

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого»
(ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л. Н. Толстого»)

Кафедра химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему:

**КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ДИФОСФИНА
НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА**

Выполнена: студенткой V курса
группы 850191
очной формы обучения
специальности «Химия»
со специализацией «Химия
окружающей среды и химическая
экспертиза»
факультета естественных наук
Азаровой Анной Андреевной

**РАБОТА ВЫПОЛНЕНА НА ФАКУЛЬТЕТЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
ФГБОУ ВПО «ТГПУ им. Л. Н. Толстого»**

Научный руководитель - Козлов Альберт Анатольевич, доктор биологических наук, профессор

“ ___ ” _____ 2014 г. _____ А. А. Козлов
(Дата) (Подпись)

Работа допущена к защите:

Заведующий кафедрой химии:

“ ___ ” _____ 2014 г. _____ Ю. М. Атрощенко
(Дата) (Подпись)

Рецензент - Вулах Евгений Львович, доктор химических наук, профессор, генеральный директор ЗАО «Фенил»

“ ___ ” _____ 2014 г. _____ Е. Л. Вулах
(Дата) (Подпись)

Защита состоится “ ___ ” июня 2014 г. в учебном корпусе № 2 ТГПУ им. Л. Н. Толстого, ауд. № ___ в _____ часов.

Декан факультета естественных наук:

(Подпись)

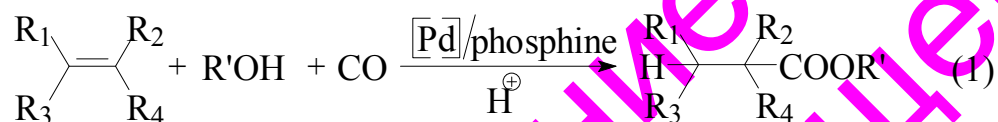
И. В. Шахкельдян

СОДЕРЖАНИЕ

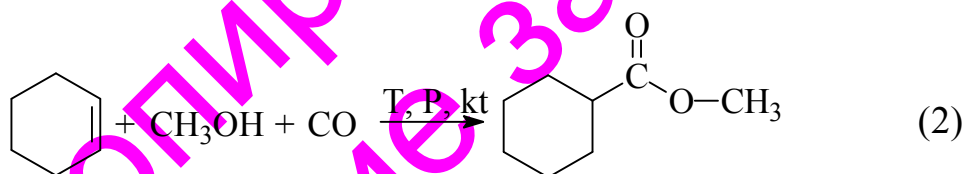
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Синтезы на основе оксида углерода (II).....	7
1.2. Катализаторы реакций с участием оксида углерода (II).....	13
1.2.1. Металлы VIII группы и их комплексы.....	14
1.2.2. Кислотные катализаторы.....	18
1.3. Влияние различных факторов на скорость и селективность реакций гидрокарбоксилирования и гидрокарбалкокислирования.....	20
1.3.1. Строение и реакционная способность исходного субстрата.....	20
1.3.2. Влияние природы растворителя.....	23
1.3.3. Влияние структуры нуклеофила.....	25
1.3.4. Влияние парциального давления CO.....	26
1.3.5. Влияние температуры.....	27
1.3.6. Влияние промотирующих добавок.....	29
1.3.7. Влияние стерических и электронных эффектов лиганда.....	33
1.4. Механизм реакции карбонилирования алкенов, катализируемой комплексами переходных металлов.....	36
1.5. Моно- и дифосфиновые лиганды как промоторы в каталитических Pd-комплексах.....	39
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	49
2.1. Методика проведения кинетических экспериментов.....	49
2.2. Анализ реакционной массы.....	51
3. РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	52
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	54
ВЫВОДЫ	60
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	61
ПРИЛОЖЕНИЕ	70

ВВЕДЕНИЕ

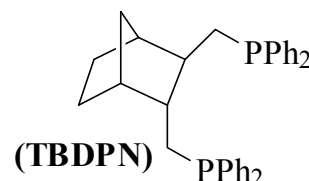
Реакция карбонилирования алкенов, катализируемая комплексами переходных металлов, открывает перспективный путь синтеза различных органических соединений, имеющих самые разнообразные области применения. Одним из наиболее перспективных процессов является гидрокарбалкоксилирование алкенов, которое позволяет осуществить одностадийное превращение алкенов в сложные эфиры по уравнению (1) [1]:



Реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена (2), выступающая объектом исследования, представляет коммерческий интерес. Её продукт - метилциклогексанкарбоксилат - может использоваться в качестве добавки к различным видам топлив и полимерам, улучшающей их свойства [2,3].



где $T = 363-393 \text{ K}$; $P_{\text{CO}} = 1-5 \text{ МПа}$; kt – каталитическая система: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, *транс*-2,3-бис(дифенилфосфинметил)-норборнан (TBDPN), *n*-толуолсульфокислота (TsOH).



В синтетическом плане гидрокарбалкоксилирование циклогексена – благоприятный процесс, характеризующийся такими преимуществами, как одностадийность, необратимость, количественное превращение реагентов, отсутствие побочных продуктов, возможность достижения высокого выхода целевого продукта в мягких условиях за счет варьирования состава каталитической системы. Представленная реакция проводится в гомогенно-каталитической среде, что обеспечивает высокую производительность и селективность, и протекает без осложняющих ее диффузионных и адсорбционных явлений, поэтому является удобной моделью для изучения кинетических закономерностей гидрокарбалкоксилирования алкенов. С другой стороны, реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена – сложная физико-

химическая система, поскольку является выражением функции семи сопряженных между собой параметров: концентрации трех реагентов, трех компонентов каталитической системы и температуры, влияние которых значительно сказывается на кинетике процесса. Поэтому изучение кинетических закономерностей гидрокарбалкоксилирования актуально как с точки зрения фундаментальных, так и прикладных исследований.

Известно, что среди различных катализаторов гидрокарбалкоксилирования алкенов наиболее активными являются соединения металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh). В качестве промотирующих добавок к ним используются фосфины, арсины, стибины и другие соединения, однако наилучшие свойства проявляют органофосфины и, особенно, органоdifосфины [1-13]. В данной работе в качестве промотирующей добавки к Pd-предшественнику был выбран *транс*-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборнан (TBDPN).

Изучение влияния температуры на реакции гидрокарбалкоксилирования необходимо для определения эффективных энергий активации, позволяющих оценить теплоты образования каталитических интермедиатов в реакционной системе [14-17]. В связи с этим изучение влияния температуры на кинетику реакций гидрокарбалкоксилирования является актуальной задачей.

Целью работы стало выявление промотирующего действия дифосфина в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить задачи:

- ❑ провести кинетические эксперименты по изучению влияния концентрации дифосфина TBDPN на скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в условиях постоянства концентраций остальных компонентов реакционной системы и давления CO при температурах 363 и 373 К;
- ❑ по результатам кинетических экспериментов определить начальные скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена и построить зависимости скорости реакции от концентрации TBDPN;
- ❑ интерпретировать полученные кинетические данные в рамках существ-

вующих общепризнанных механизмов реакции гидрокарбалкоксилирования;

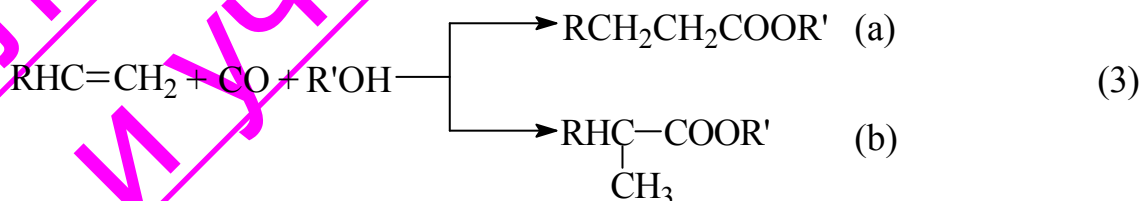
- проверить соответствие полученных экспериментальных данных кинетическому уравнению гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{TBDPN} - \text{TsOH}$;
- провести оценку эффективных констант кинетического уравнения в исследуемом температурном диапазоне.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Синтезы на основе оксида углерода (II)

Интерес исследователей к синтезам на основе оксида углерода (II) обусловлен потребностями общества в новых материалах, а также поиском альтернативных источников сырья и энергии. Известно, что оксид углерода (II) достаточно легко получить обработкой угля, метана или высококипящих углеводородов воздухом, кислородом, водой или оксидом углерода (IV), а во многих синтезах возможно использование его в смеси с водородом [18-21]. Сырьём для синтеза углеводородов из CO и H₂O могут выступать любые технические CO-содержащие газы таких крупнотоннажных производств, как, например, получение карбида кремния и кальция. [19]. В химическом отношении оксид углерода (II) – удобный реагент, важная особенность которого – способность внедряться в молекулярные структуры по линии разрыва связей C-Me и H-Me, где Me – *d*-металл, ответственный за катализ реакций карбонилирования.

Существует несколько групп химических реакций органических соединений с участием оксида углерода (II) - трёхкомпонентные реакции, двухкомпонентные реакции внедрения и двухкомпонентные реакции циклизации. Реакцию гидрокарбалкокислирования алкенов (3) формально можно отнести к первой группе:



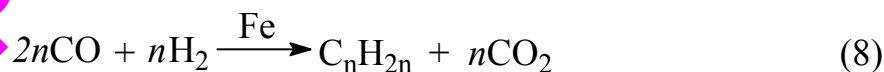
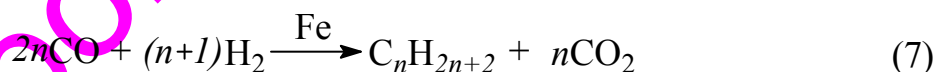
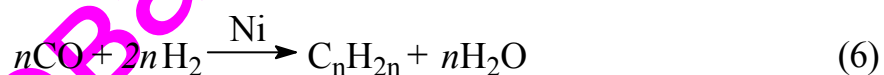
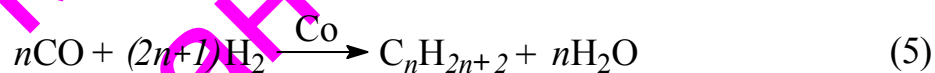
Катализаторы этих реакций – карбонилы – впервые применены Реппе в 1938 – 1945 г. в лабораториях фирмы BASF, а также в промышленном производстве порошков металлов и получены карбонилированием металлов (4), как, например, карбонил никеля Ni(CO)₄, изготовленный из мелкораздробленного никеля при 100° С и атмосферном давлении:



или карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – при $150\text{-}200^\circ\text{C}$ и давлении до 20 МПа. Возможность варьирования исходных реагентов и компонентов каталитической системы позволяет проводить реакции гидрокарбометоксилирования в более мягких условиях, снижая величину давления и температуры. Использование в металлокомплексных катализаторах в качестве лигандов би- и тридентатных органофосфинов представляет особый интерес, поскольку изменение их координирующей способности, конформации и объёма открывает пути широкого варьирования активности, стабильности и избирательного действия Pd-содержащих катализаторов [1,12].

Синтез углеводородов

Развитию каталитических синтезов на основе CO послужило открытие в 1923 г. Фишером и Тропшем синтеза углеводородов, а также исследования Фишера и его сотрудников в Германии (1926 г.), положения которых, в дополнение к работам других учёных, легли в основу промышленного способа получения жидкого топлива из смеси CO и H_2 [19]. Гидрирование оксида углерода (II), катализируемое различными металлами, с образованием парафиновых и олефиновых углеводородов протекает согласно уравнениям (5-8):



Селективным гидрированием оксида углерода (II) при $95\text{-}100^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении в присутствии Ni-Pd - катализатора Е.И. Орлов в 1908 г. синтезировал этилен - ценное промышленное сырьё. В 1938 г. Г. Пихлер, пропуская смесь CO и H_2 (1 : 2) над металлическим рутением при $180\text{-}200^\circ\text{C}$ и давлении 100-800 атм., получил смесь углеводородов, на 60-70% состоящую из твердого парафина. Ru-катализаторы, промотированные оксидами магния, циркония или титана, повышали выход твердых углеводородов.

Синтез спиртов

Значение спиртов в народном хозяйстве велико по причине их широкого применения не только в виде целевого продукта, но и в качестве исходного сырья для производства различных соединений с необходимыми потребительскими свойствами: пластификаторов, присадок, поверхностно-активных веществ, моющих средств, экстрагентов [18,19].

Один из промышленных способов получения спиртов - гидрирование оксида углерода (II), протекающее по уравнению (9):



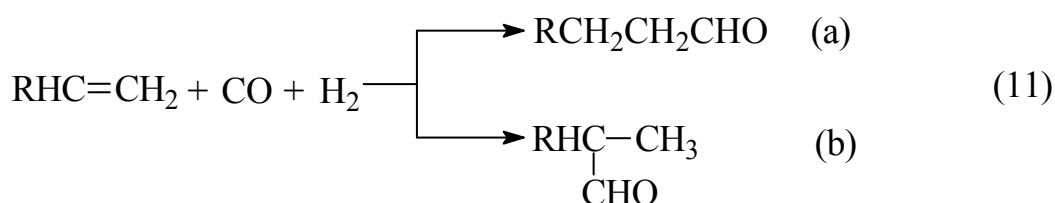
Данный процесс при 300-400° С и давлении 100-200 атм. катализируют оксиды кобальта и осмия, нанесенные на асбест и активированные щелочами [19]. Значительные количества спиртов с выходом до 90% были получены под руководством А.Н. Башкирова с использованием осажденных Fe-Cu-катализаторов, промотированных оксидами алюминия, цинка, марганца, кальция и щелочными агентами, уже при 155-190° С и давлении 10-30 атм. Разработка Zn-Cu и Zn-Cr-катализаторов открыла возможность селективного получения метанола из смеси CO и H₂ по уравнению (10):



Примечательно, что катализаторы на основе Zn-Cr работают при 350-400° С и давлении 250-320 атм., а Zn-Cu-катализаторы, нанесенные на Al₂O₃, обладают высокой активностью при 250-260° С и давлении 40-50 атм. [19].

Синтез альдегидов

Крупнейшая и самая многотоннажная по объёму производства отрасль нефтехимии - промышленный оксосинтез - основана на реакции гидроформилирования олефинов, открытой O. Roelen в 1938 году [18]. Гидроформилирование ненасыщенного соединения сопровождается превращением его в альдегид под действием CO и H₂ в соответствии с уравнением (11):



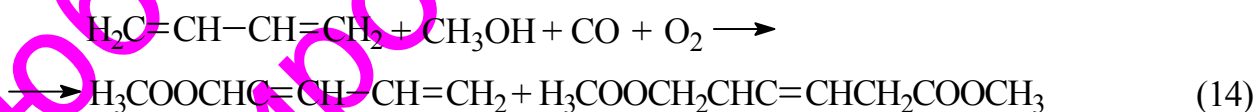
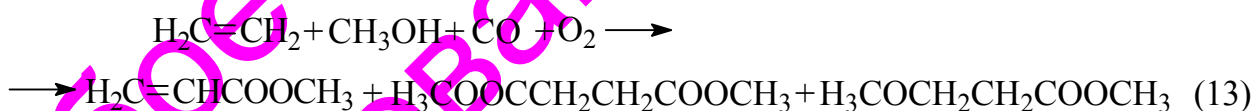
С гидрокарбонилем кобальта $\text{HCo}(\text{CO})_4$ в качестве катализатора реакция проводилась при 120-180° С и 15-30 МПа. На основании дальнейших исследований было установлено, что среди карбониллов металлов по каталитической активности в реакции гидроформилирования родиевые превосходят в $10^2 - 10^4$ раз [18]. Использование фосфинов в качестве промотирующей добавки с образованием комплексов типа $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ позволило смягчить условия синтеза – давление до 0,1-3 МПа и температуры до 20-120° С.

Синтез моно- и дикарбоновых кислот и их производных

Окисление альдегида в процессе гидроформилирования алкенов приводит к образованию карбоновых кислот по уравнению (12) [18]:



Карбоновые кислоты и их производные получают через одностадийный процесс окислительного карбонилирования ненасыщенных углеводородов, катализируемый системой Pd/CuCl_2 , согласно уравнениям (13), (14) [19,22]:



Несмотря на то, что Pd/CuCl_2 -катализируемое окислительное карбонилирование ненасыщенных углеводородов позволяет синтезировать карбоновые кислоты и их производные в одну стадию, процесс имеет недостатки: пониженный выход линейного изомера, образование сложных смесей продуктов и большие затраты на их разделение.

Окислительное карбонилирование метанола по уравнению (15) при 120-160° С и давлении CO 2,5-3,5 МПа в присутствии Cu_2Cl_2 - промышленный способ крупнотоннажного производства малотоксичного аналога фосге-

на - диметилкарбоната - мономера для синтеза поликарбонатов [21].



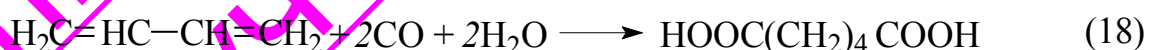
В восстановительных условиях карбонилирования метанол через промежуточную стадию образования ацетальдегида превращается в этиловый спирт согласно уравнению (16):



В «Монсанто-процессе» из метанола в промышленности синтезируют уксусную кислоту по уравнению (17) [20]:

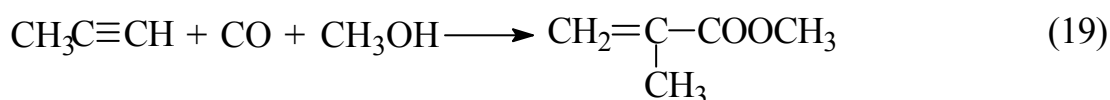


Существует несколько способов получения карбоновых кислот и их производных через карбонилирование, катализируемое переходными металлами [22]. Когда в качестве нуклеофила выступает вода или спирт, процесс называется соответственно гидрокарбокислированием (гидроэтерификацией) или гидрокарбалкокислированием. Длинноцепочечные линейные алифатические кислоты производят, главным образом, через гидроформилирование, которое всё еще предпочтительно, так как является разработанной технологией, дающей высокую селективность по линейному продукту при высокой производительности. Технологический процесс производства адипиновой кислоты основан на реакции гидрокарбометоксилирования бутадиена (18):

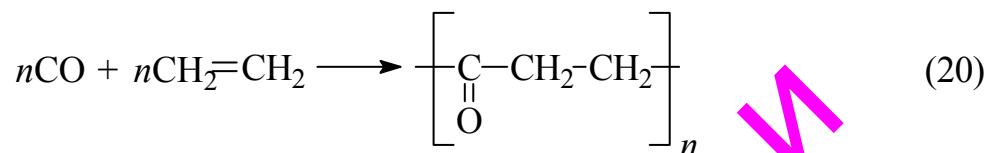


Разветвленные кислоты C_5 - C_{10} получают из алкенов синтезом Коха в присутствии кислотных катализаторов, например H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 . При реализации этого метода соблюдается правило Марковникова и, вследствие быстрой обратимой изомеризации алкенов, алифатические кислоты всегда получают высоко разветвленными.

Важное значение для полимерной промышленности имеет синтез метилметакрилата на основе CO в присутствии Pd^{2+} /2-пиридилфосфиновых катализаторов [22] по уравнению (19):



На основе реакции сополимеризации CO с соответствующими алкенами (20) получают различные поликетоны [22,23]:



Карбоновые кислоты и их сложные эфиры можно получить методом карбонилирования по Реппе алкенов, алкинов и сопряженных диенов в соответствии с реакциями (21), (22) и (23) [22]:



где Nu – нуклеофил типа HO^- , RO^- , $\text{R}'\text{COO}^-$.

Процесс карбонилирования по Реппе обладает большой универсальностью, поскольку позволяет в качестве реагентов использовать не только алкены, но и ацетилены и диены. Сореагентами в нём являются CO и нуклеофил, обычно вода, спирт или карбоновая кислота, что предоставляет возможность варьировать функциональные группы и синтезировать широкий круг насыщенных и ненасыщенных кислот, эфиров и ангидридов соответственно.

Карбонилированием эпоксидов получают β -гидроксикислоты и их эфиры [24] согласно уравнениям (24) и (25):

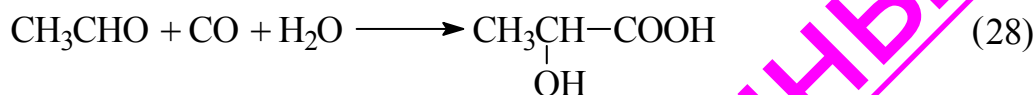


а при введении их в совмещённый процесс гидроформилирования и гидрирования по уравнению (26) – 1,3-диола:



являющиеся важными полупродуктами основного и тонкого органического синтеза для получения полифункциональных соединений.

Формальдегид и ацетальдегид карбонируются соответственно по уравнениям (27), (28) в гликолевую и молочную кислоты [18]:



бензальдегид и его функционально-замещенные производные – в соответствующие производные фенилуксусной кислоты [25] по реакциям (29), (30):



Таким образом, реакции с участием оксида углерода (II) открывают широкие возможности препаративной химии и промышленного органического синтеза: получение хиральных полимеров сополимеризацией CO и различных алкенов [2,19], синтез биологически активных соединений [26,27] и лекарственных препаратов [20,28-30]. На основе реакций гидрокарбоксации и гидрокарбалкоксации непредельных соединений (алкенов, алкинов, алкадиенов) реализуется получение дикарбоновых кислот и их производных [18,20,21], эфиров насыщенных и ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, имеющих самые разнообразные области применения. Сложные эфиры монокарбоновых кислот нормального строения используют в качестве растворителей и компонентов лекарственных препаратов [20,21,31], эфиры карбоновых кислот изостроения – для изготовления синтетических смазочных материалов, отличающихся высокой химической и термической стойкостью, пластификаторов, ингибиторов коррозии, парфюмерных изделий и противогрибковых средств [20,28,31], а также как реагенты для получения спиртов и аминов [21,31].

1.2. Катализаторы реакций с участием оксида углерода (II)

Первый каталитический процесс с использованием Ni(CO)₄-катализатора заключался в превращении ацетилена, CO и воды в акриловую кислоту

карбонилированием по Реппе, однако вскоре был вытеснен гетерогенно-каталитическим окислением пропена, основанным на более дешевом сырье. Кроме того, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ очень токсичен, поэтому его коммерческое использование как катализатора имеет ограничения. Другие катализаторы карбонилирования главным образом основаны на переходных металлах VIII группы: Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Pt и Pd [18-20,31,32]. Компания Eastman патентовала галоид-промотированные $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -катализаторы, среди которых Co- и Pd-катализаторы оказались активнее остальных и, очевидно, вызывают наибольший интерес. Исследователи из BASF и Тойо Район сообщили о первых Pd-катализаторах карбонилирования в 1960-х гг. В конце 1980-х гг. группа Дрента в компании Shell запатентовала семейство Pd-катализаторов, которые по активности значительно превосходят известные катализаторы карбонилирования, а некоторые из них могут легко карбонилировать связи галоген-углерод и метоксиуглерод в процессе, подобном гидрокарбоксилированию [33].

1.2.1. Металлы VIII группы и их комплексы

Преимуществами использования в реакциях карбонилирования металлов VIII группы и комплексов на их основе являются одностадийность, высокая селективность и относительно мягкие условия проведения процесса.

Первые промышленные Co-катализаторы в качестве промоторов содержали ThO_2 и MgO . Основными недостатками этих катализаторов были невысокая производительность, низкая селективность и наличие радиоактивного промотора. Кобальтовые катализаторы, промотированные ZrO_2 или TiO_2 , в этой связи оказались эффективнее. Кобальтовые катализаторы используют как в виде металла, так и в форме оксидов, карбонатов, сульфатов, ацетилацетоната, солей жирных кислот, которые в ходе реакции превращаются в карбонилы кобальта, катализирующие процесс гидроформилирования. Выбор температуры зависит от структуры алкена и давления. Чем выше температура реакции, тем большее парциальное давление CO необходимо для предотвращения разложения карбониллов. В случае кобальтовых катали-

заторов применяют высокое давление синтез-газа – 80-300 атм. при оптимальной температуре 150-200° С. Модификация промышленных Со-катализаторов гидроформилирования фосфинами, фосфитами и некоторыми третичными аминами позволила устранить ряд их недостатков, способствовала повышению термостабильности каталитического комплекса, и тем больше, чем выше основность фосфина [19]. Фосфиновые комплексы гидрокарбонила кобальта активны при 150-200° С и давлении СО 1-80 атм.

В присутствии родиевых катализаторов реакция гидроформилирования протекает селективно в мягких условиях с минимальным количеством побочных процессов, однако их недостаток – низкая стабильность в ходе реакции. Как правило, карбонилы родия активны в виде кластеров при 75-150° С и давлении СО 50-200 атм., причем их активность в $10^2 - 10^3$ раз выше, чем у карбонил кобальта и повышается вместе со стабильностью при их функционализации фосфинами, арсинами или аминами.

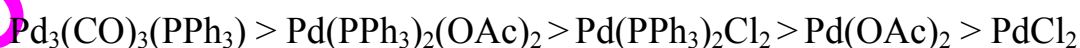
Железные катализаторы по сравнению с кобальтовыми более активны и стабильны в широком интервале температур и давлений, дешевые и доступные, с одной стороны, с другой – активность трифенилфосфиновых комплексов пентакарбонила железа в 30 раз ниже карбонил родия [19].

Анализ литературных данных [19] позволяет расположить карбонильные комплексы металлов VIII группы периодической системы $M(CO)(PR_3)_3$ по убывающей активности в ряд: $Rh > Ru, Co > Fe, Ir, Os > Pt > Pd \gg Ni$. Промотирующими добавками к Ni-, Co- и Fe-катализаторам синтезов на основе СО могут быть трудновосстанавливаемые оксиды ThO_2, Al_2O_3, SiO_2 и ZnO , в присутствии которых при 400- 450° С и давлении 250 атм. СО реагирует на 70-80%. Причем самыми активными оказались ThO_2, ZrO_2 и CeO_2 , а также смешанные катализаторы: $ThO_2 - Al_2O_3, ThO_2 - ZnO$ и $ZnO - Al_2O_3$, нанесенные на кизельгур или тальк, активаторами которых являются добавки солей щелочных металлов, например, $KNO_3, Na_2CO_3, Na_2B_4O_7, KMnO_4$. Среди последних наиболее эффективны карбонаты, нитраты, фториды $K^+ > Na^+ > Li^+$ соответственно. Хлориды, бромиды и сульфаты дезактивируют катализа-

торы. По активности в реакции гидрокарбалкокислирования карбонилы металлов VIII группы располагаются в ряд: $\text{Co} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ni}$ [19].

В качестве гетерогенных катализаторов гидрокарбалкокислирования алкенов применяют металлический кобальт на диатомите при 100-200° С и 10-200 атм., галогениды Ni, Co и Fe на силикагеле, кизельгуре, пемзе или каолине, при этом активность катализаторов снижается в ряду $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ и $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ [19]. Эффективными катализаторами гидрокарбалкокислирования алкенов в жидкой фазе оказались соединения палладия, причем металлический палладий активен только в присутствии HCl. Активность трифенилфосфиновых комплексов Pd возрастает в присутствии SnCl₂ или SnCl₄ [19,34,35]. Так, в среде CH₃OH под действием Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ и SnCl₂ алкены состава C₃- C₆, C₈ и C₁₄ карбонилируются на 80-90% при 90° С и 63 атм. в смесь эфиров карбоновых кислот с преобладанием продуктов нормального строения.

Наряду с гетерогенными Pd-катализаторами в реакции карбонилирования алкенов C₂ - C₄ эффективны также гомогенные палладиевые системы: Pd(OAc)₂, Pd(OAc)₂(PPh₃)₂ и Pd[поли(2-винилпиридин)]₂Cl₂, проявившие хорошую активность и селективность [19,26,36]. Гомогенные Pd-катализаторы активны в реакциях карбонилирования циклоалкенов, имеющих важное практическое значение для производства циклоалканкарбоновых кислот, используемых в синтезе лекарственных препаратов [21]. Оптимальными для карбонилирования циклоалкенов являются температура 150° С и давление CO 50-100 атм. В этих условиях выход циклических карбоновых кислот составляет 80-90%. Наиболее эффективно процесс протекает в присутствии Pd(PPh₃)₂Cl₂ в среде уксусной кислоты. Согласно литературным данным [19], эффективность катализаторов снижается в ряду:



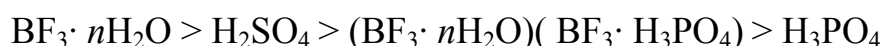
Синтез сложных эфиров карбоновых кислот карбонилированием алкенов, диеновых и ацетиленовых углеводородов и других непредельных соединений проводят в присутствии комплексов палладия (R₃P)₂PdXR' (где R = алкил, оксиалкил, циклоалкил, диалкиламин, тиоалкил, тиоарил, замещенные

или незамещенные арильными, пиперидиновыми, пирролидиновыми группами; R' = H, Cl, Br, алкил C₁ - C₅, ацил C₂ - C₄) и промоторов – хлоридов Ti, Tl, Ni, Fe, Cu, Mn, Cr, Pd, Zn, Co, Sn. Из алкенов с числом атомов углерода до C₁₂, C₁₃ сложные эфиры карбоновых кислот можно получить с использованием каталитических систем на основе кобальта: HCo(CO)₄, Co₂(CO)₈, Co₄(CO)₁₂, Co(CO)₃A₃ (где A = Bu₃P, (PhCH₂)₃P), а в качестве лигандов выступают фосфины, фосфиноксиды и фосфиты. Для получения метиловых эфиров карбоновых кислот C₁₂ - C₁₇ карбонилированием олефинов C₁₁ - C₁₆ в среде метанола применяют каталитическую систему Co₂(CO)₈ – пиридин – изохинолин при температуре 140° С и давлении CO 250-300 атм. Эффективными катализаторами карбонилирования алкенов являются смеси соединений Ni и Mo, Ni и W, галогенсодержащего промотора и фосфор- или азотсодержащего основания, а также комплексы Ni с третичными аминами, промотированные соединениями йода. Например, при обработке C₂H₄ смесью метанола, этилпропионата и CO в присутствии системы NiI₂ – Mo(CO)₆ – EtI и PPh₃ при 150° С и 10-100 атм. CO получают метилпропионат с высоким выходом [19]. Каталитическими добавками могут служить основания – соли щелочных или щелочноземельных металлов органических и неорганических кислот, алифатические полиамины – этилендиамин, пиперазин и т. д. Также в качестве катализаторов предложено применять менее токсичные, чем никелевые, биметаллические комплексы SnCl₂ с карбонилами Cr, Mo или W в мольном отношении 1–1,5 : 1 при температуре 150-200° С и давлении CO 250-300 атм. В присутствии соединений Cu с добавками соединений Pd, Rh, Ru, Ir или Co в среде протонных галогеноводородных кислот возможно проведение селективного синтеза карбоновых кислот или их сложных эфиров карбонилированием алкенов. Так, добавление к каталитической системе CuCl₂ повышает активность Ru-Fe-карбонильных кластеров и селективность процесса карбонилирования пропилена, продуктами которого являются метилбутират и масляная кислота. В качестве сокатализаторов в реакции карбонилирования стирола при температуре 120-170° С и давлениях CO 18

атм. и O_2 7 атм. проявили эффективность оксиды и ацетаты La, Nd, Ce, Eu, V и Pr. Реакцию карбалкоксилирования алкенов в присутствии комплексных соединений Pd, фосфинов и пероксидных соединений (H_2O_2 , надкислоты) проводят в достаточно мягких условиях при температуре 70-120° C и давлении CO 1-40 атм. Пероксиды благоприятствуют координации субстратов на комплексах Pd и способствуют окислению фосфинов. На каталитической системе $PdCl_2(PPh_3)_2 - SnCl_2$ в среде диоксана карбонилирование гептена-1 протекает с количественным выходом и селективностью образования октановой кислоты 85% при температуре 185° C и давлении CO 20 атм. Использование $PdCl_2(PPh_3)_2 - PPh_3$ в реакции карбонилирования нонена-1 в среде водного ацетона повышает селективность образования каприновой кислоты до 88% с ростом отношения PPh_3 / Pd до 15 при температуре 90° C и давлении CO 13 атм., а при мольном отношении $PPh_3 / Pd = 4,5$ и снижении давления CO до 3 атм. возрастает селективность образования линейной кислоты. Эффективными катализаторами в среде инертного растворителя (спирта, ТГФ) или без него являются $Pd(PPh_3)_2(OAc)_2$ и $Pd(PPh_3)_2 Cl_2$ [19].

1.2.2. Кислотные катализаторы

Применение органических или неорганических кислот или комплексов кислотного характера, таких как H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , $AlCl_3$, SbF_5 , HSO_2Cl , FSO_2Cl , BF_3 , $BF_3 \cdot nROH$, $BF_3 \cdot nH_2O$, $BF_3 \cdot nRCOOH$ ($n = 1$ или 2), в качестве катализаторов реакций карбонилирования непредельных соединений позволяет получить продукты, имеющие разветвление в α -положении относительно функциональной группы. Активность представленных катализаторов возрастает с повышением их кислотности в следующем порядке [19]:



Кислотные каталитические системы проявили эффективность в реакциях карбонилирования многих органических субстратов при проведении процесса в мягких условиях. Кох с сотрудниками разработал двустадийный метод гидрокарбалкоксилирования алкенов $C_4 - C_{10}$ и циклоалкенов: первая

стадия – взаимодействие алкена и СО в присутствии 96%-ной H_2SO_4 при 20-40° С и давлении 70-80 атм., вторая стадия – гидролиз образовавшегося комплекса при атмосферном давлении. При замене СО муравьиной кислотой гидрокарбокислирование алкенов в присутствии H_2SO_4 протекает при атмосферном давлении и температуре 18-20° С. Гидрокарбалкокислирование алкенов C_5 - C_9 нормального строения, C_5 - C_6 изостроения и циклоалкенов в присутствии концентрированных H_2SO_4 или H_3PO_4 под действием HCOOH или её эфиров проходит уже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Под действием катализатора $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разветвлённые алкены превращаются в соответствующие кислоты при температуре ниже 10° С и давлении СО 50-100 атм. с выходом 85%. Применение в качестве катализатора гидрокарбокислирования алкенов раствора соединений Cu(I) в H_2SO_4 , HF или HSO_3F , а также комплексов меди с BF_3 и H_3PO_4 позволяет проводить реакцию при температуре от -10 до 50° С и давлении СО 0,1-1 атм. [19].

Анализ приведенной в настоящем обзоре литературы показывает, что подавляющее большинство реакций карбонилирования органических соединений протекает в присутствии катализаторов, среди которых в синтетическом плане наибольший практический интерес представляют соединения переходных металлов, так как за счёт своей активности позволяют регулировать кинетические параметры реакции карбонилирования и достигать хороших показателей по выходу целевого продукта и селективности процесса. Однако, в большинстве случаев предложенные каталитические системы чрезвычайно сложны и не всегда достаточно стабильны, что осложняет операции по их отделению от продуктов реакции и, кроме того, требует применения специальной аппаратуры, устойчивой к коррозионным воздействиям каталитических систем. С точки зрения активности и стабильности каталитической системы, возможности варьирования степени селективности и глубины превращения реагентов и мягких условий синтеза наиболее перспективны фосфин-палладиевые комплексы, промотированные моно- и органоdifосфинами и сильными протонными кислотами [12,13,22].

1.3. Влияние различных факторов на скорость и селективность реакций гидрокарбокислирования и гидрокарбалкокислирования

1.3.1. Строение и реакционная способность исходного субстрата

Основными субстратами в реакциях гидрокарбокислирования и гидрокарбалкокислирования, катализируемых комплексами переходных металлов, являются алкены, алкины, сопряженные диены (обычно бутадиен) и арилзамещенные алкены, чаще всего стирол. Реакционная способность данных субстратов определяется их структурой и положением кратной связи. В частности, установлен порядок силы связывания металл – субстрат [22]:

кумулятивные диены >> алкины >> алкены

Сопряженные диены могут подвергаться множеству различных реакций в условиях гидроэтерификации в присутствии Pd-катализаторов [22], направлению которых благоприятствуют каталитические системы с сильно связанными лигандами, не позволяющими образовываться диаллильному Pd-интермедиату, выступающему затем в качестве прямого предшественника продуктов, содержащих множество диеновых звеньев. Вследствие побочных реакций теломеризации и олигомеризации в реакции превращения сопряженных диенов селективность гидроэтерификации обычно ниже 90-95%. Первоначальными продуктами гидроэтерификации сопряженных и кумулированных диенов являются нормальные и изоненасыщенные эфиры, следовательно, реагирует только одна двойная связь. При образовании π -аллильных интермедиатов сопряженные и кумулированные диены связываются намного сильнее с Pd, чем алкены. Поэтому первичный продукт, содержащий двойную связь, не реагирует до тех пор, пока диены полностью не прореагируют. В этой связи типичные температуры реакции гидроэтерификации сопряженных и кумулированных диенов примерно на 50-100° C выше (приблизительно 150° C), чем температура, используемая для алкенов и алкинов. Данный факт также подчеркивает низкую реакционную способность π -аллил-образующих диенов.

Наиболее легко карбонируются α -олефины нормального строения, причем с увеличением молекулярного веса скорость реакции понижается. Неразветвлённые β -олефины реагируют в 3 раза медленнее. Обнаружено, что моноалкены карбонируются легко, если двойная связь терминальная. Когда двойная связь дезактивирована заместителями при α или β -углеродных атомах, карбонирование не происходит [34]. Наблюдаемое поведение отражает, в первую очередь, стерический эффект алкильного заместителя: усиливающиеся стерические препятствия вокруг двойной связи понижают реакционную способность в катализируемой системой $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{SnCl}_2$ этерификации, приводя к порядку реакционной способности [34]:

линейный α -олефин > разветвлённый α -олефин > внутренний олефин

С другой стороны, наблюдались изменения в региоселективности для субстрата со структурой α -олефина от 84,9% для наименее напряжённого гомолога пропилена до ~100% для определённых β -замещённых изомеров, таких как 2-метил-1-пентен, а также заметное различие в распределении продуктов для терминальных и нетерминальных олефинов. Установлено, что структура олефина влияет на Pd-H присоединения, последующую скелетную перегруппировку σ -алкил- и, в меньшей степени, σ -ацил-Pd переходных состояний и на относительные скорости внедрения CO, таким образом, обуславливая характер изменения селективности. Региоселективное карбонирование будет максимизировано, когда стерические факторы определяют равновесное преобладание наименее напряжённых Pd-алкилов и сравнительно быстрые скорости внедрения CO для наименее напряжённого изомера, что подтверждает различия в лёгкости карбонирования *цис*- и *транс*-2-гептенов [34]. Это условие также реализуется в случае превращения 2-метил-1-гептена в метил-3-метилгексаноат и согласуется с хорошо установленным первичным *цис*-присоединением к $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PdCl}_2\text{-SnCl}_2$ -катализатору. Миграция двойной связи, которая, вероятно, протекает через $\pi \leftrightarrow \sigma$ взаимопревращение, конкурирует с карбонированием алкена лишь при низких P_{CO} . Относительно медленная скорость изомеризации алкил-палладия по сравне-

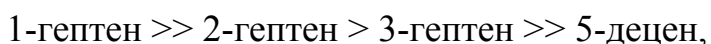
нию с внедрением CO при высоком P_{CO} (> 30 атм.) согласуется с данными по относительному выходу и низкой селективности по метилоктаноату в случае с 2- и 3-гептенами и пренебрежимыми изменениями в распределении изомеров при карбонилировании 1-гептена при давлениях 34-240 атм.

Pd-биметаллические катализаторы типа $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2-SnCl_2$ карбонилируют разнообразные алкены несопряжённого типа, включая линейные и разветвлённые α -олефины, олефины с внутренней двойной связью и циклической структуры [34]. Лёгкое превращение терминальных алкенов в линейные эфиры с более чем 85% селективностью – наиболее важная особенность стабилизированных Pd(II)- $SnCl_2$ катализаторов. Линейные α -олефины, в основном, реагируют наиболее легко, причём скорость варьирует в пределах порядка для олефинов $C_3 - C_{20}$ и достигает максимума для $C_5 - C_7$. Стерически затруднённые разветвлённые α -олефины, в которых алкильный заместитель находится на β - или γ -C, дают исключительные примеры региоселективного карбонилирования. В случае синтеза метил-3-метилгексаноата из 2-метил-1-пентена селективность по линейному эфиру превышает 99 мол.% и 98% для синтеза 4-метилгексаноата [34]. Тем не менее, скорости их карбонилирования так же, как и для дизамещённых алкенов, значительно ниже по сравнению с линейными α -олефинами.

Снижение реакционной способности для низших алкенов, по-видимому, обусловлено их малой концентрацией в жидкой фазе при одной и той же загрузке субстрата вследствие более высокого давления их пара. Интересно, что норборнен и циклогексен часто конвертируются с более высокой скоростью, чем линейные алкены и намного быстрее, чем разветвленные алкены. Так, например, при гидроэтерификации различных алкенов в присутствии катализатора $[Pd(MeCN)_2(PPh_3)_2](BF_4)_2$ имеет место следующий порядок реакционной способности [22]:

норборнен > циклогексен > октен-1 > циклопентен > циклооктен >
> 3-метилпентен-1 >> 2-метилпентен-2

Внутренние алкены реагируют примерно на порядок медленнее терминальных алкенов, а чем длиннее алкильный заместитель при кратной связи, тем ниже реакционная способность алкена [22]:



что является следствием увеличивающихся стерических препятствий с ростом размера заместителя при двойной связи.

Стерическое влияние алкенов на скорость реакции наблюдается при гидрокарбоксилировании метиленициклогексенов в соответствующие кислоты при катализе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном. При этом порядок их реакционной способности следует ожидаемому [22]:



В статье [22] сообщается о реакционной способности различных арил- и алкилзамещенных ацетиленов. Замещенные арилацетилены реагируют примерно с одной и той же скоростью, не зависящей от природы заместителей. Более выраженный эффект может наблюдаться из-за стерических препятствий, когда арильный цикл имеет метильную группу в орто-положении. Различие в реакционной способности арил- и алкилацетиленов существенно, причем арилацетилены проявляют значительно более высокие скорости гидроэтерификации. Стерические эффекты пренебрежимы в этом случае, а наблюдаемые кинетические различия обусловлены электронными эффектами.

Таким образом, от выбора исходного субстрата с подходящей структурой будут зависеть выход целевого продукта и селективность реакций гидрокарбоксилирования и гидрокарбалкоксилирования.

1.3.2. Влияние природы растворителя

Реакционная среда существенным образом влияет на активность катализатора. Как показывают результаты исследования реакции гидрокарбобутоксирования фенилацетилена на комплексах Pd [37], наивысшую активность система $\text{Pd}(\text{dba})_2(\text{MeSO}_3\text{H})(\text{PPh}_3)$ со слабокоординированным анионным лигандом проявляет в толуоле и этилацетате, а изменение природы рас-

творителя почти не отражалось на региоселективности процесса, основным продуктом в котором был разветвлённый региоизомер (96-97%). При использовании в данной реакции Pd-комплекса $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ с прочнокоординируемым анионом Cl^- , также активного в среде толуола и этилацетата, наблюдалась меньшая региоселективность по разветвлённому изомеру (61-63%).

Существенная разница в прочности координации ацидолигандов определяет природу интермедиатов двухвалентного палладия: в случае комплекса $\text{Pd}(\text{dba})_2(\text{MeSO}_3\text{H})(\text{PPh}_3)$ они представлены в основном катионными частицами, а для $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ – нейтральными. Важным следствием данного различия является изменение характера стадии, определяющей скорость реакции гидрокарбобутоксигирования при воздействии на неё среды. В связи с этим и обнаруживаются изменения в активности катализаторов. Так, обе каталитические системы оказались малоактивными в высокополярных апротонных средах – ацетонитриле и нитробензоле, N-метилпирролидиноне и N,N-диметилформамиде, а также в хлоралканах (дихлорметане). В работе [37] авторы объясняют этот факт возможной блокировкой координационных вакансий в интермедиатах Pd(II) высокополярными и электронодонорными молекулами апротонных растворителей.

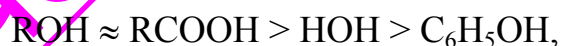
Таким образом, проведение реакций гидрокарбоксиирования и гидрокарбалкоксиирования в высокополярных средах приводит к снижению активности фосфин-палладиевых катализаторов, обусловленному блокировкой вакантных координационных центров в катионных комплексах палладия полярными молекулами этих сильноосновных растворителей [9,37].

Анализ цитируемых работ [37-41], посвященных исследованию эффектов растворителей с различной полярностью на активность катализатора, позволяет сделать вывод, что для проведения реакции гидрокарбалкоксиирования алкенов в присутствии фосфин-палладиевых каталитических систем и сильных протонных кислот наиболее благоприятны бутанол и толуол, а также 1,2-диметоксиэтан и тетрагидрофуран. Наихудшие результаты отмечались при использовании высокополярных растворителей и дихлорметана. Проме-

жуточное положение занимают метилэтилкетон и диоксан. В своей работе [40] авторы сообщают, что при замене диоксана на малополярный и менее основной толуол активность катализатора $\text{Pd}(\text{dba})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH}$ увеличивается примерно на порядок. Кроме того, при разбавлении толуола спиртом повышается способность реакционной среды к специфической сольватации кислоты, играющей первостепенную роль в формировании каталитически активных частиц в процессе гидрокарбалкоксилирования [41].

1.3.3. Влияние структуры нуклеофила

Результаты карбонилирования могут зависеть от широкого круга нуклеофильных сореагентов, имеющих подвижные атомы водорода, включая спирты, воду, меркаптаны и галогеноводороды. Подобная тенденция наблюдается для реакций, катализируемых Pt-биметаллическими соединениями, карбонилами никеля и других переходных металлов. Причем независимо от того, первичный, вторичный или замещенный спирт, вода или тиол использовался в качестве нуклеофила, его структура оказывала незначительное влияние на селективность, однако эффективность катализатора заметно варьировалась. На основании большинства качественных наблюдений может быть установлен следующий общий порядок реакционной способности O-нуклеофилов в реакциях гидрокарбалкоксилирования алкенов [22,34]:



где в зависимости от размера молекул спиртов имеет место следующий ряд их реакционной способности [22]:



Так, фенол и объёмные алифатические спирты, например, глюкоза в процессе карбонилирования алкенов реагируют медленнее, чем метанол [22].

Результаты проведенных группой исследователей кинетических экспериментов по гидрокарбалкоксилированию циклогексена и стирола [27,40,42] легли в основу построения ряда реакционной способности спиртов нормального строения, снижающейся в соответствующем порядке [42]:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH} > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} > n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$, обусловленном ростом стерических препятствий и основностью спиртов.

Следует подчеркнуть, что подобный порядок реакционной способности справедлив в том случае, когда скоростью определяющей стадией процесса во всех реакциях с участием вышеуказанных нуклеофилов является нуклеофильная атака спиртом Pd-ацильного интермедиата каталитического цикла, осуществляющаяся в соответствии с гидридным механизмом. Тем не менее, в некоторых работах [10,14,16,44,45] наблюдается противоречивость данных по влиянию концентрации спиртов на скорость гидрокарбалкоксилирования, связанную с рядом причин: влиянием сольватирующего действия различных спиртов на энергию определяющей стадии, возможностью вовлечения молекул спиртов и воды – σ -доноров – в реакции лигандного обмена с интермедиатами каталитического цикла, приводящими к снижению скорости реакции вследствие уменьшения концентраций этих нуклеофилов.

Наиболее активны в реакциях гидрокарбалкоксилирования алифатические первичные спирты C_1 - C_4 нормального строения.

1.3.4. Влияние парциального давления CO

В реакциях гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбалкоксилирования действие оксида углерода (II) проявляется по-разному. Во-первых, CO как реагент отвечает за образование ацильной составляющей в комплексных интермедиатах каталитического цикла, во-вторых, вовлекаясь в реакции лигандного обмена с интермедиатами данного цикла, CO выводит из него часть катализатора, переводя его в малоактивные или неактивные формы. В частности, с ростом давления CO в системе повышается доля карбонилсодержащих балластных форм Pd(0), и при некотором значении парциального давления CO (P_{CO}) активность катализатора начинает снижаться [38]. Подобный вид дезактивации экспериментально подтвержден в работах Э.С. Петрова с соотр. [27,46], которые не только обосновали кинетически возможное образо-

вание палладий-фосфиновых интермедиатов с двумя и более молекулами CO в координационной сфере, но и идентифицировали их спектрально.

Таким образом, в зависимости от состава каталитической системы, условий реакции и концентраций реагентов P_{CO} с одной стороны может выступать фактором повышения скорости реакций и, с другой стороны, являться фактором торможения процесса, о чём свидетельствует экстремальный характер зависимостей скорости реакций гидрокарбокислирования и гидрокарбалкокислирования от P_{CO} [14,38,44,45,47-49].

Давление и особенно температура заметно влияют на соотношение изомерных продуктов реакции. Характер наблюдаемых при этом зависимостей определяется типом каталитической системы и природой растворителя, оказывающего существенное влияние на положение равновесий между промежуточными комплексами каталитического цикла [37]. Так, применительно к бутанолу и толуолу региоселективность по линейному изомеру незначительно снижается с ростом P_{CO} для реакций гидрокарбобутокислирования гептена-1, катализируемого системой $Pd(dba)_2(MeSO_3H)(PPh_3)$ [38], фенил-ацетилену [41] и стирола [40] комплексом $Pd(dba)_2$ в присутствии кислот CF_3COOH и $PhSO_3H$ соответственно. Скорость гидрокарбобутокислирования стирола в диоксане при катализе $PdCl_2(PPh_3)_2$ с ростом P_{CO} увеличивается, а региоселективность по линейному изомеру заметно уменьшается [27].

Анализ зависимостей скоростей образования изомерных эфиров как функции P_{CO} показывает, что для реакций гидрокарбалкокислирования, сопровождающихся образованием продуктов разветвлённой структуры, свойственен более высокий порядок по P_{CO} по сравнению с реакциями, продукты которых имеют преимущественно линейное строение [47].

1.3.5. Влияние температуры

Известно, что температура является фактором ускорения химических реакций, в частности, реакций гидрокарбалкокислирования, и эта зависимость находит отражение в уравнении Аррениуса. Однако установлено, что

влияние данного параметра на кинетику гидрокарбалкоксилирования соблюдается до некоторого верхнего предела температуры, который определяется тремя факторами: возможностью перехода реакции в диффузионную область, устойчивостью катализатора к процессам разложения и видом кинетического уравнения реакции, представляющего собой дробно-рациональную функцию, связанную с множественностью форм каталитических интермедиатов, участвующих в цикле превращения реагентов и побочных процессах [47].

Как правило, реакция образования линейного изомера характеризуется наименьшей энергией активации, в связи с чем, понижая температуру реакции гидрокарбалкоксилирования алкенов, можно увеличить выход карбоновых кислот и их эфиров с линейной структурой.

Влияния температуры было изучено на модельной реакции карбонилирования гептена, катализируемой Pd-биметаллическими комплексами, среди которых наибольшую активность и селективность 85-89% по линейным эфирам проявили $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2-SnCl_2$ и $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2-GeCl_2$. Исследования выполнялись в широком диапазоне температур (до 120° С) и давлений СО (до 300 атм.). Селективность по линейным эфирам мало зависела от этих параметров, за исключением низких давлений СО, при которых изомеризация 1-гептена становилась преобладающей и скорости карбонилирования *цис*- и *транс*-2-гептенов конкурировали с карбонилированием 1-изомера [34].

Проведенные опыты с этиленом показали, что в присутствии не содержащих галогенид-ионов органофосфиновых комплексов палладия с ацидוליгандами, например $Pd(OAc)_2(PPh_3)_2$, карбонилирование даже газообразных алкенов протекает в мягких условиях при температуре 60-70° С и давлении 1 атм. [50]. Анализ цитируемых работ [14-16,28,30], посвященных изучению кинетических закономерностей реакций гидрокарбалкоксилирования алкенов, катализируемых Pd-фосфиновыми комплексами с $PdCl_2(PPh_3)_2$ – предшественником и сильными протонными кислотами, показал, что оптимальный диапазон рабочих температур этих реакций составляет 363–380 К. При температуре ниже 363 К процесс протекает слишком медленно, при более

высоких температурах (выше 380 К) начинают прогрессировать реакции, переводящие катализатор в неактивные кластерные формы с последующим образованием металлического палладия.

Таким образом, соблюдение температурного режима реакции гидрокарбонметоксилирования не только позволяет управлять селективностью и глубиной превращения реагентов, но также является важным условием стабильности и активности используемой каталитической системы.

1.3.6. Влияние промотирующих добавок

Каталитические системы должны соответствовать общим требованиям: высокие активность и селективность, мягкие условия синтеза, стабильность и постоянство активности в течение длительного времени. Как правило, эти требования взаимосвязаны между собой. Известно, что высокая активность катализатора позволяет проводить тот или иной синтез в более мягких условиях, которые, в свою очередь, обеспечивают большую стабильность каталитической системы. Между активностью и селективностью обычно наблюдается зависимость: чем выше активность каталитической системы, тем меньшую избирательность и стабильность она проявит при выборе пути реакции. Выбор состава катализатора с учётом варьирования указанных показателей определяется следующими факторами: тип комплексообразователя, состав координационной сферы и внешнее промотирование [11,19,31,36,51].

Благодаря своему электронному строению палладий является хорошим комплексообразователем в формах Pd^0 и Pd^{2+} , которые сравнительно легко вступают во взаимодействие с алкенами, CO и компонентами каталитической системы с образованием высоко реакционноспособных интермедиатов каталитического цикла. Использование соответствующих промоторов позволяет повышать активность, селективное действие и стабильность работы катализаторов. Известны три основные группы промоторов:

- азот-, фосфор-, мышьяк-, сераорганические соединения, такие как амины, пиридин, хинолин и их производные, четвертичные аммониевые и пири-

диниевые основания, трифенилфосфины и их функциональные производные, ди- и триалкилфосфины, арсины, диалкил- и диарилсульфиды [15,19,20,23];

- галогениды и карбонилы металлов, среди которых чаще всего используют галогениды металлов IVA-группы (Sn, Pb, Ge) [19,34,35,52]. Также подтвердилось промотирующее действие на катализаторы карбонилирования MoCl_6 , CuCl_2 , хлоридов титана, таллия, никеля, железа, хрома, палладия, цинка, кобальта, сурьмы [20,46], карбонилы молибдена, железа, кобальта, отличительной особенностью которых является способность непосредственно присутствовать в координационной сфере катализатора и выступать в качестве внешних лигандообразующих агентов. Промотирующее действие данной группы соединений заключается в специфичности их взаимодействия с комплексообразователем [46];
- водород, вода, галогеноводородные кислоты, органические сульфокислоты, карбоновые кислоты, гетерополикислоты, промотирующая функция которых – генерирование гидридных форм комплексов металлов VIII группы [26,28,40,42,53].

Важная роль в повышении активности и стабильности каталитических систем принадлежит сокатализаторам. Так, введение в фосфин-палладиевые катализаторы сильных протонных кислот, содержащих слабокоординированные анионы, оказывает стабилизирующее действие на каталитическую систему и делает палладиевый центр каталитического комплекса более доступным для взаимодействия с реагентами в ходе каталитических циклов [1,20,23,38,40-45,47,48]. В частности, промотирующий эффект *n*-толуолсульфокислоты может быть следствием реакции замещения сильно координированного хлорид-аниона в предшественниках PdCl_2 и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ионом $p\text{-TsO}^-$, что, очевидно, создает координационные места на атоме Pd^{2+} , более доступные для субстратов, внедряющихся в каталитический цикл.

В восстановительных условиях реакций карбонилирования фосфин-палладиевые катализаторы образуют комплексы нульвалентного палладия, которые при взаимодействии с присутствующими в системе сильными про-

тонными кислотами дают гидридные интермедиаты двухвалентного палладия, определяющие дальнейший маршрут реакции гидрокарбалкокислирования. Кроме того, выполняя функцию гидридного источника в процессе формирования активных форм катализатора, протонные кислоты действуют как фактор ускорения реакции. В отсутствие TsOH и фосфина, палладиевый предшественник восстанавливается до неактивного Pd-металла. В присутствии фосфина и без TsOH предшественник восстанавливается до растворимого Pd(0)-комплекса, например $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$, который также неактивен, но легко реактивируется при добавлении сильной кислоты, например TsOH, вероятно, через образование Pd-гидридных частиц по уравнению (31) [39]:



Pd-гидридные частицы могут образовываться и в отсутствие TsOH в ходе реакций (32) и (33) со спиртом:



Вода так же, как и *n*-толуолсульфокислота, может выступать в качестве источника Pd-гидридных частиц в соответствии со схемой (34) через реакцию образования водяного пара. Таким образом, вода оказывает промотирующее действие на активность каталитической системы [42].

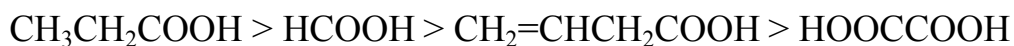


Однако при высоких концентрациях вода начинает конкурировать с координационными процессами циклогексена и CO, замедляя внедрение алкена в Pd-гидридные частицы, а дальнейший рост её концентраций приводит к разложению катализатора на металлический палладий согласно схеме (35):



В оптимальных количествах присутствие воды не затрудняет внедрение алкена по Pd-H-связи, протекающее в данном случае быстрее, чем разложение гидроида до металлического палладия [42].

Согласно литературным данным [19], эффективность органических кислот как промоторов в реакциях карбонилирования возрастает в ряду:



Карбоновые кислоты и их сложные эфиры с повышенным содержанием линейных продуктов было предложено получать при 80-120° С с использованием Pd-сульфокислотных катализаторов, промотированных фосфинами с добавками перфторсульфокислот ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{H}$) и полимерных перфторсульфокислот с молекулярным весом выше 5000. Увеличение количества добавки $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ при карбометоксилировании пропилена в эфиры масляных кислот до 92,5%. Эффект добавления органических и минеральных кислот (HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ или $p\text{-TsOH}$, H_2SO_4 или HNO_3) был изучен с целью объяснения эффекта HCl [28]. Результаты показали, что только HCl оказывал промотирующий эффект.

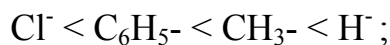
Анализ литературы, посвящённой карбонилированию непредельных соединений, показывает, что данный процесс может быть осуществлён в присутствии широкого круга Pd-комплексных катализаторов, содержащих различные лиганды. При этом комплексы Pd с дифосфиновыми лигандами, находящимися в *транс*-положении, обладают более высокой активностью. Реакции карбонилирования предложено проводить в присутствии солей или комплексов Pd совместно с ацетатами Na, Li, K. Для стабилизации каталитических систем применяют арсины, стибины либо фосфины в среде алифатических, циклических или ароматических спиртов, гетероциклических соединений, содержащих атомы кислорода, серы и азота: ТГФ, тетрагидропиран, диоксан, лактоны, дикетоны, дибензотиофен, а также сильные протонные кислоты в реакциях гидрокарбалкоксилирования. Функционализация фосфиновых лигандов различными группами позволяет варьировать активность, стабильность и избирательное действие катализаторов за счёт изменения координирующей способности и объёма лигандов [20,32].

В этой связи в последнее время комплексы палладия, промотированные моно- и бидентатными органофосфинами и сильными протонными кислотами, относят к числу наиболее эффективных с точки зрения глубины превращения реагентов, селективности и стабильности каталитической системы в мягких условиях проведения реакций гидрокарбокислирования.

1.3.7. Влияние стерических и электронных эффектов лиганда

На сегодняшний день коллективами исследователей достаточно подробно изучено влияние лигандов на поведение катализатора, содержащего переходный металл, заключающееся в модификации стерического или электронного окружения активного центра, на котором взаимодействуют лиганды-участники [51]. При этом для Р-лигандов имеют место следующие эффекты [4,5,7,8,51]:

- *транс*-Эффект, характеризующий изменение скорости замещения лиганда в плоскости квадратных комплексов металлов платиновой группы. Механизм взаимодействия двух *транс*-лигандов зависит от их природы. В частности, простые σ -связывающие лиганды, например H^- , взаимодействуют с *транс*-лигандом через σ -связывающую орбитальную систему, тогда как π -акцепторные лиганды, например CO и третичные фосфины, могут взаимодействовать как через σ -, так и через π -связывающую орбитальную систему. По величине *транс*-эффекта лиганды можно расположить в ряд [51]:



- электронный эффект определяется электронными донорно-акцепторными свойствами лиганда;
- хелатирующий эффект – увеличение стабильности комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с комплексами с монодентатными лигандами.

Не менее важный параметр для характеристики дифениловых лигандов - «натуральный угол захвата» - предпочтительный угол хелатирования, определяемый только лигандным мостиком, а не валентными углами метал-

ла, который может быть рассчитан методами молекулярной механики [4,7]. По полученным значениям предсказывают хелатирующую способность бидентатных лигандов, снижающую их диссоциацию в ходе каталитического цикла, повышая, таким образом, стабильность и активность последних.

▪ Конический угол – стерический параметр, введённый Толманом для лигандов на основе соединений трёхвалентного фосфора, способных конкурировать за координационное место в каталитических комплексах вследствие их различного физического объёма. Для наглядного представления размеров лигандов и описания стерических и электронных эффектов Р-лигандов были построены их молекулярные модели – так называемые пространственно заполненные модели, в которых размер каждого атома соответствует действительному объёму, занимаемому им в пространстве, т.е. его ван-дер-ваальсовому радиусу. При этом все заместители расположили таким образом, чтобы они занимали меньший объём, и измерили «конический угол» – угол цилиндрического конуса с вершиной, удалённой на 2,28 Å от центра Р-атома и касающийся ван-дер-ваальсовых радиусов самых отдалённых атомов модели [51]. Оказалось, чем больше конусный угол, тем слабее конкурирующая способность лигандов.

Влияние натурального угла захвата и конического угла лиганда на каталитические результаты карбонилирования находит подтверждение в ряде работ [1,4-9,11,13]. Так, за последние годы наблюдалась корреляция между коническими углами и каталитической селективностью в катализируемом родием гидроформилировании, гидроцианировании в присутствии никеля, катализируемом палладием аллильном алкилировании. Также было показано, что электронные эффекты, сопровождающие замещение в ароматическом кольце лиганда, влияют на скорость реакции, иллюстрируя вклад различных лигандов в реакционную способность комплексов переходных металлов. В частности, лиганд-лигандное и лиганд-субстратное взаимодействия определяют энергетическое и переходное состояния интермедиатов каталитическо-

го цикла, ответственных за реакционную способность и стабильность органофосфиновых комплексов переходных металлов.

Действие электронного и стерического факторов на скорость реакции противоположно их действию на селективность для всех реакций гидроэтерификации. Результаты недавних исследований показали, что стерический объем и (или) увеличенная основность ранее упомянутых бидентатных лигандов изменяют селективность Pd-катализатора от поликетонов до сложных эфиров. В частности, стерический объем и увеличенная основность бидентатного фосфина фундаментально изменяют относительные скорости развития цепей и скорости их обрыва, благоприятствуя обрыву (гидроэтерификации) по сравнению с развитием цепи (СО-алкен-сополимеризация). Однако на практике в зависимости от поставленной цели приходится адаптировать тип каталитической системы под тот или иной субстрат. Например, для алкенов объемные бидентатные алкилфосфины предпочтительней. Монодентатные фосфины благоприятствуют гидроэтерификации этена, в то время как бидентатные фосфины инвертируют селективность PdX_2L_2 (где X – слабо координированный анион) в направлении образования поликетонов [54,55]. Введение 2-пиридильной группы в триарилфосфиновый лиганд усиливало каталитическую активность полученной системы примерно на 5 порядков величины по сравнению с родственной PPh_3 -системой. В процессе превращения пропина в метилметакрилат в присутствии PdX_2L_2 побочным продуктом был линейный эфир, метилкротаноат.

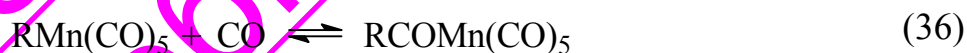
Таким образом, лиганды могут не только стабилизировать катализаторы гидроэтерификации, но также кардинально изменить их селективность и активность. Аномальное увеличение активности катализатора позволяет осуществлять реакции при низких температурах, обеспечивая не только более высокую производительность, но и косвенно улучшенную каталитическую стабильность. В этой связи проведение систематических исследований по влиянию всей совокупности представленных в настоящем обзоре факторов необходимо с целью выбора обоснования маршрута протекания реакций

гидрокарбалкокислирования и построения кинетических моделей, позволяющих прогнозировать их селективность и глубину превращения реагентов, а результаты могут стать основой для успешной разработки промышленных синтезов карбоновых кислот и их сложных эфиров.

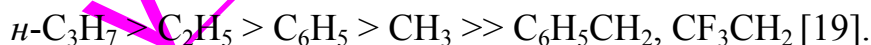
1.4. Механизм реакции карбонилирования алкенов, катализируемой комплексами переходных металлов

Практически все процессы карбонилирования протекают при повышенном давлении CO, поэтому глубокое изучение их механизма затруднено. В большинстве случаев подбор катализаторов осуществляется эмпирически, и роль каждого из компонентов каталитической системы не вполне ясна. В этой связи не ослабевают интерес исследователей к выяснению механизма реакции карбонилирования и природы каталитической активности применяемых систем. В литературе [19] приведены стадии процесса карбонилирования органических субстратов: 1) формирование каталитического комплекса; 2) образование σ -металлорганического соединения; 3) внедрение молекулы CO с образованием ацилметаллкарбонила; 4) образование продуктов реакции. Наличие первой стадии подтверждает автокаталитический характер реакций гидроформилирования и гидрокарбалкокислирования, а также индукционный период, продолжительность которого зависит от природы реагентов и компонентов каталитической системы и температуры. Образование каталитического комплекса происходит при взаимодействии карбонилируемого соединения или активатора с комплексом металла по реакции замещения π -акцепторных лигандов по диссоциативному или ассоциативному механизму. Для большинства переходных металлов с конфигурацией электронной оболочки $d^5 - d^7$, образующих октаэдрические комплексы (Ni, Co, Fe), характерен диссоциативный механизм замещения лигандов, при котором обмен происходит путем медленного перехода тетраэдрического карбонила металла с отщеплением CO в квадратный комплекс, стабилизирующийся новым лигандом. В плоских квадратных комплексах карбонилгалогенидов металлов пла-

тиновой группы (за исключением октаэдрических комплексов Rh^{3+}) обмен CO осуществляется быстро по ассоциативному механизму благодаря образованию прочных π -связей, стабилизирующих переходное состояние с координационным числом 5 в виде структуры тригональной бипирамиды. В образовании каталитического комплекса с металлами, имеющими конфигурацию электронной оболочки $d^8 - d^{10}$, важную роль играют активаторы (I_2 , HI, RX), без которых реакция карбонилирования, как правило, не идет. Ввиду того, что все карбонилируемые соединения являются донорами электронов, легкость образования каталитического комплекса и затем σ -металлорганического соединения будет определяться электроноакцепторной способностью группы $M(CO)_n$. При этом наблюдается закономерность: чем выше электроотрицательность карбонила металла, тем выше скорость взаимодействия катализатора и карбонилируемого соединения и сильнее поляризация последнего. Поэтому модификация карбониллов металлов электронодонорными лигандами – фосфинами, арсинами и аминами увеличивает их стабильность и каталитическую активность. Реакция внедрения молекулы CO была изучена на примере карбонилирования алкилмарганецпентакарбониллов при комнатной температуре и давлении CO 35 атм. согласно уравнению (36) [19]:

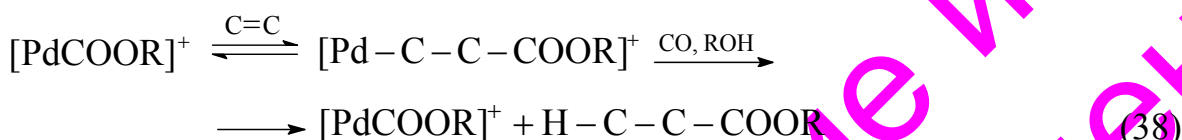
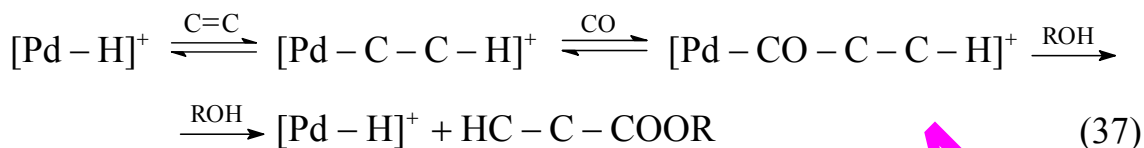


и характерна для всех переходных металлов. Причем в зависимости от структуры радикала (R) скорость прямой реакции возрастает в ряду:

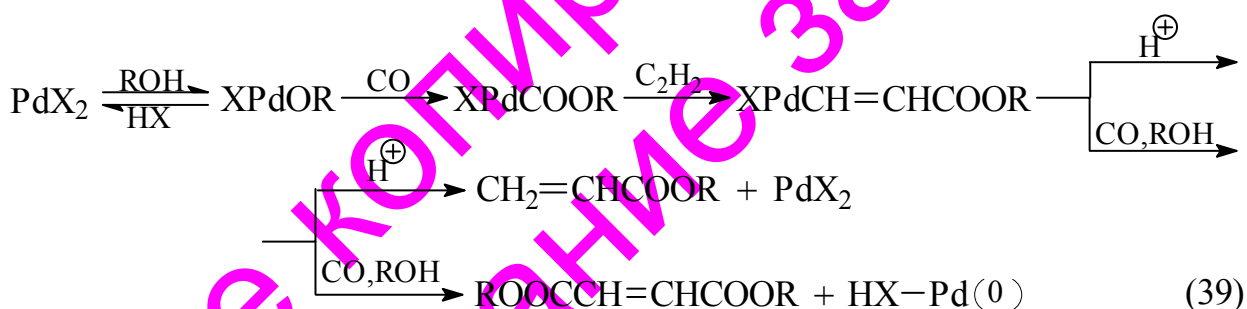


В настоящее время мнения исследователей по поводу механизма Pd-катализируемого гидрокарбалкоксилирования алкенов расходятся и не являются однозначными. Предложены два альтернативных механизма реакции гидрокарбалкоксилирования: алколятный и гидридный. Представленные в работах [49,56] результаты показывают, что за образование сложных эфиров ответственен гидридный механизм. Алкоксикарбонильные интермедиаты в исследуемых условиях не гарантировали необходимой региоселективности внедрения стирола для образования сложного эфира. В работе [42] было

предположено, что Pd-катализируемая гидроэтерификация алкенов протекает как через палладий-гидридный, так и палладий-карбалкоксии-интермедиат согласно схемам превращений (37) и (38) соответственно:



Палладий-гидридные частицы генерируются из Pd-предшественника и водородного источника, в то время как палладий-карбалкоксии-частицы образуются при взаимодействии палладий-карбонильных частиц со спиртом [22,27,38,40,42,46,56-59]. Авторами [20] предложен алкоголятный механизм реакции гидрокарбалкоксиирования (39), включающий следующие стадии:



По мнению большинства исследователей, палладий-гидридный путь играет основную роль в реакциях карбоксилирования. В частности, гидридный механизм позволяет обосновать достаточно сложные и отличающиеся между собой зависимости парциальных скоростей реакций карбонилирования несимметричных алкенов от концентраций реагентов и компонентов каталитической системы [47]. Тем не менее, палладий-карбалкоксии-путь имеет место, когда TsOH используется без избытка, в случае которого замедляется образование карбалкоксии-частиц согласно уравнению (40):



Следует подчеркнуть, что приведённые схемы формализованы и имеют упрощённый характер. К примеру, в них не показано лигандное окружение,

отсутствуют стадии предварительного образования комплексов с переносом заряда при внедрении алкена и СО в каталитические циклы. Тем не менее, обе схемы в общих чертах дают обоснование влиянию концентрации реагентов и компонентов каталитических систем на скорость и селективность реакций карбонилирования алкенов. С другой стороны, выявить решающее основание в пользу истинных каталитических палладиевых интермедиатов реакций гидрокарбалкоксилирования сложно ввиду очень близких условий их проведения и влияния различных факторов, что, в свою очередь, подтверждает многомерный характер указанных реакций, связанный с многомаршрутностью механизма. В этой связи продолжаются дискуссии относительно частиц, ответственных за гидрокарбалкоксилирование: являются ли они гидридами металлов (M-H) или металлкарбоксии-частицами (M-COOR).

1.5. Моно- и дифосфиновые лиганды как промоторы в каталитических Pd-комплексах

Необходимость в эффективных катализаторах селективного гидрокси-карбонилирования алкенов привела к разработке различных Pd-систем [4,22,31,32,50]. Например, опубликованы данные по высокоселективному гидрокарбоксиированию стирола с использованием Pd-предшественников, содержащих цистеинэтиловый эфир или S,S-тиолат-тиоэфиры в присутствии P-содержащих лигандов [9]. Следует отметить, что при гидроэтерификации стирола в присутствии Pd(PPh₃)₂X₂ активность последнего зависит от X соответственно ряду активности анионов: Cl⁻ << BF₄⁻ < CF₃SO₃⁻ < p-TsO⁻ [22]. Повышение активности может быть достигнуто путём замещения сильно координированного аниона слабо координированным ионом.

Группа Дрента [33] провела наиболее широкие исследования лигандов при этерификации алкенов в присутствии Pd(OAc)₂L₂/L-катализаторов (где L₂ – бидентатный фосфин). В составе большинства из этих систем содержится кислота или сильный промотор для замещения ацетатной группы - предшественника катализатора - на слабокоординированный анион и обеспечения

тем самым значительного улучшения их активности. Дрент сделал вывод, что в гидроэтерификации алкенов с $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{L}_2/\text{L}$ -катализаторами триалкилфосфины, подобно $\text{P}(\text{n-Bu}_3)$, более эффективны, чем триарилфосфины типа PPh_3 , а более основные алкилфосфины дают скорости на 2 порядка ниже, чем триарилфосфины в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Это наблюдение однозначно указывает на сильное электронное воздействие на активность катализатора и стало общим для Pd-катализируемых реакций гидроэтерификации.

Du Pont и Atlantic Richfield Oil Company заявили об увеличенной селективности по разветвленному эфиру при гидроэтерификации пропена при использовании *орто*-замещенных арилфосфинов. Например, замещение PPh_3 в $\text{PdCl}_2/\text{PPh}_3/\text{HCl}$ катализаторе на бис(2,4-диметилфенил)фенилфосфин или бис(*о*-анизол)фосфин приводит к увеличению селективности по эфиру изостроения от 55 до 90% [22,60].

Наиболее активные катализаторы фирмы Shell содержат алкилдифосфины с объёмными концевыми группами, а их увеличенная основность при повышенных температурах благоприятствует гидроэтерификации по сравнению с образованием кетонов и поликетонов [33,61].

DSM заявила об улучшенной активности катализаторов, основность и, таким образом, сила связывания двух фрагментов дифосфинового лиганда в которых различна. Так, например, сообщается об увеличении скорости в 1,75 и в 1,5 раза с 1-(диизопропилфосфино)-4-(дифенилфосфино)бутаном и 1-(дибутилфосфино)-4-(дифенилфосфино)бутаном соответственно по сравнению с 1,4-бис(дифенилфосфино)бутаном. Алкилбидентантные фосфины при этом дают более низкие скорости, чем их арильные производные [22].

Авторы работ [1,9,23] отмечают, что наиболее результативными с точки зрения скорости и региоселективности исследуемой реакции оказались дифосфины, поскольку, проявляя хелатирующие свойства, образуют более устойчивые комплексы с палладиевым центром по сравнению с монофосфинами. Результаты, опубликованные в работе [9], показывают, что использование монофосфинов в гидроксикарбонилировании стирола в некоторых Pd-

системах приводит, главным образом, к образованию разветвлённых кислот. Фосфины с коническими углами $> 145^\circ$ увеличивали региоселективность по разветвлённым кислотам, но при пониженных конверсиях. При использовании PPh_3 в качестве монофосфина при 30 бар CO и 100°C отмечались наивысшие конверсии при использовании двухвалентных Pd-предшественников, таких как хлориды, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$, обеспечивающих полную конверсию за 20 часов и региоселективность до 84% для разветвлённой 2-фенилпропионовой кислоты. Примечательно, что в тех же условиях, но с использованием нехлоридных комплексов, таких как $[\text{Pd}(\text{dba})_3]$ и $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, конверсии были ниже. Катионный $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ комплекс обеспечивал региоселективность 94% для разветвлённой кислоты при конверсии 53% [9]. При изучении влияния реакционных условий для $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})]/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{DME}$ системы с дифосфином drrb (рис. 1) исследователи отмечают, что использование в качестве лигандов дифосфинов предполагает более жёсткие условия по сравнению с монофосфинами для получения подобных уровней активности [9]. При этом дифосфины с коническими углами $< 90^\circ$, такие как drpe и drrr (рис. 1), обеспечивали низкие конверсии в кислоту, и наблюдались продукты присоединительного гидрирования и гидроформилирования, подобные тем, которые образовывались при гидрокарбоксилировании стирола в присутствии муравьиной кислоты. Каталитическая система, образованная с drrb , имеющим более широкий конический угол, чем drpe и drrr , обеспечивала полную хемоселективность в кислотах вместе с высокой конверсией и региоселективностью по линейной кислоте. Дифосфины с коническими углами $> 98^\circ$ давали высокие конверсии в кислоты, увеличивающиеся с коническим углом, региоселективность по линейной кислоте составляла $\sim 85\%$. Конверсии, измеренные после 2 часов, показали, что дифосфины с коническими углами $> 102^\circ$ проявляют исключительные активности. Так, используемые в катализируемой родием реакции гидроформилирования дифосфины с большими коническими углами (рис. 1), такие как

dppf (99°), HomoXantphos (102°), DPEphos (103°) и Xantphos (110°), давали исключительно высокие региоселективности.

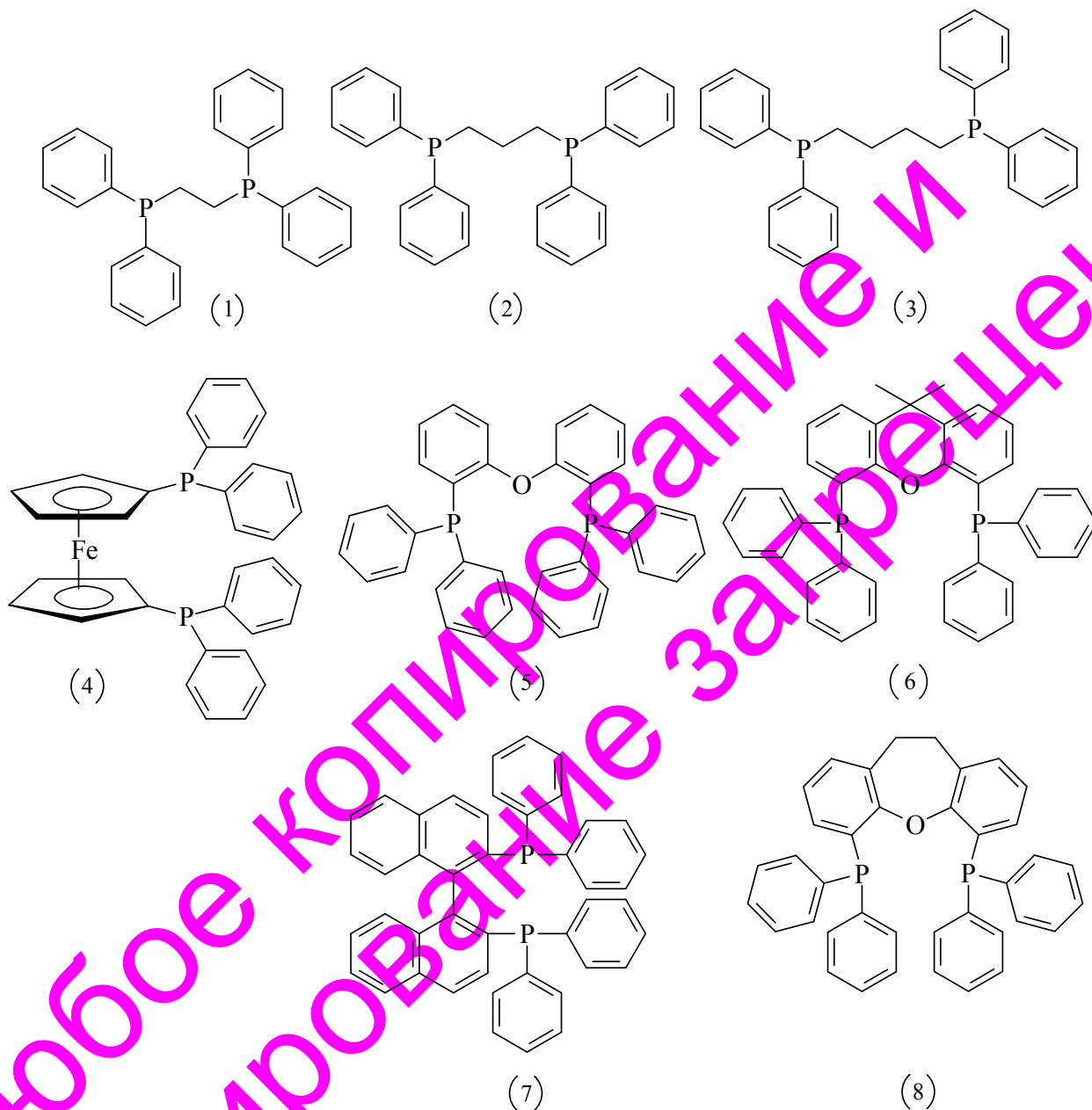


Рис. 1. Структуры транс-хелатных дифосфиновых лигандов:

1 – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (dppf); 2 – 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (dpppp); 3 – 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан (dppbb); 4 – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен (dppff); 5 – бис(2-(дифенилфосфино)фениловый) эфир (DPEphos); 6 – 9,9-диметил-4,6-бис(дифенилфосфино)ксантен (Xantphos); 7 – 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил (BINAP); 8 – 10,11-дигидро-4,5-бис(дифенилфосфино)добензо[b,f]оксепин (HomoXantphos)

Известно, что *цис-транс*-изомеризация происходит быстро в присутствии избытка лиганда. Для монодентатных фосфинов предпочтительна *транс*-ориентация фосфиновых лигандов по стерическим и электронным причинам. Замещение одного фосфинового лиганда будет обеспечивать координационное место для алкена. Ключевые интермедиаты, содержащие только один фосфиновый лиганд, имеют небольшие стерические напряжения, как правило, приводят к стабилизированным π -бензильным частицам и, в конечном счёте, к образованию разветвлённой кислоты в гидрокарбалкоксилировании стирола [9]. Региоселективность внедрения стирола также была изучена в катализируемой палладием олигомеризации стирола и CO [23].

Дифосфиновые лиганды, тем не менее, дают стабильные *цис*-координированные комплексы. Предполагается, что хелатная координация дифосфинов усиливает гидридный характер Pd-H интермедиата, промотируя присоединение водорода с образованием линейного соединения, поскольку внедрение первой молекулы стирола в Pd-гидридный комплекс приводит к образованию линейных алкил-палладиевых частиц в этой реакции. Аналогичные результаты получены при гидроксикарбонилировании стирола в присутствии PPh_3 с $[PdCl_2(PhCN)_2]$ в качестве предшественника катализатора, что можно объяснить стерическим напряжением, поскольку фенильная группа будет отталкиваться от объёмного дифосфина. Увеличение конического угла ещё больше будет увеличивать стерическое напряжение и приводить к более высокой степени линейности. Альтернативное объяснение данного факта в случае дифосфиновых катализаторов может быть найдено из результатов высокотемпературных экспериментов. В частности, при гидроформилировании, катализируемом родием, поддерживается быстрое β -элиминирование разветвлённого алкильного интермедиата, отвечающего за более высокую степень линейности при высокой температуре. Выполненные при идентичных условиях эксперименты (20 бар CO, 150° C и P/Pd=4) для PPh_3 показывают соотношение разветвлённого к линейному продукту 73/27 для PPh_3 , тогда как соотношение 28/72 получено для дифосфина $dppb$. Следовательно, темпера-

тура не объясняет высокую степень линейности, полученную с дифосфиновыми катализаторами [9].

Варьирование структуры мостика и взаимного расположения фосфиновых групп в дифосфиновых лигандах обеспечивает возможность управления активностью фосфин-палладиевых катализаторов в реакциях гидрокарбометоксилирования циклогексена [11]. В связи с тем, что по мере увеличения длины мостиковой группы от оптимальной величины стабильность металлосциклического кольца уменьшается, наиболее эффективны бидентатные фосфины, поскольку образуют наиболее стабильные шестичленные металлосциклические кольца. Подобная дестабилизация обеспечивает более лёгкую диссоциацию каталитического комплекса на фрагменты и приближает катализатор к моодентатным системам. Немаловажным свойством бидентатных фосфинов является их способность предотвращать координацию нескольких молекул алкенов с Pd-центром и, таким образом, подавлять олигомеризацию и теломеризацию без необходимости присутствия в системе сильно координированного аниона. Бидентатные лиганды не только обеспечивают преимущество в активности, но также дают возможность проведения реакции в неокислотных условиях с такими катализаторами, как $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Ni или Cu-соли со слабокоординированным анионом (или свободной кислоты с таким анионом) и избытком азотистого основания, например тригексиламина, создающего основную среду [22]. Водно- и гидридные ловушки, например 1,4-нафтохинон и триметил- или трибутилортоформиат, часто добавляются в качестве стабилизаторов катализатора.

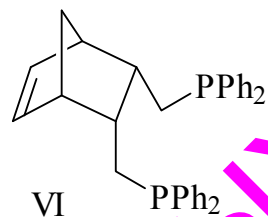
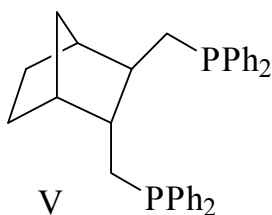
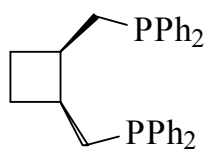
Коллективом исследователей в качестве промоторов гидрокарбометоксилирования циклогексена были изучены такие дифосфины, как бис(дифенилфосфино)алканы I–III, содержащие двух, трёх и четырёхметиленовые мостики соответственно, а также ряд бисдифенилфосфинов с четырёхчленным мостиком IV–XVI, способных генерировать палладиевые комплексы [1,11,13]. Структуры синтезированных для этой цели дифосфинов I–XVI изображены на рисунке 2.



I

II

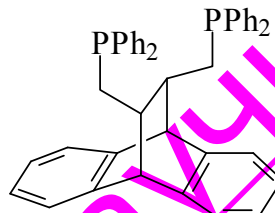
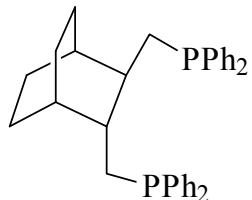
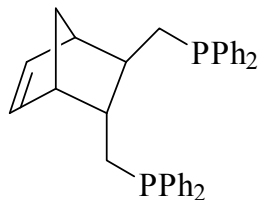
III



IV

V

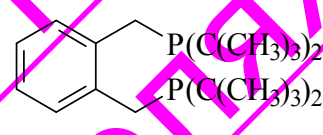
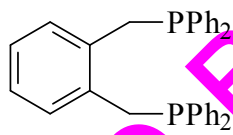
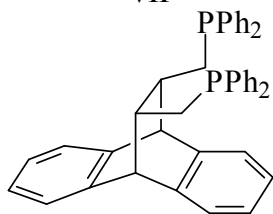
VI



VII

VIII

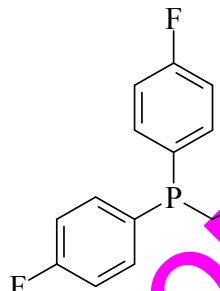
IX



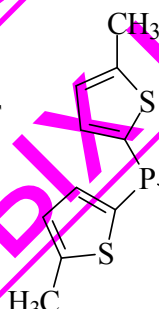
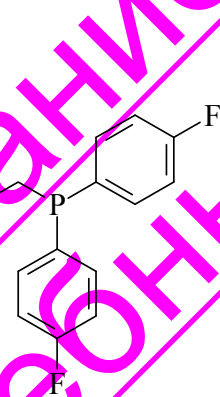
X

XI

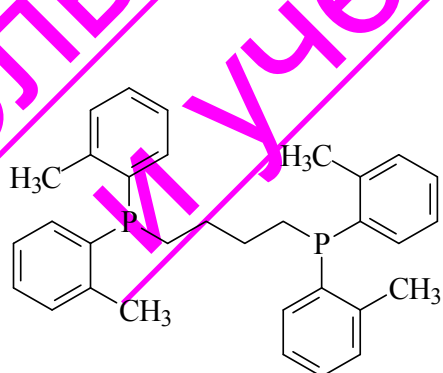
XII



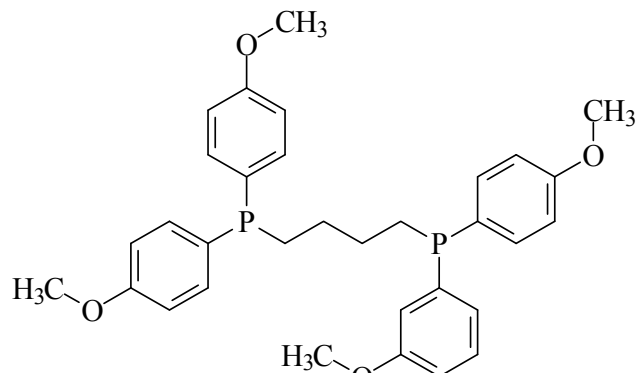
XIII



XIV



XV



XVI

Рис. 2. Дифосфиновые лиганды, используемые в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в составе каталитической системы $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$ – дифосфин – *n*-толуолсульфокислота

Зависимости, полученные в присутствии систем с лигандами III–IX, имели экстремальный характер [1,11]. Системы с лигандами I, II, X–XII практически не проявили каталитической активности во всем диапазоне концентраций последних [13]. Максимальные начальные скорости r_0 были больше в присутствии систем с лигандами III–IX, чем для системы с PPh_3 . Примечательно, что *транс*-дифосфин VII оказался в 3 раза более эффективным промотором, чем его *цис*-изомер VI. Таким образом, и все остальные дифосфиновые лиганды с *цис*-расположением фосфиновых групп (X–XII) практически не оказывали ускоряющего действия на гидрокарбометоксилирование циклогексена.

Выявлена высокая промотирующая активность дифосфиновых лигандов с *транс*-положением фосфиновых групп при мостиковых структурах среди всех исследованных *транс*-дифосфинов (IV, V, VII–IX), превосходящая *цис*-изомеры (VI, X), а также нежесткие дифосфины. Координация палладия с жестким *транс*-дифосфином, обладающим подходящей геометрией, позволяет генерировать частицы, которые проявляют максимальную эффективность в катализе [1,11].

На эффективность действия дифосфинов влияет наличие кратной связи. Так, непредельный дифосфин VII является почти в 2 раза менее эффективным промотором, чем его гидрированный аналог V по причине имеющейся возможности образования из VII олигомеров, координация которых с палладиевым центром делает его пространственно менее доступным для взаимодействия с реагентами. Вклад хелатного эффекта обеспечивает энергетически выгодное образование стерически ненапряженных металлоциклов при координации линейного бидентатного лиганда с металлом-комплексобразователем [62,63]. Этим объясняется заметное промотирующее действие лиганда III. Практическая инертность лигандов I и II в реакции карбометоксилирования циклогексена вызвана наиболее вероятным конкурентным образованием неактивных многоядерных комплексов металла, атомы которого связаны между собой дифосфиновыми мостиками, например [11,13]:

Анализируя результаты по влиянию дифосфиновых лигандов на гидрокарбометоксилирование циклогексена, представленные в работе [1], следует отметить экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации ряда линейных и мостиковых дифосфинов, а также наиболее высокую промо-тирующую активность мостиковых *транс*-дифосфинов, более чем на порядок превосходящую монофосфины. Среди всех органофосфинов (рис. 2) максимально эффективным в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена оказался *транс*-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборнан [1].

Таким образом, каталитические свойства Pd-фосфиновых комплексов в реакциях гидрокарбометоксилирования алкенов существенным образом зависят от типа лиганда, результирующий эффект действия которого представляет комбинацию электронных и стерических факторов. Использование хелатных соединений палладия на основе *транс*-дифосфиновых лигандов в качестве катализаторов реакций карбонилирования открывает перспективу создания высокопроизводительных и экономичных производств синтеза сложных эфиров и других ценных кислородсодержащих продуктов, с одной стороны, а с другой – устойчивость данных комплексов создает возможность многократного использования катализатора в процессах карбонилирования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика проведения кинетических экспериментов

Кинетику реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена изучали в периодическом реакторе из диамагнитной нержавеющей стали, в котором эффективное перемешивание реакционной массы обеспечивала магнитная мешалка [29]. Снабженный рубашкой и пробоотборником реактор (рис. 3) представляет собой автоклав вместимостью 120 мл. Температуру в автоклаве контролировали с помощью предварительно откалиброванной хромель-копелевой термопары. Точность поддержания заданной температуры в ходе кинетических экспериментов посредством циркулирования через рубашку термостатируемого высокотемпературного органического теплоносителя (ВОТ) составляла $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Давление в автоклаве измеряли образцовым манометром, закреплённым на его крышке.

Кинетический эксперимент предполагал выполнения операций в следующей последовательности [47,48]. Смесь циклогексена, метанола и *o*-ксилола (внутренний стандарт для хроматографии) в толуоле общим объёмом 50 мл помещали в автоклав. Каталитическая система $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{TsOH} - \text{транс-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборнан}$ загружалась в специальную «корзинку», прикрепленную к крышке автоклава, который продували три раза с $0,3 \cdot 10^6$ Па СО и затем приводили к давлению $(0,4 - 1,6) \cdot 10^6$ Па при комнатной температуре. Систему нагревали до заданной температуры и необходимого давления. Затем «корзинку» с каталитической системой погружали в реактор с рабочим раствором, фиксируя момент начала реакции. В ходе кинетических экспериментов из реакционной массы через определенные промежутки времени отбирали пробы, которые анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-162» с пламенно-ионизационным детектором. По завершении эксперимента автоклав охлаждали, сбрасывали давление и извлекали реакционную массу.

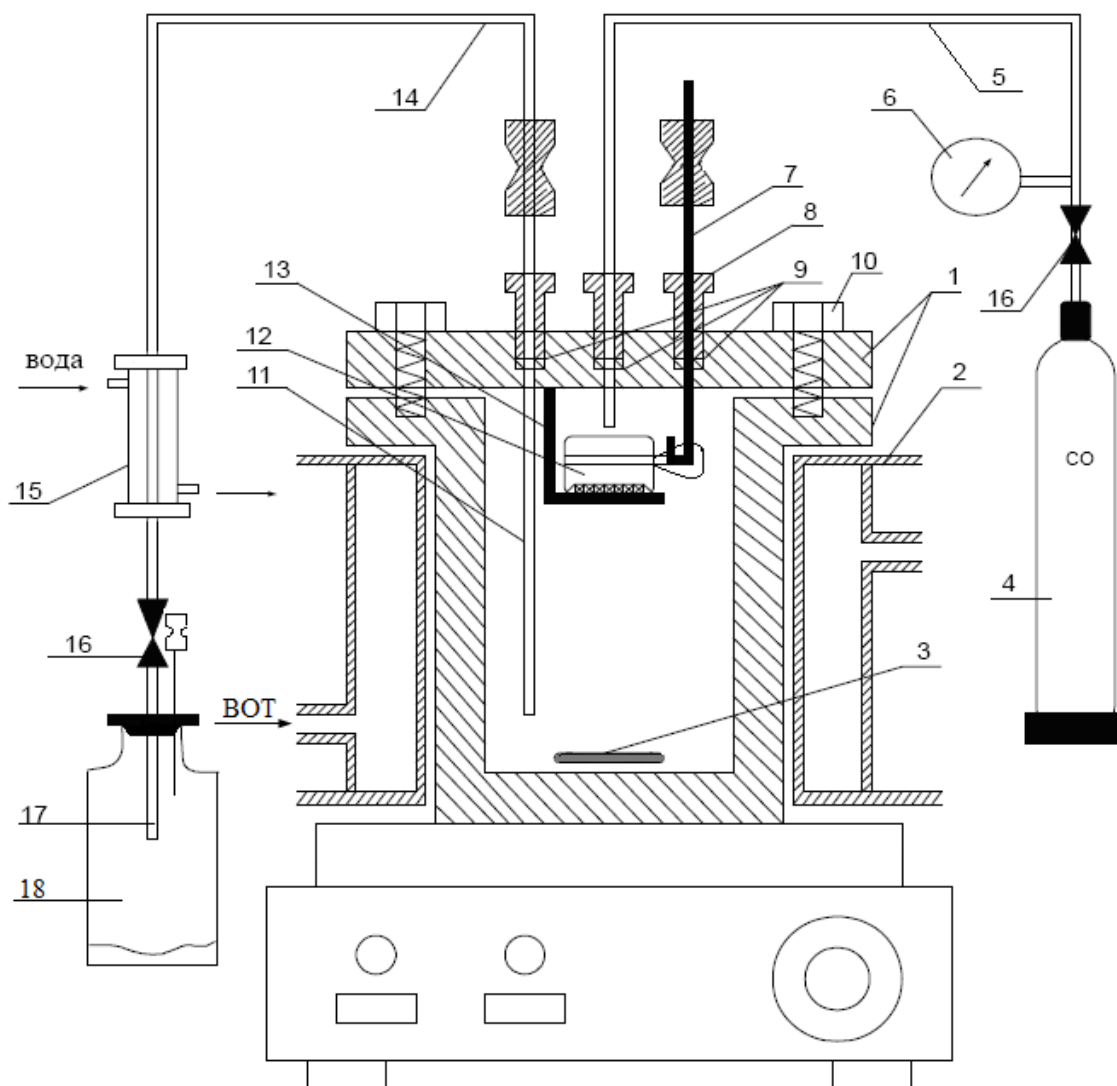


Рис. 3. Установка гидрокарбометоксилирования циклогексена

- | | |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 - автоклав; | 10 - крепежные болты; |
| 2 - рубашка для обогрева; | 11 - фторопластовая трубка; |
| 3 - магнитная мешалка; | 12 - «корзинка»; |
| 4 - баллон с газом; | 13 - подставка для корзинки; |
| 5 - капилляр ввода CO; | 14 - капилляр пробоотборника; |
| 6 - манометр; | 15 - холодильник; |
| 7 - шток; | 16 - выпускные клапаны; |
| 8 - уплотнительные болты; | 17 - трубка; |
| 9 - фторопластовые уплотнители; | 18 - ёмкость для отбора проб. |

2.2. Анализ реакционной массы

Анализ продуктов реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена методом ГЖХ проводили с использованием 3000 × 3-мм стеклянной колонки, заполненной Хроматоном N-AW-DMCS (фракции 0,125-0,160 мм). Разделение осуществляли на хромосорбе W (80/100) с неподвижной фазой OV-275 - 3% в газе-носителе (аргон) со скоростью подачи 30 мл/мин. и температурой испарителя 225° С в запрограммированном режиме температур от 75 до 205° С при скорости нагрева 8° С/мин.

Хроматографические расчеты проводились с использованием программы «МультиХром». Хроматографические пики реагентов и продукта реакции идентифицировали по временам удерживания, а содержание компонентов определялось методом внутреннего стандарта с предварительным хроматографированием серии стандартных растворов. Точность определений составляла ± 3%.

ИСПОЛЬЗОВАТЬ
И УЧЕБНЫХ

3. РЕЗУЛЬТАТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

С целью определения характера влияния концентрации дифосфина TBDPN на скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена было проведено 2 серии экспериментов при 363 и 373 К с варьированием в пределах каждой серии концентраций TBDPN и постоянстве концентраций остальных участников реакции. Типичные результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 4 в виде кривых накопления образующегося эфира, метилциклогексанкарбоксилата, во времени. Соответствующие табулированные значения концентрации эфира для каждого эксперимента приведены в Приложении (Таблица 1).

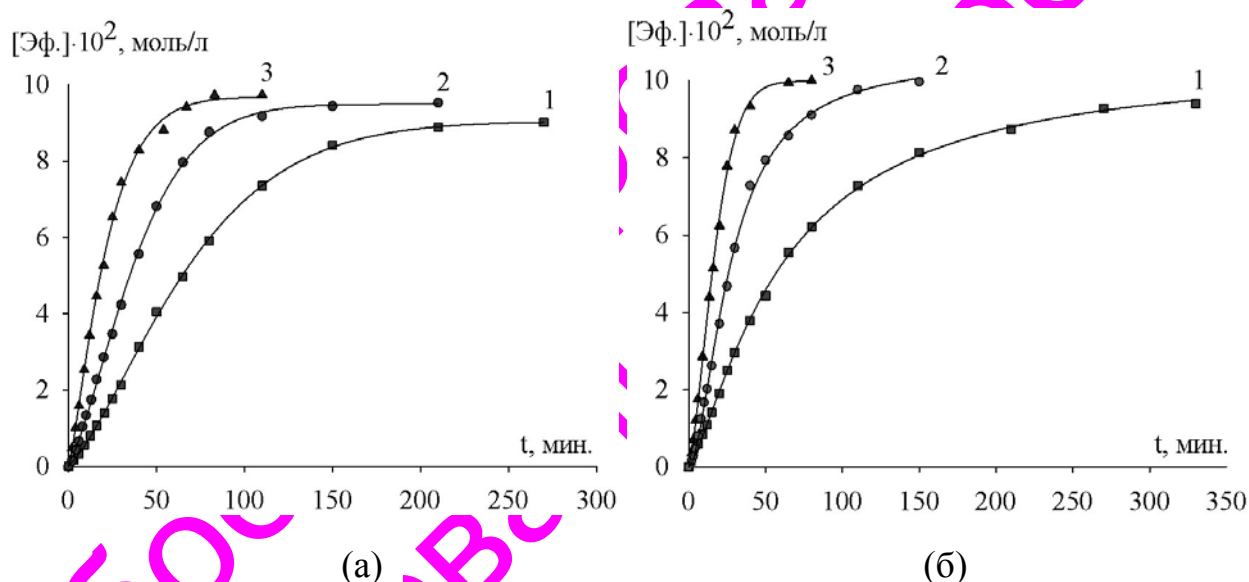


Рис. 4. Кинетические кривые накопления метилциклогексанкарбоксилата во времени для различных концентраций дифосфина TBDPN.

(а) $T = 363 \text{ K}$; $[\text{TBDPN}] \cdot 10^3$, моль/л: 1 – 0,50; 2 – 7,30; 3 – 3,00.

(б) $T = 373 \text{ K}$; $[\text{TBDPN}] \cdot 10^3$, моль/л: 1 – 0,50; 2 – 8,00; 3 – 4,00.

$P_{\text{CO}} = 2,1 \text{ МПа}$. Концентрации, моль/л: $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,45$; $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0,10$; $[\text{o-ксилол}] = 5,00 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,20 \cdot 10^{-2}$; $[\text{TsOH}] = 2,40 \cdot 10^{-2}$.

Как видно из рисунка 4, реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена протекала без индукционного периода, что подтверждает высокую промотирующую активность *транс*-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборна.

По тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых были определены начальные скорости реакции (r_0) при различных концентрациях TBDPN, приведенные в Приложении (Таблица 2), на основе которых были получены зависимости скорости реакции r_0 от концентрации дифосфина (рис. 5).

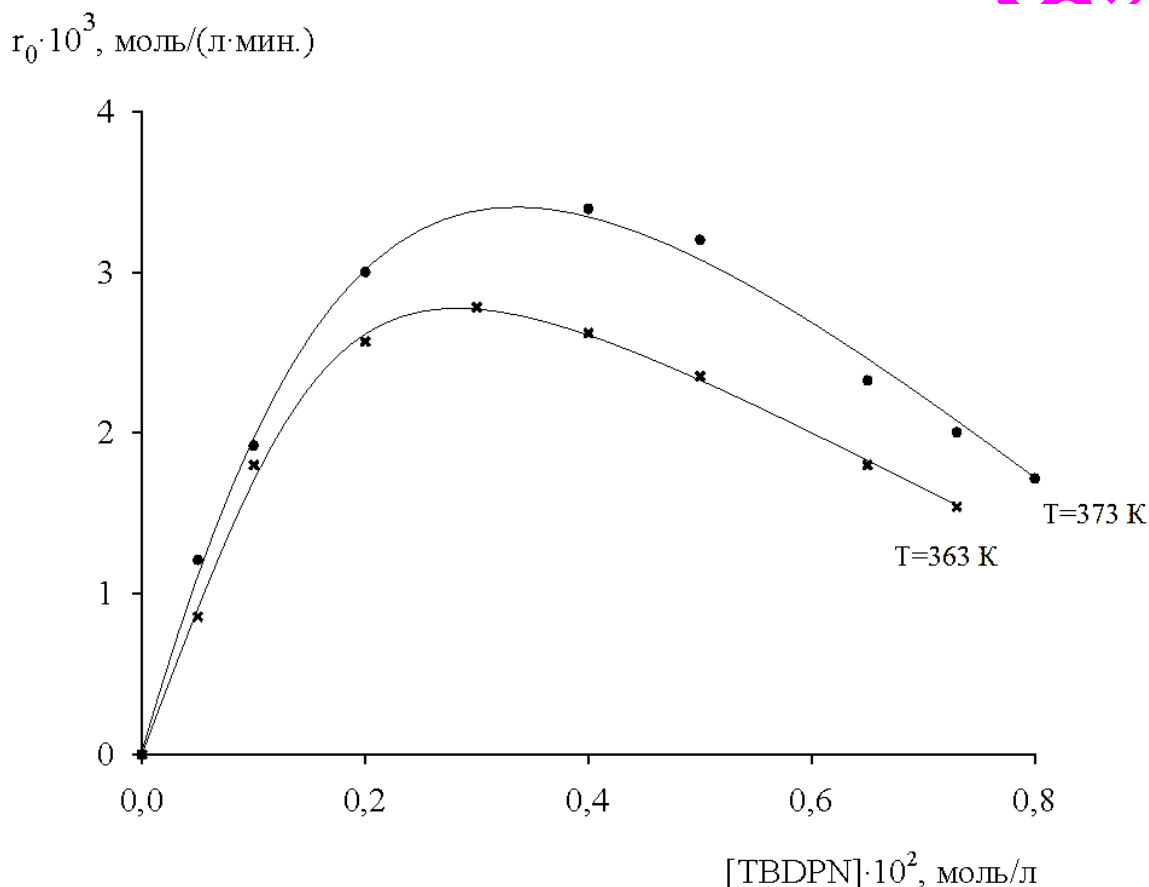


Рис. 5. Зависимости начальной скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена от концентрации TBDPN. $P_{CO} = 2,1$ МПа. Концентрации, моль/л: $[CH_3OH] = 0,45$; $[C_6H_{10}] = 0,10$; $[o\text{-ксилол}] = 5,00 \cdot 10^{-2}$; $[Pd(OAc)_2] = 0,20 \cdot 10^{-2}$; $[TsOH] = 2,40 \cdot 10^{-2}$.

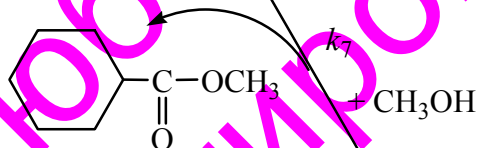
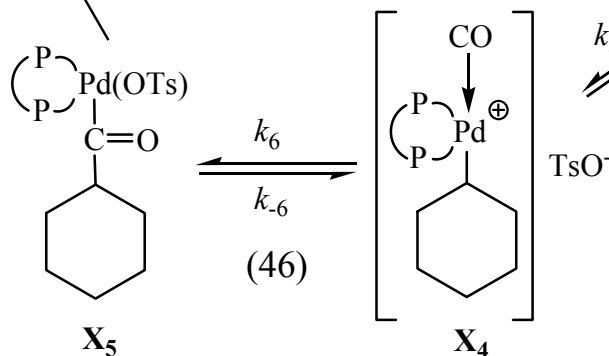
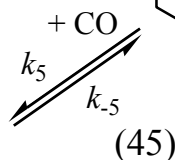
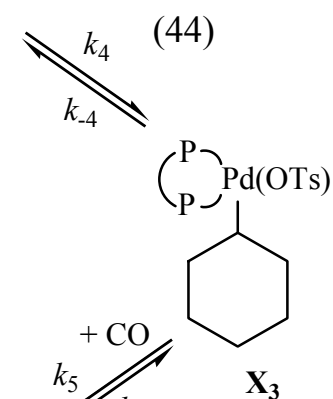
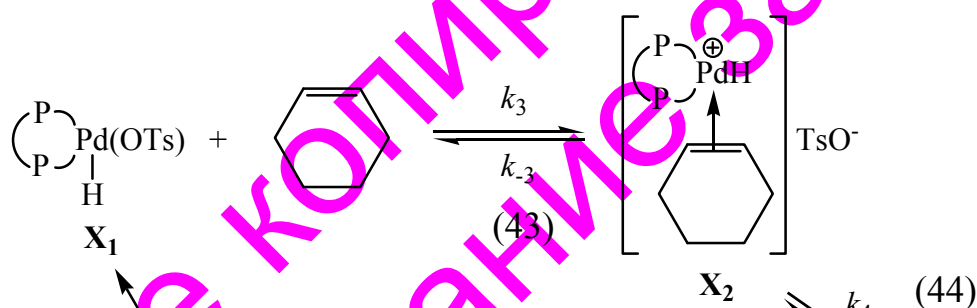
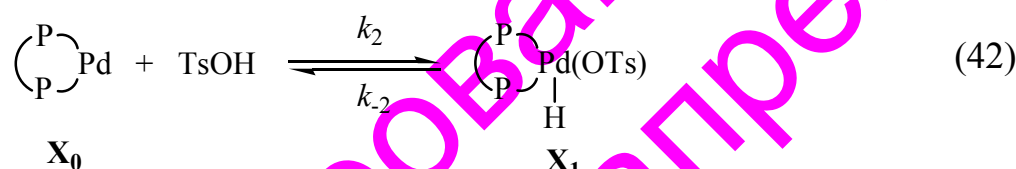
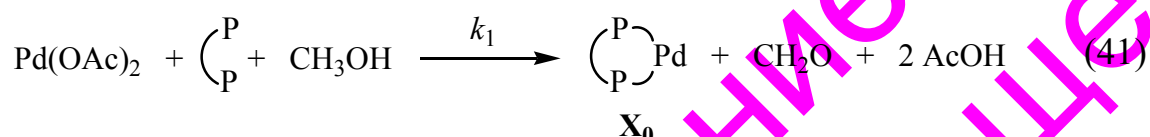
Можно видеть, что данные зависимости имеют экстремальный характер с максимумами при концентрации дифосфина $(0,30-0,40) \cdot 10^{-2}$ моль/л. В то же время повышение температуры ускоряет реакцию во всём исследуемом диапазоне концентраций дифосфина.

Эти результаты согласуются с данными по исследованию гидрокарбалкоксилирования алкенов при катализе палладий-монофосфиновыми [14,15,45,47,48,64,65] и палладий-дифосфиновыми системами [1,10,11,13].

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных ранее кинетических данных о реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{TBDPN} - \text{TsOH}$ был предложен механизм реакции (Схема), предполагающий ключевую роль в каталитическом цикле гидридных Pd-фосфиновых интермедиатов катионного типа [10].

Схема



Любое копирование и тиражирование запрещено

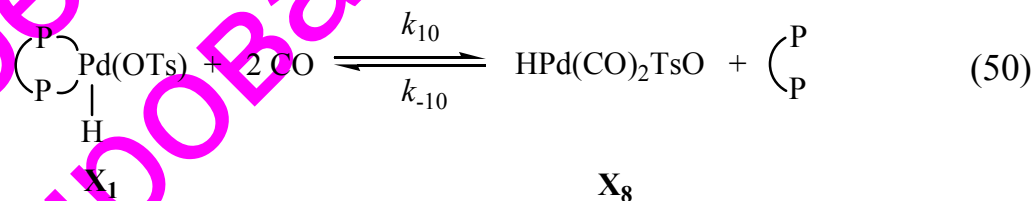
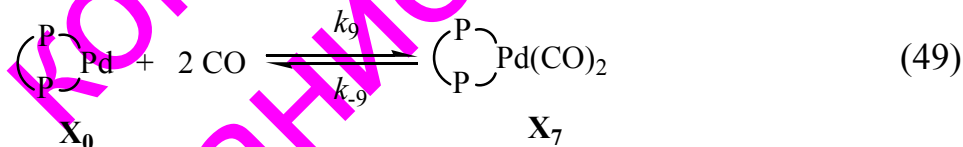
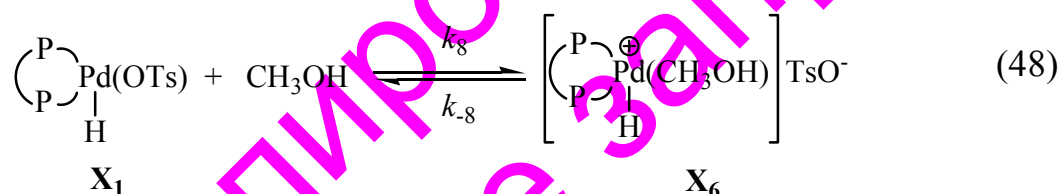
В исследуемом температурном диапазоне 363-373 К реакция гидрокарбонметоксилирования циклогексена протекала без индукционного периода, в то время как ранее при использовании в качестве промотора трифенилфосфина в том же температурном диапазоне наблюдался автокаталитический период [15,36,44,45,47,48]. Данный факт свидетельствует о высокой промотирующей активности TBDPN по сравнению с монофосфинами.

Возможность образования в процессе карбонилирования алкенов комплексов $X_0 - X_5$ подтверждена в ходе кинетических и спектроскопических исследований [27,40,46]. Коллективам различных исследователей ранее удалось выделить аналоги фигурирующих в представленной схеме интермедиатов с монофосфиновыми лигандами, спектрально охарактеризовать и протестировать их на участие в каталитических циклах в доказательство справедливости предложенного маршрута реакции [66-69]. Известно, что $\text{HPd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, относящийся к типу X_1 и полученный из $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и HCl , при добавлении к нему гексена-1, CO и воды, давал карбоновые кислоты [68], а гидридный комплекс, выделенный из системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})$ в среде водной трифторуксусной кислоты под действием этилена переходил в алкилпалладиевые комплексы типа X_3 , образующие при взаимодействии с CO соответствующий ацильный комплекс, который при гидролизе давал пропионовую кислоту и регенерировал гидридный комплекс [69]. Выделенные из ряда Pd -содержащих реакционных систем ацильные комплексы типа X_5 переходили в карбоновые кислоты и сложные эфиры при обработке их водными растворами протонных кислот и спиртами соответственно [66-69].

Присутствие ацильного интермедиата в каталитическом цикле является серьезным аргументом в пользу гидридного маршрута реакции гидрокарбалкоксилирования. Образующийся в результате реакции (41) координационно ненасыщенный комплекс X_0 способен присоединять молекулы *n*-толуолсульфокислоты согласно уравнению (42) с образованием гидридного комплекса, являющегося ключевым интермедиатом в цикле [10,22]. Установленный ранее первый порядок по предшественнику $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ указывает на утра-

ченную координирующую способность ацетат-анионов вследствие их превращения в нейтральную уксусную кислоту в ходе реакции (41).

Проведенные ранее при 378 К исследования гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе той же системой продемонстрировали экстремальную зависимость начальной скорости реакции от давления CO и концентрации TsOH, первые порядки реакции по циклогексену и Pd(OAc)₂, а также первый порядок по CH₃OH в диапазоне его концентраций 0-0,3 моль/л с последующим снижением роста скорости реакции [10]. Характер зависимостей скорости гидрокарбометоксилирования от концентрации CH₃OH и P_{CO} отражает двойственную роль этих участников реакции: как реагентов, вовлекающихся в каталитический цикл, и факторов дезактивации каталитических интермедиатов в соответствии с уравнениями (48), (49) и (50).



Как видно из работ [10,14,42], влияние *n*-толуолсульфокислоты на скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена также неоднозначно, что согласуется с подобными зависимостями по влиянию TsOH на скорость реакций гидрокарбалкокислирования алкенов при использовании в качестве промоторов монофосфинов [14,65]. Восходящая часть зависимости r_0 от [TsOH] связана с её функцией гидридного источника и участием в образовании ключевого интермедиата каталитического цикла X₁ по реакции (42). Однако при достижении некоторой пороговой концентрации TsOH в гидрокар-

В приведённой схеме реакции скоростьопределяющей является стадия (47) [10]. Из этого следует, что все предшествующие обратимые стадии процесса допустимо считать находящимися в равновесии. Тогда скорость реакции (48) можно выразить уравнением (53):

$$r = k_7 [X_6] [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (53)$$

В соответствии с этими рассуждениями, а также на основании полученных ранее при $T = 378 \text{ K}$ кинетических данных было выведено кинетическое уравнение реакции (54) [10]:

$$r = \frac{k C_{\text{cat}} P_{\text{CO}} [\text{ol}] [\text{TsOH}] [\text{CH}_3\text{OH}]}{\left\{ 1 + a [\text{CH}_3\text{OH}] + b P_{\text{CO}}^2 + c \frac{P_{\text{CO}}^2}{[\text{TBDPN}]} + d [\text{TBDPN}]^2 \right\}} \quad (54)$$

где C_{cat} – концентрация исходной формы катализатора $\text{P}(\text{OAc})_2$, моль/л;

$[\text{ol}]$ – концентрация циклогексена, моль/л;

$[\text{TBDPN}]$ – концентрация дифосфина, моль/л;

P_{CO} – давление CO , МПа;

k – эффективная константа скорости реакции. $k = k_7 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6$;

a, b, c, d – параметры, отражающие вклад в баланс всех форм катализатора реакций лигандного обмена, переводящих часть катализатора в неактивные формы: $a = K_2 K_8$; $b = K_9$; $c = K_2 K_{10}$; $d = K_{11}$.

В условиях однофакторных экспериментов по влиянию дифосфина TBDPN уравнение (54) приводится к виду (55) [10]:

$$r_0 = \frac{k_{\text{эф.}}}{A + \frac{c^*}{[\text{TBDPN}]} + d \cdot [\text{TBDPN}]^2} \quad (55)$$

где $k_{\text{эф.}} = k C_{\text{cat}} P_{\text{CO}} [\text{ol}] [\text{TsOH}] [\text{CH}_3\text{OH}]$;

$A = 1 + a \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] + b \cdot P_{\text{CO}}^2$; $c^* = c \cdot P_{\text{CO}}^2$.

В результате математических преобразований уравнение (55) принимает вид (56):

$$\frac{[\text{TBDPN}]}{r_0} = \frac{c^*}{k_{\text{эф.}}} + \frac{A}{k_{\text{эф.}}}[\text{TBDPN}] + \frac{d}{k_{\text{эф.}}}[\text{TBDPN}]^3 \quad (56)$$

Построенные по уравнению (56) зависимости (рис. 6) показывают хорошее соответствие экспериментальных и расчётных данных.

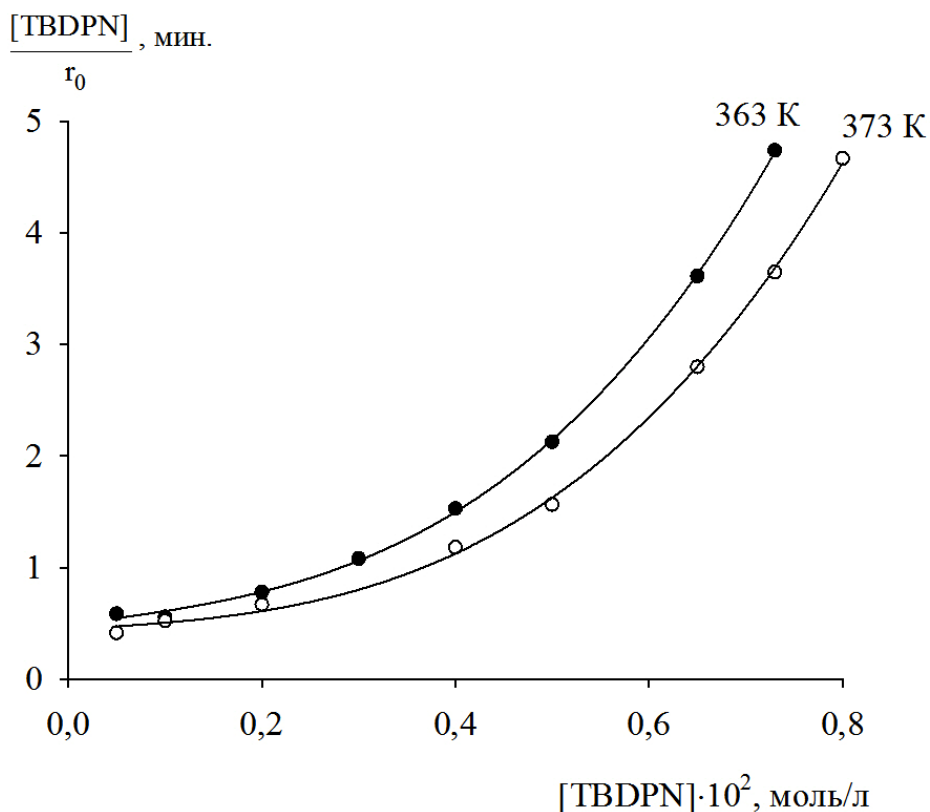


Рис. 6. К определению соответствия экспериментальных данных уравнению (56). $P_{\text{CO}} = 2,1$ МПа. Концентрации, моль/л: $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,45$; $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0,10$; $[\text{o-ксилол}] = 5,00 \cdot 10^{-2}$; $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,20 \cdot 10^{-2}$; $[\text{TsOH}] = 2,40 \cdot 10^{-2}$.

Значения параметров уравнения (56), полученные в программе Sigma Plot, приведены в Таблице.

Таблица

Значения эффективных констант уравнения (55)

T, K	$\frac{c^*}{k_{\text{эф.}}}$, мин.	$\frac{A}{k_{\text{эф.}}} \cdot 10^2$, $\frac{\text{л} \cdot \text{мин.}}{\text{моль}}$	$\frac{d}{k_{\text{эф.}}} \cdot 10^6$, $\frac{\text{л}^3 \cdot \text{мин.}}{\text{моль}^3}$
363	$0,5 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,3$	$8,8 \pm 0,5$
373	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,6$

ВЫВОДЫ

- В результате проведенных кинетических экспериментов по изучению влияния концентрации дифосфина TBDPN на скорость реакции гидрокарбонметоксилирования циклогексена при температурах 363 и 373 К определены начальные скорости реакции, установлены экстремальные зависимости начальной скорости реакции от концентрации TBDPN при температуре 363 и 373 К.
- Полученные данные интерпретированы в рамках гидридного механизма гидрокарбонметоксилирования, дополненного реакцией образования неактивных кластерных форм палладия в области высоких концентраций дифосфина TBDPN.
- Установлено соответствие полученных экспериментальных данных кинетическому уравнению гидрокарбонметоксилирования циклогексена, катализируемого системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ –TBDPN–*n*-толуолсульфокислота.
- В исследуемом температурном диапазоне проведена оценка эффективных констант кинетического уравнения.
- Исследование кинетических аспектов влияния концентрации TBDPN на реакцию гидрокарбонметоксилирования циклогексена в более широком интервале температур позволит оценить эффективные энергии активации реакции и установить оптимальный температурный режим проведения процесса с точки зрения повышения его производительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nifant'ev, I.E. Effect of the structure and concentration of diphosphine ligands on the rate of hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by palladium acetate/ diphosphine/TsOH system [Текст] / I.E. Nifant'ev, S.A. Batashev, S.A. Toloraya et al. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - 2011. - V. 350. - P. 64-68.
2. Наметкин, Н.С. Нафтенновые кислоты и продукты их химической переработки [Текст] / Н.С. Наметкин., Г.М. Егорова, В.Х. Хамаев. - М. : Химия. - 1982. - 184 с.
3. Капустин, В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками [Текст] / В.М. Капустин. - М. : КолосС, - 2008. - 232 с.
4. Kamer, P.C.J. Wide bite angle diphosphines: Xantphos ligands in transition metal complexes and catalysis [Текст] / P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, J.N.H. Reek // *Accounts of Chemical Research.* - 2001. - V. 34. - P. 895-904.
5. Gillespie, J.A. Phosphorus ligand effects in homogeneous catalysis and rational catalyst design. Phosphorus (III) ligands in homogeneous catalysis: design and synthesis. First Edition [Текст] / J.A. Gillespie, E. Zuideme, P.W.N.M. van Leeuwen, P. J. J. Kamer / Ed. by Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. - J. Wiley & Sons, Ltd. - 2012. - P. 1-26.
6. Freixa, Z. Trans-chelating diphosphines, the elusive ligands! [Текст] / Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen // *Coordination Chemistry Reviews.* - 2008. - V. 252. - P. 1755-1786.
7. Freixa, Z. Bite angle effects in diphosphine metal catalysts: steric or electronic? [Текст] / Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen // *Dalton Trans.* - 2003. - Issue 10. - P. 1890-1901.
8. Birkholz (née Gensow), M.N. Bite angle effects of diphosphines in C–C and C–X bond forming cross coupling reactions [Текст] / M.N. Birkholz (née Gensow), Z. Freixa, P.W.N.M. van Leeuwen // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - N 38. - Issue 4. - P. 1099-1118.
9. del Rio, I. Hydrocarbonylation of styrene with palladium catalysts. The influence of the mono - and bidentate phosphorus ligands. [Текст] / I. del Rio, N.

Ruiz, C. Claver, L. van der Veen, P.W.N.M. van Leenwen // J. Mol. Catal. A: Chemical. - 2000. - V. 161. - P. 39-48.

10. Nifant'ev, I.E. Concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)₂ / p-toluenesulfonic acid / trans-2,3-bis(diphenylphosphinmethyl)norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation [Текст] / I.E. Nifant'ev, N.T. Sevostyanova, V.A. Averyanov et al. // Applied Catalysis A: General. - 2012. - V. 449. - P. 145-152.

11. Нифантьев, И.Е. Влияние пространственных и электронных факторов на промотирующую активность дифосфиновых лигандов в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе ацетатом палладия [Текст] / И.Э. Нифантьев, С.А. Баташев, С.А. Толорая и др. // Кинетика и катализ. - 2012. - Т. 53. - № 4. - С. 483-490.

12. Севостьянова, Н.Т. Комплексы палладия с фосфорорганическими лигандами в реакции гидрокарбалкокислирования [Текст] / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, В.А. Аверьянов, А.М. Демерлий // Мат-лы VI Региональной научно-практической конференции аспирантов, соискателей и молодых учёных «Исследовательский потенциал молодых учёных: взгляд в будущее». – Тула: ТГПУ им. Л. Н. Толстого. - 2010. - С. 322-325.

13. Воробьев, А.А. Промотирующее действие дифосфиновых лигандов на каталитическую систему ацетат палладия – *n*-толуолсульфоукислота в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена [Текст] : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15. / Воробьев Андрей Александрович. - Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2013. - 135 с.

14. Аверьянов, В.А. Кинетические закономерности гидрокарбалкокислирования циклогексена циклогексанолом, катализируемого системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – *n*-толуолсульфоукислота [Текст] / В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Нефтехимия. - 2008. - Т. 48. - № 4. - С. 286-294.

15. Севостьянова, Н.Т. Кинетические аспекты влияния фосфин-палладиевого комплекса Pd(PPh₃)₂Cl₂ и свободного трифенилфосфина на гидрокарбо-

- метоксилирование циклогексена [Текст] / С.А. Баташев, Н.Т. Севостьянова, В.А. Аверьянов, А. М. Демерлий // Нефтехимия.- 2012.- Т. 52.- № 1.- С. 39-44.
16. Аверьянов, В.А. Кинетические аспекты влияния давления СО и концентрации метанола на гидрокарбометоксилирование циклогексена в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - n$ -толуолсульфокислота [Текст] / В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, А.М. Демерлий // Нефтехимия. - 2013. - Т. 53. - № 1. - С. 43-49.
17. Севостьянова, Н.Т. Оценка констант равновесий лигандного обмена в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемой системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - n$ -толуолсульфокислота [Текст] / Н.Т. Севостьянова, В.А. Аверьянов, С.А. Баташев, А.М. Демерлий // Ученые записки: электронный журнал Курского государственного университета. - 2013. - Т. 2. - № 3(27). - С. 69-74.
18. Фальбе, Ю. Синтезы на основе окиси углерода [Текст] / Ю. Фальбе / под ред. Н.С. Имянитова. - М.: Химия, - 1971. - 216 с.
19. Нефёдов, Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода [Текст] / Б.К. Нефёдов. - М.: Наука, - 1978. - 222 с.
20. Лapidус, А.Л., Пирожков, С.Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов [Текст] / А.Л. Лapidус, С.Д. Пирожков // Успехи химии.- 1989. - Т. 58. - № 2.- С. 197-233.
21. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа [Текст] / Р.А. Шелдон.- М.: Химия, - 1987. - 248 с.
22. Kiss, G. Palladium-catalyzed Reppe Carbonylation [Текст] / G. Kiss // Chem. Rev. - 2001. - V. 101. - N 11. - P. 3435-3456.
23. Vavasori, A. Carbon monoxide-ethylene copolymerization catalyzed by a $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{dppp}/\text{TsOH}$ system: The promoting effect of water and of the acid [Текст] / A. Vavasori, L. Toniolo // J. Mol. Catal. A: Chem. - 1996. - V. 110. - P. 13-23.

24. Патент Японии. [Текст] 2004231542 A2 (2004) // Chem. Abstr. - 2005. - V. 141:173875.
25. Cavinato, G. Carbonylation of aromatic aldehydes to phenylacetic acid derivatives catalyzed by a Pd-PPh₃-HCl system [Текст] / G. Cavinato, L. Toniolo // J. Mol. Catal. - 1991. - V. 69. - P. 283-297.
26. Суербаев, Х.А. Синтез ментилизовалерата реакцией гидрокарбалкоксилирования изобутилена монооксидом углерода и ментолом в присутствии фосфиновых комплексов палладия [Текст] / Х.А. Суербаев, И.А. Цуканов, А.Р. Эльман, К.А. Жубанов // Журнал общей химии. - 1994. - Т. 64. - Вып. 7. - С. 1189-1191.
27. Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбалкоксилирования стирола в присутствии бутанола при катализе комплексами PdCl₂(PPh₃)₂ [Текст] / Ю.Г. Носков, А.И. Симонов, Э.С. Петров // Кинетика и катализ. - 2000. - Т. 41. - № 4. - С. 564-570.
28. El Ali, B. PdCl₂(PPh₃)₂-heteropolyacids-catalyzed regioselective hydrocarboxylation of styrene [Текст] / B. El Ali, M. Fettouhi // J. Mol. Catal. A.: Chem. - 2002. - V. 182-183. - P. 195-207.
29. Эльман, Р.А. Получение ментилизовалерата карбонилированием изобутилена [Текст] / Р.А. Эльман, В.А. Матвеев, Е.В. Сливинский, С.М. Локтев // Хим.-фарм. журнал. - 1990. - № 3. - С. 47-49.
30. Аверьянов, В.А. Влияние условий на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1, катализируемого фосфиновым комплексом палладия [Текст] / В.А. Аверьянов, С.А. Баташев, Н.Т. Севостьянова, В.М. Зарытовский // Катализ в промышленности. - 2005. - № 2. - С. 25-33.
31. Петров, Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов [Текст] / Э.С. Петров // Журнал физической химии. - 1988. - Т. 62. - № 10. - С. 28-68.
32. Стромнова, Т.А. Карбонильные комплексы палладия [Текст] / Т.А. Стромнова, И.И. Моисеев // Успехи химии. - 1998. - Т. 67. - № 6. - С. 542.

33. Drent, E. Process for the carbonylation of olefinically unsaturated compounds with a palladium catalyst [Текст] / E. Drent, S.A.J. van Langen, L. Petrus // Eur. Pat. US4786443 A (1988).
34. Knifton, J.F. Linear carboxylic acids esters from *α*-olefins. II. Catalysis by homogenous platinum complexes [Текст] / J. F. Knifton // J. Org. Chem. - 1976. - V. 41. - N 5. - P. 793-797.
35. Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбокислирования стирола при катализе комплексом PdCl₂(PPh₃)₂. III. Влияние добавок SnCl₂ на региоселективность процесса [Текст] / Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Кинетика и катализ. - 1997. - Т. 38. - № 4. - С. 568-574.
36. Аверьянов, В.А. Активность и кинетический аспект влияния палладий-содержащих катализаторов на реакцию гидрокарбометоксилирования циклогексена [Текст] / В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 2012. - Т. 55. - № 4. - С. 111-115.
37. Крон, Т.Е. Гидрокарбобутокислирование фенилацетилен на комплексах палладия. Эффект растворителей [Текст] / Т.Е. Крон, М.И. Терехова, Э.С. Петров // Кинетика и Катализ. - 2004. - Т. 45. - № 4. - С. 551-553.
38. Крон, Т.Е. Гидрокарбобутокислирование гептена-1, катализируемое Pd(0) в присутствии метансульфокислоты [Текст] / Т.Е. Крон, Э.С. Петров // Нефтехимия. - 2003. - Т. 43. - № 6. - С. 412-416.
39. Ермаков, А.И. К механизму влияния растворителя на скорость гидрометоксикарбонилирования циклогексена при катализе бис(трифенилфосфин)палладием [Текст] / А.И. Ермаков, В.А. Аверьянов, Е.М. Казакова, Н.Т. Севостьянова // Журнал общей химии. - 2011. - Т. 81. - № 4.- С. 570-575.
40. Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбалкокислирования стирола при катализе комплексами Pd⁰ в присутствии толуолсульфокислоты [Текст] / Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Изв. РАН. Сер. Хим. - 2001. - № 10. - С. 1756-1760.

41. Крон, Т.Е. Кинетика и механизм реакции фенилацетилена с монооксидом углерода и бутанолом в толуоле при катализе комплексом Pd(0) в присутствии CF₃COOH и трифенилфосфина [Текст] / Т.Е. Крон, М.И. Терехова, Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Кинетика и Катализ. - 2001. - Т. 42. - № 2. - С. 204-211.
42. Vavasori, A. Hydroesterification of cyclohexene using the complex Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ as catalyst precursor: Effect of a hydrogen source (TsOH, H₂O) on the TOF and a kinetic study (TsOH: *p*-toluenesulfonic acid) [Текст] / A. Vavasori, L. Toniolo, G. Cavinato // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2003. - V. 191. - P. 9-21.
43. Vavasori, A. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ (TsO = *p*-toluenesulfonate anion) catalyst precursor [Текст] / A. Vavasori, G. Cavinato, L. Toniolo // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2001. - V. 176. - P. 11-18.
44. Аверьянов, В.А. Влияние компонентов каталитической системы Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – *n*-толуолсульфокислота на скорость гидрокарбалкокислирования циклогексена *m*-крезолом [Текст] / В.А. Аверьянов, Н.М. Носова, Е.В. Асташина, Н. Т. Севостьянова // Нефтехимия. - 2007. - Т. 47. - № 1. - С. 1-10.
45. Аверьянов, В.А. Механизм каталитического действия системы Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – *n*-толуолсульфокислота на гидрокарбалкокислирование циклогексена в среде циклогексанола [Текст] / В.А. Аверьянов, Н. Т. Севостьянова, С.А. Баташев, С.В. Несоленая // Нефтехимия. - 2006. - Т. 46. - № 6. - С. 435-445.
46. Петров, Э.С. Механизм и региоселективность гидрокарбокислирования олефинов при катализе фосфиновыми комплексами хлорида палладия [Текст] / Э.С. Петров, Ю.Г. Носков // Росс. хим. журнал. - 1998. - Т. 42. - № 4. - С. 149-157.
47. Баташев, С.А. Механизм и кинетические закономерности реакций гидрокарбалкокислирования алкенов при катализе системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃–

n-толуолсульфокислота [Текст] : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. / Баташев Сергей Александрович. - Тула: Тульский государственный университет, - 2005. - 134 с.

48. Севостьянова, Н.Т. Кинетические закономерности реакции гидрокарбонилирования циклогексена циклогексанолом и СО при катализе системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - n$ -толуолсульфокислота [Текст] : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Севостьянова Надежда Тенгизовна. - Тула: Тульский государственный университет, - 2006. - 143 с.

49. Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбонилирования стирола при катализе комплексом $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. I. Влияние давления окиси углерода и концентрации воды на скорость и региоселективность процесса [Текст] / Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Кинетика и катализ. - 1993. - Т. 34. - № 6. - С. 1005-1011.

50. Чепайкин, Е.Г. Каталитическое моно- и поликарбонилирование этилена в производные пропионовой кислоты и альтернативные поликетоны [Текст] / Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А. Лещева // Кинетика и катализ. - 1999. - Т. 40. - № 3. - С. 348-357.

51. Мастерс, К. Гомогенный катализ переходными металлами : пер. с англ. д.х.н., проф. Ю.И. Ермакова и к.х.н. В.А. Семиколенова [Текст] / К. Мастерс. - М. : Мир, 1983. - 304 с.

52. Крон, Т.Е. Региоселективный эффект CoCl_2 в реакции гидрокарбонилирования олефинов, катализируемой комплексом $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [Текст] / Т.Е. Крон, М.Н. Терехова, Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Журнал физической химии. - 1998. - Т. 72. - № 10. - С. 1834-1839.

53. Seayad, A. Hydroesterification of styrene using an in situ formed $\text{Pd}(\text{OTs})_2(\text{PPh}_3)_2$ complex catalyst [Текст] / A. Seayad, A.A. Kelkar, L. Toniolo, R.V. Chaudhari // J. Mol. Catal. A.: Chem. - 2000. - V. 151. - P. 47-59.

54. Drent, E. Efficient Palladium catalyst for the copolymerization of carbon monoxide with olefins to produce perfectly alternating polyketones [Текст] / E.

Drent, J.A.M. van Broekhoven, M.J. Doyle // J. Organomet. Chem. - 1991. - V. 417. - № 1(2). - P. 235-251.

55. Drent, E. Palladium catalyzed alternating copolymerization of alkenes and carbon monoxide [Текст] / E. Drent, P.H.M. Budzelaar // Chem. Rev. - 1996. - V. 96. - P. 663-681.

56. Sperrle, M. Olefin carbonylation with cationic palladium complexes: selectivity and possible intermediates [Текст] / M. Sperrle, G. Consiglio // Chem. Ber. / Reel. - 1997. - V. 130. - N 11. - P. 1557-1565.

57. Yoshida, H. Kinetics on the carbonilation of cyclohexene in metanol solution catalyzed by palladium (II) chloridetriphenylphosphine [Текст] / H. Yoshida, N. Sugita, K. Kudo, Y. Takezaki // Bull. Chem. Soc. Jap. - 1976. - V. 49. - N 8. - P. 2245-2249.

58. Tsuji, J. Carbonylation reaction of isoprene catalyzed by palladium (II) acetate and triphenylphosphine [Текст] / J. Tsuji, H. Yasuda // Bull. Chem. Soc. Japan. - 1977. - V. 50. - N 2. - P. 553-554.

59. Терехова, М.И. Карбометоксильный и η^2 -олефиновый комплексы палладия в карбонилировании 1-гептена [Текст] / М.И. Терехова, Н.Е. Петрова, Р.Р. Шифрина, Э.С. Петров // Журнал общей химии. - 1988. - Т. 58. - № 3. - С. 658-661.

60. Nozaki, K. Process for preparing interpolymers of carbon monoxide in the presence of aryl phosphine-palladium halide complex [Текст] / K. Nozaki, El. Cerreto, Calif // Eur. Pat. US3694412 A (1971).

61. Drent, E. [Текст] Eur. Pat. 0121965 B1 (1984) // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. - 1993. - V. 31. - Issue 11. - P. 2879.

62. Киселев, Ю.М. Химия координационных соединений [Текст] / Ю.М. Киселев, Н.А. Добрынина. - М. : ИЦ Академия. - 2007. - 146 с.

63. Скопенко, В.В. Координационная химия [Текст] / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, Л.И. Савранский, А.Д. Гарновский. - М. : ИКЦ Академкнига. - 2007. - 398 с.

64. Аверьянов, В.А. Кинетика и механизм катализируемого комплексом Pd(II) гидрокарбометоксилирования циклогексена [Текст] / В.А. Аверьянов, С.А. Баташев, Н.Т. Севостьянова, Н.М. Носова // Кинетика и катализ. - 2006. - Т. 47. - № 3. - С. 381-390.
65. Аверьянов, В.А. Кинетика и механизм гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)₂ – PPh₃ – *n*-толуолсульфокислота [Текст] / В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, А.А. Воробьёв, А.С. Родионова // Химическая физика. - 2014. - Т. 33. - № 3. - С. 19-26.
66. Cavinato, G. Characterization and catalytic activity of *trans*-[Pd(COCH₂CH₃)(TsO)(PPh₃)₂], isolated from the hydro-methoxycarbonylation of ethene catalyzed by [Pd(TsO)₂(PPh₃)₂] [Текст] / G. Cavinato, L. Toniolo, A. Vavasori // J. Mol. Catal. A: Chem. - 2004. - V. 219. - P. 233-240.
67. Seayad, A. On the mechanism of hydroesterification of styrene using an in situ-formed cationic palladium complex [Текст] / A. Seayad, S. Jayasree, K. Damodaran, L. Toniolo, R.V. Chaudhari // J. Organomet. Chem. - 2000. - V. 601. - P. 100-107.
68. Терехова, М.И. Гидридные комплексы палладия HPdCl(PPh₃)₂ в реакции карбонилирования гептена-1 при атмосферном давлении CO [Текст] / М.И. Терехова, А.Б. Сигалов, Н.Е. Петрова, Э.С. Петров // Журнал общей химии. - 1985. - Т. 55. - Вып. 4. - С. 944-945.
69. Verspui, G. Reaction intermediates in the Pd/tppts-catalysed aqueous phase hydrocarbonilation of olefins monitored by NMR spectroscopy (tppts = P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₃) [Текст] / G. Verspui, I.I. Moiseev, R.A. Sheldon // J. Organomet. Chem. - 1999. - V. 586. - P. 196-199.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

К влиянию TBDPN на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

$P_{CO} = 2,1$ МПа. Концентрации, моль/л: $[CH_3OH] = 0,45$; $[C_6H_{10}] = 0,10$;
 $[o\text{-ксилол}] = 5,00 \cdot 10^{-2}$; $[Pd(OAc)_2] = 0,20 \cdot 10^{-2}$; $[TsOH] = 2,40 \cdot 10^{-2}$.

τ , мин.	$[Эф.] \cdot 10^2$, моль/л	τ , мин.	$[Эф.] \cdot 10^2$, моль/л	τ , мин.	$[Эф.] \cdot 10^2$, моль/л
1	2	3	4	5	6

$T = 363$ К

$[TBDPN] = 0,50 \cdot 10^{-3}$, моль/л		$[TBDPN] = 1,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л		$[TBDPN] = 2,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л	
3	0,18	3,5	0,67	2	0,16
6	0,33	6	1,27	4	0,44
9	0,55	9	1,89	6	0,79
12,5	0,81	12	2,57	8	1,32
16	1,07	15	3,20	10	1,77
20,5	1,40	20	4,33	13	2,60
25	1,78	25	4,88	16	3,38
30	2,13	30	5,62	20	4,26
40	3,13	40	6,91	25	5,27
50	4,05	50	7,48	30	6,26
65	4,98	65	8,36	40	7,64
80	5,92	80	8,81	50	8,57
110	7,35	110	9,33	110	9,71
150	8,41	155	9,67		
210	8,89	212	9,64		
270	9,01	272	9,54		
$[TBDPN] = 3,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л		$[TBDPN] = 4,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л		$[TBDPN] = 5,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л	
2	0,47	2	0,19	2	0,21
4	1,01	3	0,41	4	0,41
6	1,58	4	0,65	6	0,72
9	2,53	6	1,11	8	1,17
12	3,43	8	1,64	10	1,53
16	4,46	10	2,23	13	2,34
20	5,27	12,5	2,86	16	3,00
25	6,53	15	3,59	20	4,01
30	7,44	20	4,67	25	5,18
40	8,28	27	5,96	30	6,08

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
54	8,82	30	6,39	40	7,40
67	9,41	40	7,55	50	8,24
83	9,72	50	8,65	65	9,01
110	9,74	65	9,02	80	9,27
		81	9,12	110	9,72
		110	9,36	150	9,73
[TBDPN] = $6,50 \cdot 10^{-3}$, моль/л		[TBDPN] = $7,30 \cdot 10^{-3}$, моль/л			
2	0,12	2	0,15		
3	0,23	4	0,43		
4	0,41	6	0,66		
6	0,68	8	1,05		
8	0,96	10	1,34		
10	1,38	13	1,74		
12	1,90	16	2,28		
15	2,55	20	2,86		
20	3,32	25	3,46		
25	4,52	30	4,23		
30	5,62	40	5,56		
40	7,01	50	6,81		
50	8,20	65	7,97		
65	8,72	80	8,76		
80	9,12	110	9,18		
110	9,48	150	9,44		
150	9,55	210	9,53		

T = 373 K

[TBDPN] = $0,50 \cdot 10^{-3}$, моль/л		[TBDPN] = $1,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л		[TBDPN] = $2,00 \cdot 10^{-3}$, моль/л	
3	0,36	2	0,27	1	0,13
6	0,60	4	0,64	2	0,35
9	0,85	6	1,11	3	0,62
12	1,09	8	1,51	4	0,82
15	1,41	10	1,87	6	1,34
20	1,90	12	2,29	8	1,91
25	2,50	15	3,01	10	2,48
30	2,96	20	3,96	12,5	3,25
40	3,78	25	5,28	15	4,00
50	4,43	30	6,08	20	4,95

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
65	5,55	40	6,94	25	5,97
80	6,21	50	8,10	31	7,14
110	7,28	65	8,95	45	7,87
150	8,14	80	9,19	60	8,79
210	8,74	110	9,72	80	9,36
270	9,28	150	9,92	110	9,82
330	9,40				
[TBDPN] = $4,00 \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ/Л		[TBDPN] = $5,00 \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ/Л		[TBDPN] = $6,50 \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ/Л	
1	0,12	1	0,18	2	0,15
2	0,35	2	0,48	4	0,60
3	0,71	3	0,81	6	1,08
4,5	1,20	4	1,11	8	1,70
6	1,75	6	1,71	10	2,29
9	2,85	8	2,28	12	2,75
13,5	4,39	10	2,92	15	3,45
16	5,14	12	3,34	20	4,76
20	6,24	15	4,02	30	6,61
25	7,78	20	5,19	40	7,96
30	8,71	25	6,32	50	8,59
40	9,32	30	7,16	65	9,28
65	9,94	40	8,12	80	9,92
80	9,99	50	8,78	100	9,99
		65	9,18		
		80	9,28		
		110	9,43		
[TBDPN] = $7,30 \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ/Л		[TBDPN] = $8,00 \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ/Л			
2	0,16	2	0,17		
3	0,32	3	0,29		
4	0,48	4	0,47		
6	0,79	6	0,81		
8	1,19	8	1,25		
10	1,48	10	1,67		
12,5	2,01	12	2,02		
15	2,56	15	2,62		
20	3,62	20	3,70		
25	4,57	25	4,67		
30	5,40	30	5,67		

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
40	6,71	40	7,28		
50	7,61	50	7,93		
65	8,61	65	8,57		
80	9,12	80	9,10		
110	9,48	110	9,75		
150	9,73	150	9,96		

Таблица 2

Влияние концентрации TBDPN на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

$P_{CO} = 2,1$ МПа. Концентрации, моль/л: $[CH_3OH] = 0,45$; $[C_6H_{10}] = 0,10$; $[o\text{-ксилол}] = 5,00 \cdot 10^{-2}$; $[Pd(OAc)_2] = 0,20 \cdot 10^{-2}$; $[TsOH] = 2,40 \cdot 10^{-2}$.

Т = 363 К

$[TBDPN] \cdot 10^2$, моль/л	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,65	0,73
$r_0 \cdot 10^3$, моль/(л·мин.)	0	0,857	1,800	2,569	2,781	2,622	2,354	1,800	1,541

Т = 373 К

$[TBDPN] \cdot 10^2$, моль/л	0	0,05	0,10	0,20	0,40	0,50	0,65	0,73	0,80
$r_0 \cdot 10^3$, моль/(л·мин.)	0	1,210	1,920	3,000	3,394	3,200	2,325	2,002	1,715