

УДК 547.596+542.271+661.731.9

ГИДРОАЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ПАЛЛАДИЯ–ТРИФЕНИЛФОСФИН– *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

© 2008 г. **Х. А. Суербаев, Е. Г. Чепайкин***, Г. Ж. Жаксылыкова, К. С. Каныбетов,
Т. К. Туркбенов, Г. М. Абызбекова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

**Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка*

E-mail: echeper@ism.ac.ru; grig@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 16.02.2007 г.

Исследована реакция гидроалкоксикарбонилирования изобутилена монооксидом углерода и спиртами (этанол, *l*-ментол) в присутствии каталитической системы ацетилацетонат палладия–трифенилфосфин–*n*-толуолсульфокислота. Показано, что реакция протекает региоселективно с образованием линейных продуктов (этилизовалерат, *l*-ментилизовалерат). Найдены оптимальные условия проведения процесса, при которых выход целевых продуктов составляет 67–79%.

Гидроалкоксикарбонилирование изобутилена, являющегося продуктом нефтепереработки, монооксидом углерода и спиртами в присутствии гомогенных металлокомплексных катализаторов позволяет легко и удобно синтезировать в одну стадию сложные эфиры изовалериановой кислоты, которые проявляют биологическую активность и входят в состав лекарственных средств или являются ценными полупродуктами для синтеза последних. Некоторые сложные эфиры изовалериановой кислоты обладают характерным запахом и применяются в качестве душистых веществ при производстве парфюмерных и косметических изделий, пищевых эссенций [1].

Ментоловый эфир изовалериановой кислоты (МИВ) является действующим компонентом широко употребляемого лекарственного средства валидол [2]. В промышленности его синтезируют этерификацией изовалериановой кислоты ментолом. Исходную изовалериановую кислоту получают двухстадийным окислением изоамилового спирта, выделяемого из сивушных масел. Наличие стадии окисления, а также использование сырья растительного происхождения (сивушных масел), обуславливает высокое содержание в изовалериановой кислоте различных нежелательных примесей. Это ухудшает качество МИВ, а также конечного лекарственного препарата – валидола. Синтетический *d,l*-ментол содержит примесь *d,l*-изоментола (до 25%) и поэтому предпочтительнее использование растительного ментола (*l*-ментола), поскольку биологической активностью обладает лишь *l*-ментоловый эфир изовалериановой кислоты [3]. Одним из главных действующих ком-

понентов лекарственного средства корвалол является этиловый эфир α -бромизовалериановой кислоты (ЭЭБИК) [2]. Последний в промышленности получают по сложной 4-х стадийной схеме синтеза, ключевой стадией которой является бромирование хлорангидрида изовалериановой кислоты [4]. Сообщалось о гидроментоксикарбонилировании изобутилена под действием синтез-газа в присутствии $(PPh_3)_2PdCl_2$ с добавками свободного трифенилфосфина [5, 6]. Наблюдался индукционный период, который уменьшался по мере увеличения соотношения H_2/CO . Имеются также патентные данные, в которых используется синтез-газ в качестве источника монооксида углерода [7–9].

Ранее нами были разработаны экономичные и экологически чистые по сравнению с промышленными методы получения МИВ и ЭЭБИК, ключевые стадии которых – соответственно, гидроментоксикарбонилирование и гидроэтоксикарбонилирование под действием монооксида углерода изобутилена в присутствии каталитических систем $PdCl_2(PPh)_2-PPh_3-TsOH$ и $PdCl_2-PPh_3-TsOH$ ($TsOH$ –*n*-толуолсульфокислота) [10–12].

В данной работе с целью дальнейшего совершенствования методов получения МИВ и ЭЭБИК нами были исследованы реакции гидроментоксикарбонилирования и гидроэтоксикарбонилирования изобутилена в присутствии не содержащей галоида каталитической системы $Pd(Asac)_2-PPh_3-TsOH$. Безгалогенная каталитическая система коррозионно значительно менее активна и не вносит галоген в конечный товарный продукт, что позволяет исключить контроль фармацевтического продукта на содержание хлора.