

УДК 541.64:547.315

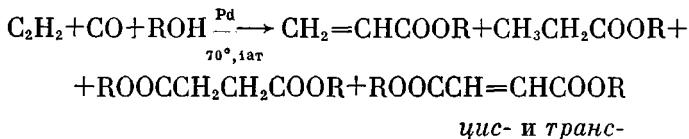
## РЕАКЦИЯ ПОЛИКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА — НОВЫЙ ПУТЬ К ПОЛИЭФИРАМ

Темкин О. Н., Брук Л. Г., Болдырева Л. Б., Бурай А. Х.,  
Слоним И. Я., Алексеева Н. Ф.

Предложен новый метод получения насыщенных и ненасыщенных полиэфиров из ацетилена, оксида углерода и гликоля с участием гомогенных палладиевых катализаторов в мягких условиях ( $70^\circ$ , 1 ат). В полиэфирах методом ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) идентифицированы фрагменты акриловой, янтарной, малеиновой, фумаровой и пропионовой кислот. Исследовано влияние строения гликоля, состава катализитической системы и условий синтеза на характеристики процесса и состав образующихся продуктов.

Основными методами получения полиэфиров являются методы, основанные на реакциях поликонденсации карбоновых кислот (или их ангидридов) с гликолями и сополимерами ангидридов дикарбоновых кислот с алифатическими  $\alpha$ -окисями алкиленов [1]. Ненасыщенные полиэфиры с фрагментами монокислот в качестве концевых групп (в частности, полиэфиракрилаты) получают поликонденсацией соответствующих монокислот, дикислот (или их ангидридов) с гликолями [2]. Полиэфиры получают переэтерификацией сложных эфиров карбоновых дикислот с участием гликолов [1, 3].

Сложные эфиры малеиновой, фумаровой, янтарной, акриловой и пропионовой кислот могут быть получены реакцией карбалкоксилирования ацетилена, протекающей в мягких условиях с участием гомогенных палладиевых катализаторов [4].



Образование нескольких продуктов одновременно является, в общем случае, недостатком процесса. Однако интересно попытаться использовать это обстоятельство для создания одностадийного процесса получения полиэфиров из оксида углерода, ацетилена и гликоляй.

Настоящее сообщение посвящено результатам исследования возможности проведения реакции, которую будем называть реакцией поликарбалкоксилирования ацетилена



где  $\text{Y}$  — концевая группа ( $\text{OH}$ ) гликоля или фрагмент одноосновной кислоты;  $\text{R}'$  — фрагмент дикарбоновой кислоты.

Опыты проводили в проточном по газу, термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фазы [4]. По разности потоков газа на входе и выходе реактора определяли скорость поглощения исходной газовой смеси. Анализ состава газовой и жидкой фазы на содержание гликоля проводили методом ГЖХ. Содержание гликолов определяли на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор — катарометр, насадка 10% ПФМС-4 на полихроме-1, длина колонки 3 м, диаметр 6 мм, газ-носитель гелий, 2,5 л/ч. Температура разделения  $200^\circ$ , стандарт этилбензоат, ток детектора 110 мА. Состав газа определяли на приборе той же марки (детектор — катарометр, сорбент — активированный уголь АР-3, фракция 0,25 — 0,5 мм, длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, газ-носитель — аргон, 1,5 л/ч). Температура разделения  $140^\circ$ .

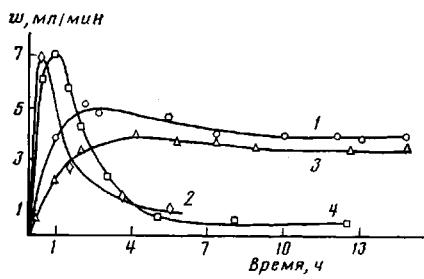


Рис. 1

Рис. 1. Влияние состава катализитических систем  $\text{PdI}_2 - \text{LiI} - \text{HCl}$  (1),  $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 - \text{ДМФА}$  (2),  $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  (3) и  $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{БГФ}$  (4) на скорость поглощения смеси ацетилена и оксида углерода при  $70^\circ$  в среде диэтиленгликоля. Объем раствора 12 (1, 4) и 30 мл (2, 3). БГФ – 3,5,6-бициклофосфит-1,2-*o*-изопропилиден- $\alpha$ ,D-глюкофураноза

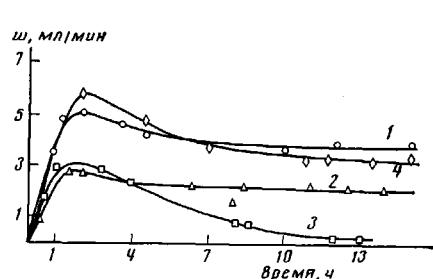


Рис. 2

Рис. 2. Влияние природы многоатомного спирта на скорость поглощения смеси ацетилена и оксида углерода в каталитической системе  $\text{PdI}_2 - \text{LiI} - \text{HCl}$  при  $70^\circ$  и соотношении  $\text{CO} : \text{C}_2\text{H}_2 = 2$ , объем раствора 12 мл. 1 – диэтиленгликоль, 2 – 1,4-бутиленгликоль, 3 – этиленгликоль, 4 – триэтиленгликоль

Качественный и количественный анализ продуктов поликарбалоксилирования ацетилена проводили с использованием метода ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (рабочая частота 200 мГц) регистрировали на приборе СХР-200, а спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рабочая частота 22,63 мГц) – на приборе WH-90 фирмы «Брукнер» методом фурье-преобразования. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  снимали как в режиме с применением широкополосной развязки спин-спинового взаимодействия с протонами, так и в режиме «off resonance» [5]. В качестве растворителей использовали тетрахлорэтан, дейтерохлороформ ( $\text{CCl}_3\text{D}$ ), дейтероакетон ( $\text{D}_3\text{COCD}_3$ ). Внутренним эталоном служил гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого принят нами равным 2,4 м.д. [6]. При всех расчетах сравнивали площади сигналов только однотипных групп, что практически исключает ошибки, обусловленные различием времен релаксации и ядерным эффектом Оверхаузера [7]. Отнесение сигналов в протонных и углеродных спектрах выполнено с помощью спектров структурных аналогов [8] и анализа мультиплетности сигналов.

Поликарбалоксилирование ацетилена проводили в присутствии систем, проявивших каталитическую активность в реакции карбалоксилирования ацетилена [4]. Все использованные системы поглощают исходную газовую смесь ацетилена и оксида углерода, но сильно различаются по активности и стабильности (рис. 1). Наиболее активна и стабильна система  $\text{PdI}_2 - \text{LiI} - \text{HCl}$ . С этой системой проведена большая часть исследований.

На основе спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  в контактных растворах идентифицировали фрагменты следующих кислот акриловой (V) ( $\text{CH}_2=\overset{\text{a}}{\text{CH}}\overset{\text{b}}{\text{CH}}\overset{\text{c}}{\text{COO}}$ ) (мультиплет из 12 пиков с центром при 6,1 м.д. в спектре  $^1\text{H}$  и сигналы 166,79 м.д. (в), 128,68 м.д. (б), 131,75 м.д. (а); проишоновой (II) ( $\text{CH}_3\overset{\text{d}}{\text{CH}}\overset{\text{e}}{\text{CH}}\overset{\text{f}}{\text{COO}}$ ) (сигналы: квадруплет с центром при 2,3 м.д. (з), триплет с центром при 1,07 м.д. (ж), в спектре  $^1\text{H}$  и сигналы 9,55 м.д. (г), 27,78 м.д. (д), 174,95 м.д. – (е) в спектре  $^{13}\text{C}$ ); малениновой (IV) ( $\text{OOCCH}=\overset{\text{g}}{\text{CH}}\overset{\text{h}}{\text{CH}}\overset{\text{i}}{\text{COO}}$ ) (сигналы: синглет при 6,2 м.д. в спектре  $^1\text{H}$  и 130,40 м.д. – (к), 165,74 м.д. – (л) в спектре  $^{13}\text{C}$ ); фумаровой (III) (сигналы: синглет при 6,8 м.д. в спектре  $^1\text{H}$  и 134,09 м.д. – (к), 165,33 м.д. – (л) в спектре  $^{13}\text{C}$ ); янтарной (I) ( $\text{OOCCH}_2\overset{\text{j}}{\text{CH}}\overset{\text{k}}{\text{CH}}\overset{\text{l}}{\text{COO}}$ ) (сигналы: синглет при 2,6 м.д. в спектре  $^1\text{H}$  и 172, 96 м.д. – (м), 29,51 м.д. – (н) в спектре  $^{13}\text{C}$ ). Кроме того, зафиксирован ряд сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , которые пока не удалось отнести к фрагментам определенных кислот ( $\text{CO} - 171,94$  и  $172,18$  м.д.,  $\text{CH}_2 - 33,36$  м.д.,  $\text{CH}_3 - 20,09$  м.д.). На основе тех же спектров были рассчитаны соотношения мольных долей фрагментов кислот в полученных в различных условиях полиэфирах, их средние молекулярные массы.

Влияние строения гликоля исследовали в каталитической системе  $[\text{PdI}_2 - \text{LiI} - \text{HCl}]$  [4]. С наибольшей активностью и стабильностью реакция протекает с участием диэтиленгликоля (рис. 2). В случае использования этиленгликоля максимальная (начальная) скорость поглощения ис-

ходной смеси газов достаточно высока, однако после 4 ч работы катализатор теряет активность. Образуется мелкодисперсный черный осадок, по-видимому, металлического палладия. При прочих равных условиях процесс в гликолях менее стабилен, чем в простых эфирах этиленгликоля. В случае 1,4-бутиленгликоля процесс протекает активнее и стабильнее, чем в случае этиленгликоля, но уступает по этим показателям диэтиленгликолю и триэтиленгликолю.

Существенно различается состав полизифиров, получаемых с участием различных гликолов (табл. 1). Максимальная доля фрагмента акриловой кислоты достигается (как и суммарная доля фрагментов непредельных кислот) в случае использования триэтиленгликоля и 1,4-бутиленгликоля.

Варьирование условий проведения процесса влияет в основном на величину конверсии гликоля, активность и стабильность катализатора. Состав получающегося полизифира изменяется незначительно (табл. 2).

Существенно различны соотношения мольных долей фрагментов различных кислот в составах полизифиров, полученных при использовании различных катализитических систем (табл. 3).

Особенно разительно отличаются мольные доли кислотных компонентов для катализитической системы  $PdBr_2 - P(OPh)_3 - HBr$ , в которой при-

Таблица 1

**Зависимость состава полизифира от строения гликоля  
([PdI<sub>2</sub>] = 0,05 моль/л, CO : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1, 70°, 15 ч)**

Гликоль	Средняя ММ	Соотношение мольных долей кислотных фрагментов					Конвер- сия гли- коля, %
		I	II	III	IV	V	
Этиленгликоль	410	0,6	—	0,4	—	—	16
Диэтиленгликоль	330	0,57	0,43	—	—	—	41
Бутиленгликоль-1,4	400	0,38	0,24	0,07	0,23	0,08	14
Триэтиленгликоль	320	0,47	0,12	0,40	0,20	0,10	25

Таблица 2

**Влияние условий проведения реакции поликарбоксилирования ацетилена на состав полизифира на основе диэтиленгликоля  
([LiI] = 0,1 моль/л, 15 ч)**

T°	[PdI <sub>2</sub> ] моль/л	[HCl]	CO : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Соотношение мольных долей кислотных фрагментов					Средняя ММ	Конвер- сия гли- коля, %
				I	II	III	IV	V		
50	0,05	0,35	2	0,35	0,14	0,14	0,12	0,25	320	33
70	0,05	0,10	3	0,52	0,06	0,12	0,10	0,20	260	63
70	0,05	1,00	1	0,40	0,15	0,21	0,06	0,18	300	57
70	0,40	0,30	1	0,32	0,15	0,15	0,10	0,27	300	70
70	0,05	0,30	1	0,57	0,43	—	—	—	330	41

Таблица 3

**Зависимость состава полизифира от состава катализитической системы  
(Диэтиленгликоль, 70°, 15 ч)**

Катализитическая система	[Pd(HAl) <sub>2</sub> ] моль/л	[HAl] моль/л	[Лиганд] моль/л	CO : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Соотношение мольных долей кислотных фрагментов					другие кислоты
					I	II	III	IV	V	
PdI <sub>2</sub> – LiI – HCl	0,050	0,3	0,10	1	0,57	0,43	—	—	—	—
PdBr <sub>2</sub> – PPh <sub>3</sub> – HBr – ДМФА	0,017	0,1	0,02	1	—	0,65	—	0,35	—	—
PdBr <sub>2</sub> – БГФ – HCl	0,044	0,6	0,11	2	0,40	0,07	0,11	0,11	0,21	0,40
PdBr <sub>2</sub> – HBr – P(OPh) <sub>3</sub>	0,044	0,1	0,10	1	0,31	0,20	—	—	—	0,49

мерно половина кислотных звеньев приходится на неидентифицированные кислотные группы.

Попытки увеличить активность катализатора за счет повышения температуры до  $120^{\circ}$  не увенчались успехом из-за понижения стабильности каталитической системы.

Необходимо отметить, что сравнительно невысокие значения средней молекулярной массы (табл. 1,2), т. е. образование сравнительно коротких молекул полиэфиров, связаны, по-видимому, с недостаточной продолжительностью опытов. Это предположение получило определенное подтверждение в результатах опыта длительностью 40 ч. Условия проведения этого опыта были близки к оптимальным с точки зрения максимальной активности и стабильности катализатора и максимальной конверсии гликоля. В результате опыта получен раствор полиэфира с концентрацией свободного диэтиленгликоля 10%. Конверсия диэтиленгликоля — 86%. Средняя молекулярная масса ~500 ед. Полученный полиэфир имел следующий состав (в скобках приведена мольная доля соответствующего фрагмента): диэтиленгликоль (0,6), соединения I (0,31), II (0,04) и III (0,03). Полиэфир содержит незначительные количества фрагментов малениновой, акриловой и других кислот. Экстракцией хлороформом из полученного полиэфира выделена фракция со средней молекулярной массой 750. Доля этой фракции составляет 25% от массы полиэфира.

Степень ненасыщенности образующегося полиэфира может быть существенно повышена при введении  $O_2$  в исходную смесь газов. При этом доля фрагментов непредельных кислот от суммы кислотных фрагментов составляет  $\sim 0,6$ ; I — 0,27, II — 0,09, III — 0,22, IV — 0,23, V — 0,16, прочие — 0,02.

Закономерности реакции поликарбалкоxилирования ацетилена, в частности влияние кислорода на состав продуктов, указывают на близость механизма этой реакции механизмам карбалкоxилирования ацетилена в аналогичных каталитических системах с участием моноатомных спиртов [4].

Приведенные результаты свидетельствуют об осуществлении новой реакции — поликарбалкоxилирования ацетилена, которая дает возможность в одну стадию получать из ацетилена, оксида углерода и гликолей полиэфиры разного состава, молекулярной массы и степени ненасыщенности [9].

На основе приведенных данных может быть разработана новая технология получения ненасыщенных полиэфиров. Достоинствами этой технологии будут дешевизна и доступность сырья, мягкие условия проведения процесса. Производительность процесса может быть увеличена за счет повышения давления ацетилена до 1 ат и оксида углерода до 6–10 ат.

Наиболее перспективна для применения каталитическая система  $PdI_2 - LiI - HCl$ . При использовании 1,4-бутиленгликоля катализатор может быть выделен в виде аммиачных комплексов [4]. В случае этиленгликоля и диэтиленгликоля целесообразнее экстракцией отделять полиэфир от контактного раствора. Показана принципиальная возможность использования хлороформа,  $CCl_4$  и сложных эфиров в качестве экстрагентов.

Для окончательного выбора каталитической системы, интересной для практики, необходимо проведение широких испытаний различных образцов олигоэфиров и решение вопросов, связанных с выделением и регенерацией катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М. 1977. 232 с.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. 1967. 272 с.
3. Фальковский В. В., Темкин О. Н., Гридунов И. Т., Трифонова О. Д. А. с. 730719 СССР // Б. И. 1980. № 16. С. 91.
4. Темкин О. Н., Брук Л. Г., Шуляковский Г. М. // Хим. пром-сть, 1983. № 5. С. 278.
5. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. М. 1975. 240 с.
6. Hoffman W., Kuzay P., Kitter W. // Plaste und Kautschuk. 1974. В. 21. № 6. С. 423.

7. Mareci F. H., Scott K. H. // *Analyt. Chem.* 1977. V. 49. № 14. P. 2130.  
8. Johnson Le R. F., Jankowski W. C. // *Carbon-13 NMR Spectra*. 1972. 285 p.  
9. Темкин О. Н., Болдырева Л. Б., Брук Л. Г., Булаев А. Х., Слоним И. Я. А. с. 1219596  
СССР // Б. И. 1986. № 11. С. 131.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
6.XI 1986

POLYCARBALKOXYLATION OF ACETYLENE AS A NEW METHOD  
OF SYNTHESIS OF POLYESTERS

Temkin O. N., Bruk L. G., Boldyrev L. B., Bulai A. Kh.,  
Slonim I. Ya., Alekseeva N. F.

S u m m a r y

The new method of synthesis of saturated and unsaturated polyesters from acetylene, carbon oxide and glycols in the presence of homogeneous palladium catalysts in soft conditions ( $70^\circ$ , 1 atm) is proposed. The fragments of acrylic, succinic, maleic, fumaric and propionic acids have been identified in polyesters by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR method. The effect of glycol structure, catalytic system composition and synthesis conditions on characteristics of the process and products composition has been studied.