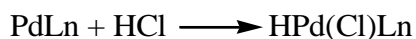


Алкендерді гидроэтерификациялау реакциясының активті катализаторы палладий хлоридінің трифенилфосфинмен қоспасы болып табылады. PdCl_2 , PPh_3 және HCl қатысындағы спирттегі олефиндерді гидроэтерификациялау жақсы жүреді. Бұл реакция «гидридті» механизм бойынша жүретіндігі көрсетілді [21]. Алдымен нөл валентті Pd (0) комплексі түзіледі, одан хлорлы сутегінің тотықтандыра қосылуы нәтижесінде гидридті комплекс (3) түзіледі, ол одан әрі қарай «гидридті» механизм бойынша кәдімгі айналу тізбегіне енеді.



Әдебиеттерде [22-25] олефиндерді палладийфосфинді комплекстер: (PdCl_2L_2 , $\text{PdCl}_2\text{L}_2+n\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$)) қатысында гидроалкоксихарбонилдеу процесінің талғамдылығына (сызықты өнім бойынша) реакцияның түрлі жағдайларының әсері зерттелген. Трифенилфосфиннің артық мөлшерін арттыру немесе CO қысымын төмендету кезінде талғамдылықтың өсуі негізінен тармақталған өнімнің шығымының кемуімен байланыстылығы, ал сызықты өнімнің шығымының бұл көрсетілген параметрлерге байланыстылығы аз екендігі атап көрсетілген. Осыдан шығатын қорытынды, белгілі бір аралықтарда реакцияны жүргізу жағдайларын түрлендіру тармақталған изомердің түзілуіне трифенилфосфин кедергі жасаса, ал көміртек моноксиді қолайлы жағдай жасайды, сызықты изомер түзілуіне елеулі әсер етпейді. Таза спирттік ортада реакцияны жүргізу кезінде гидроэтерификация өнімдерінің шығымы спирт молекуласындағы алкил радикалы ұзарған сайын өседі, ал талғамдылық іс жүзінде өзгеріссіз қалады [23]. Сызықтық өнімдер бойынша процестің талғамдылығына сонымен қатар, SnCl_2 қосу да жағымды әсер көрсетеді.

Катализ, коллоидтық химия және мұнайхимиясы кафедрасында проф. Х.А. Суербаяев және оның әріптестері [26-34] бірқатар жылдар бойы палладийдің фосфинді комплекстері қатысында олефиндерді көміртек моноксиді және спирттермен гидроалкоксихарбонилдеу реакциясын зерттеп келеді. Бұл реакциядағы $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ комплекстерінің және олардың негізінде бірқатар екі- және үшкомпонентті жүйелердің: $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-L}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-АН}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-L}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-АН}$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-L}$, $\text{PdX}_2\text{-L-АН}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-L-АН}$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)\text{-L-АН}$ (мұндағы $\text{X}=\text{OAc}$, Cl , Acac ; $\text{L}=\text{үшіншілік фосфиндер}$; $\text{A}=\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$, HOSO_3) каталитикалық активтіліктері зерттелген.

Барлық зерттелген жүйелердің ішінен ең активтілері $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-TsOH}$, $\text{Pd}(\text{Acac})_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-TsOH}$ және $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-TsOH}$ болатыны анықталған. $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-TsOH}$ каталитикалық жүйесін $105\text{-}135^\circ\text{C}$ температура кезінде термиялық өңдеу арқылы алдын-ала активтеудің тиімді тәсілі табылды [28]. Алдын ала активтелген $\text{PdCl}_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-TsOH}$ жүйесін қолдану кезінде процестің жүру жылдамдығы артады, реакция өнімінің шығымы $86,0\%$ -дан $95,8\%$ -ға дейін өседі, ал реакцияның оптималды ұзақтығы $6\text{-}7$ сағаттан 4 сағатқа дейін қысқарады. Процестің жүруінің бұлай өзгеруін, каталитикалық жүйені термиялық активтеу кезінде активті аралық