

Жоба туралы қысқаша ақпарат

Жоба аты	AP09058656 «Мұнайөңдеудегі C ₄ -C ₁₀ олефиндерін металкомплекті гидроалкоксихарбонилдеудің ғылыми негіздерін жасау»
Жоба өзектілігі	Мұнай өңдеу зауыттарының (МӨЗ) ауқымды жанама өнімдерін – технологиялық газдардың C ₄ -C ₁₀ олефиндерін ұтымды пайдалану мәселесі өте өзекті және үлкен практикалық мәнге ие. Жоба көміртек оксидінің төмен қысымында металл комплексті катализаторлардың қатысуымен мұнай өңдеу газдарының C ₄ -C ₁₀ олефиндерін көміртегі тотығымен және спирттермен карбонилдеу жолымен карбон қышқылдарының практикалық құнды күрделі эфирлерін синтездеудің ғылыми негіздерін әзірлеуді ұсынады.
Жоба мақсаты	Карбон қышқылдарының іс жүзінде құнды күрделі эфирлерін, яғни биологиялық белсенді дәрілік заттарды, хош иісті заттарды, еріткіштерді және т. б. синтездеу үшін қолданылатын C ₄ -C ₁₀ олефиндерін металкомплекті гидроалкоксихарбонилдеудің ғылыми негіздерін әзірлеу.
Жоба міндеттері	<i>Тапсырма I.</i> Үдерістің жұмсақ жағдайларында (СО қысымы 2,0 МПа жоғары емес, температура 100 °С жоғары емес) C ₄ -C ₁₀ олефиндерінің гидроалкоксихарбонилдену реакциясы үшін фосфорорганикалық лигандтары және әртүрлі тұрақтандырғыштары мен промоторлары бар өтпелі металл кешендері негізінде жоғары тиімді каталитикалық жүйелерді жасау. <i>Тапсырма II.</i> Фосфорорганикалық лигандтары және әртүрлі тұрақтандырғыштары мен промоторлары бар өтпелі металл кешендері негізінде жасалған тиімді каталитикалық жүйелердің қатысуымен көміртегі тотығының төмен қысымында ($\leq 2,0$ МПа) C ₄ -C ₁₀ олефиндерінің гидроалкоксихарбонилдену реакциясының оңтайлы параметрлерін анықтау. Зерттелетін реакцияның кинетикасы мен механизмін зерттеу. <i>Тапсырма III.</i> Олефиндердің гидроалкоксихарбонилденуі реакциясы үшін металл комплексті катализаторларды қайта пайдалану мүмкіндігі және процестің құнын төмендету үшін оларды регенерациялау әдістері. <i>Тапсырма IV.</i> Мұнай өңдеуден алынатын технологиялық газдардың олефиндерінен карбон қышқылдарының практикалық құнды күрделі эфирлерін алудың үлгілік зертханалық және технологиялық регламенттерін әзірлеу.
Күтілетін және қол жеткізілген нәтижелер	Күтілетін нәтижелер: - 2 мақала Web of Science деректер қорының алғашқы үш квартилінен (Q1, Q2, Q3) халықаралық рецензияланған журналдарда жарияланады. - 3 мақала Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым сапасын қамтамасыз ету комитеті (КОКСОН) ұсынған журналдарда жарияланады. - «Қазақ университеті» баспасынан бір оқулық шығады.

- Бір қорғау құжаты Қазақстан Республикасының патенті түрінде алынады

Қол жеткізілген нәтижелер:

- Алғаш рет октен-1 гидроэтоксикарбонилдеу реакциясы үшін үш компонентті жүйелердегі Pd және бос лигандтардың бірқатар фосфиндік кешендерінің салыстырмалы каталикалық белсенділігі жүргізіліп, PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ жүйесінің қатысуымен процесті жүргізу үшін оптималды жағдайлар (T=120⁰C, P_{CO}=5,0 МПа, τ=5 сағат) анықталды, мақсатты өнімдердің шығымы 88,5% жетті.

- Құрамында промотор ретінде AlCl₃ бар PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ үш компонентті жүйенің пентен-1 гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы каталикалық белсенділігі анықталды. Реакция сызықты (капрон қышқылының этил эфирі (КҚЭЭ)) және тармақталған құрылымды (2-метилвалериан қышқылының этил эфирі (2-МВҚ-ЭЭ)) екі изомерлі өнімінің түзілуімен жүреді. Мақсатты өнімдердің шығымы (КҚЭЭ және 2-МВҚ-ЭЭ изомерлік эфирлерінің қосындысы) 74,72%-ға жететін оптималды реакция жағдайлары табылды.

- Екі каталикалық жүйенің қатысуымен гексен-1 гидроалкоксикарбонилдену реакциясындағы әртүрлі спирттердің белсенділігі зерттелді: 1 Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH (ментол, циклогексанол, этанол, пропанол, изо-пропанол, бутанол, изобутанол, бензил спирті) және 2. PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ (этанол, пропанол-1, бутанол-1, изоамил спирті, изобутанол, пентанол-1, аллил және терт-бутил спирті). 1-гексеннің гидропропоксикарбонилденуі және гидробутоксикарбонилденуі үшін процестің оптималды параметрлері (температура, қысым және реакция ұзақтығы) белгіленді, мақсатты өнімдердің шығымы сәйкесінше 91,78% және 91,55% жетеді.

- Циклогексеннің гидроэтоксикарбонилдену реакциясында промотор ретінде құрамында AlCl₃ бар PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ каталикалық жүйесінің белсенділігі зерттеліп, оңтайлы параметрлері анықталды: [C₆H₁₀]:[C₂H₅OH]:[Pd]:[PPh₃]:[AlCl₃] = 870 :435:1:6:8, P_{CO} = 2,5 МПа, T = 120 °C, τ = 6 сағ. Осы параметрлермен циклогексанкарбон қышқылы этил эфирінің шығымы 85,2% құрады.

- PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ үш компонентті жүйені қолдану арқылы циклопентеннің гидроэтоксикарбонилденуі процесінің оңтайлы параметрлері анықталды. Бастапқы реагенттің молярлық қатынасында [C₅H₈]:[C₂H₅OH]=2:1, каталикалық жүйе компонентінің молярлық қатынасында [Pd]:[PPh₃]:[AlCl₃]=1:6:10 қатынасында және T=120⁰C, P_{CO} =25 атм. және реакция ұзақтығы τ=6 сағат болғанда, этил циклопентан карбоксилаты 75,74% шығыммен синтезделді.

- PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ үш компонентті каталикалық жүйесінің қатысуымен циклогексеннің

	<p>гидроэтоксикарбонилдену реакциясының механизмі ұсынылды.</p> <p>- $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ жүйесінің қатысуымен циклогексенді гидроэтоксикарбонилдеу арқылы циклогексанкарбон қышқылының этил эфирін алу үшін зертханалық және технологиялық регламент әзірленді.</p>
<p>Зерттеу тобы мүшелерінің аты-жөні, идентификаторлары (Scopus Author ID, Researcher ID, ORCID, бар болса) және сәйкес профильдерге сілтемелер</p>	<p>Жобаның ғылыми жетекшісі – Құдайбергенов Нұрболат Жарылқасынұлы (https://orcid.org/0000-0002-4641-6779), химия бойынша философия докторы (PhD).</p> <p>Жақсылыкова Гүлбану Жақсылыковна (https://orcid.org/0000-0003-2390-0688), Химия ғылымдарының кандидаты.</p> <p>Канапиева Фатима Мухидиновна (https://orcid.org/0000-0002-9829-3117), Химия ғылымдарының кандидаты.</p> <p>Зыкай Меруерт Халыққызы (https://orcid.org/0000-0002-4853-9983), кандидат химических наук.</p> <p>Пьетробон Лука. Қазіргі уақытта Венециядағы Ка' Фоскари университетінде (Италия, Венеция) PhD кандидаты.</p> <p>Мейрбеков Нұрқанат Аязбайұлы (https://orcid.org/0000-0001-6440-3544), техника және технология магистрі. Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ «Химия» мамандығының 1 курс PhD докторанты</p> <p>Мамырхан Диана Батырханқызы, әл-Фараби атындағы ҚазҰУ «Мұнай химиясы» мамандығының 1 курс магистранты</p>
<p>Жарияланымдар тізімі (URL, DOI көрсетілген)</p>	<p>2021 жылы</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Kudaibergenov, N.Zh., Shalmagambetov, K.M., Vavasori, A., Zhaksylykova, G.Zh., Kanapiyeva, F.M., Almatkyzy, P., Mamyrkhan, D.B., & Bulybayev, M. (2021) The use of Lewis acid AlCl_3 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. https://doi.org/10.31489/2021Ch2/8-17 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. 3. Алматқызы П., Жаксылыкова Ж. Сызықты олефиндерді әр түрлі спирттермен палладийдің фосфинді комплекстерінің қатысында карбонилдеу // «Фараби әлемі» атты конференция материалдары. – 2021. – С.135. 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 Conferences. – 2021. – №340. https://doi.org/10.1051/mateccconf/202134001023 <p>2022 жылы</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(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system. Chem. J. Kaz., 2022, 3(79), 110-119. https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.84</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>2023 жылы</p> <p>1. Zhaksylykova G. Zh., Shalmagambetov K. M., Kudaibergenov N. Zh., Kanapieva F. M., Bulybaev M.E., N. Bolatkyzy, A. Azimbay. Hydroethoxycarbonylation of cyclopentane in the presence of a three-component PDCL₂(PPH₃)₂-PPH₃-ALCL₃ system. Нефть и газ. 2023. №3. С.139-152. https://doi.org/10.37878/2708-0080/2023-3.11</p> <p>2. Zhaksylykova G. Zh., Bolatkyzy N., Bulybaev M.E., Orynassar 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: https://doi.org/10.1515/chem-2023-0156</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; https://doi.org/10.3390/catal1312150</p>
Патент туралы ақпарат	Способ получения этилового эфира циклогексанкарбоновой кислоты. Шалмагамбетов К. М., Жаксылыкова Г. Ж., Канапиева Ф.М., Кудайбергенов Н.Ж., Мамырхан Д.Б. Патент на полезный модель РК. № 6933. 11.03.2022.



