.095.62+544.47

Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев

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

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ СПИРТОВ И СО В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФИНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С СИЛЬНЫМИ ПРОТОННЫМИ КИСЛОТАМИ

***Аннотация.** Разработаны процессы синтеза сложных эфиров как совмещенные в одном реакторе реакции дегидратации спиртов и алкоксикарбонилирования образующихся алкенов, катализируемые палладий-*

фосфиновыми системами с сильными протонными кислотами. Установлена возможность синтеза сложных эфиров линейных карбоновых кислот из вторичных спиртов и CO.

N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev
Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University
Tula, Russia

ESTERS SYNTHESIS FROM ALCOHOLS AND CO IN THE PRESENCE OF PALLADIUM-PHOSPHINE CATALYTIC SYSTEMS WITH STRONG PROTONIC ACIDS

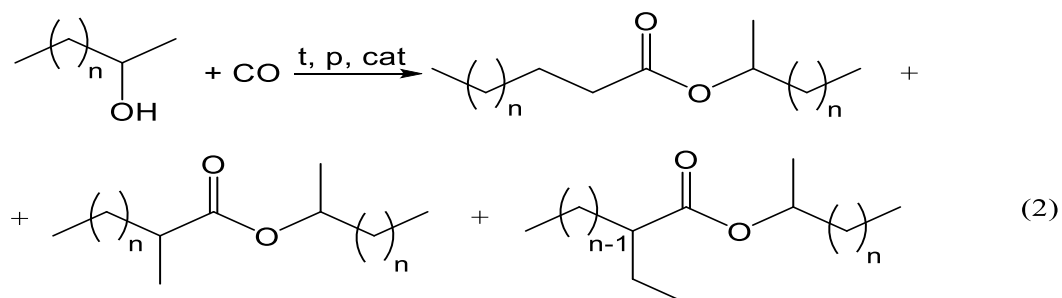
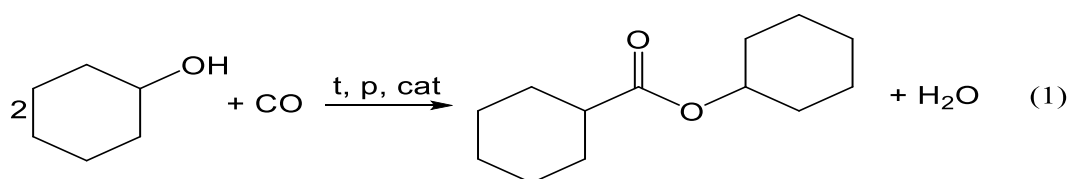
Abstract. *The esters synthesis processes have been developed as reactions of alcohols dehydration and the resulting alkenes alkoxycarbonylation combined in one reactor, catalyzed by palladium-phosphine systems with strong protonic acids. The possibility of the linear carboxylic acids esters synthesis from secondary alcohols and CO has been established.*

Сложные эфиры находят разнообразное применение: в качестве растворителей, ароматизаторов, пластификаторов полимеров, добавок к топливам, лекарственных субстанций и полупродуктов для химических и фармацевтических синтезов. Помимо традиционной кислотнокаталитической этерификации карбоновых кислот спиртами в промышленности реализуются процессы Monsanto и Cativa (карбонилирование метанола в уксусную кислоту и метилпропионат, катализируемое гомогенными родиевыми и иридиевыми катализаторами с добавками иодидов) [1] и синтез метилметакрилата по технологии Alpha, первой стадией которого является метоксикарбонилирование этилена в метилпропионат, катализируемое системой $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 - 1,2\text{-dtbpx} - \text{MSA}$ (где dba – дибензилиденацетон; 1,2-dtbpx – 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфин)ксилол; MSA – метансульфо кислота) [2]. В то время как карбонилирование метанола сопровождается образованием побочных продуктов (углеводороды, диметиловый эфир) [1], метоксикарбонилирование этилена протекает с селективностью 99,9% по метилпропионату [2]. Недостатки указанных методов карбонилирования при использовании более сложных спиртов и алкенов связаны со снижением скорости процессов и выходов целевых продуктов, при этом побочными продуктами алкоксикарбонилирования алкенов, катализируемого палладий-фосфиновыми системами, как правило, являются лишь изомерные сложные эфиры. В этой связи продолжается поиск более эффективных катализаторов процессов карбонилирования, приводящих к образованию сложных эфиров. Целью данной работы являлась

разработка альтернативного синтеза сложных эфиров из вторичных спиртов и СО путем совмещения в одном реакторе кислотнокаталитической дегидратации спиртов и алкоксикарбонилирования образующихся алкенов, катализируемого палладий-фосфиновыми системами с сильными протонными кислотами (реакции (1) и (2)). Катализаторами первой стадии выступали сильные протонные кислоты, являющиеся сокатализаторами Pd-фосфиновых каталитических систем на второй стадии. Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи: апробация различных палладиевых предшественников, органофосфинов и сильных Н-кислот (НА), поиск эффективных агентов для связывания воды (продукта дегидратации спиртов, оказывающего в больших концентрациях негативный эффект на алкоксикарбонилирование), поиск оптимальных условий получения сложных эфиров из СО и вторичных спиртов. В отличие от традиционного карбонилирования спиртов, протекающего через промежуточное образование алкилиодидов и иодистых ангидридов, в предлагаемом нами процессе промежуточными продуктами являлись алкены.

Следует упомянуть уже описанные в литературе примеры совмещения в одном реакторе алкоксикарбонилирования с другими реакциями: процессы получения лактона алкоксикарбонилированием-циклизацией 2-аллилфенола [3] и получения поли(додецилоата) алкоксикарбонилированием-полимеризацией 10-ундеценола-1 [2].

Предлагаемая организация двух последовательных реакций в одном реакторе основана на использовании доступного сырья, не требует выделения и очистки промежуточного продукта и является фактором снижения капитальных и энергозатрат при внедрении. Однако сложность такой организации связана с необходимостью поддержания соизмеримых скоростей реакций. При этом первая из них – кислотнокаталитическая дегидратация спирта – является обратимой. По мере ее прогрессирования в реакционной массе накапливается вода, что приводит к смещению равновесия реакции дегидратации в сторону реагентов. С другой стороны, под действием воды в сочетании с СО прогрессирует восстановление каталитических предшественников Pd(II) до Pd(0), необратимое образование палладиевой черни и, как следствие, снижение скорости алкоксикарбонилирования. Эта проблема была решена путем использования натриевых и калиевых солей сильных кислот-сокатализаторов (NaA, KA). В результате гидролиза этих солей происходило не только связывание воды, но и генерирование *in situ* дополнительных количеств сильных кислот НА.



Методика экспериментов по исследованию одnoreакиторных процессов синтеза сложных эфиров из спиртов и СО описана в работе [4]. В качестве модельного исследовали процесс на основе циклогексанола и СО (реакция (1)). В качестве побочного продукта была обнаружена циклогексанкарбоновая кислота. Среди апробированных палладиевых предшественников наибольшую активность и устойчивость к образованию палладиевой черни проявили $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и Pd(XANTPHOS)Cl_2 [4]. Наиболее активными и селективными в направлении образования циклогексилциклогексанкарбоксилата были метансульфо-кислота (MSA) и п-толуолсульфо-кислота с добавками их натриевых солей. Среди апробированных органофосфинов наибольшую промотирующую способность в совмещенном модельном процессе проявил дифосфин XANTPHOS. В оптимальных условиях модельного процесса выходы циклогексилциклогексанкарбоксилата составляли более 80%. На следующем этапе исследований были использованы вторичные линейные спирты C_6 , C_7 и C_9 . В качестве каталитической системы использовали систему $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ – XANTPHOS – MSA. Дегидратация гексанола-2, гептанола-2 и нонанола-2 протекала, главным образом, с образованием интернальных алкенов, которые затем вовлекались в изомеризационное алкоксикарбонилирование [2]. Первая стадия этого процесса – изомеризация интернальной связи $\text{C}=\text{C}$ в терминальное положение, катализируемая некоторыми палладий-дифосфиновыми комплексами. Вторая стадия – алкоксикарбонилирование терминальных алкенов с преимущественным образованием линейных сложных эфиров. В процессах на основе вторичных линейных спиртов C_6 , C_7 и C_9 селективность по сложным эфирам карбоновых кислот линейного

строения составила 60–73%. Реализация совмещенных процессов на основе линейных вторичных спиртов в среде толуола приводила к сокращению времени процесса и увеличению выходов целевых сложных эфиров по сравнению с процессом, осуществляемым без растворителя толуола [4]. Побочными продуктами в этих процессах являлись простые эфиры. Установлена возможность одновременного использования в совмещенных процессах первичного и вторичного спирта. Так, основным продуктом совмещенного процесса на основе нонанола-1, нонанола-2 и СО был н-нонилдеканат. В этом процессе нонанол-1 проявил почти в 3 раза более высокую активность как нуклеофильный агент алкоксикарбонилирования по сравнению с нонанолом-2 [4]. В процессе на основе метанола, гексанола-2 и СО суммарная доля метилового и 2-гексилового эфиров гептановой кислоты достигла 85,5%, однако скорость процесса с использованием одновременно гексанола-2 и метанола была ниже по сравнению с процессом на основе гексанола-2 [5].

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Процессы синтеза сложных эфиров на основе спиртов и СО могут быть осуществлены в присутствии палладий-фосфиновых каталитических систем с сильными протонными кислотами. Установлено, что в этих процессах можно одновременно использовать первичный и вторичный спирты. В отличие от традиционных процессов карбонилирования спиртов (температуры более 170 °С) разработанные процессы протекают в более мягких условиях (температура 110–135 °С) без использования добавок иодидов. Синтезированные сложные эфиры гептановой и декановой кислот могут использоваться в качестве полупродуктов в фармацевтических синтезах (например, препаратов тестостерона).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-23-00102), <https://rscf.ru/project/22-23-00102/>.

Список использованных источников

1. Севостьянова, Н.Т. Катализаторы карбонилирования спиртов для получения карбоновых кислот и сложных эфиров (обзор) / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 8. – С. 947-970.

2. 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.

3. Amezquita-Valencia, M. PdI₂-Catalyzed regioselective cyclocarbonylation of 2-allyl phenols to dihydrocoumarins / M. Amezquita-Valencia, H. Alper // Organic Letters. – 2014. – V. 16. – P. 5827-5829.

4. Sevostyanova, N.T. One-pot esters synthesis from secondary alcohols and CO catalyzed by Pd-phosphine systems / N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova, D.K. Kozlenko // Tetrahedron. – 2023. – V. 146. – 133653.

5. Севостьянова, Н.Т. Влияние гексанола-2 и метанола на совмещенный процесс дегидратации и алкоксикарбонилирования для синтеза сложных эфиров / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, А.С. Родионова, Д.К. Козленко // Тонкие химические технологии. – 2024. – Т. 19. – № 3. – С. 192-201.

УДК 577.1; 577.112; 577.127; 581.5; 637.1; 602.3:633/635

А.А. Сисько, И.А. Щедрин, В.П. Курченко

Белорусский государственный университет
Минск, Беларусь

ЭКСТРАКЦИЯ БАВ ИЗ КОЖУРЫ ФИСТАШКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕЛКОВ МОЛОКА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

***Аннотация.** С использованием этилового спирта и водных растворов β-циклодекстрина, концентрата сывороточных белков (КСБ), термоденатурированного КСБ и гидролизата КСБ экстрагированы биологически активные вещества из кожуры фисташки. С использованием ГХ-МС определен их состав и содержание в полученных экстрактах. Показана различная эффективность экстракции БАВ.*

A.A. Sisko, I.A. Shchedrin, V.P. Kurchenko

Belarusian State University
Minsk, Belarus

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF EXTRACTION OF BAS FROM PISTACHIO PEEL USING VARIOUS EXTRACTANTS