

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОРЯДКА РЕАКЦИИ  
НА ВСЕМ ЕЕ ПРОТЯЖЕНИИ В ИССЛЕДОВАНИИ  
ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТАЦИОННОГО ФАКТОРА  
НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФИНОВЫМИ СИСТЕМАМИ**

**Н.Т. Севостьянова**

pilgrim.tula.ru@gmail.com

**С.А. Баташев**

tulapharma@gmail.com

**ТГПУ им. Л.Н. Толстого, Тула, Российская Федерация**

---

**Аннотация**

Объект исследования — гомогеннокаталитическая реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена, приводящая к образованию метилциклогексанкарбоксилата. В качестве каталитических предшественников использованы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , промотированные свободным  $\text{PPh}_3$  и *p*-толуолсульфокислотой. В диапазоне значений температур 358...393 К изучено влияние концентрации метанола на величину кинетического порядка реакции по циклогексену на всем протяжении реакции. Показано, что с повышением температуры и концентрации метанола кинетический порядок увеличивается от 1 до 10. На основании сопоставления величин кинетического порядка на всем протяжении реакции и установленного для области начальных скоростей концентрационного порядка по циклогексену, равного 1, предположено о прогрессировании образования неактивных палладиевых комплексов под действием избытка метанола при повышенной температуре. Установлено, что закономерности влияния метанола на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена на всем протяжении реакции согласуются с закономерностями, выявленными для области начальных скоростей. С учетом данных об изменении энтальпии в реакциях лигандного обмена между палладиевыми комплексами с участием  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{PPh}_3$  сделано заключение о доминирующем вкладе специфической сольватации в дезактивацию катализатора в условиях высоких концентраций метанола

**Ключевые слова**

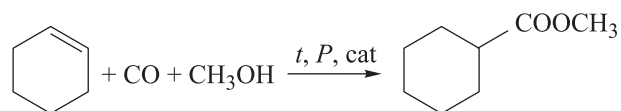
*Гидрокарбометоксилирование, циклогексен, метанол, порядок реакции, палладий-фосфиновый катализатор, дезактивация катализатора*

Поступила 09.07.2018

© Автор(ы), 2019

**Введение.** Реакция гидрокарбалкокислирования ненасыщенных соединений представляет практический интерес как одностадийный способ получения сложных эфиров с использованием оксида углерода (II) и спиртов [1, 2]. Интерес к этой реакции не утихает, и за последние годы опубликовано несколько работ, посвященных исследованию гидрокарбалкокислирования линейных незамещенных и замещенных терминальных алкенов  $C_6-C_{14}$  [3–6], циклогексена [7], стирола, фенилацетилена [7–9] и диенов [10]. Как правило, реакция характеризуется необратимым протеканием и в присутствии палладиевых катализаторов не осложняется образованием каких-либо побочных продуктов, кроме изомерных сложных эфиров. Применение эффективных каталитических систем на основе соединений палладия, органофосфинов и сильных протонных кислот позволяет получать целевые продукты в мягких условиях с высокими выходами. Несмотря на значительный интерес исследователей к гидрокарбалкокислированию, детальным кинетическим исследованиям проводится крайне мало, и изучаемая область реакции, как правило, ограничивается лишь начальными скоростями. Однако с позиции практики необходимо изучение закономерностей протекания реакции на всем ее протяжении до области высоких конверсий. Следует отметить, что исследование гидрокарбалкокислирования ненасыщенных соединений осложняется многокомпонентностью реакционных систем. На скорость реакции влияют три реагента (ненасыщенное соединение, спирт и CO) и три компонента каталитической системы (палладиевый каталитический предшественники, промотирующие добавки органофосфина и сильной протонной кислоты). Если гидрокарбалкокислирование сопровождается образованием нескольких изомерных сложных эфиров, то необходимо учитывать влияние указанных компонентов и температуры не только на скорость, но и селективность реакции. Кроме того, влияние отдельных участников реакции на скорость неоднозначно. Так, ранее получены зависимости скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена от давления CO, концентрации метанола и промотирующей добавки трифенилфосфина, проходящие через максимумы [2, 7, 11–16].

В связи с этим авторами предпринято исследование реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена как модельной, не осложняющейся образованием каких-либо побочных продуктов:



Образующийся в результате реакции метилциклогексанкарбоксилат представляет потенциальный интерес как полупродукт при получении лекарственных субстанций [1] и добавка к различным видам топлив и полимерам [17, 18]. В качестве каталитических предшественников использованы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , промотированные свободным  $\text{PPh}_3$  и моногидратом *p*-толуолсульфокислоты ( $\text{TsOH}$ ).

На предыдущем этапе исследований в диапазоне значений температуры 358...378 К получены экстремальные зависимости начальной скорости реакции от концентрации метанола при катализе системами  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  [14] и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  [13, 19]. Эти результаты интерпретированы в рамках гидридного механизма гидрокарбалкокислирования алкенов, которого в последнее время придерживается большинство исследователей этих реакций [11, 12, 20–22]. На основании предложенных маршрутов реакции получены уравнения начальной скорости реакции, показано соответствие экспериментальных данных этим уравнениям и проведена оценка эффективных констант скорости [13–16, 19].

*Цель работы* — определение влияния метанола как сольватирующего компонента среды на закономерности протекания реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена от области начальных скоростей до глубоких конверсий при использовании палладий-фосфиновых каталитических систем. Для реализации этой цели необходимо:

1) определить кинетические порядки реакции по циклогексену при различном соотношении концентраций циклогексена и метанола в широком температурном диапазоне на всем протяжении реакции до глубоких конверсий;

2) сопоставить полученные величины кинетического порядка при различных степенях превращения циклогексена с установленным ранее первым порядком реакции по циклогексену в области начальных скоростей и на основании существующих представлений в области кинетики реакций в растворах и механизма гидрокарбалкокислирования алкенов дать интерпретацию установленным закономерностям;

3) проанализировать характер влияния температуры на изменение кинетического порядка реакции по циклогексену;

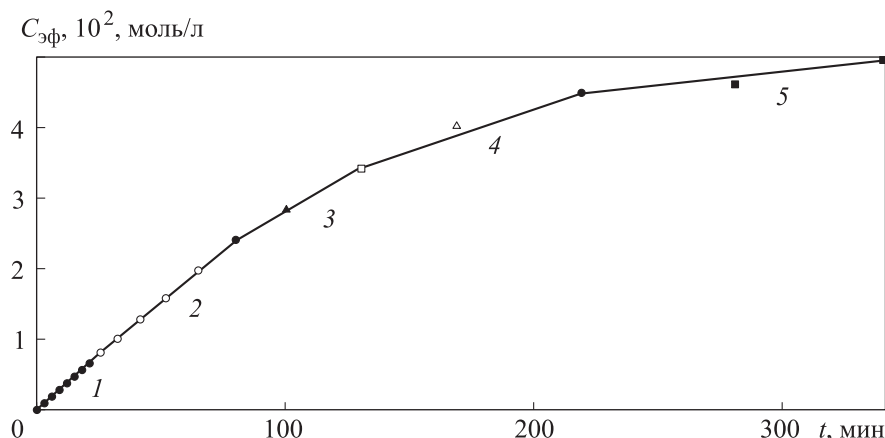
4) сделать вывод о соотношении закономерностей влияния метанола на гидрокарбометоксилирование циклогексена в области начальных скоростей и на последующем протяжении реакции до области глубоких конверсий циклогексена.

**Методика кинетических исследований гидрокарбометоксилирования циклогексена.** Реакция осуществлялась при гомогенном катализе в среде толуола. Кинетические исследования проводили в реакторе из диамагнитной коррозионно-стойкой стали, снабженном магнитной мешалкой, пробоотборником и термопарой для контроля температуры. В процессе каждого эксперимента отбирались пробы реакционной массы, которые анализировали методом газожидкостной хроматографии. Методики гидрокарбалкоксилирования и анализа реакционной массы приведены в работах [13–16].

Для определения кинетического порядка реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена использован дифференциальный метод Я. Вант-Гоффа. Каждый эксперимент по определению кинетического порядка по циклогексену проводился в условиях значительного избытка (в 6–10 раз) метанола по отношению к циклогексену ( $C_0(C_6H_{10}) = 0,1$  моль/л) при постоянстве температуры, давления СО (2,1 МПа) и концентраций компонентов каталитических систем на основе  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  и  $Pd(OAc)_2$ :  $C_0(Pd) = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_0(TsOH) = 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Концентрация свободного  $PPh_3$  с учетом его связывания с атомом Pd в соотношении 2:1 в соответствии со стехиометрией каталитических палладий-фосфиновых комплексов [13–16] составляла  $C(PPh_3) = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

**Результаты и их обсуждение.** Проведенные эксперименты охватывали диапазон значений температуры 358...393 К. Участки кинетических кривых, построенных в координатах время реакции–концентрация эфира, аппроксимировались прямыми, по тангенсам углов наклона которых определялись скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена в различные временные промежутки. Коэффициент корреляции аппроксимирующих прямых составлял 0,98 и более. Для определения скоростей реакции и построения графических зависимостей использованы программы *Microsoft Excel* и *SigmaPlot*. Пример определения скоростей реакции в процессе одного эксперимента по гидрокарбометоксилированию циклогексена в присутствии системы  $Pd(OAc)_2-PPh_3-TsOH$  приведен на рис. 1 (погрешность газохроматографического определения концентрации эфира 2 %). Уравнения прямолинейных участков кинетической кривой: 1 —  $C_{эф} = 3,27 \cdot 10^{-4}t - 2,17 \cdot 10^{-4}$ ; 2 —  $C_{эф} = 2,84 \cdot 10^{-4}t + 1,46 \cdot 10^{-3}$ ; 3 —  $C_{эф} = 1,96 \cdot 10^{-4}t + 8,57 \cdot 10^{-3}$ ; 4 —  $C_{эф} = 1,19 \cdot 10^{-4}t + 1,89 \cdot 10^{-2}$ ; 5 —  $C_{эф} = 0,40 \cdot 10^{-4}t + 3,56 \cdot 10^{-2}$ .

В условиях значительного избытка метанола по отношению к циклогексену изменение концентрации метанола в процессе реакции прене-



**Рис. 1.** Пример определения скоростей реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  при  $T = 378 \text{ K}$ ,  $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) : C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 1:8$  при стандартном отклонении определения скорости реакции на участках кинетической кривой  $s \cdot 10^5$  0,95 (1), 0,63 (2), 1,0 (3), 1,5 (4) и 0,96 (5)

брежимо мало по сравнению с изменениями концентрации циклогексена. Поскольку концентрации остальных участников реакции в процессе экспериментов оставались постоянными, уравнение начальной скорости можно представить в виде

$$r = kC(\text{C}_6\text{H}_{10})^n, \quad (1)$$

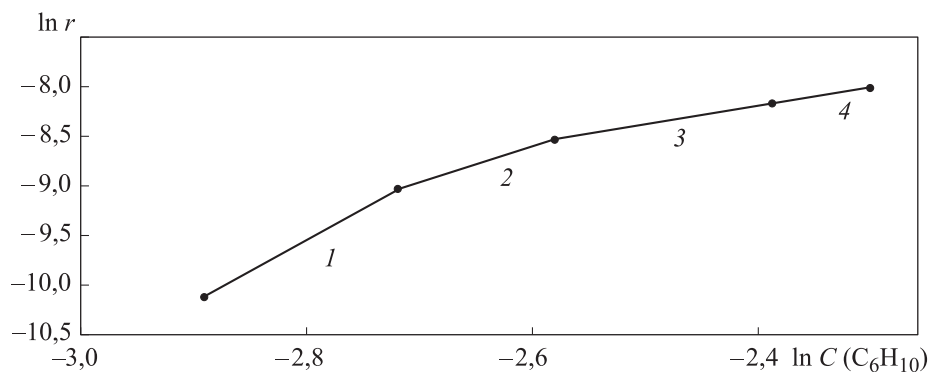
где  $k$  — эффективная константа скорости реакции;  $n$  — порядок реакции по циклогексену.

В логарифмической форме уравнение (1) имеет вид

$$\ln r = \ln k + n \ln C(\text{C}_6\text{H}_{10}). \quad (2)$$

Обработкой полученных в различные временные промежутки значений скоростей реакции по уравнению (2) определены кинетические порядки реакции по циклогексену. Пример обработки данных по уравнению (2) приведен на рис. 2. Уравнения прямолинейных участков кривой: 1 —  $\ln r = 6,078 \ln C(\text{C}_6\text{H}_{10}) + 7,482$ ; 2 —  $\ln r = 3,584 \ln C(\text{C}_6\text{H}_{10}) + 0,703$ ; 3 —  $\ln r = 1,945 \ln C(\text{C}_6\text{H}_{10}) - 3,522$ ; 4 —  $\ln r = 1,871 \ln C(\text{C}_6\text{H}_{10}) - 3,710$ .

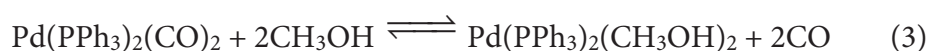
Результаты определений кинетического порядка реакции гидрокарбометоксилирования на всем ее протяжении в экспериментах с различными соотношениями начальных концентраций циклогексена и метанола в присутствии каталитических систем на основе  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  приведены в табл. 1 и 2. В изменении кинетического порядка прослежи-



**Рис. 2.** Пример определения кинетического порядка реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в диапазоне значений конверсий циклогексена 0...49,6 % в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  при  $T = 378 \text{ K}$ ,  $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}):C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 1:8$

ваются две тенденции. Во-первых, кинетический порядок по циклогексену возрастает с увеличением в реакционной массе содержания метанола, т. е. при снижении концентрации циклогексена в системе скорость реакции снижается быстрее, чем этого следовало ожидать на основании концентрационного порядка, равного 1, как было установлено в работах [13, 16]. Такое снижение скорости принято связывать с ингибированием реакции некоторыми промежуточными продуктами. Во-вторых, кинетический порядок возрастает с повышением температуры. Так, при относительно высокой температуре 393 К в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  кинетический порядок реакции по циклогексену не принимает значение 1 (см. табл. 1). Вероятно, в области повышенных значений температуры под действием избытка метанола прогрессирует образование неактивных палладиевых форм, что усиливает расхождение в значениях кинетического порядка по циклогексену, рассчитанного на всем протяжении реакции, и концентрационного порядка по этому реагенту, вычисленному в области начальных скоростей реакции.

На основании начальных скоростей гидрокарбометоксилирования циклогексена в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в работах [14, 15, 19] проведена оценка эффективных констант кинетических уравнений реакции. Обработка этих констант в координатах уравнения Аррениуса позволила установить ряд эффективных энергий активации и провести оценку изменения энтальпии в реакциях лигандного обмена:





где  $\Delta H_3 = 71$  кДж/моль (373 К в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ) [14];  $\Delta H_3 = 29$  кДж/моль (373 К в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ) [19];  $\Delta H_4 = 68$  кДж/моль (373 К в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ) [14].

Таблица 1

**Значения кинетического порядка по циклогексену реакции гидрокарбометоксилирования, катализируемой системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ , в зависимости от степени превращения циклогексена**

Температура, К	Соотношение начальных концентраций $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) : C_0(\text{CH}_3\text{OH})$	Степень превращения циклогексена, %	Кинетический порядок реакции по циклогексену
358	1:6	2,7...70,1	1
	1:9	2,0...64,6	2
363	1:6	2,0...75,2	1
	1:9	1,4...70,2	2
368	1:6	0,5...91,1	1
	1:9	0,2...63,2	2
378	1:6	2,7...50,0	1
		50,0...76,4	2
	1:9	0,7...30,5	6
393	1:6	1,4...70,0	2
	1:9	2,8...23,8	3
		23,8...37,4	10

Таблица 2

**Значения кинетического порядка по циклогексену реакции гидрокарбометоксилирования, катализируемой системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$ , в зависимости от степени превращения циклогексена**

Температура, К	Соотношение начальных концентраций $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) : C_0(\text{CH}_3\text{OH})$	Степень превращения циклогексена, %	Кинетический порядок реакции по циклогексену
1	2	3	4
358	1:6	1,2...75,3	1
	1:8	0,3...62,5	1
	1:10	1,1...60,0	2



Окончание табл. 2

1	2	3	4
363	1:6	0,6...94,9	1
	1:8	2,7...72,8	2
	1:10	0,6...40,5	3
368	1:6	0,2...87,8	1
	1:8	0,4...70,8	2
	1:10	0,2...61,4	3
378	1:6	0...18,8	1
		18,8...35,8	2
		35,8...65,0	4
	1:8	0...24,1	2
		24,1...34,0	4
		34,0...49,6	6
	1:10	0...28,7	3
		28,7...45,6	7

Следует отметить, что разность значений  $\Delta H_3$  в случае разных каталитических предшественников, по-видимому, обусловлена присутствием в реакционной массе сильной кислоты HCl при использовании Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и слабой CH<sub>3</sub>COOH при использовании Pd(OAc)<sub>2</sub> в соответствии с гидридным механизмом гидрокарбометоксилирования [14, 19].

Установленные закономерности в изменении кинетического порядка по циклогексену, рассчитанного на всем протяжении реакции, можно объяснить в рамках существующих представлений о сольватации. Известно, что энтальпия неспецифической сольватации принимает отрицательные значения, и с повышением температуры степень сольватации (неспецифической) должна снижаться. В то же время значения  $\Delta H_3$  и  $\Delta H_4$  свидетельствуют о том, что реакции специфической сольватации палладиевых комплексов молекулами метанола как компонента среды, эндотермичны. Как показывают найденные тепловые эффекты реакций, в исследуемых условиях метанолсодержащий комплекс термодинамически менее стабилен по сравнению с комплексами Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. В связи с эндотермичностью образование метанолсодержащего комплекса с повышением температуры прогрессирует. В этом случае поглощаемая теплота расходуется главным образом на разрыв связей лигандов CO и PPh<sub>3</sub> с палладиевым центром. На основании изложенного выше можно сделать вывод, что увеличение кинетического порядка ре-



акции гидрокарбонметоксилирования при повышении концентрации метанола и температуры обусловлено специфической сольватацией каталитических палладиевых комплексов молекулами  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Проведенные исследования кинетики гидрокарбонметоксилирования циклогексена, катализируемого системами на основе  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , на всем протяжении реакции согласуются с результатами изучения начальных скоростей реакции в части влияния концентрации метанола.

**Заключение.** С повышением температуры и концентрации метанола кинетический порядок по циклогексену реакции гидрокарбонметоксилирования, катализируемой палладий-фосфиновыми системами, возрастает от 1 до 10. На основании сопоставления кинетического порядка на всем протяжении реакции и концентрационного порядка по циклогексену 1, установленного в области начальных скоростей, сделано предположение о прогрессировании реакций образования неактивных палладиевых форм под действием избытка метанола при повышенной температуре. Закономерности влияния метанола на скорость гидрокарбонметоксилирования циклогексена на всем протяжении реакции до глубоких конверсий согласуются с закономерностями, выявленными для области начальных скоростей. С использованием имеющихся данных об изменении энтальпии в реакциях лигандного обмена между палладиевыми комплексами с участием  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{PPh}_3$  сделан вывод о доминирующем вкладе специфической сольватации в дезактивацию катализатора в условиях высоких концентраций метанола.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лапидус А.Л., Пирожков С.Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов. *Успехи химии*, 1989, т. 58, № 2, с. 197–233.
- [2] Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, iss. 11, pp. 3435–3456. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr010328q>
- [3] Суербаев Х.А., Худайбергенов Н.Ж., Вавасори А. Гидроэтоксикарбонилирование  $\alpha$ -олефинов при низких давлениях монооксида углерода в присутствии системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ . *Журнал общей химии*, 2017, т. 87, № 4, с. 574–579.
- [4] Суербаев Х.А., Худайбергенов Н.Ж., Курманситова А.К. Каталитическое гидроэтоксикарбонилирование октена-1. *Журнал общей химии*, 2016, т. 86, № 9, с. 1562–1563.
- [5] Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. Pd-catalyzed regioselective alkoxycarbonylation of 1-alkenes using a Lewis acid [ $\text{SnCl}_2$  or  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ] and a phosphine. *J. Org. Chem.*, 2015, vol. 80, no. 12, pp. 6419–6424. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00851>

- [6] Lemberg M., Sadowski G. Phase equilibria for the hydroesterification of 10-undecenoic acid methyl ester. *J. Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61, no. 9, pp. 3317–3325. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00360>
- [7] Rosales M., Pacheco I., Medina J., et al. Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reactions. Part 12. Hydroalcoxycarbonylation of 1-hexene using palladium / triphenylphosphine systems as catalyst precursors. *Catal. Lett.*, 2014, vol. 144, no. 10, pp. 1717–1727. DOI: 10.1007/s10562-014-1335-0
- [8] Pongrácz P., Seni A.A., Mika L.T., et al. Palladium-catalyzed enantioselective hydroaryloxy carbonylation of styrenes by 4-substituted phenols. *Mol. Catal.*, 2017, vol. 438, pp. 15–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.010>
- [9] Queirolo M., Vezzani A., Mancuso R., et al. Neutral vs anionic palladium iodide-catalyzed carbonylation of terminal arylacetylenes. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2015, vol. 398, pp. 115–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.028>
- [10] Liu J., Liu Q., Franke R., et al. Ligand-controlled palladium-catalyzed alkoxy carbonylation of allenes: regioselective synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$ - and  $\beta$ ,  $\gamma$ -unsaturated esters. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 26, pp. 8556–8563. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04052>
- [11] Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$  as catalyst precursor: effect of a hydrogen source (TsOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) on the TOF and a kinetic study (TsOH: *p*-toluenesulfonic acid). *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, vol. 191, iss. 1, pp. 9–21. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00358-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00358-8)
- [12] Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$  ( $\text{TsO} = p$ -toluenesulfonate anion) catalyst precursor. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, vol. 176, iss. 1-2, pp. 11–18. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00235-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00235-7)
- [13] Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. и др. Кинетика и механизм гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3$ -*p*-толуолсульфокислота. *Химическая физика*, 2014, т. 33, № 3, с. 19–26.
- [14] Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. и др. Кинетические аспекты влияния давления СО и концентрации метанола на гидрокарбометоксилирование циклогексена в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3$ -*p*-толуолсульфокислота. *Нефтехимия*, 2013, т. 53, № 1, с. 43–49.
- [15] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Аверьянов В.А. и др. Кинетические аспекты влияния фосфинпалладиевого комплекса  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  и свободного трифенилфосфина на гидрокарбометоксилирование циклогексена. *Нефтехимия*, 2012, т. 52, № 1, с. 39–44.
- [16] Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т. и др. Кинетика и механизм катализируемого комплексом Pd(II) гидрокарбометоксилирования циклогексена. *Кинетика и катализ*, 2006, т. 47, № 3, с. 381–390.

[17] Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М., Колос-с, 2008.

[18] Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М., Химия, 1987.

[19] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. Температурный аспект влияния метанола на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-толуолсульфо}$ кислота. *Химическая физика*, 2016, т. 35, № 3, с. 49–55. DOI: 10.7868/S0207401X16030079

[20] Amadio E., Cavinato G., Härter P., et al. An NMR study on the mechanism of ethane hydromethoxycarbonylation catalyzed by cationic Pd(II)–PPh<sub>3</sub> complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2013, vol. 745-746, pp. 115–119.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.043>

[21] Крон Т.Е., Петров Э.С. Гидрокарбобутокселирование гептена-1, катализируемое Pd(0) в присутствии метансульфо кислоты. *Нефтехимия*, 2003, т. 43, № 6, с. 412–416.

[22] Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и механизм гидрокарбалкокселирования стирола при катализе комплексами Pd<sup>0</sup> в присутствии толуолсульфо кислоты. *Известия АН. Сер. Химическая*, 2001, № 10, с. 1756–1760.

**Севостьянова Надежда Тенгизовна** — канд. хим. наук, руководитель научно-производственного центра «Химреактивдиагностика» ТГПУ им. Л.Н. Толстого (Российская Федерация, 300026, Тула, пр-т Ленина, д. 125).

**Баташев Сергей Александрович** — канд. хим. наук, старший научный сотрудник научно-производственного центра «Химреактивдиагностика» ТГПУ им. Л.Н. Толстого (Российская Федерация, 300026, Тула, пр-т Ленина, д. 125).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Определение кинетического порядка реакции на всем ее протяжении в исследовании влияния сольватационного фактора на гидрокарбометоксилирование циклогексена, катализируемое палладий-фосфиновыми системами. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 4, с. 103–116. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-4-103-116

**DETERMINATION OF KINETIC ORDER OF REACTION  
FOR ITS DURATION IN THE STUDY OF SOLVATION FACTOR  
EFFECT ON CYCLOHEXENE HYDROCARBOMETHOXYLATION  
CATALYZED BY PALLADIUM-PHOSPHINE SYSTEMS**

N.T. Sevostyanova

[piligrim.tula.ru@gmail.com](mailto:piligrim.tula.ru@gmail.com)

S.A. Batashev

[tulapharma@gmail.com](mailto:tulapharma@gmail.com)

**Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russian Federation**

**Abstract**

The purpose of the study was to investigate homogeneous catalytic reaction of cyclohexene hydrocarbomethoxylation leading to the methyl cyclohexanecarboxylate formation.  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  and  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  which were promoted by free  $\text{PPh}_3$  and *p*-toluenesulfonic acid were used as catalytic precursors. In the temperature range 358–393 K, we studied the methanol concentration effect on the value of kinetic order of the reaction with respect to cyclohexene for the duration of the reaction. Findings of research show that the kinetic order increased from 1 to 10 with temperature increase and methanol concentration rise. We compared the kinetic order values for the duration of the reaction and the concentration order with respect to cyclohexene, which is equal to 1, set for the initial rate region. Based on this comparison, it was suggested that the formation of inactive palladium complexes is progressed by the action of excess methanol at elevated temperatures. We found that the regularities of methanol effect on the cyclohexene hydrocarbomethoxylation rate for the duration of the reaction were agreed with the regularities discovered for the initial rate region. With consideration of the data about enthalpy change in the ligand exchange reactions between the palladium complexes with participation of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{PPh}_3$ , we draw the conclusion about the dominant contribution of specific solvation to the catalyst deactivation in the conditions of high methanol concentrations

**Keywords**

*Hydrocarbomethoxylation, cyclohexene, methanol, reaction order, palladium-phosphine catalyst, catalyst deactivation*

Received 09.07.2018

© Author(s), 2019

**REFERENCES**

- [1] Lapidus A.L., Pirozhkov S.D. Catalytic synthesis of organic compounds by the carbonylation of unsaturated hydrocarbons and alcohols. *Russ. Chem. Rev.*, 1989, vol. 58, no. 2, pp. 117–138. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1989v058n02ABEH003430>
- [2] Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, iss. 11, pp. 3435–3456. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr010328q>
- [3] Suerbaev Kh.A., Khudaibergenov N.Zh., Vavasori A. Hydroethoxycarbonylation of  $\alpha$ -olefins at low pressure of carbon(II) oxide in the presence of the  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$  system. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, iss. 4, pp. 707–712. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363217040089>
- [4] Suerbaev K.A., Khudaibergenov N.Z., Kurmansitova A.K. Catalytic hydroethoxycarbonylation of octene-1 in the presence of the system  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ . *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, iss. 9, pp. 2124–2125. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363216090243>

- [5] Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. Pd-catalyzed regioselective alkoxy-carbonylation of 1-alkenes using a Lewis acid [SnCl<sub>2</sub> or Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>] and a phosphine. *J. Org. Chem.*, 2015, vol. 80, no. 12, pp. 6419–6424. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00851>
- [6] Lemberg M., Sadowski G. Phase equilibria for the hydroesterification of 10-undecenoic acid methyl ester. *J. Chem. Eng. Data*, 2016, vol. 61, no. 9, pp. 3317–3325. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00360>
- [7] Rosales M., Pacheco I., Medina J., et al. Kinetics and mechanisms of homogeneous catalytic reactions. Part 12. Hydroalcoxy-carbonylation of 1-hexene using palladium / triphenylphosphine systems as catalyst precursors. *Catal. Lett.*, 2014, vol. 144, no. 10, pp. 1717–1727. DOI: 10.1007/s10562-014-1335-0
- [8] Pongrácz P., Seni A.A., Mika L.T., et al. Palladium-catalyzed enantioselective hydroaryloxy-carbonylation of styrenes by 4-substituted phenols. *Mol. Catal.*, 2017, vol. 438, pp. 15–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.010>
- [9] Queirolo M., Vezzani A., Mancuso R., et al. Neutral vs anionic palladium iodide-catalyzed carbonylation of terminal arylacetylenes. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2015, vol. 398, pp. 115–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.028>
- [10] Liu J., Liu Q., Franke R., et al. Ligand-controlled palladium-catalyzed alkoxy-carbonylation of allenes: regioselective synthesis of  $\alpha$ ,  $\beta$ - and  $\beta$ ,  $\gamma$ -unsaturated esters. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, no. 26, pp. 8556–8563. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04052>
- [11] Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> as catalyst precursor: effect of a hydrogen source (TsOH, H<sub>2</sub>O) on the TOF and a kinetic study (TsOH: *p*-toluenesulfonic acid). *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, vol. 191, no. 1, pp. 9–21. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00358-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00358-8)
- [12] Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> (TsO = *p*-toluenesulfonate anion) catalyst precursor. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, vol. 176, iss. 1-2, pp. 11–18. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00235-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00235-7)
- [13] Averyanov V.A., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., et al. Kinetics and mechanism of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*p*-toluenesulfonic acid system. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 8, iss. 2, pp. 140–147. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1990793114020031>
- [14] Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., et al. Kinetic aspects of the effect of CO pressure and methanol concentration on cyclohexene hydrocarbomethoxylation in the presence of the Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*p*-toluenesulfonic acid catalytic system. *Pet. Chem.*, 2013, vol. 53, iss. 1, pp. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544113010027>
- [15] Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Aver'yanov V.A., et al. Kinetic aspects of the effect of the palladium phosphine complex Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and free triphenylphosphine on

hydrocarbomethoxylation of cyclohexene. *Pet. Chem.*, 2012, vol. 52, iss. 1, pp. 34–39. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544112010100>

[16] Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., et al. Kinetics and mechanism of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by a Pd(II) complex. *Kinet. Catal.*, 2006, vol. 47, iss. 3, pp. 375–383. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0023158406030086>

[17] Kapustin V.M. *Neftyanye i alternativnye topliva s prisadkami i dobavkami* [Petroleum and alternative fuels with additions]. Moscow, Kolos-s Publ., 2008.

[18] Sheldon R.A. *Chemicals from synthesis gas*. Reidel, 1983.

[19] Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Temperature aspect of CH<sub>3</sub>OH effect on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*p*-toluenesulfonic acid system. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 2016, vol. 10, iss. 2, pp. 231–237. DOI: <https://doi.org/10.1134/S199079311602007X>

[20] Amadio E., Cavinato G., Härter P., et al. An NMR study on the mechanism of ethane hydromethoxycarbonylation catalyzed by cationic Pd(II)-PPh<sub>3</sub> complexes. *J. Organomet. Chem.*, 2013, vol. 745-746, pp. 115–119.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.043>

[21] Kron T.E., Petrov E.S. Hydrocarbobotoxylation of heptene-1 catalyzed by a Pd(0) complex in the presence of methanesulfonic acid. *Pet. Chem.*, 2003, vol. 43, pp. 375–378.

[22] Noskov Yu.G., Petrov E.S. Kinetics and mechanism of styrene hydrocarboalkoxylation catalyzed by Pd<sup>0</sup> complex in the presence of toluenesulfonic acid. *Russ. Chem. Bull.*, vol. 50, iss. 10, pp. 1839–1843. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1014382013055>

**Sevostyanova N.T.** — Cand. Sc. (Chem.), Head of the Research and Production Center Himreaktivdiagnostika, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Lenina prospekt 125, Tula, 300026 Russian Federation).

**Batashev S.A.** — Cand. Sc. (Chem.), Senior Researcher, Research and Production Center Himreaktivdiagnostika, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Lenina prospekt 125, Tula, 300026 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Determination of kinetic order of reaction for its duration in the study of solvation factor effect on cyclohexene hydrocarbon-methoxylation catalyzed by palladium-phosphine systems. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4, pp. 103–116 (in Russ.). DOI: 10.18698/1812-3368-2019-4-103-116