

**Тульский государственный университет**

На правах рукописи



**Баташев Сергей Александрович**

**МЕХАНИЗМ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
РЕАКЦИЙ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ  
ПРИ КАТАЛИЗЕ СИСТЕМОЙ  
 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{p-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА}$**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тула – 2005

Работа выполнена на кафедре химии естественно-научного факультета Тульского государственного университета.

*Научный руководитель*

доктор химических наук, профессор  
Аверьянов В. А.

*Официальные оппоненты:*

доктор химических наук, профессор  
Брук Лев Григорьевич;

доктор химических наук, доцент  
Захаров Александр Николаевич

*Ведущая организация:*

Институт органической химии РАН  
им. Н. Д. Зелинского

Защита состоится 22 ноября 2005 года в 16<sup>00</sup> часов в ауд. 101 9-го учебного корпуса ТулГУ на заседании диссертационного совета КМ 212.271.03 в Тульском государственном университете по адресу: 300600, г. Тула, пр. Ленина 92.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тульского государственного университета.

Автореферат разослан 21 октября 2005 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

КМ 212.271.03

кандидат химических наук



Асулян Л. Д.

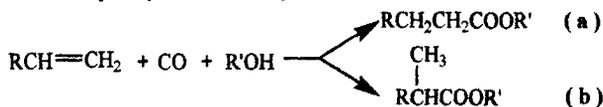
2006-4  
20904

2197231

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Среди широкого многообразия реакций с участием CO заметное место занимают реакции карбонилирования алкенов, алкинов и других ненасыщенных соединений. Использование в этих реакциях нуклеофильных сорреагентов открывает возможность получения разнообразного круга органических соединений.

Одной из важных и практически значимых реакций в этом плане является реакция гидрокарбалкокислирования



Высокая селективность и количественное превращение реагентов в этих реакциях в значительной степени определяется удачным выбором каталитической системы и условий синтеза. Среди широкого круга каталитических систем, предлагаемых для достижения этих показателей, особый интерес представляют фосфин-палладиевые комплексы, промотированные свободными фосфинами и органическими сульфокислотами. Несмотря на перспективность этих систем, механизм их действия, являющийся ориентиром к разработке селективных синтезов сложных эфиров, изучен недостаточно. Это диктует необходимость постановки систематических исследований по кинетике реакций гидрокарбалкокислирования с выявлением влияния реагентов и компонентов каталитических систем на скорость и селективность реакций. С другой стороны, полученные кинетические модели могут стать основой для разработки промышленных синтезов сложных эфиров.

**Цель работы.** Развитие представлений о механизме реакций гидрокарбалкокислирования, катализируемых системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-толуолсульфокислота}$ , выявление факторов скорости и селективности этих реакций. Разработка кинетической модели реакции, учитывающей влияние совокупности всех факторов.

**Научная новизна.** Впервые обнаружена экстремальная зависимость между скоростью реакции гидрокарбалкокислирования и концентрацией спирта. На основе развитых представлений о механизме реакций гидрокарбалкокислирования дано кинетическое обоснование экстремальным зависимостям скорости реакции от концентраций трифенилфосфина, спирта и давления CO. Обнаружен тормозящий эффект анионов хлора на реакцию. Предложена и количественно обоснована модель снижения каталитической активности предшественника катализатора с ростом его концентрации на основе этого эффекта. В рамках гидридного механизма предложена многомаршрутная схема гидрокарбалкокислирования  $\alpha$ -олефинов, отражающая влияние концентраций реагентов и компонентов каталитической системы на парциальные скорости реакции и селективность. На основе анализа влияния реакционной среды на скорость и селективность реакций гидрокарбалкокислирования разработан селективный синтез метилпеларгоната с выходом основного продукта 95% при 100%-ой конверсии октена

РДС. НАЦИОНАЛЬНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
С.Петербург  
09 1003 847

**Практическая ценность.** Получена кинетическая модель синтеза метилциклоексанкарбоксилата, являющегося основой для оптимизации условий его получения. Разработан селективный синтез метилпеларгоната, позволяющий достичь 95%-ой селективности при полном превращении октена-1.

**Апробация.** Основные материалы диссертационной работы представлены на XIII Международной конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Тула, 2000 г.), VIII международной научно-технической конференции по проблемам наукоёмких технологий (Уфа, 2002 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21-26 сентября 2003 г.), X Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2004» (Волгоград, 7-10 сентября 2004 г.), конференция РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий» (Владимир, 14-16 сентября 2005 г.).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи и тезисы 5 докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, методической части, результатов кинетических исследований реакций гидрокарбметоксилирования циклогексена и октена-1 и анализа полученных результатов, практического приложения выявленных закономерностей на примере селективного синтеза метилпеларгоната, основных выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка, 13 таблиц, 6 схем, 2 приложения. Библиографический список включает 133 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

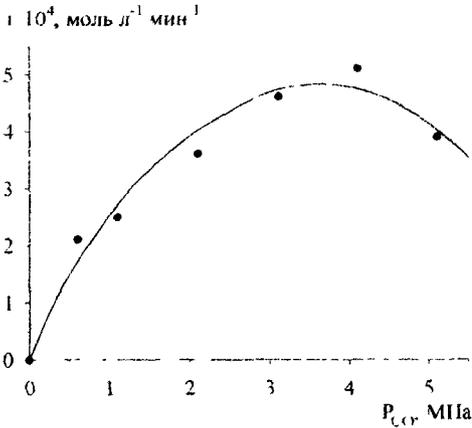
В главе 1 представлен анализ существующего уровня представлений о механизме реакции гидрокарбокислирования и гидрокарбалкокислирования алкенов, катализируемых солями и комплексами палладия. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения глубины превращения реагентов, селективности и стабильности каталитической системы являются фосфинпалладиевые комплексы, промотированные свободными фосфинами и органическими сульфокислотами.

В главе 2 приведены сведения об использованных в работе соединениях, их синтезе, очистке и критериях чистоты. Описана схема лабораторной установки по изучению кинетики гидрокарбалкокислирования под давлением, представлены методики проведения экспериментов и анализа веществ.

В главе 3 представлены результаты исследования кинетики модельной реакции гидрокарбалкокислирования циклогексена при катализе системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-толуолсульфокислота}$  (ТСК).

В этом плане изучено влияние реагентов и компонентов каталитической системы на скорость реакции.

Данные по влиянию парциального давления  $\text{CO}$  ( $P_{\text{CO}}$ ) на скорость реакции гидрокарбметоксилирования циклогексена представлены на рис. 1



**Рисунок 1.** Влияние парциального давления СО на начальную скорость гидрокарбметоксилирования циклогексена.

$T=378$  К;  
 концентрации, моль/л:  
 $[C_6H_{10}] = 0,1$ ;  
 $[CH_3OH] = 0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 1 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[PPh_3] = 4 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[TCK] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ .

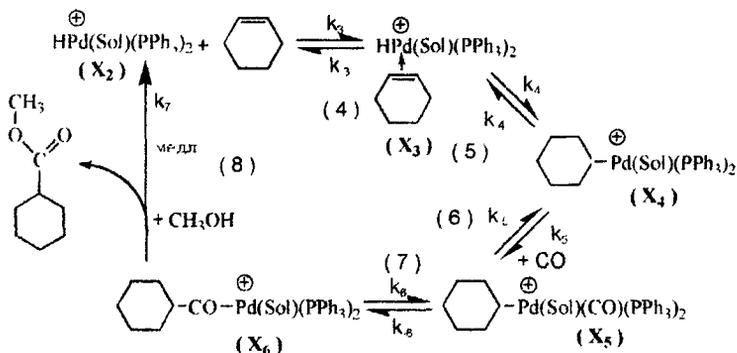
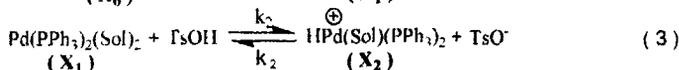
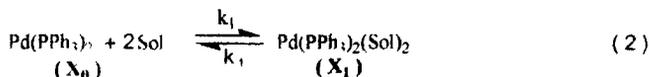
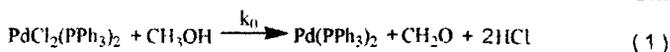
Зависимость имеет экстремальный характер с максимумом, соответствующим  $P_{CO}=4$  МПа. Аналогичные зависимости были получены при исследовании влияния на скорость реакции метанола и трифенилфосфина с максимумами при  $0,12$  и  $4,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно.

При изучении влияния предшественника катализатора,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , на скорость реакции показано, что реакция имеет по нему дробный (0.5) порядок, свидетельствующий о снижении активности катализатора с ростом его концентрации.

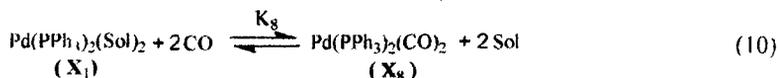
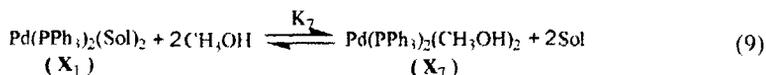
Показано, что влияние ТСК имеет линейный характер до концентрации  $7 \cdot 10^{-3}$  моль/л, выше которой реакция становится нечувствительной к ТСК.

С целью исследования влияния анионная предшественника катализатора была поставлена серия экспериментов по влиянию на скорость гидрокарбметоксилирования трех солей щелочных металлов, NaCl, KCl и RbCl. Показано, что эти соли оказывают заметное тормозящее действие на реакцию, причем этот эффект усиливается в ряду  $RbCl > KCl > NaCl$  в соответствии со способностью ионных пар к диссоциации. Таким образом, анионы хлора оказывают замедляющее действие на реакцию.

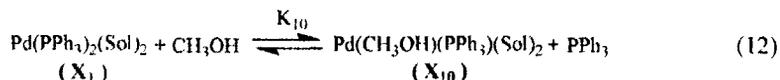
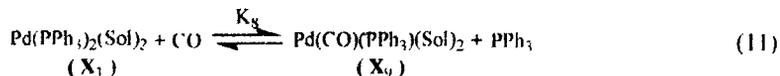
Полученные данные интерпретированы в рамках гидридного механизма схемой 1. Экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации метанола и парциального давления СО трактуется как результат противоборства двух взаимно противоположных факторов. В области низких  $[CH_3OH]$  и  $P_{CO}$  доминирующую роль играет их действие как реагентов, участвующих в одной из стадий каталитического цикла (реакции (6) и (8) схемы 1). Однако по мере роста  $P_{CO}$  и  $[CH_3OH]$  прогрессирует процессы их взаимодействия с интермедиатами каталитического цикла, приводящие к образованию неактивных или менее активных комплексов. Эти процессы представлены равновесиями (9) и (10).



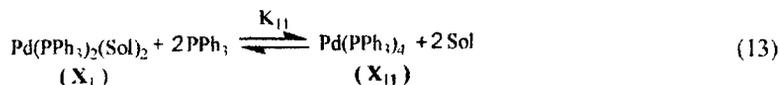
где Sol - молекула растворителя.



Экстремальный характер зависимости скорости реакции от концентрации трифенилфосфина также интерпретирован как результат противоборства двух факторов: генерирования ключевых комплексов каталитического цикла под действием PPh<sub>3</sub> в области его низких концентраций



и дезактивирующего действия PPh<sub>3</sub> в области его высоких концентраций за счет реакции лигандного обмена.

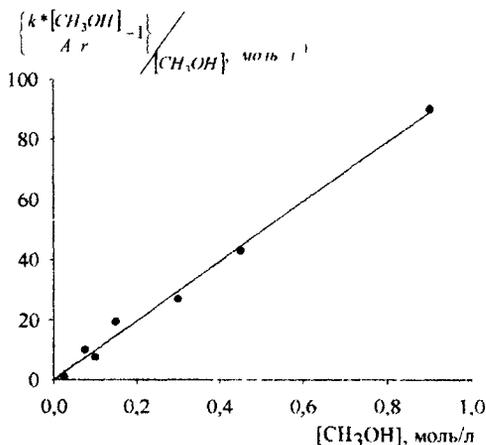




(15) предложенному механизму реакции. Аналогичными тестами было показано соответствие уравнения (15) экспериментальным данным в части влияния на скорость реакции  $\text{PPh}_3$  и  $\text{P}_{\text{CO}}$ .

**Рисунок 2.** К определению соответствия уравнения (15) экспериментальным данным на примере влияния  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  на скорость реакции гидрокарбметоксилирования циклогексена.

$T=378 \text{ K}$ ,  $P_{\text{CO}} = 2,1 \text{ МПа}$ ;  
концентрации, моль/л:  
 $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0,1$ ;  
 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[\text{PPh}_3] = 8 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[\text{ТСК}] = 2,4 \cdot 10^{-2}$ .



Уравнение (15) даст также качественное обоснование наблюдаемому половинному порядку реакции по предшественнику катализатора,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Связывая его с тормозящим эффектом анионов хлора, образующихся из предшественника катализатора можно показать, что входящая в знаменатель этого уравнения концентрация анионов хлора линейно связана с исходной концентрацией катализатора  $C_M$ :  $[\text{Cl}^-] = \gamma C_M$

Подставляя это равенство в уравнение (15) приходим к выражению скорости реакции

$$r = \frac{k^* C_M}{A + f' C_M} \quad (17)$$

где  $k^* = k[\text{CO}][\text{C}_6\text{H}_{10}][\text{ТСОH}][\text{CH}_3\text{OH}]$ ,  $f' = f \cdot \gamma$ ,

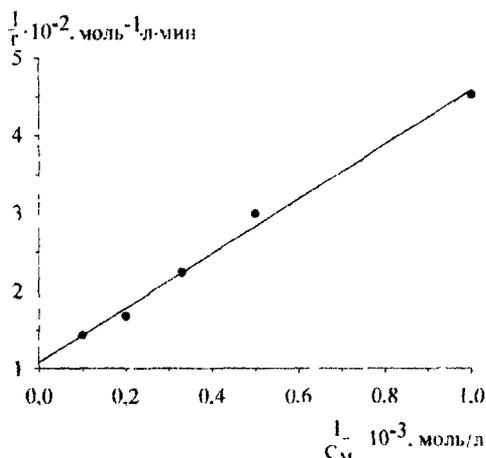
$$A = 1 + d[\text{CH}_3\text{OH}]^2 + b[\text{CO}]^2 + c \frac{[\text{CO}]}{[\text{PPh}_3]} + d \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{PPh}_3]} + e[\text{PPh}_3]^2.$$

Приведя уравнение (17) к форме  $\frac{1}{r} = \frac{f'}{k^*} + \frac{A}{k^*} + \frac{1}{C_M}$  представляем полу-

ченные данные по влиянию концентрации катализатора на скорость реакции в координатах  $1/r$  --  $1/C_M$  (рис. 3). Линейный характер этой зависимости свидетельствует в пользу представленной интерпретации роли предшественника катализатора в исследуемой реакции.

Таким образом, предложенная схема гидрокарбалкокислирования циклогексена и вытекающее из неё кинетическое уравнение хорошо объясняют экспериментальные данные, а полученные выводы могут быть использованы

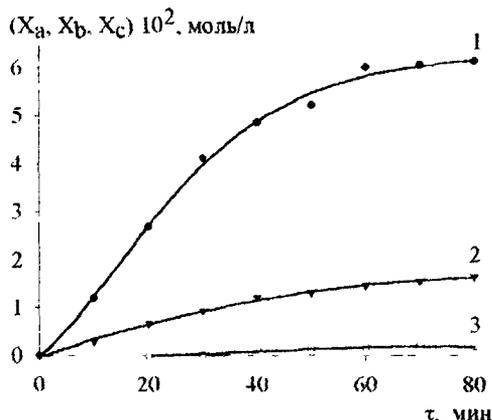
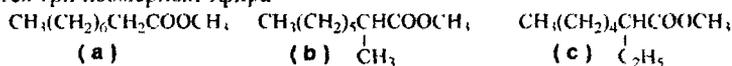
для кинетического анализа более сложных систем, представляющих собой конкурирующие реакции гидрокарбалкоксилирования.



**Рисунок 3.** К определению соответствия уравнения (15) экспериментальным данным на примере влияния предшественника катализатора на скорость реакции гидрокарбметоксипилирования циклогексена.

$T=378$  К;  $P_{CO} = 2,1$  МПа;  
концентрации, моль/л:  
 $[C_6H_{10}] = 0,1$ ;  
 $[CH_3OH] = 0,15$ ;  
 $[TСК] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ ;  
 $[PPh_3] = 4 \cdot 10^{-3}$ .

В главе 4 представлены результаты исследования влияния температуры, концентрации реагентов и компонентов исследуемой каталитической системы на скорость и селективность реакции гидрокарбметоксипилирования октена-1. Типичные результаты экспериментов представлены на рис. 4 в виде кривых накопления эфиров во времени. Можно видеть, что в результате реакции образуется три изомерных эфира



**Рисунок 4.** Накопление изомерных эфиров во времени.

$T=378$  К;  $P_{CO}=2,1$  МПа;  
концентрации, моль/л:  
 $[C_8H_{16}]=0,1$ ;  $[CH_3OH]=0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[PPh_3]=6,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[TСК]=1,2 \cdot 10^{-2}$ .  
1 – эфир (а), 2 – эфир (б),  
3 – эфир (с).

По аналогии с модельной реакцией показано, что реакции образования каждого из изомерных эфиров и суммарная реакция имеют первый порядок по ТСК и алкену.

В соответствии с параллельным характером образования изомерных эфиров в условиях псевдопервого порядка по алкену скорости образования каждого из изомеров и суммарная скорость реакции выражаются уравнениями

$$\frac{dX_a}{d\tau} = k_a[C_8H_{16}] \quad \frac{dX_b}{d\tau} = k_b[C_8H_{16}], \quad \frac{dX_c}{d\tau} = k[C_8H_{16}], \quad \frac{dX}{d\tau} = k[C_8H_{16}] \quad (18)$$

где  $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_c$ ,  $k$  – константы скорости псевдопервого порядка образования эфиров (а), (б), (с) и их суммы соответственно. Из системы уравнений (18) следует, что выход каждого из эфиров определяется соотношением константы скорости его образования к константе скорости суммарной реакции

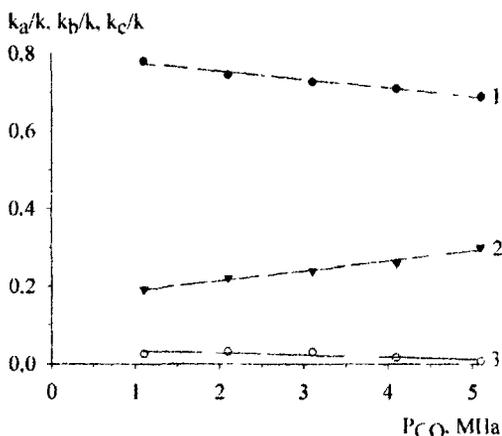
$$\frac{X_a}{X} = \frac{k_a}{k}, \quad \frac{X_b}{X} = \frac{k_b}{k}, \quad \frac{X_c}{X} = \frac{k_c}{k} \quad X_a = \frac{k_a}{k} X; \quad X_b = \frac{k_b}{k} X; \quad X_c = \frac{k_c}{k} X \quad (19)$$

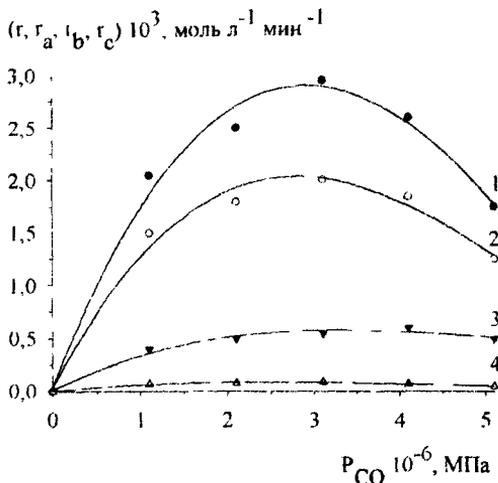
Поэтому данные по селективности в дальнейшем представляли в виде этих соотношений.

Данные по влиянию  $P_{CO}$  на селективность гидрокарбметоксилирования октена-1 (рис. 5) указывают на монотонное снижение выхода эфиров (а) и (с) и рост выхода эфира (б) с увеличением  $P_{CO}$ . Эти результаты подтверждают отмеченный во многих работах факт снижения селективности по нормальному эфиру с ростом  $P_{CO}$  для разнообразных Pd-содержащих каталитических систем. Лежащие в основе полученных данных зависимости суммарной скорости  $r_0$  и парциальных скоростей реакции  $r_a$ ,  $r_b$  и  $r_c$  от  $P_{CO}$  представлены на рис. 6. Экстремальный характер этих зависимостей хорошо согласуется с подобными результатами по влиянию  $P_{CO}$  на скорость модельной реакции.

**Рисунок 5.** Зависимость  $k_a/k$  (1),  $k_b/k$  (2),  $k_c/k$  (3) от парциального давления CO.

$T=378$  К,  $P_{CO}=2,1$  МПа;  
концентрации, моль/л:  
 $[C_8H_{16}]=0,1$ ;  $[CH_3OH]=0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[PPh_3]=6,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[TСК]=1,2 \cdot 10^{-2}$ .



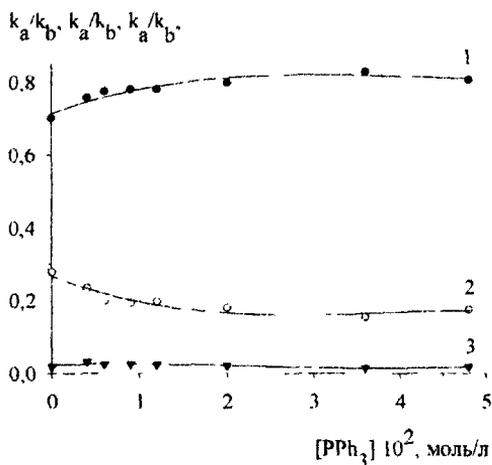


**Рисунок 6.** Влияние  $P_{CO}$  на суммарную и парциальные скорости

образования эфиров  $r$  (1),  $r_a$  (2),  $r_b$  (3) и  $r_c$  (4).

$T=378$  К,  $P_{CO}=2,1$  МПа;  
концентрации, моль/л:  
 $[C_6H_{16}]=0,1$ ;  $[CH_3OH]=0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[PPh_3]=6,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[TSC]=1,2 \cdot 10^{-2}$ .

Результаты по влиянию трифенилфосфина на селективность гидрокарбметоксилирования октена-1 приведены на рис. 7. Можно видеть, что по мере увеличения концентрации  $PPh_3$  селективность по нормальному эфиру слабо возрастает, достигая при  $[PPh_3]=3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л постоянного максимального значения. Соответственно, селективности по эфирам (в) и (с) постепенно снижаются, достигая при этом значения  $[PPh_3]$  постоянных минимальных значений. В то же время влияние  $PPh_3$  на общую и парциальные скорости реакций характеризуется экстремальными зависимостями с положениями максимумов в области  $0,5-1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л.



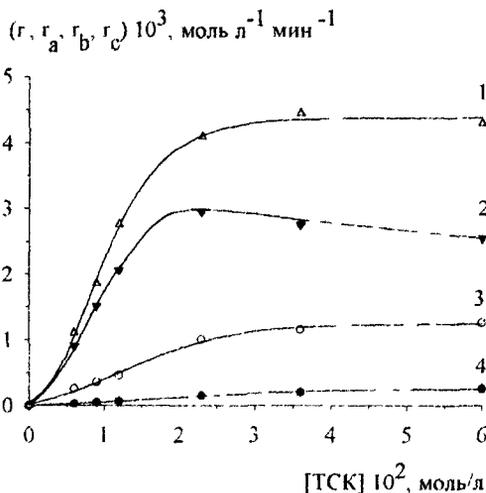
**Рисунок 7.** Зависимость  $k_a/k_b$  (1),  $k_a/k_c$  (2),  $k_c/k_b$  (3) от концентрации трифенилфосфина.

$T=378$  К,  $P_{CO}=2,1$  МПа,  
концентрации, моль/л:  
 $[C_6H_{16}]=0,1$ ;  $[CH_3OH]=0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[TSC]=1,2 \cdot 10^{-2}$ .

Данные по влиянию ТСК на скорость реакции, в основном соответствуя её влиянию на модельную реакцию, демонстрируют при этом особенности, связанные с конкурентным характером гидрокарбмогексирования октена-1. Эти особенности заключаются в слабо выраженном максимуме нормального эфира при  $[TCK]=2 \cdot 10^{-2}$  моль/л и в западающем характере образования эфира (с) (рис. 8). Следствием представленных зависимостей является монотонное снижение выхода нормального эфира и рост выхода эфиров (b) и (с) с ростом концентрации ТСК (рис. 9).

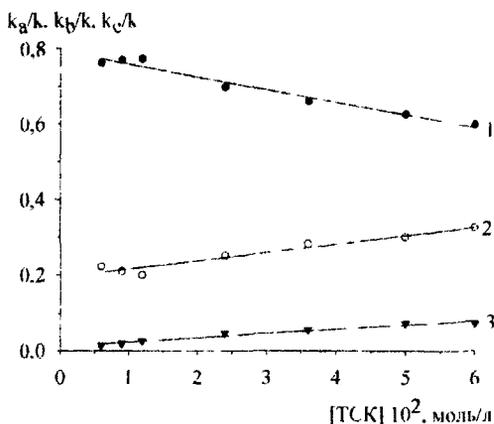
**Рисунок 8.** Влияние концентрации ТСК на общую и парциальные скорости образования эфиров  $r$  (1),  $r_a$  (2),  $r_b$  (3) и  $r_c$  (4).

$T=378$  К,  $p_{CO}=2,1$  МПа, концентрация, моль/л:  
 $[C_8H_{16}]=0,1$ ;  $[CH_3OH]=0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[PPh_3]=6,0 \cdot 10^{-3}$ .



**Рисунок 9.** Зависимость  $k_a/k$  (1),  $k_b/k$  (2),  $k_c/k$  (3) от концентрации ТСК.

$T=378$  К,  $p_{CO}=2,1$  МПа, концентрация, моль/л:  
 $[C_8H_{16}]=0,1$ ;  $[CH_3OH]=0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0 \cdot 10^{-3}$ ;  
 $[PPh_3]=6,0 \cdot 10^{-3}$ .

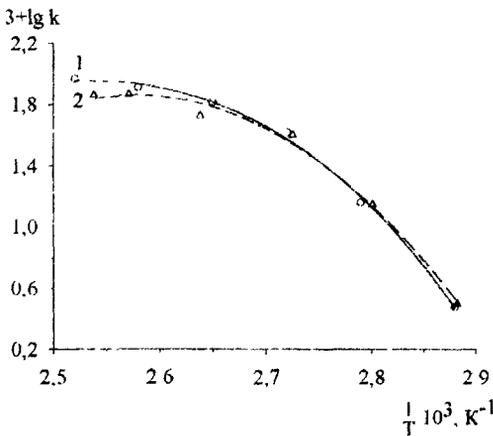


Предшественник катализатора практически не оказывает влияния на отношение изомерных эфиров. При этом, как и в случае модельной реакции,

образование каждого из эфиров и их сумма подчиняется реакции половинного порядка по предшественнику.

Влияние метанола на скорость каждой из конкурирующих реакций и общую скорость аналогично влиянию этого реагента на модельную реакцию. Синхронный ход полученных зависимостей скоростей реакции от концентрации метанола обуславливают практическую нечувствительность селективности к концентрации метанола.

Влияние температуры на скорость гидрокарбметоксилирования октена-1, представленное на рис. 10 в координатах  $\lg k - 1/T$ , демонстрирует отклонение от Аррениусовской зависимости в области высоких температур. Этот результат трактуется как следствие прогрессирующей необратимой дезактивации катализатора с ростом температуры путём образования его неактивных металлических форм. Эта точка зрения подтверждается фактами образования палладиевой черни в области высоких температур. Отметим, что перелом в зависимости Аррениуса в той же области температур был обнаружен и для модельной реакции (рис. 10).



**Рисунок 10.** Влияние температуры константу образования эфиров в реакциях гидрокарбметоксилирования октена-1 (1) и циклогексена (2).

$P_{CO} = 2,1$  МПа,  
концентрации, моль/л:  
 $[C_8H_{16}] = 0,1$ ;  $[CH_3OH] = 0,15$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 1,0 \cdot 10^{-2}$ ;  
 $[PPh_3] = 4,0 \cdot 10^{-2}$ ;  $[TСК] = 0,12$ .

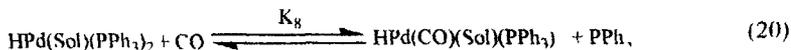
В то же время выход нормального эфира подчиняется уравнению Аррениуса во всём исследуемом диапазоне температур

$$\frac{k_H}{k} = 10^{0,74} \exp\left(\frac{4100 \pm 600 \text{ Дж/моль}}{RT}\right)$$

Полученная зависимость свидетельствует о слабо выраженном снижении селективности с ростом температуры.

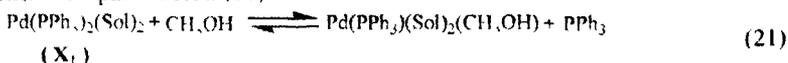
Обобщая полученные результаты по гидрокарбметоксилированию октена-1 и модельной реакции, а также руководствуясь современными представлениями в области механизма гидрокарбалкоксилирования алкенов можно предложить следующую схему гидрокарбметоксилирования октена-1 (Схема 2). Представленная схема демонстрирует четыре каталитических цикла, нача-

ю которым даю два ключевых интермедиата  $\text{HPd}(\text{Sol})(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{HPd}(\text{CO})(\text{Sol})(\text{PPh}_3)$ , связанных между собой равновесием



Собственно началу циклов предшествует образование исходного фосфин-палладиевого интермедиата ( $X_1$ ). С учётом «запаздывающего» характера образования эфира (с) предполагается, что процесс изомеризации октена-1 (4) протекает со скоростью, соизмеримой со скоростями реакций гидрокарбметоксилирования.

Присутствие в схеме помимо гидридного интермедиата ( $X_{2a}$ ) генетически связанного с ним комплекса ( $X_{2ab}$ ), дающего начало новым каталитическим циклам, характеризующихся меньшей селективностью по изомеру (а), вполне обосновано, так как присутствие в координационной сфере комплексов ( $X_{2ab}$ ) электроноакцепторных лигандов CO повышает электрофильность гидридного водорода в них и делает благоприятным внедрение алкена в такие комплексы по правилу Марковникова с образованием изомера (b). Введение в представленную систему равновесия (20) имеет принципиальное значение для обоснования воздействия на селективность  $\text{PPh}_3$  и CO. С другой стороны, смещение этого равновесия в сторону интермедиата ( $X_{2a}$ ) под действием  $\text{PPh}_3$  отражает его ускоряющий эффект на общую и парциальные скорости образования нормального изомера в области низких концентраций в полном соответствии с данными по влиянию  $\text{PPh}_3$  на скорость модельной реакции. Дополнительный вклад трифенилфосфина в ускорение реакции может быть связан со смещением равновесия (21)



под действием  $\text{PPh}_3$  в сторону интермедиата ( $X_1$ ), дающего начало всем каталитическим циклам.

Действие  $P_{\text{CO}}$  и  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  как факторов ускорения реакции в области низких значений этих величин обусловлено их участием как реагентов на разных стадиях каталитического цикла. Перелом в зависимостях общей и парциальных скоростей от  $[\text{PPh}_3]$ ,  $P_{\text{CO}}$  и  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  обуславливающей их экстремальный характер, может быть интерпретирован при рассириванием реакций превращения ключевого интермедиата ( $X_1$ ) в неактивные комплексы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ , в соответствии с равновесиями (9), (10) и (13), трактуемыми подобные зависимости для модельной реакции.

Кинетический анализ модельной реакции дал обоснование наблюдаемым первым порядкам по алкену и ТСК как следствие незначительного вклада комплексов ( $X_2$ ), ( $X_3$ ) и ( $X_4$ ) в общий баланс каталитических форм. Проецируя эти данные на реакцию гидрокарбметоксилирования октена-1 и отмечая идентичность кинетических закономерностей для обеих реакций, можно сделать вывод, что в представленной схеме 2 вклад комплексов ( $X_{2a}$ ), ( $X_{3a}$ ), ( $X_{4a}$ ), ( $X_{2ab}$ ), ( $X_{3ab}$ ), ( $X_{4ab}$ ), ( $X_{4b}$ ), ( $X_{3c}$ ) и ( $X_{4c}$ ) в общий баланс каталитических форм пренебрежимо мал и скорость каждой из конкурирующих реакций будет описываться уравнением, подобным уравнению (15).



Схема 2 может быть дополнена каталитическими циклами, включающими в качестве интермедиатов гидридные комплексы с анионами хлора в координационной сфере в соответствии со снижением каталитической активности предшественника катализатора с ростом его концентрации.

Ключевая роль гидридных интермедиатов в катализе исследуемой реакции обосновывается ускоряющим эффектом гидридных источников (в отсутствие ТСК реакция не идёт), идентификацией ацилпалладиевых и гидридных интермедиатов и их химическим поведением (Э. С. Петров с сотр. и Л. Тониоло с сотр.), ингибирующим действием р-бензохинона, благоприятствующего альтернативному алкоколятному механизму (Л. Тониоло с сотр.).

На основе выявленных закономерностей обоснован выбор условий синтеза метилпеларгоната, сочетающих высокую селективность, достаточную скорость реакции и стабильность каталитической системы:  $P_{CO} = 1$  МПа,  $[PPh_3] = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = (1-2) \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[CH_3OH] = 0,05$  моль/л, температура 378 К.

Анализ реакций гидрокарбметоксилирования циклогексена в различных реакционных средах (наши данные и данные Л. Тониоло с сотр.) показал, что наиболее эффективным фактором селективности является среда, причём выход нормальных эфиров может быть заметно увеличен при использовании в качестве компонента реакционной среды соединений, являющихся π- и σ-донорами. В этой связи нами было изучено влияние ацетона на селективность гидрокарбметоксилирования октена-1. Все эксперименты проводили при 378 К  $P_{CO} = 2,1$  МПа,  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 2,6$  моль/л,  $[PPh_3] = 0,115$  моль/л,  $[ТСК] = 0,014$  моль/л и времени реакции 5 часов, обеспечивающих 100%-ые превращения октена-1. Варьирование реакционной среды осуществляли путём взаимного разбавления смеси ацетон-метанол. Показано, что при соотношении ацетон/метанол  $\approx 1-1,2$  выход метилпеларгоната достигает постоянного максимального значения 95%. Это открывает возможность осуществления селективного синтеза нормального эфира при полном превращении октена-1. При этом синтез не требует большого избытка растворителя и, соответственно, больших затрат на его регенерацию.

## Выводы.

1. Установлены кинетические закономерности реакций гидрокарбметоксилирования циклогексена и октена-1 при катализе системой хлоробис(трифенилфосфин)палладий (II) – трифенилфосфин – п-толуолсульфокислота.

2. Установлены первые порядки реакций по алкенам и п-толуолсульфокислоте и половинный порядок по предшественнику катализатора,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ . Выявлены экстремальные зависимости скорости реакций от давления оксида углерода (II), а также концентраций трифенилфосфина и метанола. Обнаружено ингибирующее действие анионов хлора на скорость реакции.

3. Полученные результаты интерпретированы в рамках гидридного механизма схемами, включающими в качестве интермедиатов палладий-фосфиновые гидридные комплексы катионного типа.

4. На основе приближения квазиравновесных концентраций получено кинетическое уравнение модельной реакции гидрокарбметоксилирования циклогексена. Дано кинетическое обоснование экстремальным зависимостям скорости реакции гидрокарбметоксилирования от давления оксида углерода (II), концентраций трифенилфосфина и метанола.

5. Предложена и количественно обоснована модель снижения каталитической активности с ростом концентрации предшественника катализатора в рамках представлений об автоингибировании реакции под действием анионов хлора, продуцируемых предшественником.

6. На основе имеющихся представлений о механизме реакций гидрокарбалкоксилирования и кинетических закономерностей модельной реакции предложена многомаршрутная схема гидрокарбалкоксилирования  $\alpha$ -алкенов, отражающее влияние на скорость и селективность реакций гидрокарбалкоксилирования концентрации реагентов и компонентов каталитической системы.

7. На основе анализа влияния реакционной среды на скорость реакции гидрокарбалкоксилирования разработан селективный синтез мегилпеларгоната с выходом основного продукта 95% при 100%-ой конверсии октена-1.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Баташев С.А., Аверьянов В.А., Зарытовский В.М., Антонова Н.Н. Синтез метилового эфира пеларгоновой кислоты с использованием палладиевых катализаторов // Изв. докл. XIII межд. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Тула, 2000, с. 125.

2. Баташев С.А., Аверьянов В.А., Зарытовский В.М. Кинетика карбалкоксилирования октена-1 метанолом при катализе фосфиновыми комплексами палладия (II) // Материалы всерос. заочн. конф. «Катализ в биотехнологии, химии и химической технологии», вып. 3, Тверь, 2001, с. 4-6.

3. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Зарытовский В.М., Алферов В.А., Севостьянова Н.Т. Кинетика карбалкоксилирования циклогексена метанолом при катализе фосфиновыми комплексами палладия(II) // Материалы VIII межд. научно-техн. конф. по проблемам наукоемких технологий. Уфа, 2002, с. 55-56.

4. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Зарытовский В.М., Алферов В.А. Кинетика гидрокарбметоксилирования октена-1 при катализе фосфиновым комплексом палладия // Изв. Тул. У. Сер. Химия, 2004, вып.4, с. 40-45.

5. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т. Факторы селективности гидрокарбметоксилирования октена-1, катализируемого фосфиновым комплексом палладия,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  // Изв. Тул. У. Сер. Химия, 2004, вып.4, с. 187-194.

6. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т. Количественные аспекты селективности гидрокарбметоксилирования октена-1 катализируемого комплексом  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  // Тез. докл. X Межд. научно-техн. конф. «Научно-ёмкие химические технологии – 2004», Волгоград, 2004, Т. 2, с. 225-228.

7. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М. Влияние условий на скорость и селективность гидрокарбметоксилирования октена-1, катализируемого фосфиновым комплексом палладия // Катализ в пром-ти, 2005, № 2, с. 25-33.

8. Носова Н.М., Аверьянов В.А., Баташев С.А. Влияние растворителей, компонентов каталитической системы и концентраций реагентов на скорость гидрокарбалкоксилирования циклогексена при катализе фосфиновыми комплексами палладия // Тез. докл. в конф. РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий». Владимир, 2005, С. 179.

Изд. лиц. ЛР № 020300 от 12.02.97. Подписано в печать 10.10.05

Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 1,0 Уч.-изд. л. 0,0

Тираж 100 экз. Заказ 72

Тульский государственный университет.  
300600, г. Тула, просп. Ленина, 92.

Отпечатано в Издательстве ТулГУ  
300600, г. Тул ул. Болдина, 151

№ 21174

РНБ Русский фонд

2006-4

20907