

ОРГАНИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ© 2024 г. А. Ю. Путин^а, *, Д. Н. Новак^а, Л. Г. Брук^а^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА –
Российский технологический университет”, Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: putinalekse@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.09.2024 г.

После доработки 29.09.2024 г.

Принята в печать 21.10.2024 г.

Исследованы закономерности протекания гидрокарбоксилирования алкенов в сопряжении с реакцией окисления монооксида углерода в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$. В качестве субстратов использованы циклогексен, стирол, 1-гексен, 1-октен, 4-винилциклогексен, этилен, пропилен, винилацетат, винилбутиловый эфир. Полученные продукты идентифицированы методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

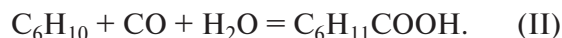
Ключевые слова: сопряженные процессы, окисление CO в CO_2 , бромидные комплексы палладия(II), бромидные комплексы меди, гидрокарбоксилирование алкенов, карбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0453881124050038, EDN: QVTGAQ

ВВЕДЕНИЕ

Карбоновые кислоты имеют широкое применение в пищевой, фармацевтической, полимерной, косметической и других областях [1]. Одним из способов получения карбоновых кислот, который известен более 50 лет, является карбонилирование ненасыщенных углеводородов в каталитических системах на основе комплексов переходных металлов [2, 3].

Теория сопряженных реакций может быть использована для разработки новых процессов и каталитических систем для синтеза нужных продуктов в мягких условиях с приемлемыми показателями [4, 5]. Взаимосвязь между сопряженными реакциями определяется общим промежуточным продуктом, образующимся в первичной (базовой) реакции и участвующим во вторичной реакции [4]. В частности, реакция окисления CO в CO_2 (I) была базовой для сопряжения с реакцией гидрокарбоксилирования циклогексена (II), в ходе которой образуется циклогексанкарбоновая кислота [6–8]:



В каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$ при 30°C и атмосферном давлении исследована кинетика и предложен механизм данного сопряженного процесса [7, 8]. Образование циклогексанкарбоновой кислоты подтверждено методом газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии (полоса при 1732 см^{-1} соответствует частоте валентных колебаний карбоксильной группы циклогексанкарбоновой кислоты) [7, 8].

Целью настоящей работы является изучение характера протекания гидрокарбоксилирования алкенов различной природы в сопряжении с реакцией окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические эксперименты проводили в проточном по газу термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. Анализ газовой и жидкой фаз осуществляли методом газовой хроматографии. Для анализа газовой фазы на приборе ЛХМ-8МД (“Хроматограф”, Россия) использовали

Сокращения и обозначения: ТГФ – тетрагидрофуран; ВБЭ – винилбутиловый эфир; R_{CO_2} – скорость образования CO_2 ; $R_{\text{н-масл.к.}}$ – скорость образования н-масляной кислоты; $R_{\text{изомасл.к.}}$ – скорость образования изомасляной кислоты; σ_1 – полярный эффект; E_s – стерический эффект.

насадочную колонку с активированным углем СКТ (фракция 0.25–0.5 мм) диаметром 3 мм и длиной 3 м. Температура разделения – 80°C. В качестве детектора применяли катарометр – детектор по теплопроводности. Анализ жидкой фазы выполняли с помощью газового хроматографа Кристалл 2000 М (“Хроматэк”, Россия), капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0.32 мм, $T_{\max} = 320/340^\circ\text{C}$. Начальная температура колонки – 50°C, нагрев до 200°C со скоростью 5°C/мин. Время анализа – 30 мин, температура испарителя – 290°C, температура детектора – 220°C, газ-носитель – аргон. Продукты процесса идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф 689 ON (“Agilent Technologies”, США) с масс-селективным детектором, капиллярная колонка CPS CP Syl 5). Изучение растворов методом ИК-спектроскопии проводили с помощью спектрофотометра Specord M-82 (“Carl Zeiss”, Германия) с использованием водоустойчивой кюветы из фторида кальция толщиной 0.02 см. Спектры снимали относительно растворителя при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки степени общности сопряженно-го процесса в системе $\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O}$ в одинаковых условиях ($P = 1$ атм, $T = 30^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} : P_{\text{O}_2} = 1 : 1$, $[\text{PdBr}_2] = 0.045$ М, $[\text{CuBr}_2] = 0.015$ М, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6$ М, $[\text{алкен}] = 0.9$ М) были выполнены опыты с участием различных алкенов (1-гексен, 1-октен, стирол, 4-винилциклогексен). Продукты гидрокарбоксилирования этих алкенов идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии.

Оказалось, что в условиях сопряженного процесса указанные ненасыщенные углеводороды

также гидрокарбоксилируются с образованием соответствующих карбоновых кислот (табл. 1).

Следующим этапом было добавление в систему газообразных субстратов (этилена и пропилена). Нами проведены опыты по гидрокарбоксилированию этилена и пропилена. В реакционных растворах были идентифицированы продукты гидрокарбоксилирования легких алкенов: в случае этилена – пропионовая, в случае пропилена – н-масляная и изомасляная кислоты соответственно, хроматографическим анализом в сравнении с чистыми образцами и с помощью ИК-спектроскопии. Показано, что при введении этилена и пропилена в реакционную систему $\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O} + \text{CO}$, O_2 в ходе процесса значительно уменьшается скорость образования CO_2 (R_{CO_2}). В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость, полученная при добавлении в систему C_2H_4 . Через полчаса после начала его подачи R_{CO_2} снижается примерно в 5 раз, а после прекращения поступления этилена в реактор возрастает и достигает практически того же значения, которое она имела до введения этилена. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае использования пропилена.

На рис. 2 представлена эволюция ИК-спектров контактного раствора при проведении процесса гидрокарбоксилирования пропилена ($[\text{PdBr}_2] = 0.005$ М; $[\text{CuBr}_2] = 0.015$ М; $[\text{H}_2\text{O}] = 0.2$ М; $P_{\text{CO}} : P_{\text{O}_2} \approx 1 : 1$). После 5 мин продувки смесью газов CO и O_2 в соотношении 1 : 1 на ИК-спектре (рис. 2) имеется полоса поглощения (п. п.) с частотой 2112 см^{-1} , которая определяет терминальную карбонильную группу комплекса палладия(II). Присутствует п. п. при 1644 см^{-1} , которая соответствует частоте деформационных колебаний воды. После подачи пропилена интенсивность последней полосы резко увели-

Таблица 1. Продукты гидрокарбоксилирования различных алкенов

Алкен	Продукты
1-Гексен	2-метилгексановая кислота, гептановая кислота Побочные продукты: 1-гексен-3-он, 1-гексен-3-ол, (E)-2-гексанал, 3-гексанон
1-Октен	2-метилоктановая кислота, нонановая кислота Побочные продукты: 3-октанон, 2-октанон, октаналь, 2-октеналь, октанол
Стирол	3-фенилпропионовая кислота, 2-фенилпропионовая кислота Побочные продукты: бензальдегид, фенилацетальдегид, ацетофенон, 2-фенилэтанол
4-Винилциклогексен	3-циклогексенпропионовая кислота

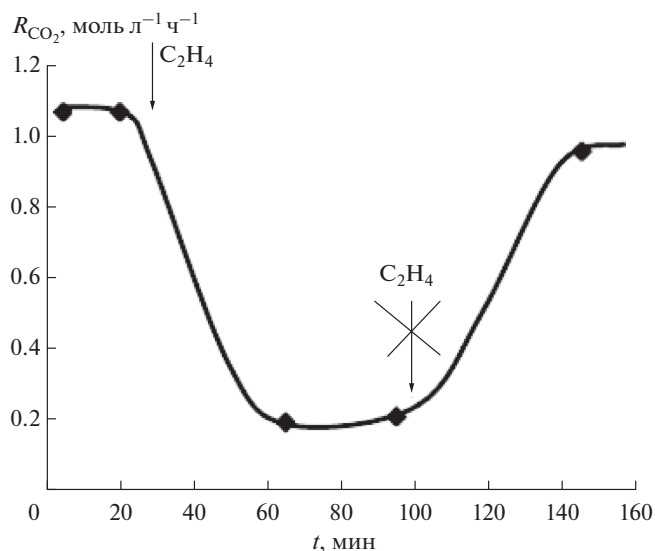


Рис. 1. Влияние введения этилена на скорость образования CO_2 . Условия: ТГФ, 30°C , $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6 \text{ M}$, исходное соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 \approx 1 : 1 : 1$.

чивается, что обусловлено насыщением тетрагидрофурана пропиленом. На 2-ом и 4-ом часах опыта наблюдается раздвоение этой полосы на полосы при 1656 и 1644 см^{-1} (более интенсивное поглощение при 1644 см^{-1}). Через 1 ч после начала опыта (25 мин после включения подачи

пропилена) появляется п. п. при $\sim 1736 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает в ходе опыта достаточно с большой скоростью. Эта полоса соответствует частоте валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы, что свидетельствует об образовании масляной и изомасляной кислоты. Формирование этих продуктов также подтверждено методом газовой хроматографии по времени выхода чистых образцов.

В работе [8] было исследовано влияние природы аниона в соли палладия на характер сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена и проведено сравнение активности каталитической системы $\text{PdX}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$ при использовании различных соединений палладия (бромид, ацетат, хлорацетат, пивалат и циклогексилкарбоксилат). Показано, что скорость образования основного продукта сопряженного процесса (циклогексанкарбоновой кислоты) мало зависит от донорно-акцепторных свойств аниона, но его размер влияет на скорости окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования циклогексена [8]. В случае сопряженного процесса гидрокарбоксилирования пропилена нами было изучено влияние природы анионов на региоселективность процесса. Литературные данные о значениях полярного (σ_t) и стерического (E_s) эффектов (констант уравне-

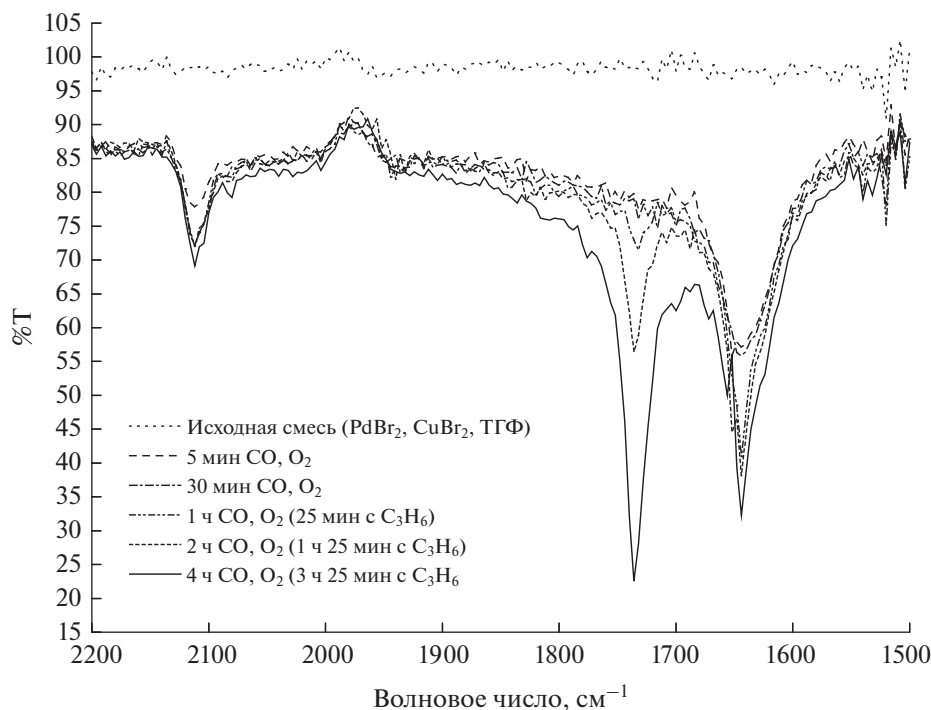


Рис. 2. Эволюция ИК-спектров контактного раствора при проведении процесса гидрокарбоксилирования пропилена. Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$; $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0.2 \text{ M}$, $P_{\text{CO}} : P_{\text{O}_2} \approx 1 : 1$.

Таблица 2. Экспериментальные значения скоростей образования CO_2 , изомасляной и n -масляной кислот в зависимости от природы аниона, связанного с палладием, и литературные значения σ_t и E_s [9]*

PdX ₂	<i>R</i> _{CO2}	<i>R</i> _{изомасл.к.}	<i>R</i> _{<i>n</i>-масл.к.}	<i>n</i> / <i>изо</i>	σ _t	<i>E</i> _s
	моль л ^{−1} ·ч ^{−1}					
PdBr ₂	0.44	0.102	0.015	0.15	0.45	—
PdBr ₂	0.45	0.074	0.013	0.18	0.45	—
PdBr ₂	0.42	0.079	0.013	0.16	0.45	—
Pd(CH ₃ COO) ₂	0.05	0.017	0.003	0.18	0	0
Pd((CH ₃) ₃ CCOO) ₂	0.28	0.008	0.001	0.12	−0.3	−1.54
Pd(CH ₂ ClCOO) ₂	0.15	0.013	0.002	0.15	1.05	−0.24
Pd(C ₆ H ₁₁ COO) ₂	0.25	0.013	0.004	0.33	−0.5	−0.79

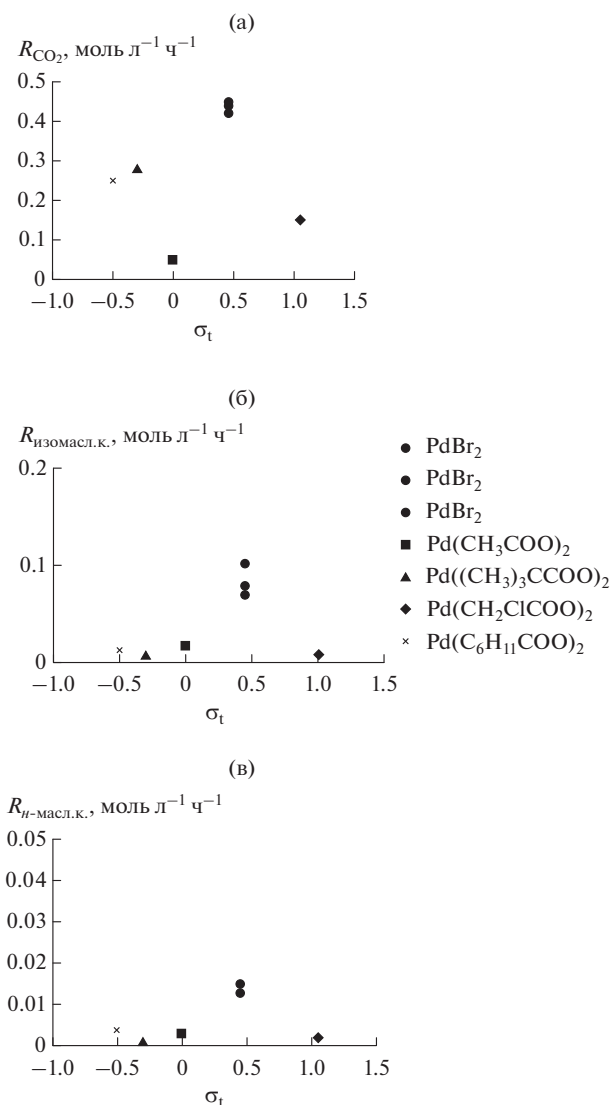
*Условия: ТГФ, 30°C , $[\text{PdX}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6 \text{ M}$, исходное соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_6 \approx 1 : 1 : 1$.

ния Тафта) для анионов [9], а также полученные данные для скоростей образования продуктов ($R_{\text{прод}}$) сведены в табл. 2. Воспроизводимость опытов проверяли в экспериментах с использованием бромид палладия. Проведенные три опыта показали удовлетворительную воспроизводимость (табл. 2, на рис. 3 этим опытам соответствуют круглые значки). Четкой зависимости скоростей образования продуктов от полярного эффекта, как и при гидрокарбоксилировании циклогексена, не наблюдается, т.е. электронные свойства анионов и в этом случае мало влияют на скорости образования CO_2 (R_{CO_2}) (рис. 3а) и кислот ($R_{n\text{-масл.к.}}$ и $R_{\text{изомасл.к.}}$) (рис. 3б, 3в).

При уменьшении размера аниона (изменении E_s от −2 до 0) R_{CO_2} уменьшается (рис. 4а), а $R_{n\text{-масл.к.}}$ и $R_{\text{изомасл.к.}}$ увеличиваются (рис. 4б, 4в), но на региоселективность процесса стерические свойства влияют мало. Во всех проведенных опытах преобладает образование изомасляной кислоты ($R_{\text{изомасл.к.}}$ в несколько раз превышает $R_{n\text{-масл.к.}}$).

Таким образом, скорости образования основных продуктов сопряженного процесса мало зависят от донорно-акцепторных свойств аниона, но его размер влияет на скорости окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования алкенов. Показано, что в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$ для всех алкенов в мягких условиях возможно организовать гидрокарбоксилирование в сопряжении с окислением монооксида углерода, в результате которого образуются карбоновые кислоты.

Следующим этапом работы было изучение возможности сопряженного гидрокарбоксилирования других ненасыщенных соедине-

**Рис. 3.** Зависимости скоростей образования CO_2 (а), изомасляной кислоты (б) и n -масляной кислоты (в) от полярного эффекта.

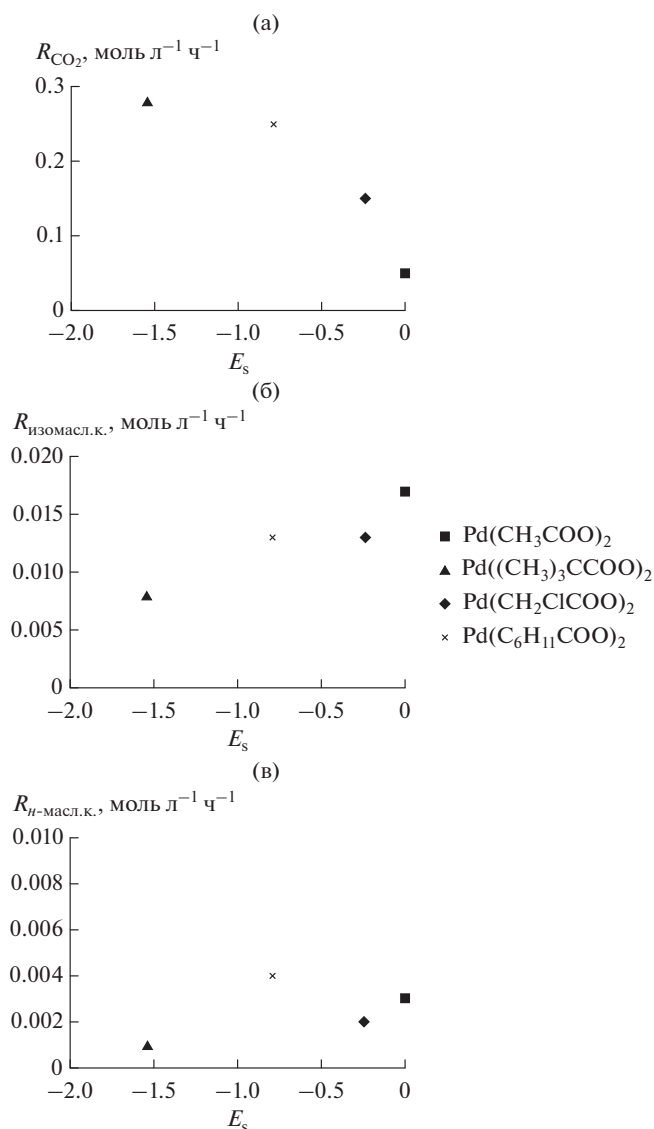


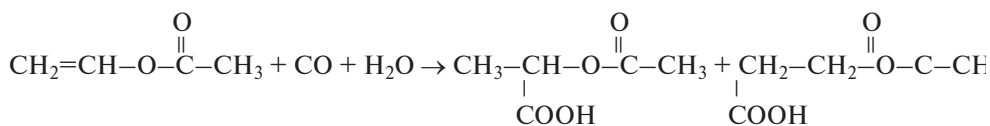
Рис. 4. Зависимости скоростей образования CO_2 (а), изомасляной кислоты (б) и n -масляной кислоты (в) от стерического эффекта.

ний — кислородсодержащих алкенов. Первый рассматриваемый субстрат — винилацетат. Гидрокарбоксилирование винилацетата (ВА) может иметь практический интерес, так как одним из продуктов этого процесса является α -ацетоксипропионовая кислота [10], из которой гидролизом можно получить молочную кислоту — ценный продукт органического синтеза, применяемый в пищевой промышленности и в производстве биоразлагаемых полимеров. Ниже приведена показана предполагаемая схема (схема 1) сопряженного процесса гидрокарбоксилирования винилацетата и дальнейшего получения молочной кислоты. В ходе гидрокарбоксилирования помимо α -ацетоксипропионовой кислоты может образоваться 3-ацетоксипропионовая кислота.

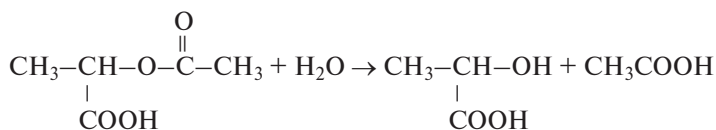
В качестве растворителей использованы тетрагидрофуран (ТГФ), уксусная кислота (УК) и этиловый спирт. Анализ реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии. Идентификацию жидких продуктов осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии. В табл. 3 представлены результаты экспериментов. Образование α -ацетоксипропионовой кислоты и других производных молочной кислоты зафиксировано не было.

Ацетальдегид и уксусная кислота — продукты гидролиза винилацетата, который протекает довольно интенсивно в изучаемых системах.

Присутствие муравьиной кислоты свидетельствует о наличии необходимого для сопряженного процесса гидридного комплекса палладия [11] (схема 2). Однако, вероятно из-за акцепторного эффекта ацетатной группы, гидрокарбоксилирование винилацетата до α -ацетоксипропионовой кислоты в мягких условиях не наблюдается.



α -Ацетоксипропионовая кислота



Молочная кислота

Схема 1. Предполагаемая схема сопряженного процесса гидрокарбоксилирования винилацетата и дальнейшего получения молочной кислоты.

Таблица 3. Полученные результаты экспериментов в реакционных системах гидрокарбоксилирования винил-ацетата

Каталитическая система	Условия проведения процесса	Скорость образования CO_2^* , моль $\text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	Идентифицированные продукты
$\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O}$	$[\text{PdBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.22 \text{ M}$, $[\text{BA}] = 0.9 \text{ M}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$	0.15	ацетальдегид, уксусная кислота, метилформиат, муравьиная кислота, метиловый эфир уксусной кислоты, 1,3-диоксан-2-метил, паральдегид, пропионовая и акриловая кислоты
$\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--УК--H}_2\text{O}$	$[\text{PdBr}_2] = 0.045 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.88 \text{ M}$, $[\text{BA}] = 0.9 \text{ M}$, $T = 60^\circ\text{C}$, $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$	0.02	паральдегид
$\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$	$[\text{PdBr}_2] = 0.045 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{BA}] = 0.9 \text{ M}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$	1.2	этиловый эфир муравьиной кислоты, этилацетат, 1,1-диэтоксиэтан

*При установившемся стационарном режиме.

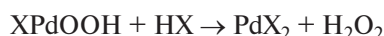
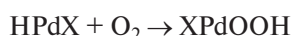
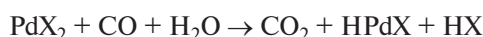
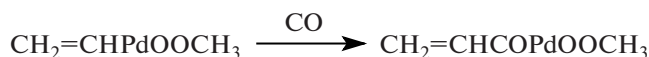
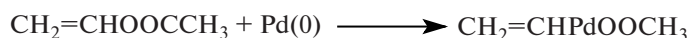
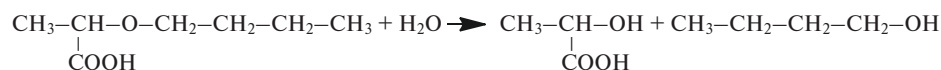
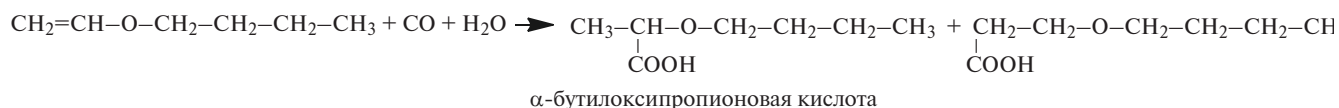
**Схема 2.** Вероятный механизм образования муравьиной кислоты.**Схема 3.** Предполагаемый механизм образования акриловой и пропионовой кислот.**Схема 4.** Предполагаемая схема сопряженного процесса гидрокарбоксилирования винилбутилового эфира и дальнейшего образования молочной кислоты.

Таблица 4. Варьируемые факторы в экспериментах по гидрокарбоксилированию винилбутилового эфира

№ опыта	$V_{\text{CO}} : V_{\text{O}_2}$	[PdBr ₂]	[Pd(CH ₃ COO) ₂]	[CuBr ₂]	[LiBr·2H ₂ O]	[H ₂ O]	C ₄ H ₉ OH
		М					
1	1 : 1	0.015 М	—	0.005 М	—	0.3 М	1 мл
2	1 : 1	—	0.045 М	—	—	1.2 М	—
3	1 : 1	—	0.045 М	0.015 М	—	0.8 М	—
4	1 : 1	—	0.005 М	0.015 М	—	0.6 М	—
5	2.75 : 1	—	0.005 М	0.015 М	—	0.6 М	—
6	1 : 1	—	0.005 М	0.015 М	—	0.4 М	1 мл
7	1 : 1	0.045 М	—	—	0.01 М	0.6 М	—
8	1 : 1	—	0.005 М	—	0.01 М	0.8 М	—
9	1 : 1	0.005 М	—	—	0.005 М	0.6 М	—

Прочерки означают отсутствие соответствующего компонента

Появление в реакционном растворе небольших количеств акриловой и пропионовой кислоты можно объяснить схемой с участием Pd(0) (схема 3).

В качестве следующего алкена был выбран винилбутиловый эфир (ВБЭ). В ходе изучаемого процесса мы предполагали получить α -бутилоксипроионовую кислоту, из которой можно синтезировать молочную кислоту (схема 4).

Гидрокарбоксилирование винилбутилового эфира проводили в следующих условиях: растворитель — тетрагидрофуран, $T = 30^\circ\text{C}$, [ВБЭ] = 0.9 М. Объем реакционного раствора во всех случаях составлял 5 мл. Варьируемые факторы в этих опытах приведены в табл. 4.

Во всех опытах с течением времени концентрация винилбутилового эфира резко снижается практически до нуля. Это обусловлено тем, что винилбутиловый эфир интенсивно вступает в побочные превращения. В первую очередь с большой скоростью идет гидролиз винилбутилового эфира с образованием ацетальдегида и бутилового спирта. Гидролиз начинает протекать уже в исходном реакционном растворе до контакта с газами. Для уменьшения доли побочных реакций, в частности, гидролиза винилбутилового эфира, в опытах было предпринято следующее:

- 1) добавление бутилового спирта (опыты 1, 6);
- 2) использование ацетата палладия вместо бромида палладия (опыты 2–6, 8);
- 3) использование бромида лития вместо бромида меди(II) (опыты 7–9).

Однако расходование винилбутилового эфира на побочные реакции сильно снизить не удалось.

Для идентификации продуктов методом хромато-масс-спектрометрии проведены два дополнительных опыта и, соответственно, получены контактные растворы из следующих реакционных систем:

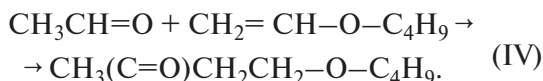
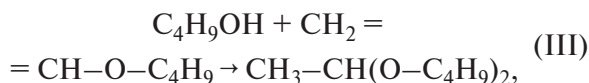
— **опыт 10.** PdBr₂ (0.005 М)—CuBr₂ (0.005 М)—ТГФ—ВБЭ (0.9 М) + CO, O₂ (CO : O₂ = 1 : 1) + H₂O (0.6 М);

— **опыт 11.** PdBr₂ (0.002 М)—CuBr₂ (0.005 М)—ТГФ—ВБЭ (~0.45 М) (ВБЭ вводится в ходе опыта) + CO, O₂ (CO : O₂ = 1 : 1) + H₂O (0.3 М).

В опыте 10, несмотря на относительно низкие концентрации бромидов палладия и меди, также наблюдается резкое снижение концентрации винилбутилового эфира в ходе процесса. Поэтому в опыте 11 концентрация бромида палладия была уменьшена до 0.002 М, концентрация воды — до 0.3 М. В опыте 11 винилбутиловый эфир вводили непосредственно в ходе эксперимента (т.е. уже при контактировании с СО и O₂).

Результаты хромато-масс-спектрометрии показали, что в опыте 11 присутствует в небольшом количестве производное молочной кислоты, а именно — изобутиллактат (2-метилпропиловый эфир 2-гидроксипропановой кислоты). Из побочных продуктов в двух исследуемых растворах имеется значительное количество 1,1-дибутоксизтана (бутана, 1,1'-[этилиденбис(окси)]бис-); 4-бутоксиз-2-бутанона. 1,1-Дибутоксизтан вероятно образуется в ходе взаимодействия бутилового спирта с винилбутиловым эфиром (III), а 4-бу-

токси-2-бутанон — по реакции ацетальдегида с винилбутиловым эфиром (IV):



В свою очередь, бутиловый спирт и ацетальдегид — это продукты гидролиза винилбутилового эфира.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Показано, что в каталитической системе $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2-\text{TGF}-\text{H}_2\text{O}$ сопряженный процесс гидрокарбоксилирования углеводов с двойной связью имеет общий характер: в мягких условиях возможно организовать получение карбоновых кислот.

2) В реакционных системах $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2$ —органический растворитель— H_2O —винилацетат + CO , O_2 были идентифицированы карбоновые кислоты: муравьиная, акриловая и пропионовая. Образование муравьиной кислоты подтверждает присутствие необходимого для сопряженного процесса гидридного комплекса палладия. Однако, вероятно из-за акцепторного эффекта ацетатной группы, гидрокарбоксилирование винилацетата до α -ацетоксипропионовой кислоты в мягких условиях не наблюдается.

3) Изучена возможность организации сопряженного процесса гидрокарбоксилирования винилбутилового эфира. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено образование изобутиллактата (2-метилпропиловый эфир 2-гидроксипропановой кислоты) при введении ВБЭ непосредственно в реактор во время опыта. Практически использовать винилбутиловый эфир в качестве субстрата для получения производной молочной кислоты в этих условиях затруднительно из-за преимущественного протекания побочных реакций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках инициативной НИР “Механизмы катализа окисления монооксида углерода, конденсации-гидрирования кетонов и эпексидирования алкенов гетероген-

ными катализаторами на основе палладия и титана” (шифр темы 197-ИТХТ) с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Badea G.-I., Radu G.L. Carboxylic acid: key role in life sciences. IntechOpen, 2018. 94 p.
2. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Ленинград: Химия, 1971. 216 с.
3. Yuan Q., Song X., Feng S., Jiang M., Yan L., Li J., Ding Y. // Chem. Commun. 2021. V. 57. № 4. P. 472.
4. Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275. (Bruk L.G., Temkin O.N. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 3. P. 277.)
5. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 1. С. 29. (Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. // Tonk. Khim. Tekhnol. (Fine Chem. Technol.) 2023. V. 18. № 1. P. 29.)
6. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 4. С. 408. (Putin A.Yu., Katsman E.A., Bruk L.G. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 4. P. 412.)
7. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. // Вестн. МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.
8. Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадулина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373. (Putin A. Yu., Bychkova E. Yu., Trunilina K. V., Zakgeim A. Y., Katsman E. A., Shishilov O. N., Oshani-na I. V., Temkin O. N., Bruk L. G., Akhmadullina N. S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 359.)
9. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. Москва—Ленинград: Химия, 1965. Т. 3.
10. Патент US4377708A, 1983.
11. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702. (Bruk L.G., Temkin O.N., Abdullaeva A.S., Timashova E.A., Bukina E. Yu., Odintsov K. Yu., Oshanina I. V. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 5. P. 678.)

Organization of Coupled Processes of Hydrocarboxylation of Alkenes of Various Nature

A. Yu. Putin^{1, *}, D. N. Novak¹, L. G. Bruk¹

¹MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies,
86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

*e-mail: putin@mirea.ru

The regularities of the alkene hydrocarboxylation process in conjugation with the carbon monoxide oxidation reaction in the $\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--THF--H}_2\text{O}$ catalytic system were studied. Cyclohexene, styrene, 1-hexene, 1-octene, 4-vinylcyclohexene, ethylene, propylene, vinyl acetate, vinyl butyl ether were used as substrates. The obtained products were identified by gas chromatography and chromatograph mass spectrometry.

Keywords: coupled processes, CO oxidation to CO_2 , palladium(II) bromide complexes, copper bromide complexes, alkenes hydrocarboxylation, carboxylic acids

FUNDING

The work was carried out within the framework of the initiative research project “Mechanisms of catalysis of carbon monoxide oxidation, condensation-hydrogenation of ketones and epoxidation of alkenes by heterogeneous catalysts based on palladium and titanium” (topic code 197-ITHT) using the equipment of the Shared Use Center of RTU MIREA, which received support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the Agreement dated 01.09.2021 no. 075-15-2021-689.