

## Краткая информация о проекте

Наименование	АР09058656 «Разработка научных основ металлокомплексного гидроалкоксикарбонилирования C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> олефинов нефтепереработки»
Актуальность	Проблема рационального использования крупнотоннажного побочного продукта нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) – C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> олефинов технологических газов – весьма актуальна и имеет большую практическую значимость. В Проекте предлагается разработка научных основ синтеза практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот, карбонилированием C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> олефинов технологических газов НПЗ монооксидом углерода и спиртами в присутствии металлокомплексных катализаторов при низком давлении монооксида углерода.
Цель	Разработать научные основы металлокомплексного гидроалкоксикарбонилирования C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> олефинов нефтепереработки используемых для синтеза практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот – биологически активные лекарственные средства, душистые вещества, растворители и др.
Задачи	<p><i>Задача I.</i> Разработка высокоэффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов для реакции гидроалкоксикарбонилирования C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> олефинов в мягких условиях проведения процесса (давление СО не выше 2,0 МПа, температура не выше 100 °С).</p> <p><i>Задача II.</i> Определение оптимальных параметров проведения реакции гидроалкоксикарбонилирования C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> олефинов при низких давлениях монооксида углерода (<math>\leq 2,0</math> МПа) в присутствии разработанных эффективных каталитических систем на основе комплексов переходных металлов с фосфорорганическими лигандами и различных стабилизаторов и промоторов. Исследование кинетики и механизма протекания изучаемой реакции.</p> <p><i>Задача III.</i> Возможности повторного использования металлокомплексных катализаторов реакции гидроалкоксикарбонилирования олефинов и методы их регенерации для удешевления процесса.</p> <p><i>Задача IV.</i> Разработать типовые лабораторно-технологические регламенты получения практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот из олефинов технологических газов нефтепереработки.</p>
Ожидаемые достигнутые результаты	<p><b>и Ожидаемые результаты:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Будут опубликованы 2 статьи в международных рецензируемых журналах из первых трех квартилей (Q1, Q2, Q3) базы данных Web of Science.</li> <li>- Будут опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (КОКСОН)</li> </ul>

- Будет издано одно учебное пособие в издательстве «Қазак университеті»

- Будет получен один охранный документ в виде Патента РК

**Достигнутые результаты:**

- Впервые проведена сравнительная каталитическая активность ряда фосфиновых комплексов Pd и свободных лигандов в трехкомпонентных системах реакции гидроэтоксикарбонилирования октена-1, также определены оптимальные условия ( $T=120^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}=5,0$  МПа,  $\tau=5$  часов) проведения процесса в присутствии системы  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ , при которых выход целевых продуктов достигла 88,5%.

- Установлена каталитическая активность трехкомпонентной системы  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ , содержащей в качестве промотора  $\text{AlCl}_3$ , в реакции гидроэтоксикарбонилирования пентена-1. Реакция протекает с образованием двух изомерных продуктов линейного (этиловый эфир капроновой кислоты (ЭЭКК)) и разветвленного строения (этиловый эфир 2-метилвалериановой кислоты (ЭЭ-2-МВК)). Найдены оптимальные условия проведения реакции, при которых выходы целевых продуктов (сумма изомерных сложных эфиров ЭЭКК и ЭЭ-2-МВК) достигает 74,72 %.

- Исследована активность различных спиртов в реакции гидроалкоксикарбонилирования гексена-1 в присутствии двух каталитических систем: 1.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  (ментол, циклогексанол, этанол, пропанол, изо-пропанол, бутанол, изобутанол, бензиловый спирт) и 2.  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  (этанол, пропанол-1, бутанол-1, изоамиловый спирт, изобутанол, пентанол-1, аллиловый и третбутиловый спирт). Установлены оптимальные параметры проведения процесса (температура, давления и продолжительность реакции) для реакции гидропропоксикарбонилирование и гидробутоксикарбонилирование гексена-1 при которых выходы целевых продуктов достигают 91,78% и 91,55% соответственно.

- Исследована активность каталитической системы  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ , содержащей  $\text{AlCl}_3$  в качестве промотора, в реакции гидроэтоксикарбонилирования циклогексена, определены оптимальные параметры:  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{Pd}]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3] = 870:435:1:6:8$ ,  $P_{\text{CO}} = 2,5$  МПа,  $T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 6$  ч. При этих параметрах выход этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты составил 85,2 %.

- Определены оптимальные параметры процесса гидроэтоксикарбонилирования циклопентена трехкомпонентной системой  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ . При мольном соотношении исходного реагента  $[\text{C}_5\text{H}_8]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]=2:1$ , при мольном соотношении компонента каталитической системы  $[\text{Pd}]:[\text{PPh}_3]:[\text{AlCl}_3]$  в соотношении 1:6:10 и при  $T=120^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}}=25$  атм. и продолжительностью реакции  $\tau=6$  часов синтезирован этилциклопентанкарбоксилат с выходом 75,74%.

	<p>- Предложен механизм протекания реакции гидроэтоксикарбонилирования циклогексена в присутствии трехкомпонентной каталитической системы <math>\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3</math>.</p> <p>- Разработан лабораторно-технологический регламент получения этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты реакцией гидроэтоксикарбонилирования циклогексена в присутствии системы <math>\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3</math>.</p>
<p>Имена и фамилии членов исследовательской группы с их идентификаторами (Scopus Author ID, Researcher ID, ORCID, при наличии) и ссылками на соответствующие профили</p>	<p>Научный руководитель проекта – <b>Кудайбергенов Нурболат Жарылкасынулы</b> (<a href="https://orcid.org/0000-0002-4641-6779">https://orcid.org/0000-0002-4641-6779</a>), доктор философии (PhD) по химии. Индекс Хирша (h-index) Кудайбергенова Н.Ж. согласно базе данных составляет 3 (Web of Science/Scopus). <b>Жаксылыкова Гулбану Жаксылыковна</b> (<a href="https://orcid.org/0000-0003-2390-0688">https://orcid.org/0000-0003-2390-0688</a>), кандидат химических наук. Индекс Хирша 2 (Web of Science и Scopus). <b>Канапиева Фатима Мухидиновна</b> (<a href="https://orcid.org/0000-0002-9829-3117">https://orcid.org/0000-0002-9829-3117</a>), кандидат химических наук. Ф.М. Канапиева имеет h-индекс 1 (Web of Science и Scopus). <b>Зыкай Меруерт Халыккызы</b> (<a href="https://orcid.org/0000-0002-4853-9983">https://orcid.org/0000-0002-4853-9983</a>), кандидат химических наук. <b>Пьетробон Лука</b>. В настоящее время является PhD-докторантом Венецианского университета Ка Фоскари (Италия, Венеция). Индекс Хирша Пьетробон Лука согласно базы данных Web of Science/Scopus, составляет 4. <b>Мейрбеков Нурканат Аязбайулы</b> (<a href="https://orcid.org/0000-0001-6440-3544">https://orcid.org/0000-0001-6440-3544</a>), магистр техники и технологии. PhD-докторант 1-курса по специальности «Химия» КазНУ им. аль-Фараби <b>Мамырхан Диана Батырханкызы</b>, магистрант 1-го курса по специальности «Нефтехимия» КазНУ им. аль-Фараби</p>
<p>Список публикаций со ссылками на них</p>	<p>За 2021 год</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Kudaibergenov, N.Zh., Shalmagambetov, K.M., Vavasori, A., Zhaksylykova, G.Zh., Kanapiyeva, F.M., Almatkyzy, P., Mamyrkhan, D.B., &amp; Bulybayev, M. (2021) The use of Lewis acid <math>\text{AlCl}_3</math> as a promoter in the Pd-complex catalytic system of the Циклогексен гидроэтоксикарбонилирование reaction. Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry, 102(2), 8-17. <a href="https://doi.org/10.31489/2021Ch2/8-17">https://doi.org/10.31489/2021Ch2/8-17</a></li> <li>2. Bulybayev M.E., Almatkyzy P., Mamyrkhan D.B., Kalen G., Zhaksylykova G.Zh. The use of alcohols in pd-complex catalyzed system for the hydroethoxycarbonylation of hexene-1 // Proceedings of the 11th International Beremzhanov congress on chemistry and chemical technology. – 2021. – P.138-139.</li> <li>3. Алматықызы П., Жаксылыкова Ж. Сызықты олефиндерді әр түрлі спирттермен палладийдің фосфинді комплекстерінің қатысында карбонилдеу // «Фараби әлемі» атты конференция материалдары. – 2021. – С.135.</li> <li>4. Shalmagambetov K.M., Kudaibergenov N.Zh Zhaksylykova G.Zh., Almatkyzy P., Mamyrkhan D.B., Bulybayev M., Esenov A. Carbonylation of olefins by carbonmonoxide and alcohols in the presence of Pd-complex catalytic system // MATEC Web of</li> </ol>

	<p>Conferences. – 2021. – №340.  <a href="https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001023">https://doi.org/10.1051/mateconf/202134001023</a></p> <p>За 2022 год</p> <p>1. Shalmagambetov K.M., Zhaksylykova G.Zh., Kanapiyeva F.M., Kudaibergenov N.J., Abyzbekova G.M. Ethoxycarbonylation of pentene-1 in the presence of PdCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> system. Chem. J. Kaz., 2022, 3(79), 110-119.  <a href="https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.84">https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.84</a></p> <p>2. Алматықызы П., Булыбаев М., Кенжаева А., Жаксылыкова Ж. СЫЗЫҚТЫ ОЛЕФИНДЕРДІ ӘР ТҮРЛІ СПИРТТЕРМЕН ПАЛЛАДИЙДІҢ ФОСФИНДІ КОМПЛЕКСТЕРІНІҢ ҚАТЫСЫНДА КАРБОНИЛДЕУ // «Фараби әлемі» атты конференция материалдары. – 2022. – С.109.</p> <p>За 2023 год</p> <p>1. Zhaksylykova G. Zh., Shalmagambetov K. M., Kudaibergenov N. Zh., Kanapiyeva F. M., Bulybaev M.E., N. Bolatkyzy, A. Azimbay. Hydroethoxycarbonylation of cyclopentane in the presence of a three-component PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> system. Нефть и газ. 2023. №3. С.139-152.  <a href="https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-3.11">https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-3.11</a></p> <p>2. Zhaksylykova G. Zh., Bolatkyzy N., Bulybaev M.E., Orynbasar B.K., Appaz A.N., Beibitbek G. Investigation of the activity of catalytic systems based on Ni and Co complexes in hydroalkoxycarbonylation reactions. IX International Russian-Kazakhstan International Conference "Chemical Technology of Functional Materials". May 25-27, 2023. P. 239.</p> <p>3. Kairzhan Shalmagambetov, Andrea Vavasori, Gulbanu Zhaksylykova, Fatima Kanapiyeva, Meruyert Zykay, Nurbolat Kudaibergenov. Lewis acids as co-catalyst in Pd-based catalysed systems of hydroethoxycarbonylation reaction of octene-1 // Open Chemistry. 2023. №21. 20230156. DOI:  <a href="https://doi.org/10.1515/chem-2023-0156">https://doi.org/10.1515/chem-2023-0156</a></p> <p>4. Zhaksylykova, G.; Shalmagambetov, K.; Kanapiyeva, F.; Kudaibergenov, N.; Bulybayev, M.; Zykai, M.; Abyzbekova, G.; Balykbayeva, G. The Role of Alcohols in the Hexene-1 Hydroalkoxycarbonylation Reaction with Catalysts Based on Palladium Complexes. <i>Catalysts</i> 2023, 13(12), 1507;  <a href="https://doi.org/10.3390/catal1312150">https://doi.org/10.3390/catal1312150</a></p>
Информация о патентах	<p>Способ получения этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты. Шалмагамбетов К. М., Жаксылыкова Г. Ж., Канapieва Ф.М., Кудайбергенов Н.Ж., Мамырхан Д.Б. Патент на полезный модель РК. № 6933. 11.03.2022.</p>



