

**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:

**Закономерности влияния реагентов на скорость и селективность
реакции гидрокарбометоксилирование октана-1**

Выполнена: студенткой V курса
группы 850192
очной формы обучения
специальности Химия
дополнительной специальности Биология
факультета естественных наук
Бурцевой Анастасией Владимировной

Тула - 2014

**РАБОТА ВЫПОЛНЕНА НА ФАКУЛЬТЕТЕ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК ТГПУ им. Л.Н. ТОЛСТОГО**

**Научный руководитель - Баташев Сергей Александрович, кандидат
химических наук, доцент**

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

Работа допущена к защите:

Заведующий кафедрой химии

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

**Рецензент: В.Г. Алексеев, кандидат химических наук, доцент кафедры
химии Тульского государственного университета**

“ ___ ” _____ 2014 г. _____ В.Г. Алексеев
(Дата) (Подпись)

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

Декан факультета естественных наук:

“ ___ ” _____ 2014 г. _____ И.В. Шахкельдян
(Дата) (Подпись)

СОДЕРЖАНИЕ

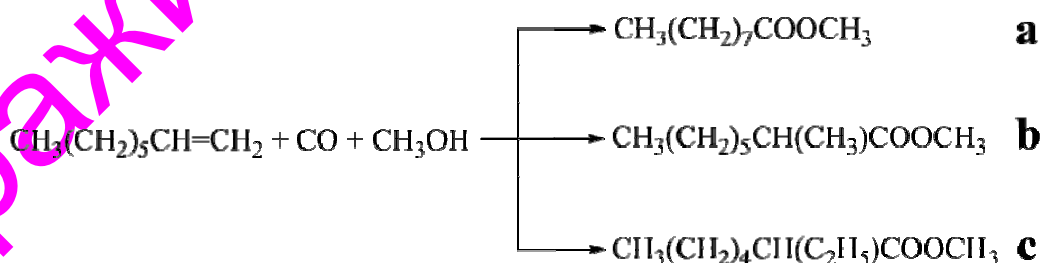
Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Синтезы на основе оксида углерода (II).....	6
1.2. Влияние реагентов, компонентов каталитических систем и температуры в реакциях гидрокарбалкоксилирования алкенов.....	10
1.3. Механизм гидрокарбалкоксилирования алкенов.....	13
2. Методика исследования реакции гидрокарбометоксилирования октена -1	14
2.1. Методика гидрокарбометоксилирования октена-1	14
2.2. Анализ реакционной массы.....	16
3. Обсуждение результатов исследования кинетики реакции гидрокарбометоксилирования октена-1. Интерпретация механизма реакции.....	17
Заключение.....	24
Список литературы.....	25
Приложение.....	29

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.

ВВЕДЕНИЕ

Главным сырьевым источником нефтехимической промышленности является нефть. Однако в последние годы во всем мире существенно расширяются объемы производств, основанных на использовании оксидов углерода. Синтезы на основе оксидов углерода позволяют получать широкую гамму органических соединений, которые являются ценным сырьем для производства пластических масс, синтетических волокон, а так же, лекарственных препаратов. К наиболее крупнотоннажным процессам можно отнести синтез метанола и жидких углеводородов из CO и H₂ (синтез-газа), гидроформилирование олефинов и карбонилирование метанола с получением уксусной кислоты [1-3]. Использование оксидов углерода в качестве сырья для химической промышленности позволяет рациональнее использовать природные ресурсы. Важным преимуществом является легкость получения оксида из угля, природного газа, сланцев. Более того, оксид углерода может быть, получен из бросовых и возобновляемых источников, таких как биомасса, отходы сельскохозяйственной и лесной промышленности.

Среди широкого многообразия реакций с участием CO особый интерес вызывает гидрокарбалкокислирование ненасыщенных соединений, продуктами которого являются сложные эфиры. Данная работа посвящена исследованию реакции гидрокарбометоксилирования октена – 1 при катализе системой Pd(OAc)₂ – PPh₃ – п-толуолсульфокислота (TsOH).



Среди продуктов этой реакции наибольшую ценность представляет эфир нормального строения – метилпеларгонат - который является важным

промежуточным продуктом в синтезе физиологически активных компонентов, входящих в состав лекарственных мазей.

Реакция гидрокарбометоксилирования октена-1 является современным и перспективным способом получения сложных эфиров, благодаря ряду преимуществ, таких как одностадийность, благоприятная стехиометрия, мягкие условия и высокая селективность по продукту нормального строения, что в значительной степени определяется использованием эффективных металлокомплексных катализаторов. Однако до сегодняшнего дня эта реакция остается малоизученной, что обусловлено следующими причинами.

На скорость и селективность реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 влияют несколько факторов: температура, реагенты и компоненты каталитической системы. Все это крайне затрудняет интерпретацию механизма реакции и требует постановки систематических кинетических исследований. В частности, актуальным является исследование влияния реагентов и давления CO на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1, что и стало целью работы.

Для реализации данной цели были поставлены следующие задачи:

- Провести кинетические эксперименты по изучению влияния концентрации метанола, октена-1 и давления CO на скорость и селективность реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 в условиях постоянства концентраций остальных участников реакции и температуры;
- По результатам экспериментов определить общую и парциальные скорости реакции, построить графические зависимости скоростей реакции от концентрации каждого из реагентов;
- Определить дифференциальную селективность реакции по метилпеларгонату в зависимости от варьирования значений концентраций реагентов в реакции гидрокарбометоксилирования октена-1;
- Определить оптимальное соотношение концентраций реагентов с точки зрения достижения высокой скорости и селективности образования метилпеларгоната;

- Дать интерпретацию полученным результатам в рамках существующих механизмов реакций гидрокарбалкоксилирования алкенов.

Любое копирование и
тиражирование запрещено

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

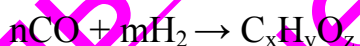
1.1 Синтезы на основе оксида углерода (II)

Одним из основных направлений химии монооксида углерода является реакция каталитического гидрирования, приводящая к образованию углеводородов или кислородосодержащих соединений. К этим реакциям можно отнести такие промышленные процессы, как синтез Фишера – Тропша, синтезы метана, метанола и высших спиртов. Так же имеются новые направления гидрирования CO, в частности получения уксусной кислоты, селективный синтез олефинов, двух- и многоатомных спиртов. Однако, реализация данных синтезов осложняется поиском эффективных катализаторов [1-5].

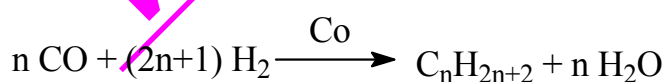
Образование углеводородов из CO и H₂ (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Процесс осуществляется при нормальном и повышенном давлениях в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (в основном Fe, Co, Ru) [2].

Синтез Фишера-Тропша

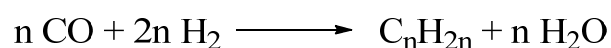
Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода (II) [1,4,5]:



Гидрирование CO с образование парафиновых и олефиновых углеводородов протекает по следующим уравнениям. В случае синтеза алканов:



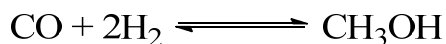
В случае синтеза алкенов :



Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения [2].

Синтез метанола

Синтез метанола из CO и H₂ впервые был осуществлен в промышленном масштабе в 1923 г. в Германии на цинк-хромовом катализаторе:



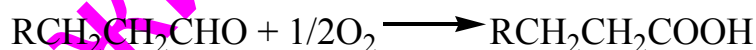
Вскоре, масштабы производства метанола увеличивались, за счет его использования, как сырья, в промышленности органического синтеза. В перспективе возможно использование CH₃OH как источника энергии и получения моторных топлив и сырья для нефтехимии [1,4,5].

Процесс гидроформилирования (оксосинтеза).

Эта реакция является наиболее крупнотоннажной и изученной из реакций карбонилирования и была осуществлена O. Roelen в 1938 году.

Основным сырьем в гидроформилировании является пропилен, из которого производят масляный альдегид. Его превращают в 2-этилгексанол, эфир которого с о-фталевой кислотой служит основным пластификатором для поливинилхлорида. Гидроформилированием этилена получают пропионовый альдегид, который окисляют в пропионовую кислоту. Из высших алкенов (C₁₀ - C₁₅) производят соответствующие альдегиды, из них – спирты. Из высших спиртов получают поверхностно-активные вещества [6].

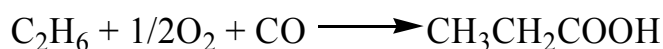
Гидроформилирование олефинов, сопровождающееся окислением альдегида, приводит к образованию карбоновых кислот [6]:



Удобство использования таких процессов, как синтез Фишера-Тропша, гидроформилирование, синтез метанола таковы, что на сегодняшний день эти процессы не имеют серьезной альтернативы в промышленности [1,2,5].

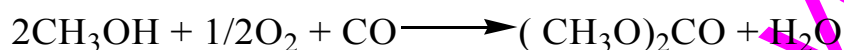
Окислительное карбонилирование

В отличие от карбонилирования насыщенных углеводородов в альдегиды при их окислительном карбонилировании в кислоты равновесие смещено вправо.



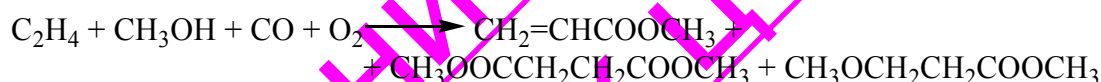
Реакция осуществлена в присутствии гомогенного родиевого катализатора при 8 МПа и 95-150°C.

Окислительное карбонилирование метанола



Осуществляется при 120 - 160°C и 2,5 – 3,5 МПа в присутствии CuCl в качестве катализатора. Этим способом диметилкарбонат производится в больших объемах, в основном как малотоксичный аналог фосгена Cl_2CO для производства изоцианатов и поликарбонатов [6].

Окислительное карбонилирование ненасыщенных углеводородов



Восстановительное карбонилирование

В качестве примера восстановительного карбонилирования можно предложить синтез этанола, при котором промежуточным продуктом является ацетальдегид [7]:



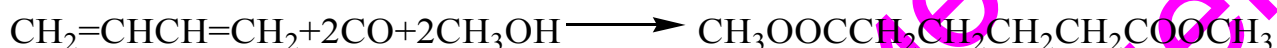
Гидрокарбокислирование и гидрокарбалкокислирование

Эти реакции были впервые осуществлены Реппе в 1938 – 1945 годах. Первоначально в качестве катализатора применялся в основном карбонил никеля, затем карбонилы кобальта, комплексные соединения платины и палладия. Во всех случаях имеет место гомогенный катализ, применяются повышенные температуры и давления.

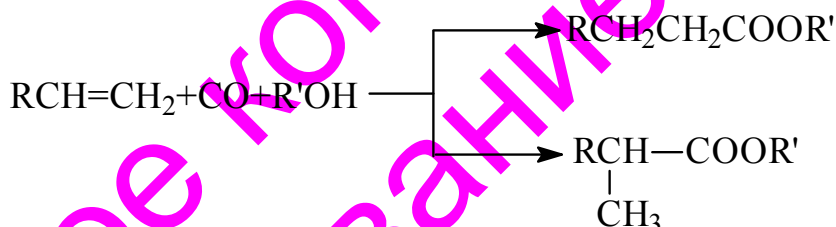
Особенно эффективной оказалась каталитическая система карбонил кобальта-пиридин. Введение пиридина увеличивает скорость реакций и увеличивает выход продуктов с прямой цепью. Каталитический цикл здесь

осуществляется гидрокарбонилем кобальта, а пиридин катализирует одну из стадий этого цикла [8].

Применение каталитической системы карбонила кобальта – пиридин позволило осуществить гидрокарбоксилирование и гидрокарбометоксилирование обеих двойных связей в диенах. Интенсивно разрабатывается технология производства адипиновой кислоты на основе гидрокарбометоксилирования бутадиена



В отличие от большинства реакций карбонилирования, гидрокарбоксилирование и гидрокарбоалкоксилирование алкенов могут катализироваться также кислотами. При этом присоединение следует правилу Марковникова, и получаются исключительно разветвлённые продукты:

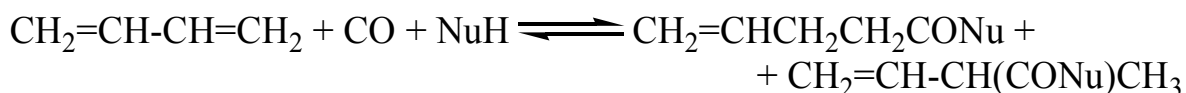


В качестве катализаторов применяются H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , BF_3 и их комбинации.

Гидрокарбоксилирование с серной кислотой описано Г. Кохом (Германия) в 1955 году, гидрокарбометоксилирование – Я.Т. Эйдусом (Россия) в 1958 году [3].

Карбонилирование по Реппе алкенов, алкинов и сопряженных диенов протекает в соответствии со следующими схемами:





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

Эти реакции открывают возможность синтеза эфиров насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот, а также эфиров дикарбоновых кислот. Каждая из этих групп продуктов имеет свое практическое применение. Так, сложные эфиры монокарбоновых кислот нормального строения используются в качестве растворителей, смазочных масел и компонентов лекарственных препаратов. Эфиры карбоновых кислот изостроения находят применение при получении синтетических смазочных материалов, отличающихся высокой химической и термической стойкостью, пластификаторов, ингибиторов коррозии, парфюмерных препаратов и антигрибковых средств. Их используют в качестве реагентов при синтезе спиртов и аминов. Эфиры акриловой и метакриловой кислот являются мономерами для получения пластмасс, а эфиры дикарбоновых кислот – исходные вещества для синтеза поликонденсационных полимеров и пластификаторов. В то же время сложные эфиры, содержащие в своей структуре двойные связи, являются реагентами в тонком органическом синтезе. Наконец, эфиры ω -оксокарбоновых кислот используются в качестве исходных веществ для получения соответствующих лактамов, лактонов, α, ω -алкендиолов и дикарбоновых кислот [14].

В свою очередь, нафтенновые кислоты и их эфиры – исходные вещества для получения растворителей полимеров, красителей и каучуков, лаковых композиций, антисептических средств, добавок к моторным топливам, средств для пропитки древесины для предохранения ее от гниения, пластификаторов, смазочных масел, биологически активных веществ и ингибиторов коррозии. Гидрокарбалкокислирование виниларенов представляет интерес с точки зрения синтеза фармакологических препаратов на основе 2-арилпропионовых кислот и их эфиров.

По сравнению с традиционными способами получения сложных эфиров реакция гидрокарбалкоксилирования обладает такими очевидными достоинствами как благоприятная стехиометрия (в правой части уравнения реакции отсутствуют какие-либо продукты кроме сложных эфиров), одностадийность, необратимый характер и, как следствие, возможность количественного превращения реагентов за один цикл, возможность проведения реакции в мягких условиях, доступные и дешевые реагенты [15].

1.2. Влияние реагентов, компонентов каталитических систем и температуры в реакциях гидрокарбалкоксилирования алкенов

Представленные на сегодняшний день в литературе возможные механизмы реакций гидрокарбоксиирования и гидрокарбалкоксилирования алкенов основаны главным образом на изучении интермедиатов различных систем и спектральных исследованиях реакционной массы *in situ*. Исследования кинетических закономерностей реакции гидрокарбалкоксилирования, определение активационных параметров и эффективных констант кинетических уравнений, а также оценка теплот образования некоторых из каталитических комплексов должно предоставить дополнительные возможности для обоснования маршрутов протекания исследуемой реакции и разработки на его основе кинетической модели процесса с целью последующей оптимизации реакционного узла синтеза соответствующего эфира [8,9].

Влияние парциального давления CO на скорость и селективность реакций гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксиирования.

В зависимости от каталитической системы, условий реакции и концентрации реагентов P_{CO} может выступать как фактор и торможения реакций.

Из данных Э.С. Петрова и Ю.Г. Носкова по реакции гидрокарбалкоксилирования ряда алкенов был обнаружен порядок по P_{CO} больше единицы, свидетельствующий о том, что часть целевых продуктов

образуется в каталитических циклах, включающих в качестве интермедиатов комплексы палладия, содержащие большее число молекул CO, чем интермедиаты основного каталитического цикла [28,30]. В ряде работ обнаружены экстремальные зависимости скорости реакции от P_{CO} , которые объясняются авторами противоборством двух факторов. С одной стороны, CO как реагент ответственен за образование ацильной составляющей в комплексных интермедиатах каталитических циклов, с другой – вовлекаясь в реакции лигандного обмена с интермедиатами этих циклов, выводит из них часть активной формы катализатора [13,19-23].

В большинстве случаев для гидрокарбалкоксилирования линейных алкенов установлено снижение селективности по изомеру нормального строения с ростом P_{CO} . Показано, что реакции образования продуктов разветвленной структуры имеют более высокий порядок по P_{CO} по сравнению с реакциями образования линейных продуктов. При этом интермедиаты, содержащие большее количество молекул CO в своей координационной сфере, должны обладать меньшей избирательностью по отношению к образованию продуктов линейного строения. Вероятно, это обусловлено тем, что молекулы CO в качестве лигандов внутренней координационной сферы палладиевых комплексов являются сильными π -акцепторами [24].

Влияние температуры.

Температура является фактором ускорения реакций гидрокарбалкоксилирования до определённого верхнего предела. Этот предел определяется несколькими факторами: возможностью перехода реакции в диффузионную область (что связано с понижением растворимости CO в реакционной массе с повышением температуры) и термическим разложением катализатора. Вид кинетического уравнения реакции, представляющего собой дробно-рациональную функцию связанную с множественностью форм каталитических интермедиатов, участвующих в цикле превращения реагентов и в тупиковых реакциях, также обуславливает

облюдение уравнения Аррениуса лишь в определенном температурном диапазоне [26,25]. В то же время соотношение продуктов конкурирующего карбонилирования строго следует уравнению Аррениуса и не зависит от области протекания реакции и формы используемого катализатора [5,23]. При этом реакция образования линейного изомера характеризуется наименьшей энергией активации. В этой связи выход линейных эфиров или карбоновых кислот может быть повышен путём снижения температуры.

Влияние O-нуклеофилов, их свойств и концентрации на скорость гидрокарбалкокислирования.

Анализ литературных данных по влиянию O-нуклеофилов на скорость и степень превращения реагентов в реакциях гидрокарбалкокислирования позволяет расположить их в следующий ряд реакционной способности [4,5,7]:



Снижение реакционной способности в данном ряду можно объяснить увеличением стерических препятствий и основности. Аналогичная причина может лежать в основе ряда реакционной способности спиртов нормального строения [15]:



Для корректного сопоставления их реакционных способностей необходима твердая уверенность в скоростьопределяющем характере стадии, протекающей с участием спирта. Кроме того, спирты неизбежно влияют и на остальные стадии каталитического цикла. Это влечет за собой изменение эффективной энергии активации. Кроме того, спирты и вода, являясь σ -донорами, могут вступать в реакции лигандного обмена с интермедиатами каталитического цикла, приводя к снижению концентрации последних, и, как следствие, снижению скорости реакции. Изложенные соображения подтверждаются противоречивостью данных по влиянию концентрации спиртов на скорость реакции [7].

Л. Тониоло с сотр. [23] был установлен первый порядок по спирту (метанолу) для реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемой системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH}$, во всем диапазоне концентраций CH_3OH (0 – 7,5 моль/л). Однако авторы получили свои результаты в условиях варьирования концентрации спирта путем его разбавления ацетоном, обладающим выраженными донорными и акцепторными свойствами в отличие от используемого в другом случае разбавителя – толуола, когда были получены экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации спирта [25]. Ацетон, обладая достаточно сильными донорными и акцепторными свойствами, должен прочно удерживаться в координационной сфере палладиевого центра, блокируя действие метанола как лигандообразующего агента. В этом случае реализуется лишь одна функция метанола – его действие как реагента в скорость-определяющей стадии, обуславливающее первый порядок реакции по CH_3OH . В то же время используемый авторами [26] в качестве растворителя толуол как более слабый лигандообразующий агент легко может вытесняться метанолом из координационной сферы палладия, приводя к образованию неактивных или малоактивных комплексов и выводя таким образом часть катализатора из каталитического цикла. По мнению авторов [23], противоборство двух факторов – действие метанола как реагента и участие его в дезактивации катализатора посредством лигандного обмена – и обуславливает наблюдаемые экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации спиртов.

Влияние алкенов, их концентрации и структуры на скорость реакций гидрокарбалоксилирования

Гидрокарбалоксилирование 1-алкенов дает эфиры алифатических кислот, которые могут быть использованы в качестве растворителей. Несмотря на большой экономический потенциал этих продуктов множество публикаций ставят целью синтез специфических химических продуктов. Так, например, α -кетозэфиры получали из несопряженных диенов, 2-циклогексен-

1-она и метилвинилкетона, ментилизовалерат синтезировали из изобутена и ментола, циклогексанкарбоксилаты – из циклогексена, дикарбоновые кислоты и их эфиры – из олеиновой кислоты [1,2,8,9].

В ряду алкенов C_3 - C_{20} максимальные скорости были установлены для линейных алкенов C_5 - C_7 . Низкая реакционная способность для низших алкенов, типа пропена, по-видимому, является следствием их низкой концентрации в жидкой фазе при одной и той же загрузке субстрата вследствие более низкого давления их паров [8,9].

Снижение реакционной способности алкенов C_7 – C_{20} должно быть следствием увеличивающихся стерических препятствий с ростом размера заместителя при двойной связи. Этот вывод подтверждается другими данными, констатирующими снижение реакционной способности алкенов с увеличением степени разветвления при двойной связи в соответствии с рядами [7]:

α -олефин > разветвленный α -олефин > внутренний олефин

1-гептен >> 2-гептен > 3-гептен >> 5-децен

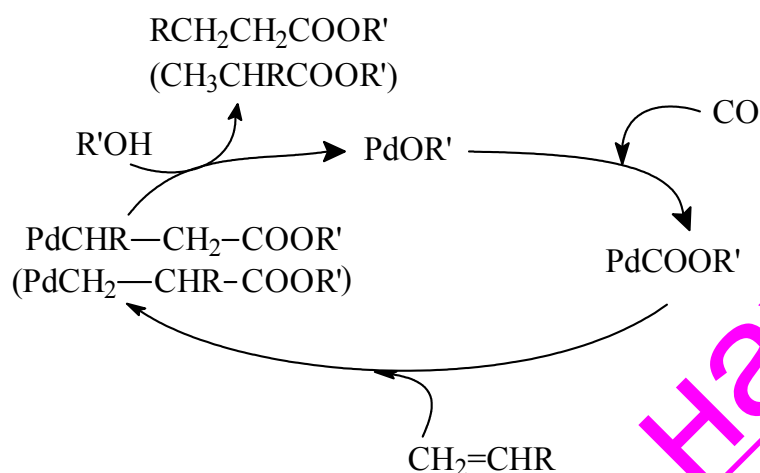
В случае, когда объектом карбонилирования является несимметричный алкен, отмечается различие в порядках реакции конкурирующих реакций гидрокарбалкоксилирования, свидетельствующий об аномальной реакционной способности отдельных алкенов, не согласующейся с представлениями о стерических препятствиях при образовании комплексов алкенов с металлом-комплексобразователем.

1.3. Механизм гидрокарбалкоксилирования алкенов

Основываясь на анализе влияния различных факторов на скорость и селективность реакций гидрокарбалкоксилирования, можно сделать вывод о многомерном характере этих реакций, связанном с многомаршрутностью механизма и сопряженностью влияния различных участников реакции на скорость и селективность. В научной литературе предлагаются два альтернативных механизма реакций гидрокарбалкоксилирования -

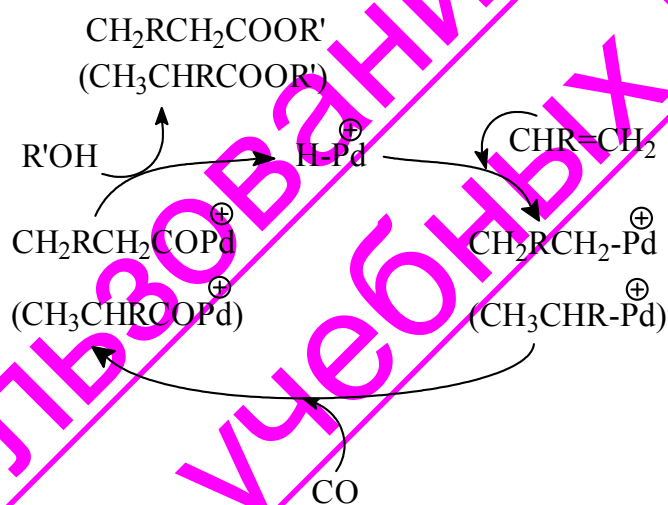
алкоголятный и гидридный. В алкоголятном механизме ключевую роль играют Pd-карбоалкоксильные интермедиаты, PdCOOR' [8,9] (Схема 1):

Схема 1



В отличие от алкоголятного, гидридный механизм предполагает следующую последовательность (Схема 2) [3,18]:

Схема 2



Приведенные схемы имеют упрощенный характер в них не указано лигандное окружение каталитических интермедиатов, отсутствуют стадии предварительного образования комплексов с переносом заряда при внедрении алкена и CO в каталитические циклы, а все стадии представлены как необратимые. Несмотря на эти недостатки, обе схемы в общих чертах дают обоснование влиянию концентраций реагентов и компонентов каталитических систем на скорость и селективность реакций.

Большинство исследователей в настоящее время придерживается гидридного механизма гидрокарбалкокислирования, поскольку алкоголятный механизм, опирается, в основном на некоторые данные по карбонилированию алкинов и сополимеризации алкенов и СО, не находит подтверждения в имеющихся данных по реакциям карбонилирования алкенов, катализируемым фосфинпалладиевыми комплексами в присутствии соответствующего сильного гидридного источника. Гидридный механизм оказался эффективен при интерпретации сложных и отличающихся между собой зависимостей парциальных скоростей реакций карбонилирования несимметричных алкенов от концентраций реагентов и компонентов каталитических систем [19,20].

Любое копирование
тиражирование запрещено

3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1

2.1. Методика гидрокарбометоксилирования октена-1

Кинетику реакции изучали в периодическом реакторе, изображенном на рисунке 1, по методике, описанной в работах [19,20]. Все опыты проведены в среде толуола.

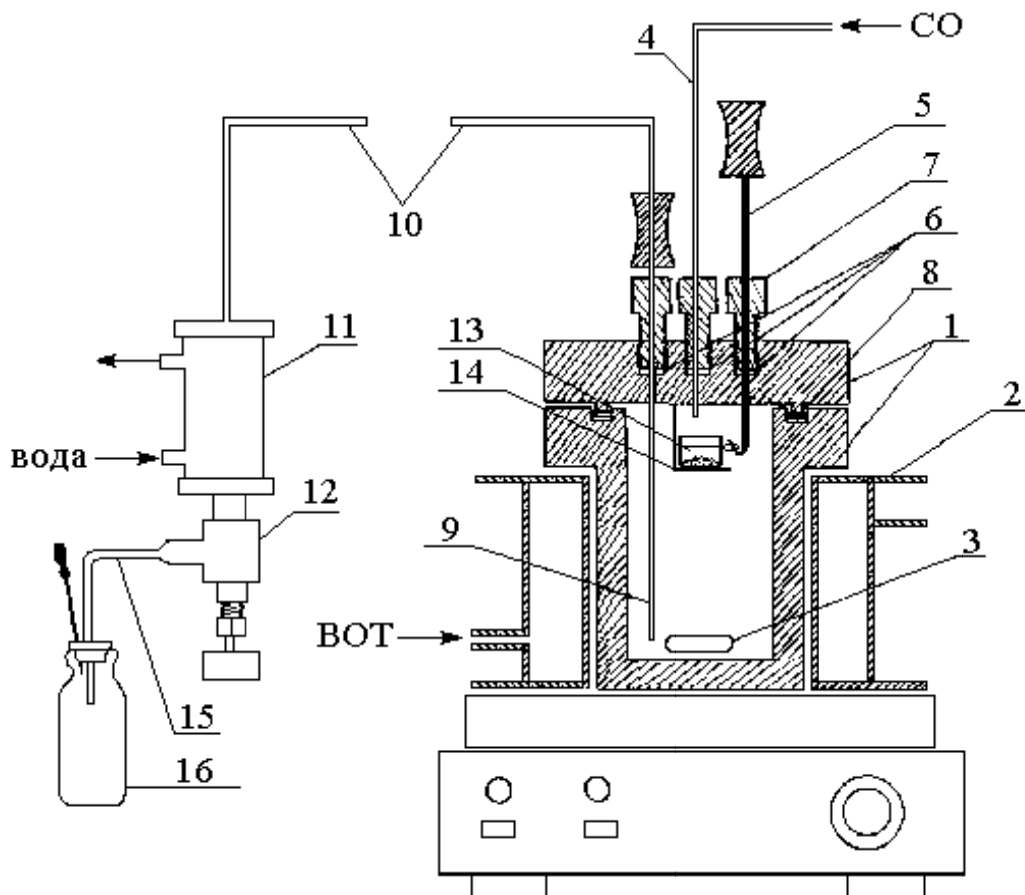


Рис. 1. Установка гидрокарбометоксилирования октена-1

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1 – автоклав; | 9 – фторопластовая трубка; |
| 2 – рубашка для обогрева; | 10 – капилляр пробоотборника; |
| 3 – магнитная мешалка; | 11 – холодильник; |
| 4 – трубка подачи CO; | 12 – вентиль; |
| 5 – шток; | 13 – “корзинка”; |
| 6 – фторопластовые уплотнители; | 14 – подставка для корзинки; |
| 7 – уплотнительные болты; | 15 – трубка; |
| 8 – фторопластовое уплотнительное кольцо; | 16 – емкость для отбора проб. |

Реактор представлял собой автоклав (1), снабженный рубашкой (2) и пробоотборником. Автоклав вместимостью 120 мл был изготовлен из диамагнитной нержавеющей стали X18H10T, что обеспечивало возможность эффективного перемешивания с помощью магнитной мешалки (3). Температуру в автоклаве (1) контролировали с помощью предварительно откалиброванной хромель-копелевой термопары. Поддержание заданной температуры в реакторе обеспечивалось циркулированием через рубашку термостатируемого высокотемпературного органического теплоносителя (ВОТ). Давление в автоклаве измеряли образцовым манометром, закреплённым на его крышке.

Кинетический эксперимент включал следующую последовательность операций. В автоклав загружали реакционный раствор, компоненты системы помещались в корзинку; автоклав закрывали, трижды продували СО. Затем автоклав заполняли соответствующим количеством СО и нагревали реакционную массу до заданной температуры (353 К) при интенсивном её перемешивании. При достижении заданной температуры давление доводили до установленного значения, в реакционную массу опускали шток с корзинкой, содержащей компоненты каталитической системы, обеспечивая ее ввод в реакционное пространство (момент ввода компонентов каталитической системы принимали за время начала реакции). Через определённые промежутки времени производили отбор проб, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. По окончании опыта автоклав охлаждали, сбрасывали давление и извлекали реакционную массу.

3.2. Анализ реакционной массы

Анализ реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1 проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет 162» с пламенно-ионизационным детектором. Для анализа применяли стеклянные колонки размером 3000×3 мм. Деление осуществляли на

носителе “Chromosorb” N-AW DMCS (160-200 мет) с неподвижной фазой Reoplex 400 - 15% при расходе газа-носителя (аргона) 30 мл/мин., температуре испарителя 225°C в режиме программирования температуры в диапазоне от 60 до 180°C при скорости подъёма температуры 10°C/мин.

Хроматографические расчеты проводили в программе МультиХром. Хроматографические пики реагентов и продуктов идентифицировали по временам удерживания, содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта. Точность определений концентраций реагентов и продуктов реакции составляла $\pm 3\%$.

Использование в науке
и учебных целях.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ

С целью изучения влияния концентрации метанола, октена -1 и давления CO на скорость и селективность реакции было проведено 3 серии экспериментов при варьировании в пределах каждой серии концентрации одного из этих реагентов. Результаты этих экспериментов представлены в Таблицах 1-3 Приложения.

На рисунке 2 представлены типичные кинетические кривые накопления продуктов реакции – изомерных эфиров - от времени. По тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых, следующих после окончания индукционного периода, были определены начальные скорости реакции. Можно видеть, что кривая накопления разветвленного эфира с характеризуется наиболее длительным индукционным периодом, обусловленным протеканием изомеризации октена-1 под действием п-толуолсульфокислоты. В то же время индукционные периоды в реакциях образования эфиров а и б, вероятно, связаны с растворением каталитической системы в реакционной массе и образованием каталитических интермедиатов. Рисунок 2 демонстрирует региоселективность реакции по метилпеларгонату.

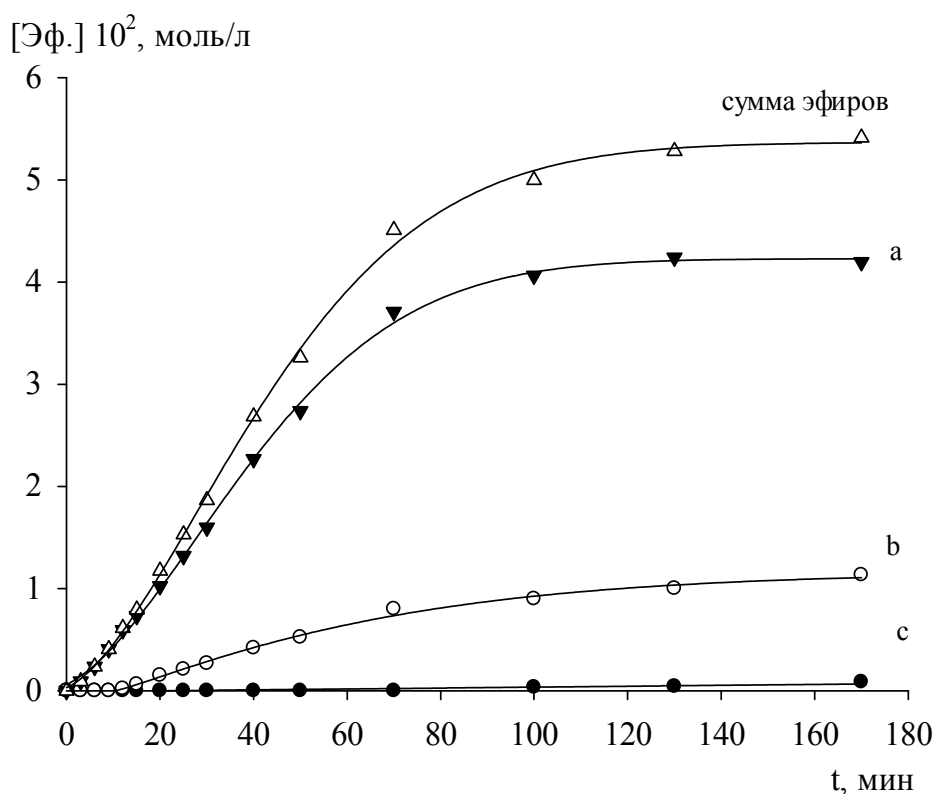


Рис. 2. Типичные кинетические кривые накопления изомерных эфиров во времени в реакции гидрокарбокислирования октена-1.

$P_{CO}=2,1$ МПа; $T=353$ К; концентрации, моль/л: $[C_8H_{16}]=0,08$, $[(CH_3COO)_2Pd]=0,2 \cdot 10^{-2}$, $[PPh_3]=0,8 \cdot 10^{-2}$, $[TsOH]=2,4 \cdot 10^{-2}$, $[CH_3OH]=0,03$.

Соответствующие графические зависимости скоростей образования трех изомерных эфиров и их суммарного накопления от концентрации октена-1 представлены на рис. 3. Зависимости имеют линейный характер, что свидетельствует о первом порядке реакции по октену-1. Эти данные расходятся с результатами гидрокарбалкокислирования некоторых других несимметричных алкенов, когда было установлено различие в порядках конкурирующих реакций [5-8], хотя для симметричных алкенов (в частности циклогексена) соблюдался первый порядок по алкену [4, 9-12].

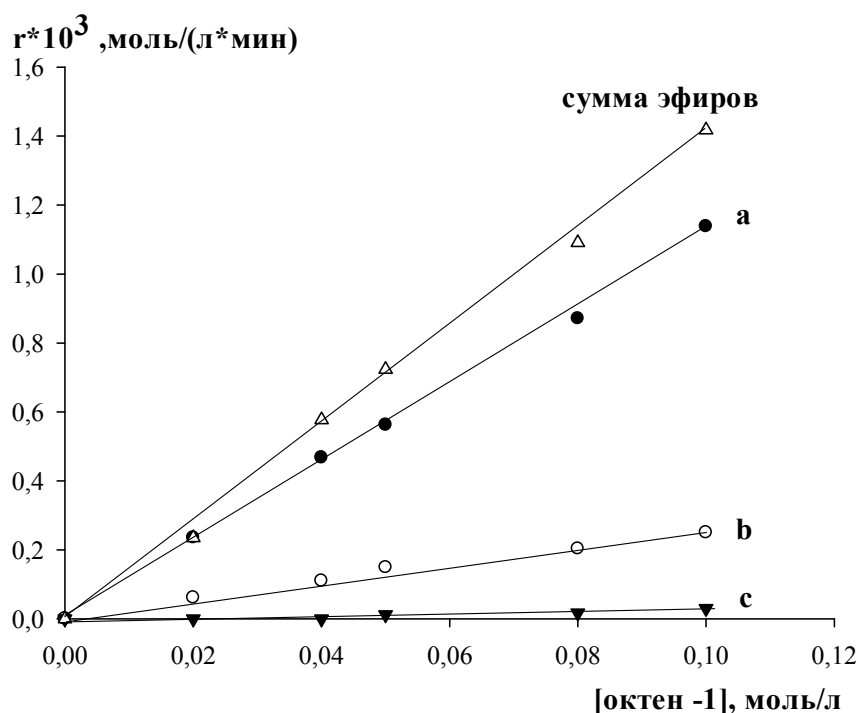


Рис. 3. Влияние концентрации октена-1 на общую и парциальные скорости образования эфиров

$P_{CO}=2,1$ МПа; $T=353$ К; концентрации, моль/л: $[C_8H_{16}]=0,1$,
 $[CH_3OH]=0,45$, $[PPh_3]=8,0 \cdot 10^{-2}$, $[TsOH]=2,4 \cdot 10^{-2}$.

Зависимости начальной скорости реакции от концентрации CH_3OH представлены на Рисунке 4. Можно видеть, что все зависимости имеют экстремальный характер, при этом скорость образования метилпеларгоната значительно превосходит скорости образования эфиров разветвленного строения.

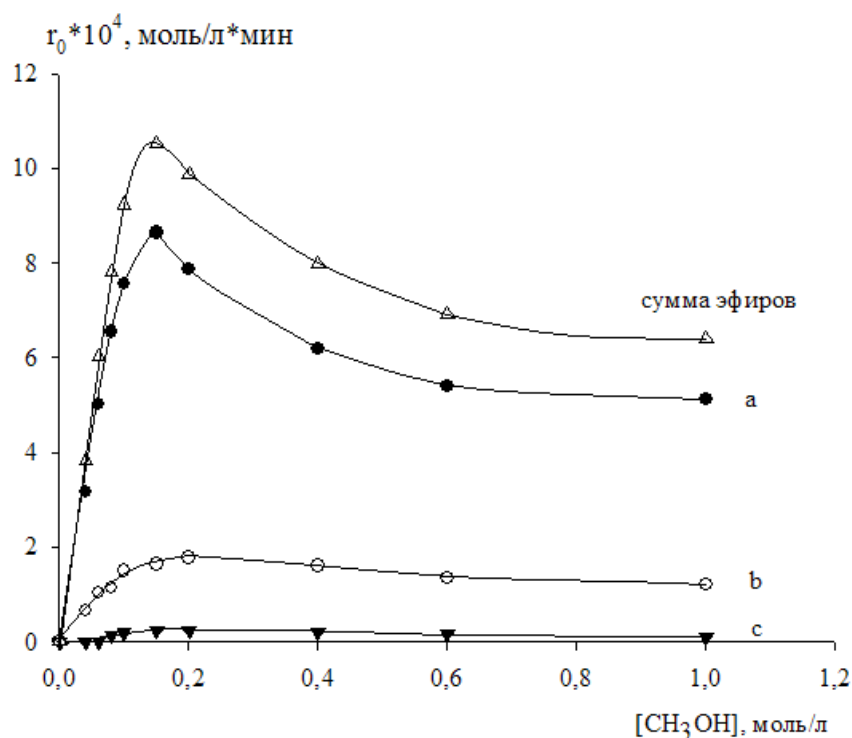


Рис. 4. Графики зависимости общей и парциальных скоростей образования эфиров от концентрации CH_3OH

$P_{\text{CO}}=2,1$ МПа; $T=353$ К; концентрации, моль/л: $[\text{o-ксилол}]=0,02$, $[\text{C}_8\text{H}_{16}]=0,1$,
 $[\text{PPh}_3]=1,2 \cdot 10^{-3}$, $[\text{TsOH}]=2,4 \cdot 10^{-2}$, $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}]=2 \cdot 10^{-3}$.

Влияние давления СО на общую и парциальные скорости образования эфиров так же характеризуется экстремальными зависимостями (рис.5).

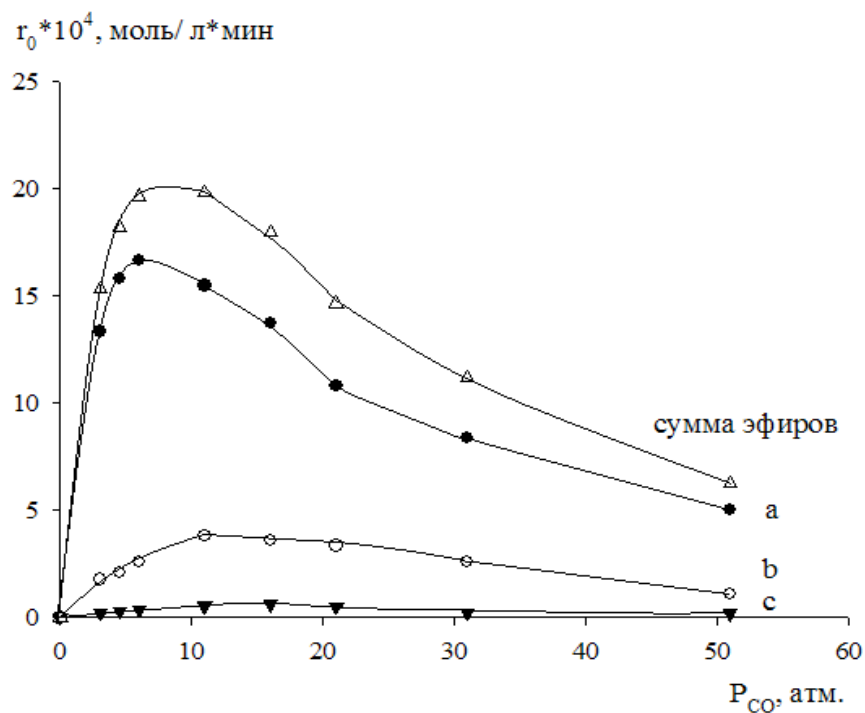


Рис. 5. Влияние давления CO на общую и парциальные скорости образования эфиров

$T=353$ К; концентрации, моль/л: [о-ксилол]=0,05, [C_8H_{16}]=0,1, [CH_3OH]=0,45, [PPh_3]= $1,2 \cdot 10^{-2}$, [$TsOH$]= $2,4 \cdot 10^{-2}$, [$(CH_3COO)_2Pd$]= $2 \cdot 10^{-3}$.

По результатам проведенных кинетических экспериментов, были рассчитаны значения дифференциальной селективности (S) процесса гидрокарбометоксилирования октана-1 (Таблицы 1-3). Соответствующие графические зависимости региоселективности от концентрации реагентов представлены на рисунках 6-8.

Таблица 1

Влияние давления СО на общую скорость и региоселективность (S) гидрокарбометоксилирования октена-1

$P_{CO} 10^6, \text{ Па}$	Общая скорость процесса $r \cdot 10^4$, моль/л*мин	S, %
1	2	3
0,3	15,01	88,94
0,45	18,03	87,74
0,6	18,95	87,92
1,1	18,98	81,66
1,6	17,34	79,30
2,1	14,21	75,93
1	2	3
3,1	11,155	75,21
5,1	7,2	74,44

Таблица 2

Влияние концентрации CH_3OH на общую скорость и региоселективность (S) гидрокарбометоксилирования октена-1

$[CH_3OH], \text{ моль/л}$	Общая скорость процесса $r \cdot 10^4$, моль/л*мин	S, %
0	4,95	87,27
0,04	6,47	87,02
0,06	7,5	87,20
0,08	8,1	86,42
0,1	9,45	84,34
0,15	9,71	80,95
0,2	8,26	79,54
0,4	7,51	78,83
0,6	6,52	78,38
1	4,95	87,27

Таблица 3

Влияние концентрации октена-1 на общую скорость и региоселективность (S) гидрокарбометоксилирования октена-1

[C ₈ H ₁₆], моль/л	Общая скорость процесса $r \cdot 10^4$, моль/л*мин	S, %
0,02	2,35	81,03
0,04	4,67	80,38
0,05	5,62	80,29
0,08	8,71	79,94
0,1	11,38	81,29

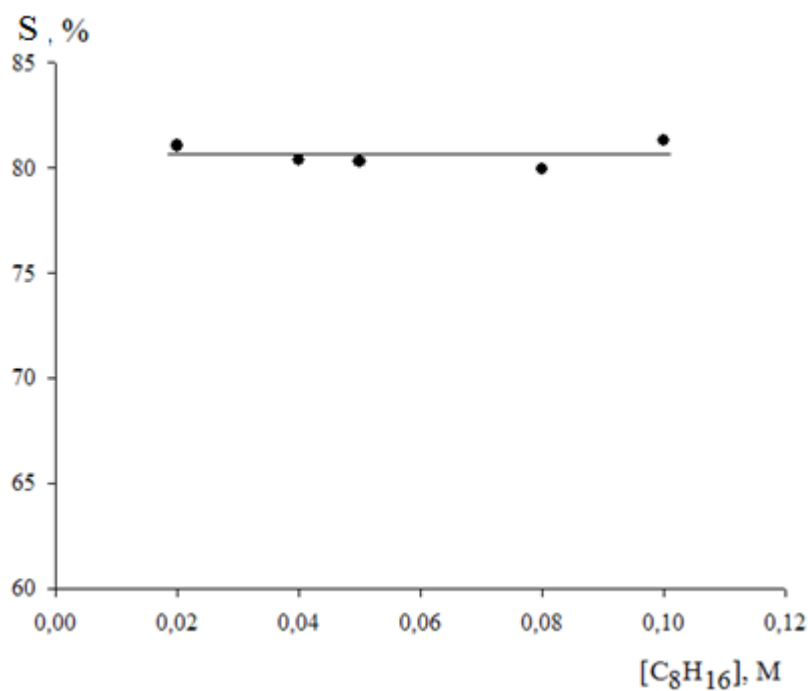


Рис. 6. Зависимость селективности от концентрации октена-1

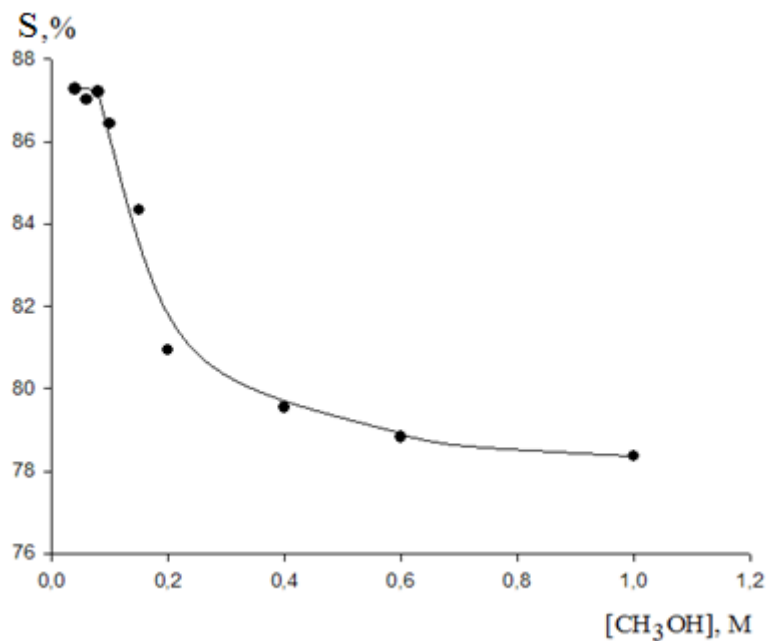


Рис. 7. Зависимость селективности от концентрации метанола

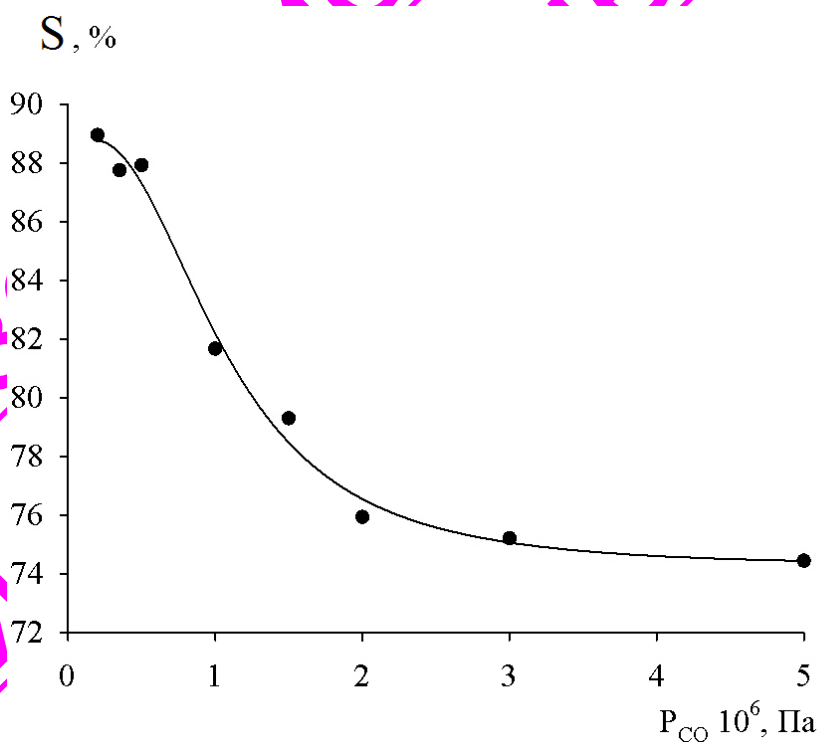


Рис. 8. Зависимость селективности от давления CO

Как видно из рис. 6, изменение концентрации октана – 1 не влияет на региоселективность реакции. В то же время при увеличении концентрации

метанола в системе, начиная с порогового значения 0,08 моль/л, наблюдается снижение селективности по линейному продукту (рис.7). Повышение давления СО вызывает снижение региоселективности реакции (рис. 8).

Полученные результаты по влиянию концентрации спирта и давления СО на скорость и селективность реакции в основном согласуются с полученными ранее данными по влиянию этих реагентов на гидрокарбалкоксилирование алкенов [11, 12, 18-20]. Тем не менее при использовании смесей растворителей толуол-ацетон был установлен первый порядок реакции по метанолу [4], наблюдалось также изменение порядка по спирту от первого к дробному в реакции гидрокарбалкоксилирования стирола при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH}$ [10] и циклогексена при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{транс-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборнан} - \text{TsOH}$ [13]. В случае гидрокарбалкоксилирования стирола н-бутанолом в диоксане при катализе системой $\text{Pd}(\text{dba})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH}$ [17] было обнаружено, что порядок реакции по спирту с ростом его концентрации меняется от нулевого до второго. По мнению авторов последней работы, в основе такого характера влияния спирта лежит усиление ионизирующей способности реакционной среды с ростом концентрации спирта.

В результате проведенных кинетических экспериментов установлено оптимальное (с точки зрения скорости и региоселективности образования метилпеларгоната) соотношение концентраций октена – 1 и CH_3OH :

$[\text{C}_8\text{H}_{16}] : [\text{CH}_3\text{OH}] = 5:4$, при поддержании давления СО на минимальном значении 0,6 МПа.

С учетом установленных ранее кинетических закономерностей реакции гидрокарбалкоксилирования алкенов и исследования интермедиатов в этих системах, полученные данные могут быть интерпретированы в рамках многомаршрутного механизма, включающего реакцию изомеризации октена-1 под действием п-толуолсульфокислоты. Фигурирующие в представленном механизме виды интермедиатов были выделены из реакционных систем

гидрокарбометоксилирования алкенов, исследованы спектральными методами и протестированы на участие в каталитических циклах этих реакций. Ряд интермедиатов исследовался *in situ*.

Схема 3.

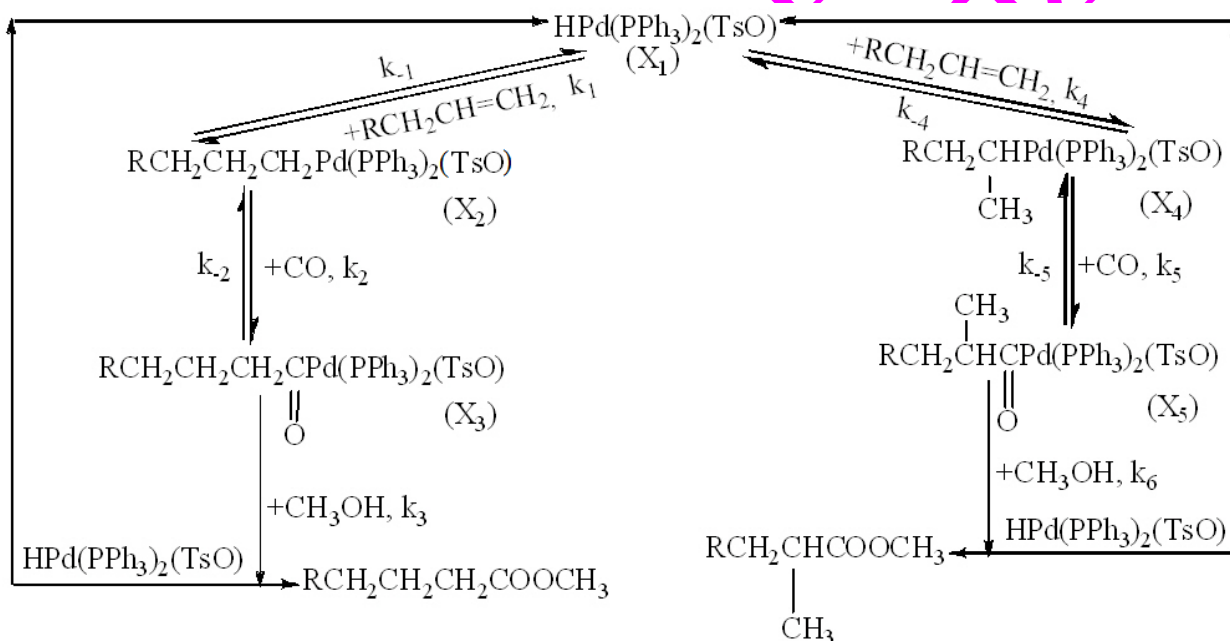
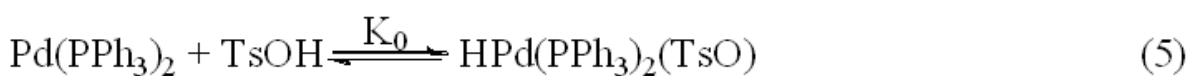
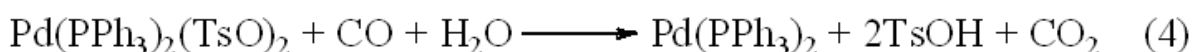
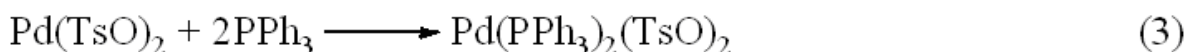
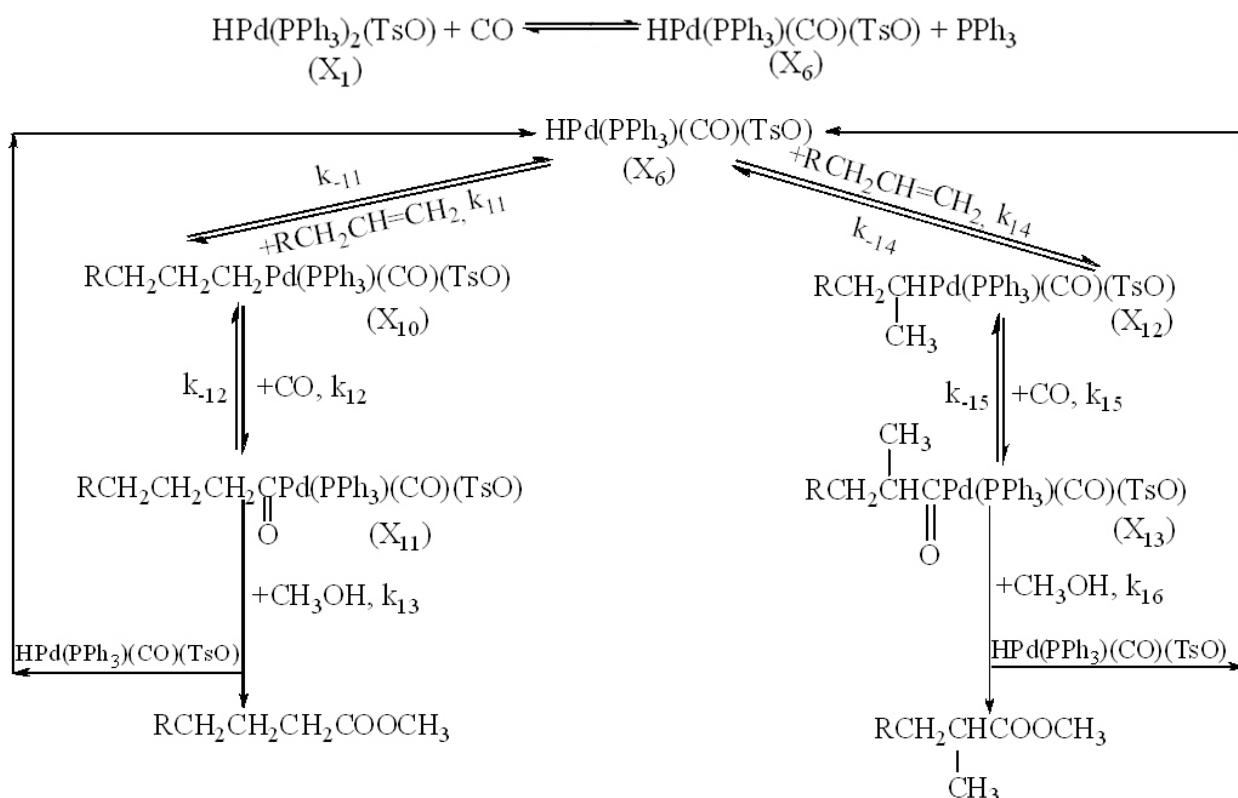


Схема 3 отражает образование гидридных палладиевых интермедиатов (X_1) под действие TsOH и последовательное внедрение в их координационную сферу молекул реагентов: октена и CO. Такая последовательность их внедрения была доказана экспериментально в ряде работ по гидрокарбалкокислированию различных алкенов, а ускоряющее действие CO и CH_3OH в области низких значений их концентраций в системе, обусловлено участием этих реагентов в реакциях каталитических циклов, приводящих к образованию продуктов реакции.



На схеме 4 представлен альтернативный путь образования эфиров а и б на основе гидридкарбонильного интермедиата X_6 , который однако по литературным данным обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с интермедиатом X_1 . Удельный вес каталитических циклов, начало которым дает карбонилгидридный интермедиат X_6 , в общем балансе реакций по сравнению с основным циклом (Схема 3) должен быть значительно ниже в связи со снижением гидридного характера комплексов X_6 из-за электроноакцепторных свойств CO [6]. В этой связи снижение региоселективности при повышении давления CO можно объяснить увеличением в этих условиях концентрации карбонилгидридных интермедиатов, менее активных по сравнению с гидридными интермедиатами X_1 , как следствие – прогрессирование образования разветвленных продуктов б и с в каталитических циклах, представленных Схемой 5.

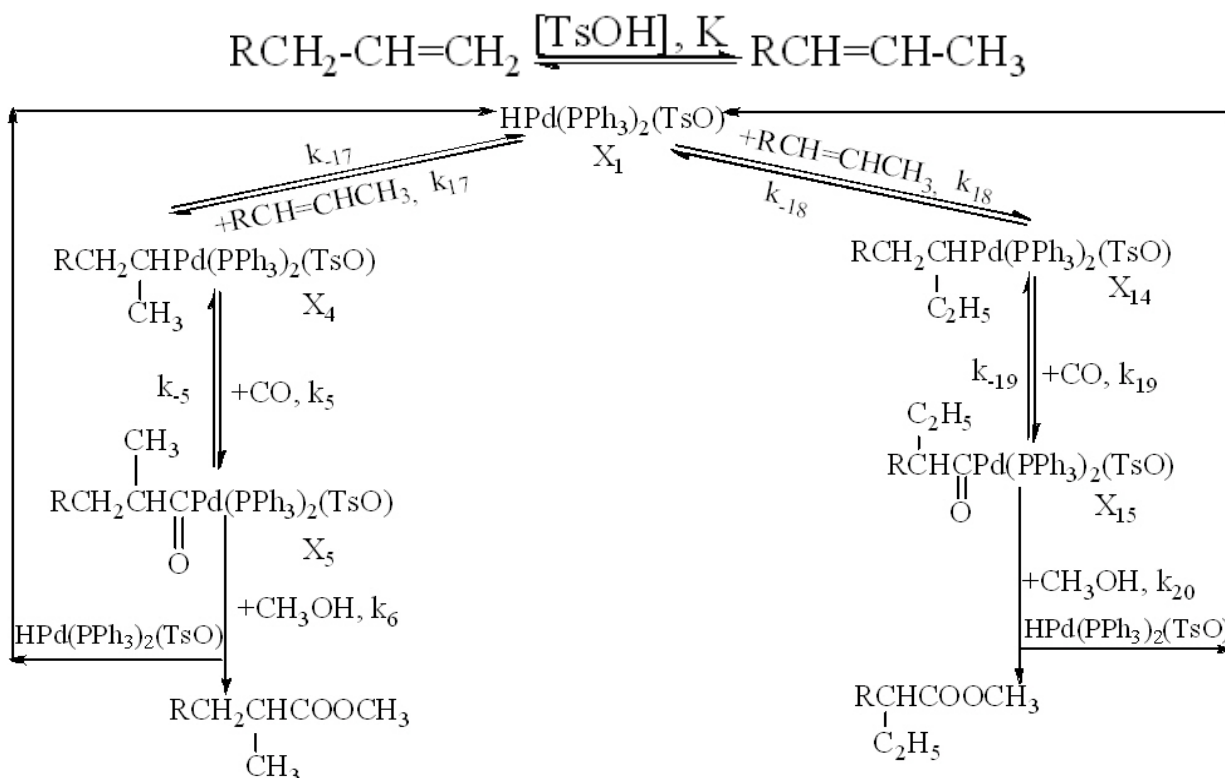
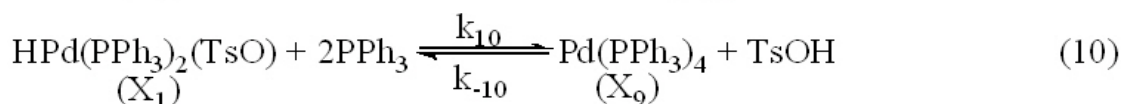
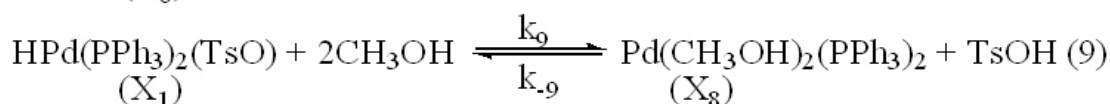
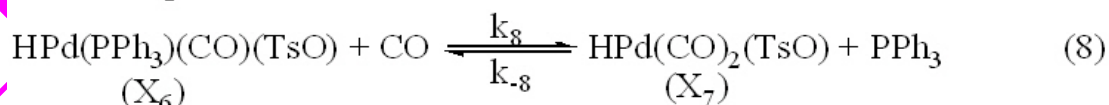
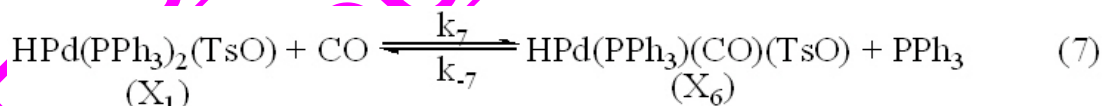


Схема 5 отражает маршруты образования разветвленных эфиров в результате взаимодействия гидридного интермедиата X_1 с октенем-2.

Представленные реакции лигандного обмена (7)-(10) с участием CO, метанола и PPh_3 отражают дезактивацию каталитических интермедиатов под действием избытка этих участников реакции.



Как следствие – наблюдаемое снижение общей и парциальных скоростей реакции после прохождения максимума в области высоких давлений CO и концентраций метанола.

Снижение региоселективности по метилпеларгонату в области концентраций метанола выше 0,08 моль/л, вероятно, свидетельствует о более высоких скоростях алкоголиза ацилпалладиевых интермедиатов, ведущих к образованию разветвленных продуктов, по сравнению с ацилпалладиевым интермедиатом каталитического цикла образования метилпеларгоната. Это может быть обусловлено усилением электрофильности ацильных групп, содержащих разветвленные радикалы, по сравнению с ацильной группой, содержащей линейный радикал.

Любое копирование
тиражирование запрещено

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Изучены закономерности влияния концентрации октена-1, метанола и давления CO на скорость и селективность реакции гидрокарбометоксилирования октена-1;
- Установлены зависимости общей и парциальных скоростей реакции от концентрации реагентов. Реакции образования изомерных эфиров имеют первые порядки по октену-1, в то время, как зависимости скоростей от давления CO и концентрации метанола проходят через максимумы;
- Гидрокарбометоксилирование октена-1 при катализе системой Pd(OAc)₂ - PPh₃ - TsOH протекает региоселективно по метилпеларгонату.
- Региоселективность реакции не зависит от концентраций октена-1;
- Увеличение концентрации CH₃OH выше 0,08 моль/л в реакционной массе и давления CO является фактором снижения региоселективности реакции;
- Установлено, что оптимальным соотношением концентрации октена-1- и метанола является [C₈H₁₆] : [CH₃OH] = 5:4, при поддержании давления CO на минимальном уровне.
- Полученные результаты интерпретированы в рамках гидридного механизма гидрокарбалкоксилирования алкенов, включающего реакцию изомеризации октена-1, каталитические циклы, ответственные за образование изомерных сложных эфиров, а также реакции лигандного обмена.

Развитие начатых исследований в направлении изучения влияния компонентов каталитической системы на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 позволит разработать модель селективности этого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ян, Ю.Б., Синтезы на основе оксидов углерода [Текст]./ Ю.Б. Ян., Б.К. Нефёдов // М.: Химия.-1987.- 264 с.
2. Лapidус, А.Л. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов [Текст] / А.П. Лapidус, С.Д. Пирожков // Успехи химии.- 1989.- Т. 58.- № 2. -С. 197.
3. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа [Текст] /Р.А. Шелдон- М. Химия .-1987. - 248 с.
4. Органическая химия [Текст]: Учебник для вузов: в 2-х кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина / Под ред. Тюкавкиной Н.А. – 2-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2003. – Кн.1: Основной курс – 640 с.
5. Лебедев, Н.Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза [Текст] / Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков, В.Ф. Швец. - М.: Химия, 1988.- 592 с.
6. Гидроформилирование [Текст] // Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц.- М.: Советская энциклопедия, 1988.- Т.1. - С.
7. Kiss, G. Palladium-catalyzed Reppe Carbonylation [Текст] / G. Kiss // Chem. Rev.- 2001.- V. 101.- N11. -P. 3435-3456.
8. Бардик, Д.Л. Нефтехимия [Текст] / Д.Л. Бардик, У.Л. Леффлер // М.: ЗАО “Олимп – Бизнес” .-2001.-416 с.
9. Моисеев, И.И. Проблемы и перспективы химии C_1 [Текст] / И.И.Моисеев // Тезисы VI Международной конференции “Наукоемкие химические технологии”. - М.: Россия , 1999. -С. 21.
- 10.Фальбе, Ю. Синтезы на основе окиси углерода [Текст] / Ю.Фальбе / Ред. Н.С. Имянитов -М.: Химия.-1971.- 216 с.
- 11.Карбонилы металлов [Текст] //Химическая энциклопедия. / гл. ред. И.Л. Кнунянц.- М.: Советская энциклопедия, 1990 .-Т.2. – 325 с.

- 12.Чепайкин, Е.Г., Каталитическое моно- и поликарбонилирование этилена в производные пропионовой кислоты и альтернативные поликетоны / Е.Г. Чепайкин, А.П. Безрученко, А.А. Лещева // Кинетика и катализ.- 1999.- Т. 40. -№ 3. -313 с.
- 13.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.
- 14.Карбонилирование. [Текст] // Химическая энциклопедия. / гл. ред. И.Л. Кнунянц.- М.: Советская энциклопедия, 1990 . -Т.2. – 324 с.
- 15.Falbe, J. Carbon monoxide in Organic Synthesis [Текст] / J. Falbe // N.Y.: Springer Verlag.- 1970.
- 16.Bittler, K., Kutepow, N., Neubauer, D., Reis H. // Angew. Chem. -1968. - В.80.-S. 352.
- 17.Лapidус, А. Л. Применение цеолитов в катализе [Текст] / А.Л. Лapidус, С.Д. Пирожков, А. Веллеков и др.-И.- 1981. – 285 с.
- 18.Петров, Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов [Текст] / Э.С. Петров //Физ. Хим.- 1988.- Т. 62. -№10. – 2858 с.
- 19.Баташев, С.А. Механизм и кинетические закономерности реакций гидрокарбонилирования алкенов при катализе системой Pd(PPh₃)₂Cl₂-PPh₃- п-толуолсульфокислота [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. / Баташев Сергей Александрович.- Тула, 2005.- 134 с.
- 20.Севостьянова, Н.Т. Кинетические закономерности реакции гидрокарбонилирования циклогексена циклогексанолом и СО при катализе системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – п-толуолсульфокислота [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Севостьянова Надежда Тенгизовна. – Тула, 2006.- 143 с.
- 21.Аверьянов, В. А. Механизм каталитического действия системы Pd(PPh₃)₂Cl₂-PPh₃- п-толуолсульфокислота на гидрокарбонилирование циклогексена в среде циклогексанола

- [Текст] / В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, С.В. Несолена // Нефтехимия.-2006.- Т. 6.- № 6.- С. 435.
- 22.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.
- 23.Klingshirn, M.A. Palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in the presence of ionic liquids [Текст] / M.A. Klingshirn, R.D. Rogers, K.H. Shaughnessy // J. Organomet. Chem.- 2005.- V. 690.- N. 15. - P. 3620-3626.
- 24.Ахметов, Н.С. общая и неорганическая химия , 4-е изд., испр. - М.: Высшая школа, Изд. центр "Академия", 2001. - 743 с.
- 25.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.
- 26.Карпюк, А.Д. Эффект малых добавок PPh₃ и SnCl₂ в реакции карбонилирования нонена-1, катализируемой PdCl₂. [Текст] / А.Д. Карпюк, Н.Д. Колосова, М.И. Терехова, Э.С.Петров, И.П. Белецкая // ДАН СССР.-1994.-Т. 277. -№6. -С. 1402-1405.
- 27.Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбалкокислирования стирола в присутствии бутанола при катализе комплексами PdCl₂(Ph₃P)₂ [Текст] / Ю.Г. Носков, А.И. Симонов, Э.С. Петров // Кинетика и катализ.- 2000. –Т. 41.-№4.- 564 с.
- 28.Крон, Т.Е. Механизм гидрокарбокислирования алкенов, катализируемого трифенилфосфиновыми комплексами палладия [Текст] / Т.Е. Крон, Ю.Г. Носков, М.Н. Терехова, Э.С. Петров// ЖФХ.- 1996.- Т.70.- №1.- С. 82-86.

29. 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.
30. Vavasori, A. Effect of a hydride source (water, hydrogen, p-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$ (TsO = p-toluenesulfonate anion) catalyst precursor [Текст] / A. Vavasori, G. Cavinato, L. Toniolo // J. Mol. Catal. A: Chem.- 2001.- V.176.- P.11-18.
31. Крон, Т.Е. Кинетика и механизм реакции фенилацетилен с монооксидом углерода и бутанолом в толуоле при катализе CF_3COOH и трифенилфосфина [Текст] / Крон Т.Е., Терехова М.И., Носков Ю.Г. Петров Э.С. // Кинетика и катализ, 2001. -Т. 42. - № 2. - С. 204-211.
32. Карпюк, А.Д., Петров, Э.С., Белецкая, И.П. // Доклад АН СССР.-1985.- Т.285.- №2.-С. 389.
33. Баташев, С.А. Промотирующее действие транс-2,3-бис(дифенилфосфинметил) норборана на скорость и селективность гидрокарбокислирования октена-1 при катализе ацетатом палладия [Текст] / В.А.Аверьянов, Н. Т. Севостьянова, Нифантьев И.Э., Демерлий А.М., Толорая С.А. // Тез.докл. XIV международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2012» (21-25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна –Куликово Поле)/ Моск. гос. ун-т тонких химических технологий им М. В. Ломоносова.–М.: Изд-во МИТХТ.-2012.–С.29.
34. Аверьянов, В. А. Активность и кинетический аспект влияния палладий содержащих катализаторов на реакцию гидрокарбокислирования циклогексена [Текст] / В. А. Аверьянов, Н. Т. Севостьянова, С. А. Баташев // Химия и Химическая технология.-2012.-Т.55.-Вып.4.-С.111-115.
- 35.

36. Yamamoto, A. Comparison of the reactivities of neutral and cationic transition metal alkyls and hydrides [Текст] / A. Yamamoto // J. Orgdnoment. Chem. -1995.- V. 500.- P. 337-348.
37. Белов, Г.П. Высокомолекулярные соединения.// Сер. В.- 1998.- Т.40.- №3.-С.503.
38. Карпюк, А.Д., Петров, Э.С., Носков, М.Н. // Доклад АН СССР.-1987.- Т.285.-№ 2.-С. 412.
39. Стромнова, Т.А. Карбонильные комплексы палладия [Текст] / Т.А. Стромнова, И.И. Моисеев // Успехи химии.-1998.- Т.67.-№ 6.-С.543.
40. Суербаяев, Х.А. Синтез ментилизовалерата реакцией гидрокарбалкокислирования изобутилена монооксидом углерода, ментолом в присутствии фосфиновых комплексов палладия. / Х.А. Суербаяев, И.А. Цуканов, А.Р. Эльман, К.А. Жубанов // ЖОХ.-1994.-Т. 64. – № 7.- С.1189-1191.
41. Шмид, Р. Неформальная кинетика [Текст] / Р. Шмид, В.Н. Сапунов.-М.: Мир.-1985. -264 с.
42. Forster, D. Mechanistic Pathways in the Catalysis of Olefin Hydrocarboxylation by Rhodium, Iridium, and Cobalt Complexes [Текст] / D. Forster, A. Hershmann, D.E. Morris // Cat. Rev.- 1981.-V.23.-№ 1.-P.89-105.
43. Drent, E., Arnoldy, P., Budzelaar, P.H.M. / Efficient palladium catalysts for the carbonylation of alkynes [Текст] / E. Drent, P.Arnoldy, P.H.M. Budzelaar // J. Orgdnoment. Chem.-1992.-V.455.-№1.-P. 247-253.
44. Seayad, A Hydroesterification of styrene using an in situ formed Pd(OTs)₂(PPh₃)₂ complex catalyst [Текст] / Seayad A., Kelkar A.A., Toniolo L., Chaudhari R.V. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. - V. 151. - P. 47-59.
45. Севостьянова, Н. Т. Кинетические аспекты влияния фосфин-палладиевого комплекса Pd(PPh₃)₂Cl₂ и свободного трифенилфосфина на гидрокарбометоксилирование циклогексена [Текст] / Н. Т.

- Севостьянова, С. А. Баташев, В. А. Аверьянов, А. М. Демерлий // Нефтехимия.-2012-Т. 52.-№1.-С.39-44.
46. Севостьянова, Н.Т. Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-TsOH}$ [Текст] / Н.Т. Севостьянова, С. А. Баташев, А. М. Демерлий, В. А. Аверьянов // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета-2013-Т. 2.-№3.
47. Zudin, V.N. Determination of key intermediates for homogeneous water-gas shift reaction and hydrocarbonylation of ethylene to diethyl ketone catalyzed by the 'Pd(OAc)₂-PPh₃-CF₃COOH/H₂O' system [Текст] / V.N. Zudin, V.D. Chinakov, V.M. Nekipelov, V.A. Rogov, V. A. Likhobov, Yu. I. Yermakov // J. Mol. Catal.-1989.- V.52.- №1.- P. 27-48.
48. Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбокислирования стирола при катализе комплексом $\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$. III. Влияние добавок SnCl_2 на региоселективность процесса [Текст] / Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Кинетика и катализ, 1997. - Т. 38.- №4. - С. 568-574.
49. 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.
50. Носков, Ю.Г. Кинетика и механизм гидрокарбокислирования стирола при катализе комплексом $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. II. Влияние концентрации стирола, комплекса Pd и трифенилфосфина на скорость и региоселективность процесса [Текст] / Ю.Г. Носков, Э.С. Петров // Кинетика и катализ.-1994.-Т.35.-№5.-С.728-733.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

К влиянию концентрации октена-1 на парциальные скорости образования изомерных эфиров во времени в реакции гидрокарбометоксилирования октена-1

$P_{CO}=2,1$ МПа; $T=353$ К; концентрации, моль/л: $[o\text{-ксилол}]=0,05$, $[CH_3OH]=0,3$,
 $[PPh_3]=8,0 \cdot 10^{-3}$, $[TsOH]=2,4 \cdot 10^{-2}$, $[(CH_3COO)_2Pd]=2 \cdot 10^{-3}$,

τ , мин.	$[Эф.а] \cdot 10^2$, моль/л	$[Эф.в] \cdot 10^2$, моль/л	$[Эф.с] \cdot 10^2$, моль/л
1	2	3	4
$[C_8H_{16}]=0,04M$			
0	0,000	0,000	0,000
3	0,086	0,000	0,000
6	0,224	0,000	0,000
9	0,475	0,000	0,000
12	0,588	0,035	0,000
15	0,735	0,063	0,000
20	0,983	0,221	0,000
25	1,191	0,277	0,000
30	1,408	0,333	0,000
40	1,769	0,395	0,000
50	2,084	0,433	0,000
70	2,490	0,652	0,000
100	2,749	0,618	0,000
130	2,903	0,674	0,000
$[C_8H_{16}]=0,05M$			
0	0,000	0,000	0,000
3	0,090	0,000	0,000
6	0,235	0,000	0,000
9	0,406	0,000	0,000

12	0,593	0,019	0,000
15	0,732	0,061	0,000
20	1,023	0,151	0,000
25	1,319	0,210	0,000
30	1,596	0,267	0,000
40	2,267	0,417	0,000
50	2,737	0,523	0,000
70	3,710	0,799	0,000
100	4,064	0,898	0,035
130	4,239	1,000	0,042
170	4,195	1,133	0,086
[C ₈ H ₁₆]=0,08M			
0	0,000	0,000	0,000
4	0,110	0,000	0,000
6	0,200	0,000	0,000
8	0,296	0,000	0,000
10	0,390	0,000	0,000
12	0,486	0,024	0,000
15	0,608	0,054	0,000
20	0,936	0,128	0,000
25	1,227	0,219	0,000
30	1,568	0,259	0,000
40	2,515	0,512	0,000
50	3,187	0,627	0,000
70	4,615	0,960	0,000
100	5,395	1,193	0,052
140	5,757	1,393	0,089
220	5,720	1,647	0,157
260	5,636	1,665	0,186

[C ₈ H ₁₆]=0,1M			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,062	0,000	0,000
4	0,192	0,000	0,000
6	0,351	0,031	0,000
8	0,499	0,049	0,000
10	0,717	0,098	0,000
12	0,954	0,141	0,000
15	1,180	0,193	0,000
20	1,505	0,288	0,000
25	1,949	0,393	0,000
30	2,512	0,495	0,000
40	3,452	0,705	0,000
50	4,288	0,894	0,000
70	5,346	1,270	0,097
100	6,460	1,6756	0,157
140	6,749	1,919	0,216

К влиянию концентрации метанола на парциальные скорости образования изомерных эфиров во времени в реакции гидрокарбометоксилирования октена-1

$P_{CO}=2,1$ МПа; $T=353$ К; концентрации, моль/л: [о-ксилол]=0,02, $[C_8H_{16}]=0,1$,

$[PPh_3]=1,2 \cdot 10^{-3}$, $[TsOH]=2,4 \cdot 10^{-2}$, $[(CH_3COO)_2Pd]=2 \cdot 10^{-3}$.

τ , мин.	[Эф.а]* 10^2 , моль/л	[Эф.в]* 10^2 , моль/л	[Эф.с]* 10^2 , моль/л
1	2	3	4
[CH ₃ OH]=0,04M			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,042	0,000	0,000
4	0,102	0,000	0,000
6	0,151	0,000	0,000
8	0,245	0,000	0,000
10	0,302	0,000	0,000
12	0,348	0,000	0,000
15	0,449	0,000	0,000
20	0,566	0,037	0,000
25	0,687	0,071	0,000
30	0,903	0,103	0,000
40	1,172	0,168	0,000
50	1,478	0,219	0,000
70	1,980	0,330	0,000
100	2,413	0,401	0,000
130	2,603	0,477	0,000
170	2,704	0,495	0,000
[CH ₃ OH]=0,08M			
0	0,000	0,000	0,000

Продолжение			
1	2	3	4
2	0,049	0,000	0,000
4	0,101	0,000	0,000
6	0,189	0,000	0,000
8	0,256	0,000	0,000
10	0,338	0,000	0,000
12	0,418	0,000	0,000
15	0,553	0,028	0,000
20	0,763	0,094	0,000
25	1,098	0,153	0,000
30	1,440	0,204	0,000
40	2,071	0,355	0,000
50	2,630	0,440	0,000
70	3,487	0,647	0,000
100	4,511	0,865	0,037
130	5,023	0,996	0,035
170	5,278	1,083	0,069
[CH ₃ OH]=0,2M			
0	0,000	0,000	0,000
4	0,164	0,000	0,000
6	0,311	0,000	0,000
8	0,484	0,000	0,000
10	0,615	0,035	0,000
12	0,798	0,069	0,000
15	1,022	0,117	0,000
20	1,342	0,196	0,000
25	1,723	0,282	0,000
30	2,266	0,387	0,000

Продолжение			
1	2	3	4
40	3,163	0,565	0,000
50	3,975	0,838	0,000
70	5,573	1,108	0,000
100	6,684	1,563	0,134
130	7,091	1,749	0,139
[CH ₃ OH]=0,4M			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,035	0,000	0,000
4	0,133	0,000	0,000
6	0,278	0,000	0,000
8	0,469	0,000	0,000
10	0,524	0,000	0,000
12	0,644	0,000	0,000
15	0,831	0,000	0,000
20	1,004	0,037	0,000
25	1,292	0,071	0,000
30	1,594	0,103	0,000
40	2,199	0,168	0,000
50	2,597	0,219	0,000
70	3,989	0,330	0,000
100	5,503	0,401	0,000
130	6,571	0,477	0,000
170	6,948	0,495	0,000
[CH ₃ OH]=1,00M			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,042	0,000	0,000
4	0,104	0,000	0,000

Продолжение			
1	2	3	4
6	0,192	0,030	0,000
8	0,291	0,055	0,000
10	0,378	0,073	0,020
12	0,482	0,098	0,026
15	0,651	0,138	0,033
20	0,960	0,224	0,026
30	1,373	0,361	0,040
40	1,944	0,505	0,058
50	2,489	0,682	0,086
70	3,668	0,927	0,144
100	4,384	1,218	0,153
130	4,711	1,328	0,160
170	5,153	1,563	0,203

Любое копирование
тиражирование запрещено

Таблица 3

К влиянию давления СО на парциальные скорости образования изомерных эфиров во времени в реакции гидрокарбометоксилирования октена-1

$T=353$ К; концентрации, моль/л: [о-ксилол]=0,05, $[C_8H_{16}]$ =0,1, $[CH_3OH]$ =0,45, $[PPh_3]$ = $1,2 \cdot 10^{-2}$, $[TsOH]$ = $2,4 \cdot 10^{-2}$, $[(CH_3COO)_2Pd]$ = $2 \cdot 10^{-3}$.

τ , мин.	[Эф.а]* 10^2 , моль/л	[Эф.в]* 10^2 , моль/л	[Эф.с]* 10^2 , моль/л
1	2	3	4
$P_{CO}=0,3$ МПа			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,079	0,000	0,000
4	0,327	0,000	0,000
6	0,582	0,000	0,000
8	1,048	0,000	0,000
10	1,323	0,013	0,000
12	1,606	0,084	0,000
15	1,913	0,112	0,000
20	2,677	0,152	0,000
25	3,221	0,230	0,000
30	3,770	0,314	0,000
40	4,806	0,430	0,000
50	5,423	0,549	0,026
70	5,845	0,768	0,082
100	5,990	0,934	0,139
140	6,065	1,192	0,180
$P_{CO}=0,6$ МПа			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,126	0,000	0,000
4	0,387	0,000	0,000

Продолжение			
1	2	3	4
6	0,720	0,000	0,000
8	0,903	0,046	0,000
10	1,243	0,047	0,000
12	1,541	0,091	0,000
15	1,999	0,177	0,000
20	2,854	0,269	0,000
25	3,525	0,382	0,000
30	4,000	0,434	0,000
50	5,963	0,751	0,099
70	6,619	1,016	0,137
100	7,046	1,252	0,194
140	7,643	1,477	0,000
$P_{CO}=1,6 \text{ МПа}$			
0	0,000	0,000	0,000
1,5	0,048	0,000	0,000
2	0,080	0,000	0,000
3	0,176	0,000	0,000
4	0,288	0,042	0,000
6	0,482	0,091	0,000
8	0,859	0,143	0,000
10	1,098	0,185	0,000
12	1,375	0,243	0,000
18	2,187	0,437	0,000
25	3,141	0,708	0,072
40	4,788	1,151	0,143
70	6,390	1,561	0,225
140	6,903	1,901	0,319

Продолжение			
1	2	3	4
$P_{CO}=2,1 \text{ МПа}$			
0	0,000	0,000	0,000
1	0,037	0,000	0,000
1,5	0,079	0,000	0,000
2	0,114	0,000	0,000
3	0,189	0,000	0,000
4	0,302	0,035	0,000
5	0,385	0,066	0,000
6	0,513	0,080	0,000
8	0,708	0,133	0,000
10	0,962	0,183	0,000
12	1,188	0,221	0,000
14	1,345	0,271	0,000
16	1,525	0,304	0,000
20	2,002	0,392	0,000
25	2,517	0,576	0,048
30	2,970	0,726	0,081
40	3,997	0,986	0,106
60	5,248	1,289	0,165
90	6,368	1,658	0,227
150	6,935	1,910	0,293
$P_{CO}=5,1 \text{ МПа}$			
0	0,000	0,000	0,000
2	0,031	0,000	0,000
4	0,056	0,000	0,000
6	0,086	0,000	0,000
8	0,129	0,000	0,000

Продолжение			
1	2	3	4
10	0,183	0,000	0,000
12	0,237	0,009	0,000
15	0,414	0,018	0,000
20	0,527	0,079	0,000
25	0,694	0,133	0,000
30	0,880	0,180	0,000
40	1,349	0,294	0,000
50	1,885	0,477	0,000
70	2,760	0,755	0,000
100	3,928	1,029	0,000
140	4,956	1,428	0,000
180	5,786	1,730	0,103
220	6,319	1,972	0,134

Любое копирование
тиражирование запрещено

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.