

**ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ORGANIC MATTER TECHNOLOGY**

Научная статья

УДК 66.095.135 + 541.128

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-70-78

**ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛМАЛЕАТА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ
КАРБМЕТОКСИЛИРОВАНИЕМ АЦЕТИЛЕНА****Матросова Юлия Андреевна, Прохоров Сергей Александрович,
Ошанина Ирина Валерьевна**

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

* для корреспонденции: ymatrosova9@gmail.com

**Информация о статье**

Поступила:

22 ноября 2024 г.

Одобрена после
рецензирования:

22 января 2025 г.

Принята к публикации:

30 января 2025 г.

Опубликована:

12 марта 2025 г.

Ключевые слова:

диметилмалеат,
окислительное
карбметоксилирование
ацетилен, монооксид
углерода, бромидные
комплексы палладия,
фталоцианин кобальта
(железа), ацетонитрил,
адиподинитрил.

Аннотация.

Диметилловый эфир малеиновой кислоты – продукт основного органического синтеза, который используется для производства ряда растворителей, пластмасс, полимерных материалов и др. Одним из методов его получения является реакция окислительного карбметоксилирования ацетилен. Пропускание смеси монооксида углерода, ацетилен и кислорода через каталитическую систему PdBr₂ – LiBr – PсСо – метанол позволяет получать диметилмалеат с высокой селективностью относительно реагентов. В процессе также образуется небольшое количество диметилового эфира fumarовой кислоты. С целью оптимизации состава каталитической системы и условий получения эфира малеиновой кислоты изучено влияние концентрации бромида палладия и парциального давления ацетилен на показатели процесса. Проведен сравнительный анализ активности фталоцианинатов кобальта и железа. Изучение влияния концентрации бромида палладия на скорость реакции показало, что зависимость имеет сложный характер. Разная активность мономерных и димерных комплексов палладия, образующихся в контактном растворе, может быть причиной такого вида зависимости. Результаты опытов с варьированием парциального давления ацетилен в реакторе (в диапазоне 4 – 15 кПа) позволяют сделать вывод о нулевом порядке реакции по ацетилену. Этот факт особенно важен для безопасной работы с ацетиленом в промышленных условиях. Сравнение активности фталоцианинатов кобальта и железа показало, что скорости накопления продуктов и селективности их образования выше в случае использования PсСо в качестве компонента каталитической системы. Использование бинарных растворителей метанол – нитрил приводит к снижению скорости образования эфиров дикарбоновых кислот. Интересные результаты получены при работе с замещенным фталоцианином железа в бинарном растворителе. В работе даны рекомендации об оптимальном составе каталитической системы. Обсуждается целесообразность введения в состав полифункциональной каталитической системы дополнительного высококипящего растворителя.

Для цитирования: Матросова Ю.А., Прохоров С.А., Ошанина И.В. Получение диметилмалеата

окислительным карбметоксилированием ацетиленом // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 1 (167). С. 70-78. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-70-78, EDN: IYIYXS

Введение

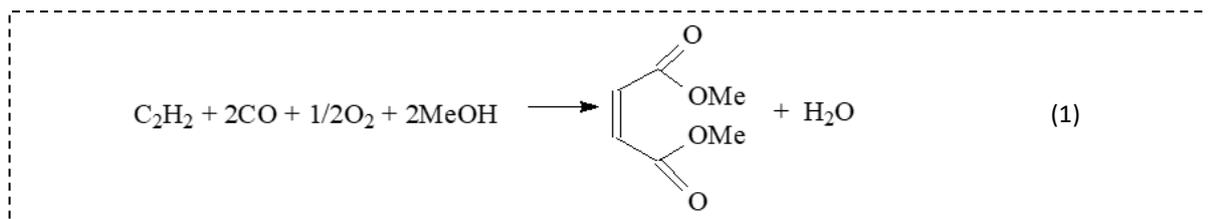
В реакциях карбонилирования алкинов, которые проводят в растворах комплексов палладия, обычно одновременно образуется широкий спектр продуктов: моно- и дикарбоновые кислоты, ангидриды, лактоны [1, 2]. Есть примеры каталитических систем, характеризующихся высокой селективностью образования одного продукта. Наиболее близкими к изучаемой системе являются процессы получения янтарного ангидрида в системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-ацетонотрил (АН)}$ [3] и малеинового ангидрида в системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-РсСо-АН}$ или $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-РсFe-адиподинитрил (ADN)}$ [4]. Использование в качестве растворителя спиртов приводит к образованию эфиров моно- и дикарбоновых кислот.

Целью работы является оптимизация условий процесса получения ДММ окислительным

обработанный 3-аминопропилтриметоксисилоном) позволяет получать γ -бутиролактон из ДММ с выходом $\sim 80\%$ ($T = 235^\circ\text{C}$) [8].

Интерес к реакциям карбалкокислирования ацетиленом обусловлен также возможностью получения изотопномеченных эфиров дикарбоновых кислот в одностадийном процессе с высокой селективностью относительно CO , что особенно важно при работе с дорогостоящими изотопномеченными реагентами (^{13}CO , ^{11}CO) [9, 10].

Диметилмалеат – продукт окислительного карбметоксилирования ацетиленом, и в процессе его образования происходит восстановление палладия или образование продуктов восстановительного карбметоксилирования. Использование кислорода и дополнительных компонентов каталитической системы,



карбметоксилированием ацетиленом в системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-РсСо} - \text{MeOH}$.

Диметилмалеат – синтоном для получения пластмасс, полимерных материалов, красок, растворителей и др., например, значительное количество публикаций связано с изучением методов получения и свойств сополимеров ДММ с этиленгликолем, 1,6-гександиолом, винилацетатом, стиролом, этиленом, итаконовой кислотой и винилацетатом. Диметилмалеат рекомендуется также использовать в качестве сырья для одностадийного процесса газозафазного гидрирования и гидрогенолиза с получением тетрагидрофурана ($\text{Cu-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2-7 МПа, выход $\sim 100\%$) [5]. В промышленности ТГФ получают двухстадийным жидкофазным гидрированием малеинового ангидрида, которое проводят в трехфазных суспензионных реакторах при 5-30 МПа и температуре $420\text{-}570^\circ\text{C}$ [6]. Преимуществами газозафазного процесса являются возможность снижения рабочего давления и использование реактора со стационарным слоем катализатора. Сообщается о высокой селективности образования ТГФ из ДММ в присутствии катализатора Cu/SiO_2 [7].

Использование биметаллического катализатора Au-Ag/SBA-15 (SBA-упорядоченный мезопористый диоксид кремния,

увеличивающих скорость реокисления восстановленных форм палладия, способствует увеличению селективности образования эфиров малеиновой и фумаровой кислот. Известны каталитические системы с использованием в качестве окислителя хлорида меди (II) ($\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2\text{-HCl-MeOH}$) [11], йода ($\text{PdI}_2\text{-KI-MeOH}$) [12, 13]. Интересно, что использование тиомочевины позволяет получать ДММ с высокой скоростью в отсутствие дополнительного окислителя [14]. В системе $\text{PdCl}_2\text{-SC(NH}_2)_2\text{-MeOH}$ при атмосферном давлении наряду с ДММ образуются эфиры дикарбоновых кислот C_6 . Активно ведутся исследования, направленные на разработку гетерогенных катализаторов окислительного карбметоксилирования ацетиленом. В присутствии катализаторов Pd/C-KI [15], $\text{Pd}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16, 17] синтез эфиров малеиновой и фумаровой кислот проводят при высоком давлении CO и O_2 (5 МПа) и температуре 80°C . Перед проведением реакции раствор метанола предварительно насыщают ацетиленом.

Ранее было показано, что пропускание газовой смеси (ацетилен, монооксид углерода и кислород) через систему $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{РсСо} - \text{MeOH}$ приводит к образованию в основном ДММ по реакции (1).

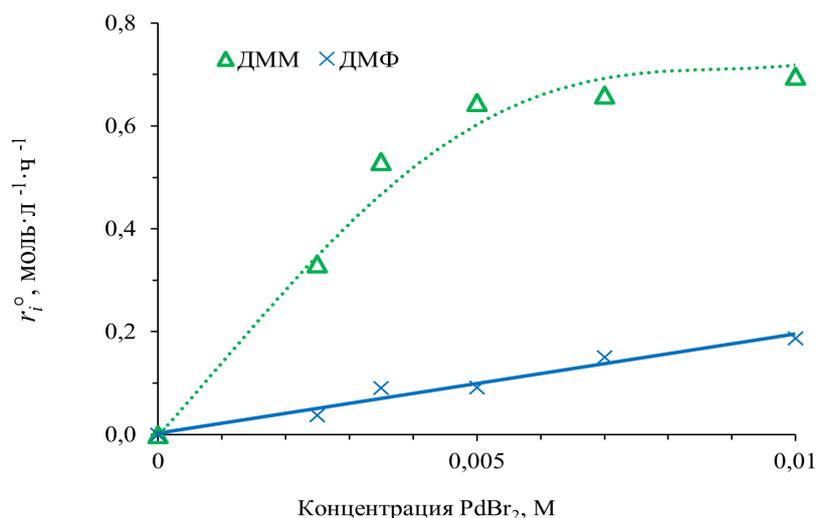


Рис. 1. Зависимость начальной скорости образования ДММ и ДМФ от концентрации PdBr₂

Условия: $C_{LiBr} = 0.1 \text{ M}$; $C_{PcCo} = 0.03 \text{ M}$

Fig. 1. Dependence of DMM and DMF initial rate formation on the PdBr₂ concentration

Experience conditions: $C_{LiBr} = 0.1 \text{ M}$; $C_{PcCo} = 0.03 \text{ M}$

В растворе зафиксировано образование небольшого количества диметилфумарата (ДМФ) и следовые количества диметилсукцината (ДМС). Механизм образования эфиров дикарбоновых кислот в этом процессе рассмотрен в статье [18].

Методика проведения исследования

В работе использовали PdBr₂ – квалификации «ч» ТУ-6-09-05-905-83; товарный фталоциан кобальта (PcCo) был дополнительно очищен переосаждением из серной кислоты; фталоцианин железа (PcFe) – CAS 132-16-1, (Acros Organics); метанол – квалификации «хч» ГОСТ 6995-77; адиподинитрил 99% (Acros Organics); монооксид углерода получали разложением муравьиной кислоты над нагретой серной кислотой; ацетилен марки А перед использованием проходил очистку.

Реакцию проводили в проточном по газу реакторе смешения (атмосферное давление, термостатирование при 40°C).

Газовую смесь, содержащую ацетилен, монооксид углерода и кислород, готовили в газометре. Парциальные давления реагентов в реакторе рассчитывали с учетом состава газовой смеси и давления паров метанола при 40°C. Интенсивное перемешивание раствора обеспечивалось при помощи прецессирующей мешалки. Скорость подачи газовой смеси на входе в реактор контролировали с использованием калиброванного реометра. Скорость выходящих из реактора газов, определяли при помощи сосуда Мариотта и мерного цилиндра.

Состав газа определяли методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 2000 («Хроматэк», Россия). Анализ проводили на двух

насадочных колонках (молекулярные сита NaX и сферический полимер Haye Sep Q). Расчет объема поглощенного газа рассчитывали по формуле

$$V_i = W_{\text{вх}} C_i^{\text{вх}} - W_{\text{вых}} C_i^{\text{вых}}$$

где $W_{\text{вх}}$, $W_{\text{вых}}$ – скорость газовой смеси до и после реактора; $C_i^{\text{вх}}$, $C_i^{\text{вых}}$ – концентрация i -того компонента во входящем и выходящем потоке.

Измерение концентраций ДММ и ДМФ в контактном растворе выполняли на хроматографе «Кристалл 5000» (пламенно-ионизационный детектор). Для разделения смеси использовали капиллярную колонку CR-WAXms (Agilent). Данные о количестве поглощенных газов и составе контактного раствора использовали для расчета селективности образования ДММ и ДМФ относительно реагентов. Точность расчета селективностей получения продуктов $\pm 5\%$ отн.

Результаты исследования

1) Влияние концентрации PdBr₂ на скорость процесса

На первом этапе работы было изучено влияние концентрации PdBr₂ на показатели процесса окислительного карбметоксилирования ацетилена. Концентрацию катализатора варьировали в диапазоне от 0,0025 до 0,01M. Эксперименты проводили при $P_{CO} = 53-55 \text{ кПа}$, $P_{C_2H_2} = 5-6 \text{ кПа}$, $P_{O_2} = 3-4 \text{ кПа}$. Предварительные опыты с варьированием скорости вращения прецессирующей мешалки позволили сделать вывод об отсутствии влияния скорости диффузии на скорость образования продуктов. Показано, что зависимость начальной скорости образования (r^0) ДММ имеет вид кривой с «насыщением». При увеличении концентрации

катализатора выше 0,005 М реакция переходит в область нулевого порядка (Рис. 1).

В ходе опыта наблюдается небольшое снижение скоростей образования ДММ и ДМФ (Рис. 2).

Значения селективностей получения ДММ в расчете на СО и C_2H_2 в этой серии опытов составляют 88 ± 5 и $95 \pm 5\%$ соответственно. Селективности образования ДМФ относительно СО и C_2H_2 – 8-12%.

2) Варьирование парциального давления ацетилена

Использование газовых смесей, состав которых близок к стехиометрическому отношению C_2H_2 , СО и O_2 , обеспечивает высокие скорости процесса и высокую активность катализатора. Так, в системе $PdBr_2$ - $FeCl_3$ - HBr - AN

(монооксид углерода, ацетилен и кислород в соотношении 2 : 1 : 0,5) получено более 1200 молей малеинового ангидрида, малеиновой и фумаровой кислот на 1 моль палладия за 15 часов [19]. В промышленных процессах использование газовых смесей с высоким содержанием ацетилена ограничено пределами взрываемости смеси ацетилена и кислорода. Проверка влияния парциального давления ацетилена ($P_{C_2H_2}$) на показатели процесса карбметоксилирования ацетилена позволит определить оптимальные условия проведения процесса. Опыты проводили при варьировании парциального давления ацетилена в реакторе в диапазоне 4-15 кПа. Парциальное давление кислорода в этих экспериментах составляло 6-8 кПа. Показано, что селективности и скорости

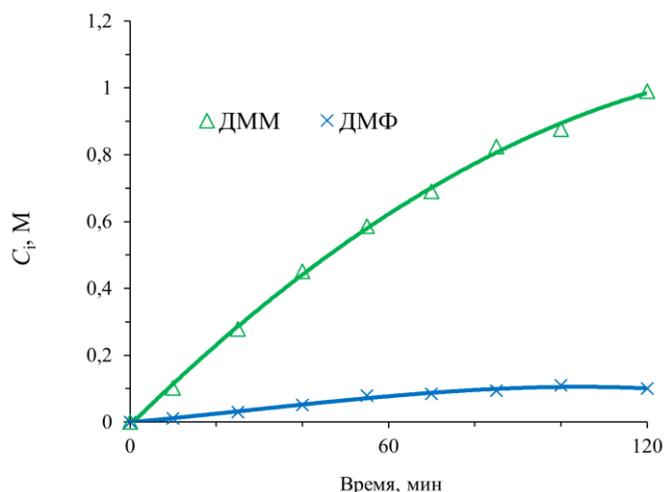


Рис. 2. Накопление ДММ и ДМФ в ходе опыта

Условия: $C_{PdBr_2} = 0.005$ М; $C_{LiBr} = 0.1$ М; $C_{PcCo} = 0.03$ М

Fig. 2. Accumulation of DMM and DMF during the run

Experience conditions: $C_{PdBr_2} = 0.005$ М; $C_{LiBr} = 0.1$ М; $C_{PcCo} = 0.03$ М

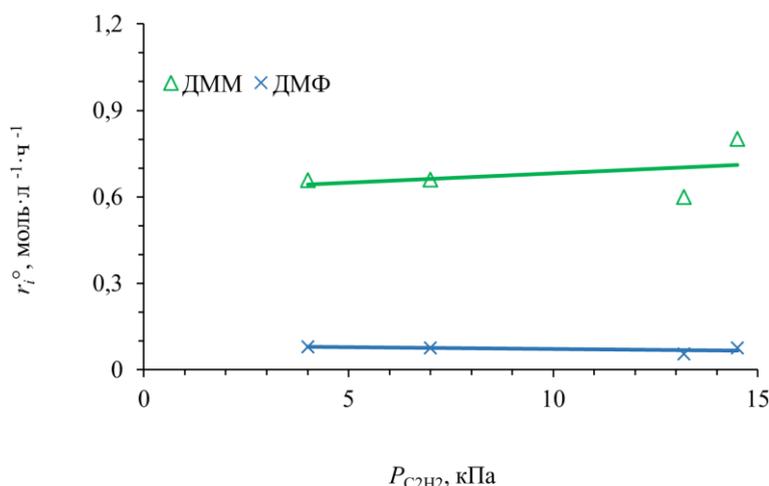


Рис. 3. Зависимость начальной скорости образования продуктов от парциального давления ацетилена в реакторе

Условия: $C_{PdBr_2} = 0.03$ М; $C_{LiBr} = 0.1$ М; $C_{PcCo} = 0.03$ М

Fig. 3. Dependence of the products formation initial rate on the partial pressure of acetylene in the reactor

Experience conditions: $C_{PdBr_2} = 0.03$ М; $C_{LiBr} = 0.1$ М; $C_{PcCo} = 0.03$ М

образования продуктов практически не зависят от содержания ацетилена в реакторе (Рис. 3).

3) Сравнение активности PсСо, PсFe и замещенного *PсFe

Использование фталоцианинов металлов позволяет проводить реакцию при низком парциальном давлении кислорода, что также способствует обеспечению условий безопасности процесса. Помимо активации кислорода, фталоцианиновые комплексы могут влиять на активность комплексов палладия. Так, замена PсСо на дибутилсульфоамилзамещенный фталоцианин железа $((C_4H_9)_2SO_2N)_4PcFe$ (*PсFe) приводит к изменению степени окисления активных форм палладия. Опыты с добавками окислителей показали, что в присутствии PсСо в процессе карбонилирования ацетилена (PdBr₂-LiBr-PcM-AN) активны соединения Pd(I), а в присутствии $((C_4H_9)_2SO_2N)_4PcFe$ – комплексы Pd(II) [4]. Высокая степень окисления Pd в системе с *PсFe позволяет разделить потоки ацетилена и кислорода и организовать процесс синтеза по двухреакторной схеме (по аналогии с Вакер-процессом). Нужно отметить, что введение заместителей в PсFe способствует повышению его растворимости в контактном растворе.

Изучение влияния металла в составе фталоцианина на показатели процесса показало, что замена PсСо на PсFe приводит к снижению скорости образования ДММ и ДМФ примерно в два раза. Использование PсFe также приводит к снижению селективности получения ДММ и ДМФ (Таблица 1, оп. 1, 2).

Для проведения ряда опытов использовали бинарные растворители, содержащие равные объемы MeOH и ADN (AN). В системах с PсСо использование дополнительного растворителя привело к заметному уменьшению $r_{ДММ}$ и снижению селективностей расходования CO и C₂H₂. (Таблица 1, оп. 1, 3 и 4).

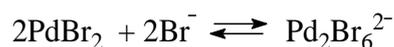
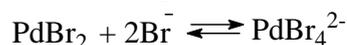
Замена части метанола на ADN в системе PdBr₂-LiBr-PcFe –MeOH не привела к изменению $r_{ДММ}$ и $r_{ДМФ}$ (Таблица 1, оп. 2 и 5).

Ситуация меняется при работе с замещенным *PсFe. Показатели опыта 6, в котором

одновременно использовался *PсFe и AND в качестве дополнительного растворителя, практически совпадают с показателями опыта 1. Таким образом, получены предварительные данные о возможности использования высококипящего растворителя и *PсFe в качестве компонентов каталитической системы.

Обсуждение результатов

Изучение процесса окислительного карбонилирования ацетилена показало, что скорость реакции имеет первый порядок при C_{PdBr₂} меньше 0,005 М. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводит к увеличению скорости реакции. Известно, что при растворении бромида палладия образуются моно- и биядерные комплексы Pd. Состав и строение комплексов в значительной степени зависят от природы растворителя, концентраций PdBr₂ и LiBr [20, 21]. Увеличение C_{PdBr₂} при постоянной C_{LiBr} может приводить к увеличению в растворе доли димерных комплексов в соответствии с уравнениями:



Изменение концентраций комплексов PdBr₄²⁻ и Pd₂Br₆²⁻ может быть причиной сложного вида зависимости скорости реакции от C_{PdBr₂}. Результаты опытов с варьированием C_{PdBr₂} позволяют сделать предварительный вывод об активности в процессе образования ДММ и ДМФ мономерных комплексов палладия. Для более точного объяснения результатов будет изучено строение комплексов палладия в растворе PdBr₂-LiBr-MeOH с использованием спектральных методов.

Зависимость скорости процесса от концентрации катализатора показывает, что оптимальным значением является 0,005 М. В этих условиях суммарные селективности получения ДММ и ДМФ относительно CO и C₂H₂ составляют 95±5 и 100±5% соответственно. Отношение C_{ДММ} к C_{ДМФ} в контактном растворе после завершения опытов составляет 9,0-9,9.

Варьирование содержания ацетилена в

Таблица 1. Сравнение активности PсСо, PсFe и $((C_4H_9)_2SO_2N)_4PcFe$
Table 1. Comparison of the activity of PсСо, PсFe и $((C_4H_9)_2SO_2N)_4PcFe$

№ оп	PсM	Растворитель	Селективность, %						$r_{ДММ}$, моль/(л·ч)	$r_{ДМФ}$, моль/(л·ч)
			ДММ		ДМФ		ДМС			
			CO	C ₂ H ₂	CO	C ₂ H ₂	CO	C ₂ H ₂		
1	PсСо	MeOH	90,5	87,6	13,0	12,6	0,1	0,1	0,70	0,10
2	PсFe	MeOH	70,4	63,7	6,6	6,0	0,0	0,0	0,28	0,03
3	PсСо	MeOH-AND	44,9	68,0	9,3	14,0	0,8	1,2	0,43	0,09
4	PсСо	MeOH-AN	62,9	83,7	12,6	16,8	0,7	0,9	0,43	0,09
5	PсFe	MeOH-AND	90,7	79,0	11,3	9,9	0,8	0,7	0,25	0,03
6	*PсFe	MeOH-AND	85,7	90,2	13,6	12,3	0,6	0,7	0,60	0,10

исходной газовой смеси и в реакторе показало, что скорость реакции практически не зависит от этого фактора. В большей степени скорость реакции зависит от парциального давления кислорода [18]. Этот факт позволяет подавать в реактор газовую смесь с низкой концентрацией ацетилена и срабатывать его практически полностью. Выходящий из реактора газ, который будет содержать в основном оксид углерода (II), может быть направлен в рецикл. Использование газовых смесей с низкой долей ацетилена обеспечит безопасные условия проведения процесса.

Сравнение активности незамещенных фталоцианинов Fe и Co показало, что активность $PcCo$ выше. Проверка возможности использования высококипящего растворителя позволила сделать вывод о том, что замена части $MeOH$ на ADN снижает селективности и скорости образования продуктов реакции.

Выбор адиподинитрила в качестве дополнительного растворителя обусловлен необходимостью разработки технологии выделения продуктов реакции из контактного раствора. Температура кипения ADN ($295^{\circ}C$ при $P = 760$ мм. рт. ст.) значительно выше $T_{кип}$ ДММ ($201-203^{\circ}C$ при 760 мм. рт. ст.) [22]. Использование высококипящего растворителя позволит после завершения процесса сначала при пониженном давлении отогнать метанол и воду, а затем – диметилмалеат и диметилфумарат. Контактный раствор, содержащий комплексы палладия и PcM , после добавления метанола может быть использован для повторного проведения процесса. Диметилсукцинат – кристаллическое вещество, имеет ограниченную растворимость в метаноле. Поэтому для его выделения из контактного раствора целесообразно применять процесс кристаллизации. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования дополнительного растворителя в системе $PdBr_2-LiBr-PcFe-MeOH$ и целесообразности проведения более подробного анализа фазовых равновесий в изучаемой системе.

Основные результаты и выводы

Показана возможность проведения процесса получения диметилмалеата по реакции окислительного карбонилирования ацетилена в каталитической системе $PdBr_2-LiBr-PcCo-MeOH$ при концентрации $PdBr_2$ $0,005$ М и низком парциальном давлении ацетилена.

Предложена новая каталитическая система $PdBr_2-LiBr-PcFe-MeOH-ADN$ для получения диметилвых эфиров малеиновой и фумаровой кислот. Селективность образования эфиров в этой системе в расчете на CO и C_2H_2 выше 95% .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О. Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. Москва : ИКЦ «Академкнига», 2008. 918 с.
2. Gabriele B., Salerno G., Costa M. Oxidative Carbonylations. Berlin : Springer, 2006. DOI: 10.1007/3418_024.
3. Bruk L. G., Oshanina I. V., Kozlova A. P., Vorontsov E. V., Temkin O. N. Mechanistic study of acetylene carbonylation to anhydrides of dicarboxylic acids in solutions of palladium complexes // Journal of molecular catalysis A: Chemical. 1995. Vol. 104. Issue 1. Pp. 9–16. DOI: 10.1016/1381-1169(96)00108-2
4. Брук Л. Г., Козлова А. П., Маршаха О. В., Ошанина И. В., Темкин О. Н., Каляя О. Л. Новые каталитические системы для окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид // Известия Академии Наук, Серия химическая. 1999. Т. 48. № 10. С. 1875–1881. DOI: 10.1007/BF02494740.
5. Müller S., Kucher M., Ohlinger C., Kraushaar-Czarnetzki B. Extrusion of Cu/ZnO catalysts for the single-stage gas-phase processing of dimethyl maleate to tetrahydrofuran // Journal of Catalysis. 2003. Vol. 218. Issue 2. Pp. 419–426. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00157-X.
6. Weissermel K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim : Wiley-VCH, 1997. 464 p.
7. Han X.-Q., Zhang Q.-F., Feng F., Lu C.-S., Ma L., Li X.-N. Selective hydrogenation of dimethyl maleate to tetrahydrofuran over Cu/SiO₂ catalyst: Effect of Cu⁺ on the catalytic performance // Chinese Chemical Letters. 2015. Vol. 26, issue 9. Pp. 1150–1154. DOI: 10.1016/j.ccl.2015.04.031.
8. Zheng J., Lin H., Wang Y., Zheng X., Duan X., Yuan Y. Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au–Ag/SBA-15 catalyst // Journal of Catalysis. 2013. Vol. 297. Pp. 110–118. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.09.023 .
9. Эльман А. Р. Стабильно-изотопная диагностика в России: итоги и перспективы. ¹³C-препараты, приборы, методы // Журнал научных статей. Здоровье и образование в XXI веке. 2013. Т. 15. № 1–4. С. 122–139.
10. Kealey S., Husbands S. M., Bennacef I., Gee A. D., Passchier J. J. Palladium-mediated oxidative carbonylation reactions for the synthesis of (11) C-radiolabelled ureas // Labelled Comp Radiopharm. 2014. Vol. 57, issue 4. Pp. 202–208. DOI: 10.1002/jlcr.3151.
11. Alper H., Despeyroux B., Woell J. B. Selective Hydroesterification of Alkynes to Mono- or Diesters // Tetrahedron Lett. 1983. Vol. 24. P. 5691. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)94174-1.
12. Cassar L., Chiusoli G.P., Guerrieri F. Synthesis of Carboxylic Acids and Esters by Carbonylation Reactions at Atmospheric Pressure Using Transition Metal Catalysts // Synthesis. 1973. Vol. 509. P. 21. DOI: 10.1055/S-1973-22246.
13. Gabriele, B. Palladium iodide catalyzed

oxidative carbonylations // Tetrahedron Chem. 2024. Vol. 12. P. 100107. DOI: 10.1016/j.tchem.2024.100107.

14. Gabriele B., Costa M., Salerno G., Chiusoli, G. P. An Efficient and Selective Palladium-catalysed Oxidative Dicarboxylation of Alkynes to Alkyl- or Arylmaleic Esters // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994. Vol. 1. P. 83. DOI: 10.1002/chin.199415104.

15. Li X., Feng S., Song X., Yuan Q., Li B., Ning L., Chen W., Li J., Ding Y. The Evolution of Single-Site Pd₁/AC Catalyst During the Process of Acetylene Dialkoxycarbonylation // J. Catal. 2022. Vol. 413. P. 762. DOI: 10.1016/j.jcat.2022.07.026.

16. Wei X., Ma Z., Lu J., Mu X. Hu B. Strong Metal-Support Interactions between Palladium Nanoclusters and Hematite Toward Enhanced Acetylene Dicarboxylation at Low Temperature // New J. Chem. 2020. Vol. 44. P. 2121. DOI: 10.1039/C9NJ05493F.

17. Wei X., Ma Z., Mu X., Zhanga Q., Hu B. Synergistic effect of hematite facet and Pd nanocluster for enhanced acetylene dicarbonylation // Mol. Catal. 2021. Vol. 499. P. 111303. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111303.

18. Прохоров С. А., Матросова Ю. А., Ошанина И. В. Z/E изомеризация продуктов окислительного карбметоксилирования ацетилена

и предполагаемый механизм процесса // Кинетика и катализ. 2024, [в печати].

19. А. с. 447028 СССР, МКИ С 07С 51/14. Способ получения малеинового ангидрида и соответствующих цис- и транс-кислот / Сокольский Д. В., Левченко Л. В., Приданова Ю. А. (СССР). №1802567/23-4; заявлено 28.06.72; опубликовано 15.01.76. Бюл. № 2. 8 с: ил.

20. Путин А. Ю., Кацман Е. А., Брук Л. Г. Состояние комплексов палладия в каталитической системе PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O, используемой для получения янтарного ангидрида // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 199–207. DOI: 10.1134/S0044453719010230.

21. Putin A. Y., Katsman E. A., Temkin O. N., Bruk L. G. Complexation Equilibria in Tetrahydrofuran Solutions of Palladium(II) and Lithium Bromides // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91, issue 4. Pp. 697–707. DOI: 10.1134/S0036024417040227.

22. Balasubramanian V., Bhatia V. G., Wagh S. B. Reactions of cyclic anhydrides. Part IX. Facile esterification of carboxylic acids with organophosphorus reagents. Novel application of alkylphosphoric esters (APE) // Tetrahedron. 1983. Vol. 39, issue 9, Pp. 1475-1485.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Прохоров Сергей Александрович – аспирант и ассистент кафедры Химии и технологии основного органического синтеза, Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, e-mail: sergej.proxorow98@yandex.ru

Матросова Юлия Андреевна – магистр кафедры Химии и технологии основного органического синтеза, Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, e-mail: yumatrosova9@gmail.com

Ошанина Ирина Валерьевна – к.х.н, доцент кафедры Химии и технологии основного органического синтеза, Института тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, РТУ МИРЭА, e-mail: oshanina@mirea.ru

Заявленный вклад авторов:

Прохоров Сергей Александрович – сбор литературных данных, проведение экспериментов и интерпретация результатов исследования;

Матросова Юлия Андреевна – проведение и обработка экспериментов, работа с текстом, выступление на конференции;

Ошанина Ирина Валерьевна – постановка исследовательской задачи, написание текста, выводы.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

PREPARATION OF DIMETHYLMALEATE BY OXIDATIVE
CARBOMETHOXYLATION OF ACETYLENEYulia A. Matrosova, Sergey A. Prokhorov,
Irina V. Oshanina

RTU MIREA, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies

* for correspondence: ymatrosova9@gmail.com



Article info

Received:

22 November 2024

Accepted for publication:

22 January 2025

Accepted:

30 January 2025

Published:

12 March 2025

Keywords: dimethylmaleate, oxidative carbomethoxylation of acetylene, carbon monoxide, palladium bromide complexes, cobalt (iron) phthalocyanine, acetonitrile, adipodinitrile

Abstract.

Dimethyl ether of maleic acid is a product of basic organic synthesis, which used for the production of a number of solvents, plastics, polymeric materials, etc. The reaction of acetylene oxidative carbomethoxylation is one of the methods of its synthesis. Passing a mixture of carbon monoxide, acetylene and oxygen through the $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{PcCo} - \text{methanol}$ catalytic system makes it possible to produce dimethyl maleate with high selectivity. The process also produces a small amount of fumaric acid dimethyl ester. To optimize the catalytic system composition and the dimethyl maleate production conditions, the effect of palladium bromide concentration and acetylene partial pressure on the process characteristics was studied. A comparative analysis of the activity of cobalt and iron phthalocyanates was also carried out. The result of the effect of palladium bromide concentration on the reaction rate showed that the dependence is complex. The different activity of monomeric and dimeric palladium complexes formed in the contact solution may be the reason for the complex nature of the dependence. The results of experiments with varying the partial pressure of acetylene in the reactor (in the range of 4-15 kPa) allow us to conclude that the reaction order for acetylene is zero. This fact is especially important for safe handling of acetylene in industrial environments. A comparison of the activity of cobalt and iron phthalocyanates showed that the rates of products accumulation and the selectivity of their formation are higher when using PcCo as a component of the catalytic system. The use of binary solvents (methanol and nitrile) leads to a decrease in the rate of dicarboxylic acids ester formation. Interesting results were obtained when working with substituted iron phthalocyanine in a binary solvent. The paper contains recommendations on the optimal composition of the catalytic system. The feasibility of introducing an additional high-boiling solvent into the multifunctional catalytic system is discussed.

For citation: Matrosova Yu.A., Prokhorov S.A., Oshanina I.V. Preparation of dimethylmaleate by oxidative carbomethoxylation of acetylene. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 7(167):70-78. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-70-78, EDN: IYIYXS

REFERENCES

1. Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Wiley, 2012. 806 p.
2. Gabriele B., Salerno G., Costa M. Oxidative Carbonylations. Berlin: Springer, 2006; 239–272 p. DOI: 10.1007/3418_024.
3. Bruk L.G., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Temkin O.N. Mechanistic study of acetylene carbonylation to anhydrides of dicarboxylic acids in solutions of palladium complexes. *Journal of molecular catalysis A: Chemical*. 1995; 104(1):9–16. DOI: 10.1016/1381-1169(96)00108-2
4. Bruk L. G., Kozlova A. P., Marshakha O. V., Oshanina I. V., Temkin O. N., Kaliya O. L. New catalytic systems for oxidative carbonylation of acetylene into maleic anhydride. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya*. 1999; 48(10):1875–1881. DOI: 10.1007/BF02494740.
5. Müller S., Kucher M., Ohlinger C., Kraushaar-Czarnetzki B. Extrusion of Cu/ZnO catalysts for the single-stage gas-phase processing of dimethyl maleate to tetrahydrofuran. *Journal of Catalysis*. 2003; 218(2):419–426. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00157-X
6. Weissmehl K, Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 1997; 464 p.

7. Han X.-Q., Zhang Q.-F., Feng F., Lu C.-S., Ma L., Li X.-N. Selective hydrogenation of dimethyl maleate to tetrahydrofuran over Cu/SiO₂ catalyst: Effect of Cu⁺ on the catalytic performance. *Chinese Chemical Letters*. 2015; 26(9):1150–1154. DOI: 10.1016/j.ccl.2015.04.031.
8. Zheng J., Lin H., Wang Y., Zheng X., Duan X., Yuan Y. Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au–Ag/SBA-15 catalyst. *Journal of Catalysis*. 2013; 297:110–118. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.09.023.
10. Kealey S., Husbans S.M., Bennacef I., Gee A.D., Passchier J.J. Palladium-mediated oxidative carbonylation reactions for the synthesis of (11) C-radiolabelled ureas. *Labelled Comp Radiopharm*. 2014; 57(4):202–208. DOI: 10.1002/jlcr.3151
11. Alper H., Despeyroux B., Woell J.B. Selective Hydroesterification of Alkynes to Mono- or Diesters. *Tetrahedron Lett*. 1983; 24:5691. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)94174-1.
12. Cassar L., Chiusoli G.P., Guerrieri F. Synthesis of Carboxylic Acids and Esters by Carbonylation Reactions at Atmospheric Pressure Using Transition Metal Catalysts. *Synthesis*. 1973; 509:21. DOI: 10.1055/S-1973-22246.
13. Gabriele, B. Palladium iodide catalyzed oxidative carbonylations. *Tetrahedron Chem*. 2024; 12: 100107. DOI: 10.1016/j.tchem.2024.100107
14. Gabriele B., Costa M., Salernoe G., Chiusoli G.P. An Efficient and Selective Palladium-catalysed Oxidative Dicarboxylation of Alkynes to Alkyl- or Arylmalic Esters. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1994; 1:83. DOI: 10.1002/chin.199415104.
15. Li X., Feng S., Song X., Yuan Q., Li B., Ning L., Chen W., Li J., Ding Y. The Evolution of Single-Site Pd₁/AC Catalyst During the Process of Acetylene Dialkoxycarbonylation. *J. Catal.* 2022; 413:762. DOI: 10.1016/j.jcat.2022.07.026.
16. Wei X., Ma Z., Lu J., Mu X. Hu B. Strong Metal-Support Interactions between Palladium Nanoclusters and Hematite Toward Enhanced Acetylene Dicarboxylation at Low Temperature. *New J. Chem.* 2020; 44:2121. DOI: 10.1039/C9NJ05493F.
17. Wei, X., Ma, Z., Mu, X., Zhanga, Q., Hu, B. Synergistic effect of hematite facet and Pd nanocluster for enhanced acetylene dicarbonylation. *Mol. Catal.* 2021; 499:111303. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111303.
20. Putin A.Y., Katzman E.A., Bruk L.G. State of palladium complexes in the catalytic system PdBr₂-LiBr-CH₃CN-H₂O used for the production of amber anhydride. *Journal of Physical Chemistry*. 2019; 93(2):199–207. DOI: 10.1134/S0044453719010230.
21. Putin A.Y., Katsman E.A., Temkin O.N., Bruk L.G. Complexation Equilibria in Tetrahydrofuran Solutions of Palladium(II) and Lithium Bromides. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017; 91(4):697–707. DOI: 10.1134/S0036024417040227.
22. Balasubramaniyan, V., Bhatia, V. G., Wagh, S. B. Reactions of cyclic anhydrides. Part IX. Facile esterification of carboxylic acids with organophosphorus reagents. Novel application of alkylphosphoric esters (APE). *Tetrahedron*. 1983; 39(9):1475–85.

© 2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Prokhorov A. Sergey – Postgraduate and assistant of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, RTU MIREA, e-mail: sergej.proxorow98@yandex.ru

Yulia A. Matrosova – Master of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis Department, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, RTU MIREA, e-mail: ymatrosova9@gmail.com.

Irina V. Oshanina – C. Sc. in Chemistry, Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Russian Technical University MIREA, e-mail: oshanina@mirea.ru

Contribution of the authors:

Prokhorov A. Sergey – collection of literature data, conducting experiments and interpretation of research results;

Yulia A. Matrosova – conducting and processing experiments, working with the text, presentation at the conference;

Irina V. Oshanina – setting the research task, writing the text, conclusions

All authors have read and approved the final manuscript.

