

АНДАТПА

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

6D072100 – Органикалық заттардың химиялық технологиясы

Құдайбергенов Нұрболат Жарылқасынұлы

Көміртегі оксидтері негізіндегі каталитикалық синтездер

Көміртек моноксиді және диоксиді негізінде органикалық қосылыстарды синтездеу – негізгі органикалық синтез бен мұнай химиясының ауқымды, әрі болашағы өте зор саласы болып табылады. Бұл синтетикалық органикалық химияның маңызды саласы үздіксіз дамуда және жыл сайын оның практикалық мәні өсіп келеді.

Диссертациялық жұмыс көміртегі оксидтері (CO , CO_2) мен қолжетімді мұнайхимия шикізаттары (α -олефиндер, спирттер, гидроксирендер және олардың туындылары) негізіндегі практикалық құнды органикалық қосылыстардың синтездерінің экологиялық таза «жасыл» технологияларын зерттеуге арналған.

Барлық зерттеу жұмыстары алғаш рет өткізілген, нәтижелері Скопус(Scopus) және Thomson Reuters компанияларының ақпараттық базасы мәліметі бойынша нөлдік емес импакт – факторға ие журналда төрт мақала ретінде, БҒСБК ұсынған журналдарда екі мақала ретінде, сонымен қатар бір ҚР инновациялық патенті мен үш пайдалы үлгіге ҚР патенті түрінде рәсімделген.

Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі. Көміртегі оксидтері негізіндегі (CO және CO_2) дәрілік препараттарды, пестицидтерді, пластикалық массаларды, синтетикалық талшықтарды және т.б. синтездеу үшін қажетті құнды шикізат болып табылатын оттекті органикалық қосылыстардың барлығын дерлік алуға болады. Көміртек моноксиді мен диоксидін негізгі өнеркәсіптік органикалық синтездің шикізат қоры ретінде пайдалану табиғи ресурстарды ұтымды қолдануға және жоғарыда аталған өнімдерге деген халық шаруашылығының өсіп отырған сұранысын қанағаттандыру мәселелерін табысты шешуге мүмкіндік береді. Республикамыздың көптеген өнеркәсіптік өндірістерінің (сары фосфор, кальций карбиді және т.б. өндірісі) көптонналық зиянды қалдықтары болып табылатын көміртегі оксидтерін пайдалы өндірістік процеске пайдаланудың табиғатты қорғаудағы маңызы зор екендігін атап өткен жөн.

Гомогенді металлокомплекті катализдің дамуы күрделі эфирлерді синтездеудің басқа жолының – алкендерді металлокомплекті катализаторлар катысында көміртек моноксиді және спирттермен гидроэтерификациялаудың (гидроалкоксихарбонилдеудің) перспективтілігін жоғарылатады. Күрделі эфирлерді синтездеудің бұл әдісінің артықшылығына бастапқы реагенттердің (олефиндер, спирттер, көміртек моноксиді) салыстырмалы қолжетімділігі мен процестің бір сатыда өтуі жатады. α -Олефиндер мұнай өңдеу өндірісінде

көптонналы қосымша өнім ретінде бөлінеді; олар мұнай өңдеудің ірі өндірістік процестерінің технологиялық газдарында (крекинг-газ, кокстеу газдары және т.б.) болады.

Гидроксibenзой қышқылдары мен олардың туындылары кең практикалық қолданыс табуда. Салицил қышқылы мен оның туындылары (ацетилсалицил қышқылы, салол, *n*-аминосалицил қышқылы және т.б.) биологиялық белсенді заттар және фармацевтикалық препараттар ретінде қолданылады. *n*-Гидроксibenзой қышқылы мен оның туындылары биологиялық белсенділіктің кең спектрімен сипатталады және олар полимерлі материалдар алудың құнды мономерлері болып табылады.

Ұсынылып отырған зерттеулердің ғылыми жаңалығы мен бәсекеге қабілеттілігі болып гидроксibenзой қышқылдары мен олардың туындыларын гидроксiарендер мен олардың туындыларын көміртек диоксидінің оңай қол жетімді туындылары – алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен – аралық сілтілік металдардың феноляттарының түзілуінсіз, карбоксилдеу арқылы синтездеудің эффективті әдісін әзірлеу болып табылады.

Проф. Х.А. Суербает әріптестерімен бірге (әл-Фараби атындағы Қазақ ҰУ-нің физикалық химия, катализ және мұнайхимиясы кафедрасы) фосфорқұрамды лигандалары бар палладий комплекстері қатысында олефиндерді гидроалкоксихарбонилдеп карбон қышқылдарының күрделі эфирлерін алу реакциясы мен гидроксiарендерді көмір қышқылының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу арқылы гидроксiароматты қышқылдарды алу әдістерін қарқынды зерттеген. Бұл диссертациялық жұмыс сол зерттеулердің жалғасы болып табылады.

Көміртегі моноксиді және диоксидін өндірістік органикалық синтезде шикізат қоры ретінде қолдану табиғатты қорғау және шикізат қорын үнімдеу тарапынан үлкен маңызға ие. Қазіргі таңда металлокомплекті катализаторлар үлкен қызығушылыққа ие және оларға көптеген негізгі органикалық және мұнайхимиялық синтездердің өндірістік процестерінде энергия және шикізат қорын үнемдеуде үлкен үміт арттырылуда. Осы бағыт бойынша жасалынып жатқан зерттеулердің нәтижелері теориялық маңызға ие және өзекті болып табылады.

Диссертациялық жұмыс мақсаты. Көміртегі оксидтері (көптеген өнеркәсіптік өндірістің көптоннажды қалдықтары) мен қолжетімді мұнайхимия шикізаттары (α -олефиндер, спирттер, гидроксiарендер және олардың туындылары) негізіндегі құнды тауарлы өнімдер (дәрілік препараттар, хош иісті заттар, полимерлі материалдар синтезінің мономерлері және т.б.) алудың жоғарыэкологиялық «жасыл» технологияларының ғылыми негізін жасау.

Көрсетілген мақсатқа қол жеткізу үшін келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

- α -Олефиндерді еріткіштердің қолданылуынсыз процесті жүргізудің жұмсақ жағдайында (СО қысымы 2,0 МПа-дан жоғары емес, температурасы 120⁰С) гидроалкоксихарбонилдеу реакциясы үшін әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы

ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелерін жасау.

- Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру бағытына бастапқы субстраттар табиғатының, карбоксилдеуші реагенттер табиғатының және процесті жүргізу жағдайларының әсерін анықтау.

- Табылған әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелер қатысында α -олефиндерді көміртек монооксидінің төмен қысымында ($\leq 2,0$ МПа) гидроалкоксихарбонилдеу реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлерін анықтау. Зерттелінетін реакцияның жүру механизмін зерттеу.

- Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеудің электрофилді реакциясы үшін Льюис қышқылдары негізіндегі катализаторларды іздеу. Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру механизмін зерттеу.

- Мақсатты өнімдерді алудың лабораториялық-технологиялық регламенттерін дайындау.

Зерттеу нысаны: Көміртек монооксиді, көміртек диоксиді, металлокомплекті катализаторлар ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-п-TsOH}$), Льюис қышқылдары (AlCl_3 , K_2CO_3), α -олефиндер (гексен-1, октен-1), спирттер және фенол.

Ғылыми зерттеу тақырыбы: терминалды алкендерді металлокомплекті катализаторлар қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроэтерификациялау (гидроалкоксихарбонилдеу) және фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен Льюис қышқылдары негізіндегі катализаторлар қатысында карбоксилдеу реакциялары.

Зерттеу әдістері. Диссертациялық тақырып бойынша зерттеу жұмысын жүргізу барысында келесідей зерттеу және синтездеу әдістері қолданылған: ядролық-магниттік спектроскопия, инфрақызыл спектроскопия, электрондық спектроскопия, газды хроматография, масс – спектроскопия. Тәжірибелер тот баспайтын болаттан жасалған автоклавты типтегі лабораториялық қондырғыда жүргізілді.

Зерттеу деректанулық база және материалдары көміртегі оксидтері (CO және CO_2) негізіндегі каталитикалық синтездеріне, металлокомплекті катализаторларды синтездеу әдістеріне, олефиндерді металлокомплекті катализаторлар қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксихарбонилдеу және гидроксиарендерді металалкилкарбонаттармен катализаторлар қатысында карбоксилдеу реакцияларының болжамды механизмдеріне, сонымен қатар аталмыш зерттеу жұмысына қатысты өзге де жаратылыстану саласы бойынша 163 әдебиет көздерін құрайды.

Ғылыми жаңалығы:

- α -Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында палладийдің фосфин комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйелердің промоторы ретінде Льюис және Бренстед қышқылдарын (AlCl_3 , p-TsOH) қолдану зерттелді.

- Алғаш рет октен-1-ді әртүрлі катализаторлар (Pd комплекті) қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы зерттелді.

- Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі жасалынды.

- Алғаш рет гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен катализаторлар (AlCl_3 , K_2CO_3) қатысында карбоксилдеу реакциясы зерттелді.

- Фенолды натрийэтилкарбонатымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі ұсынылды.

Зерттеудің теориялық маңыздылығы: Алғаш рет октен-1-ді үшкомпонентті каталитикалық жүйесі (дихлорбис(трифенилфосфин)палладий, трифенилфосфин, алюминий трихлориді) қатысында гидроэтоксикарбонилдеу және фенолды натрийэтилкарбонатпен катализаторлар (алюминий трихлориді, калий карбонаты) қатысында карбоксилдеу реакциялары жүргізілді. Осы реакцияларды жүргізудің оңтайлы жағдайлары табылды.

Практикалық құндылығы.

- α -Олефиндерді гидроалкоксикарбонилдеу реакциясында палладийдің фосфин комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйелері $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-p-TsOH}$ зерттелді.

- Алғаш рет октен-1-ді әртүрлі палладий комплекті катализаторлар қатысында гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының оңтайландыру жағдайлары анықталды.

- Терминалды олефиндерді палладийдің фосфинді комплекстері қатысында көміртек монооксиді және спирттермен гидроалкоксикарбонилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі жасалынды.

- Алғаш рет гидроксиарендерді алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен катализаторлар (AlCl_3 , K_2CO_3) қатысында карбоксилдеу реакциясының оңтайлы жағдайлары анықталды.

- Фенолды натрийэтилкарбонатымен катализатор қатысында карбоксилдеу реакциясының болжамды жүру механизмі ұсынылды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:

1. Алғаш рет α -олефиндерді еріткіштердің қолданылуынсыз процесті жүргізудің жұмсақ жағдайында (CO қысымы 2,0 МПа-дан жоғары емес, температурасы 120 °C) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы үшін әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелерін жасалуы.

2. Алғаш рет фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру бағытына бастапқы субстраттар табиғатының, карбоксилдеуші реагенттер табиғатының және процесті жүргізу жағдайларының әсерін анықталуы.

3. Алғаш рет табылған әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелер қатысында α -олефиндерді көміртек монооксидінің төмен қысымында ($\leq 2,0$ МПа) гидроалкоксихарбонилдеу реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлерін анықталуы;

4. Алғаш рет фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеудің электрофилді реакциясы үшін Льюис қышқылдары негізіндегі катализаторларды ізделуі және фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру механизмін зерттелуі.

5. Мақсатты өнімдерді алудың лабораториялық-технологиялық регламенттерін дайындалуы.

Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері 22 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- Скопус (Scopus) және Thomson Reuters компаниялары ақпараттық базасы мәліметтеріне сәйкес нөлдік емес импакт – факторға ие халықаралық ғылыми журналда жарияланған төрт мақалада;

- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған екі мақалада;

- шетелдік және республикалық халықаралық конференцияларда баяндалған он бір тезистерде;

- ҚР бір инновациялық патенті мен пайдалы үлгіге ҚР үш патенттерінде.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі.

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 163 басылымды қамтитын отандық және шетелдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 153 бетте жазылып, 37 кесте, 66 сурет және 7 сызба-нұсқаны қамтиды.

Диссертациялық зерттеу нәтижелері бойынша төмендегідей қорытынды жасауға болады:

1. Алғаш рет гексен-1-ді үш компонентті $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ және $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-п-TsOH}$ каталитикалық жүйелері қатысында көміртек монооксиді және этил спиртімен ($T = 120^\circ\text{C}$, $\tau = 5\text{-}6$ сағ., $P_{\text{CO}} = 2\text{-}2,5$ МПа) карбонилдеу реакциясы жүргізіліп, нәтижесінде өнім шығымы 80,4-84,6% құрады. Хромато – масс спектр анализы бойынша өнім 77,8 % сызықты (энант қышқылының этил эфирі) және 22,2 % тармақталған (2-метилкапрон қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды.

2. Алғаш рет октен-1-ді үш компонентті $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ және $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-п-TsOH}$ каталитикалық жүйелері қатысында көміртек

моноксиді және этил спиртімен ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{-}6\text{ сағ.}$, $P_{\text{CO}} = 2,5\text{ МПа}$) карбонилдеу реакциясы жүргізіліп, нәтижесінде өнім шығымы $86,7\text{-}93,8\%$ құрады. Хромато – масс спектр анализы бойынша өнім $77,5\%$ сызықты (пеларгон қышқылының этил эфирі) және $22,5\%$ тармақталған (2-метилкаприл қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды.

3. Алғаш рет октен-1-ді үш компонентті $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ каталитикалық жүйесі қатысында көміртек моноксиді және этил спиртімен ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{ сағ.}$, $P_{\text{CO}} = 5,0\text{ МПа}$) карбонилдеу реакциясы жүргізіліп, нәтижесінде октен-1-дің конверсиясы $88,5\%$ құрады. Хромато – масс спектр анализы бойынша өнім $70,1\%$ сызықты (пеларгон қышқылының этил эфирі) және $29,9\%$ тармақталған (2-метилкаприл қышқылының этил эфирі) өнімдерден құралатындығы анықталды.

4. Алғаш рет фенолды натрийэтилкарбонатымен AlCl_3 және K_2CO_3 катализаторлары қатысында карбоксилдеу реакциясы ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1,0\text{ МПа}$, $\tau = 5\text{-}7\text{ сағат}$) жүргізіліп, нәтижесінде $36\text{-}80,0\%$ салицил қышқылы алынды.

5. Зерттелген палладий фосфинді комплекстері негізіндегі каталитикалық жүйелер қатысында олефиндерді көміртек моноксиді және этил спиртімен гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы мен фенолды натрийэтилкарбонатымен AlCl_3 катализаторы қатысында карбоксилдеу реакциясының жүру механизмі ұсынылды.

6. Мақсатты өнімдерді алудың лабораториялық-технологиялық регламенттері жасалды.

Міндеттерді шешудің толықтығын бағалау. Аталмыш диссертациялық жұмыста алға қойылған мақсатқа жету үшін қойылған міндеттер толыққанды орындалған. α -Олефиндерді еріткіштердің қолданылуынсыз процесті жүргізудің жұмсақ жағдайында (CO қысымы $2,0\text{ МПа}$ -дан жоғары емес, температурасы $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясы үшін әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелері жасалынды. Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру бағытына бастапқы субстраттар табиғатының, карбоксилдеуші реагенттер табиғатының және процесті жүргізу жағдайларының әсері анықталды. Табылған әр түрлі тұрақтандырғыштар мен промоторлар және фосфорорганикалық лигандалы ауыспалы металдардың комплекстері негізіндегі жоғарғы эффективті каталитикалық жүйелер қатысында α -олефиндерді көміртек моноксидінің төмен қысымында ($\leq 2,0\text{ МПа}$) гидроалкоксикарбонилдеу реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлері анықталды. Зерттелінетін реакцияның жүру механизмі ұсынылды. Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік тұздарымен карбоксилдеудің электрофилді реакциясы үшін Льюис қышқылдары негізіндегі катализаторлары табылды. Фенолдар мен оның туындыларын алкилкөмір қышқылдарының сілтілік

тұздарымен карбоксилдеу реакциясының жүру механизмі ұсынылды. Мақсатты өнімдерді алудың лабораториялық-технологиялық регламенттері дайындалды.

Сонымен, диссертациялық жұмыс мақсаты орындалған - көміртегі оксидтері (көптеген өнеркәсіптік өндірістің көптоннажды қалдықтары) мен қолжетімді мұнайхимия шикізаттары (α -олефиндер, спирттер, гидроксиарендер және олардың туындылары) негізіндегі құнды тауарлы өнімдер (дәрілік препараттар, хош иісті заттар, полимерлі материалдар синтезінің мономерлері және т.б.) алудың жоғарыэкологиялық «жасыл» технологияларының ғылыми негізі жасалды.

Диссертациялық жұмыс ұсынған шешімнің техникалық – экономикалық тиімділігін бағалау. Келтірілген диссертациялық жұмыс аясында ұсынылған шешімдер практикалық тұрғыдан маңызға ие көміртегі оксидтері негізіндегі (CO және CO_2) дәрілік препараттарды, пестицидтерді, пластикалық массаларды, синтетикалық талшықтарды және т.б. синтездеу үшін қажетті құнды шикізат болып табылатын оттекті органикалық қосылыстардың барлығын дерлік алуға болады. Күрделі эфирлерді синтездеудің ұсынылған әдісінің артықшылығына бастапқы реагенттердің (олефиндер, спирттер, көміртек монооксиді) салыстырмалы қолжетімділігі мен процестің бір сатыда өтуі жатады. α -Олефиндер мұнай өңдеу өндірісінде көптонналы қосымша өнім ретінде бөлінеді; олар мұнай өңдеудің ірі өндірістік процестерінің технологиялық газдарында (крекинг-газ, кокстеу газдары және т.б.) болады. Гидроксibenзой қышқылдары мен олардың туындылары кең практикалық қолданыс табуда. Салицил қышқылы мен оның туындылары (ацетилсалицил қышқылы, салол, *n*-аминосалицил қышқылы және т.б.) биологиялық белсенді заттар және фармацевтикалық препараттар ретінде қолданылады. *n*-Гидроксibenзой қышқылы мен оның туындылары биологиялық белсенділіктің кең спектрімен сипатталады және олар полимерлі материалдар алудың құнды мономерлері болып табылады.