На правах рукописи

Демерлий Антон Михайлович

Кинетические закономерности и моделирование реакций гидрокарбометоксилирования алкенов

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Тула – 2016

Работа выполнена на кафедре химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Севостьянова Надежда Тенгизовна Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» старший научный сотрудник научно-производственного центра «Химреактивдиагностика»
Официальные оппоненты:	Елисеев Олег Леонидович, доктор химических наук Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических реакций окислов углерода
	Добрыднев Сергей Владимирович, доктор химических наук, профессор Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» профессор кафедры «Фундаментальная химия», заведующий лабораторией физико-химических методов исследования
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «02» марта 2017 г. в 15:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд.226.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Володарского, 44а; и на сайте «ТвГУ» http://dissertations.tversu.ru/.

Автореферат разослан «____» _____ 2017 г.

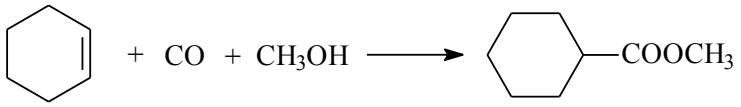
Учёный секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02, кандидат химических наук, доцент М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Среди разнообразных реакций с участием CO гидрокарбалкоксилирование ненасыщенных соединений вызывает особый интерес как реакция, открывающая одностадийный путь от доступных алкенов к разнообразным сложным эфирам. К ее достоинствам следует отнести возможность количественного превращения реагентов, благоприятную стехиометрию, мягкие условия синтеза, возможность достижения высокой селективности по эфиру линейного или разветвленного строения. Несмотря на усилившееся в последние десятилетия внимание ученых к C_1-химии, использующей в качестве основных реагентов метан и оксиды углерода и ориентирующей на переход к альтернативным сырьевым источникам, глубоких кинетических исследований реакций гидрокарбалкоксилирования практически не проводилось. Между тем подобные исследования необходимы при разработке кинетических моделей и моделей селективности как основы для разработки технологии этих процессов. С другой стороны, результаты кинетических исследований позволяют детализировать механизм реакции. В исследовании гидрокарбалкоксилирования это особенно актуально, поскольку роль различных участников этой реакции зачастую неоднозначна. В то же время изучение влияния температуры на скорость гидрокарбалкоксилирования ведет к определению активационных параметров реакции, которые открывают перспективу оценки термодинамических характеристик его элементарных стадий.

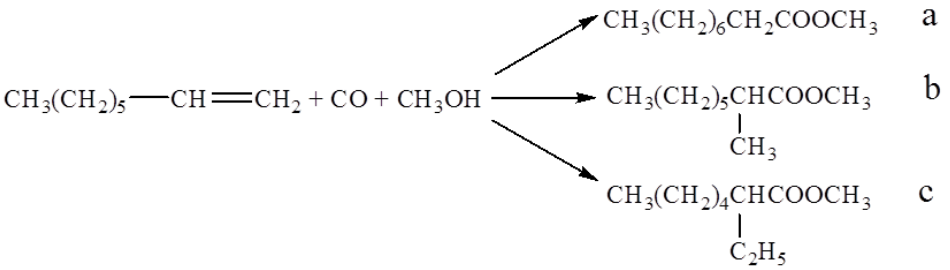
Исследования реакций гидрокарбалкоксилирования включали два этапа.

На первом этапе исследований в качестве модельной была выбрана реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена, позволяющая получать одностадийным синтезом из доступных и дешевых реагентов метилциклогексанкарбоксилат:



Продукт реакции представляет потенциальный интерес как присадка к топливам и добавка к полимерам, улучшающая их свойства. Для катализа реакции использовалась система $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота (TsOH). С целью определения относительной термодинамической стабильности ряда «балластных» (каталитически неактивных) палладиевых форм в условиях реакции и разработки кинетической модели процесса как основы технологии синтеза метилциклогексанкарбоксилата были проведены исследования влияния внешних условий на скорость реакции.

На втором этапе работы объектом исследования стала реакция гидрокарбометоксилирования октена-1, основным продуктом которой является метилпеларгонат, представляющий интерес как полупродукт в фармацевтическом синтезе:



Путем кинетических исследований с применением представлений, полученных на модельной реакции, были установлены закономерности протекания этой реакции, разработаны модель селективности процесса по метилпеларгонату и

селективный синтез, составляющий основу технологии одностадийного способа получения метилпеларгоната. В качестве катализатора использовалась система $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – TsOH.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №09-08-00890-а;12-08-31280-мол_а) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (контракты №11419р/17125 от 31.01.2013 и 3565ГУ2/2014 от 23.09.2014 г.).

Цель работы. Получение новых данных о закономерностях гидрокарбометоксилирования алкенов и термодинамической стабильности «балластных» форм палладия в условиях реакции; разработка кинетической модели и модели селективности гидрокарбометоксилирования как необходимой основы для технологии одностадийного синтеза метилциклогексанкарбоксилата и метилпеларгоната в мягких условиях.

Задачи:

1) проведение кинетических экспериментов по изучению влияния различных факторов на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 при катализе палладиевыми системами;

2) интерпретация полученных экспериментальных данных в рамках современных представлений в области гидрокарбалкоксилирования алкенов;

3) вывод кинетического уравнения реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена на основе полученных экспериментальных данных и существующих представлений в области механизма гидрокарбалкоксилирования алкенов, проверка соответствия полученного кинетического уравнения экспериментальным данным, оценка его эффективных констант и эффективных энергий активации реакции;

4) оценка энтальпий образования ряда «балластных» комплексов палладия в условиях гидрокарбометоксилирования циклогексена на основе эффективных энергий активации;

5) разработка кинетической модели гидрокарбометоксилирования циклогексена и на ее основе одностадийного синтеза метилциклогексанкарбоксилата в мягких условиях;

6) разработка модели селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 и на ее основе селективного синтеза метилпеларгоната в мягких условиях.

Научная новизна. Изучены кинетические закономерности реакций гидрокарбометоксилирования циклогексена в диапазоне температур 358-398 К при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – TsOH и октена-1 в диапазоне температур 333-373 К при катализе системой $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – TsOH. Впервые получена кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, отражающая влияние участников реакции на его скорость и работающая на всем протяжении реакции от области начальных скоростей до глубокой конверсии реагентов. На основании температурных зависимостей эффективных констант кинетического уравнения этой реакции определены эффективные энергии активации, произведена оценка изменения энтальпии в реакциях лигандного обмена ряда «балластных» палладиевых комплексов. Найдены мягкие условия проведения процесса, обеспечивающие его высокую производительность и высокий выход метилциклогексанкарбоксилата. Впервые получена модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 по метилпеларгонату. Разработан синтез метилпеларгоната в мягких условиях, отличающийся от известных аналогов более высокой производительностью, подавлением образования разветвленных сложных эфиров и отсутствием побочной реакции образования поликетонов.

Теоретическая значимость. Полученные результаты вносят вклад:

1) в развитие представлений о кинетических закономерностях реакций с участием CO и ненасыщенных органических соединений;

2) в развитие представлений в области термодинамики комплексов палладия и могут использоваться при исследовании реакционной способности соединений этого металла в средах, содержащих сольватирующий агент.

Практическая значимость. Разработанные синтезы сложных эфиров представляют интерес как ресурсосберегающие экологически безопасные способы получения ценных химических продуктов. Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена является основой для расчета и оптимизации узла синтеза метилциклогексанкарбоксилата. Модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 послужила основой для разработки селективного синтеза метилпеларгоната и может рассматриваться как прогностическая модель, позволяющая оценить условия селективного синтеза сложных эфиров линейного строения из терминальных алкенов.

Методы исследования. В работе применялись кинетический метод, методы газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии для анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования алкенов. Математическая обработка экспериментальных данных и построение графических зависимостей проводились с использованием программ MS Excel и Sigma Plot.

Личный вклад автора. Все кинетические эксперименты выполнены непосредственно автором. Диссертанту также принадлежит решающая роль в разработке методических подходов, обобщении и обработке результатов.

Положения, выносимые на защиту:

1) установленные кинетические закономерности гидрокарбометоксилирования циклогексена в диапазоне температур 358-398 К;

2) установленные кинетические закономерности гидрокарбометоксилирования октена-1 в диапазоне температур 333-373 К, заключение о региоселективном протекании реакции по метилпеларгонату;

3) интерпретация полученных результатов в рамках гидридного механизма гидрокарбалкоксилирования алкенов;

4) заключение о соответствии полученного кинетического уравнения и кинетической модели гидрокарбометоксилирования циклогексена экспериментальным данным в исследуемых условиях;

5) заключение об относительной термодинамической стабильности «балластных» форм палладия в условиях гидрокарбометоксилирования;

6) описание реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 по метилпеларгонату с помощью модели селективности как системы уравнений.

Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждена оценкой точности и воспроизводимости хроматографических определений и кинетического эксперимента. Доверительные интервалы найденных констант и эффективных энергий активации даны с доверительной вероятностью 95%.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на II Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Москва, 2014), I Российском нефтяном конгрессе (Москва, 2011), XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014» (Zvenigorod, 2014), Международной научно-практической конференции «Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии» (Тула, 2011) и других международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 23 работы, включая 6 публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и четырех приложений. Работа изложена на 206 страницах машинописного текста, содержит 36 рисунков, 21 таблицу, 6 схем. Библиографический список включает 177 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование темы диссертационной работы, показана её актуальность, изложены цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость проведённых исследований, положения, выносимые на защиту, указаны методы исследования, представлены сведения об оценке достоверности результатов и их апробации.

В **главе 1** показана перспективность использования каталитических систем на основе комплексов палладия, промотированных свободными фосфинами и сильными кислотами. Дан критический анализ современных представлений о механизме реакций гидрокарбалкоксилирования алкенов при катализе комплексами палладия. Обоснована необходимость постановки систематических кинетических исследований, включая исследования влияния температуры на скорость реакции с определением активационных параметров эффективных констант кинетических уравнений.

В **главе 2** представлены данные об использованных в работе реагентах и хроматографических образцах, их синтезе, методах очистки и критериях чистоты. Описана схема лабораторной установки по изучению кинетики гидрокарбалкоксилирования под давлением, приведены методики кинетических экспериментов и анализа реакционной массы. Используемый автоклав был изготовлен из диамагнитной нержавеющей стали Х18Н10Т, что обеспечивало возможность эффективного перемешивания с помощью магнитной мешалки. Все опыты проводили в среде толуола. Раствор реагентов и внутреннего стандарта для хроматографии (о-ксилол) в толуоле загружали в автоклав, а компоненты каталитической системы помещали специальную корзинку, закреплённую в верхней части реактора. Автоклав закрывали, трижды продували CO при комнатной температуре и давлении CO 0,5 МПа, после чего температуру реакционной массы и давление CO доводили до заданных значений при интенсивном её перемешивании. При достижении необходимых значений температуры и давления опускали шток с корзинкой, обеспечивая быстрый ввод каталитической системы в реакционную массу и принимая этот момент за время начала реакции. Через определённые промежутки времени отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет 160» с пламенно-ионизационным детектором и стеклянными насадочными колонками 3000×3 мм в режиме программирования температуры, используя аргон в качестве газа-носителя. Для анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена применялся Хроматон N-AW-DMCS, диаметр 0,16÷0,2 мм с 3% XE-60, для анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1 – Хроматон N-AW-DMCS, диаметр 0,125÷0,16 мм с Apiezon L 15%. Идентификацию компонентов проводили по временам удерживания, используя в качестве образов сравнения чистые вещества. Для идентификации эфиров b и c использовали данные хромато-масс-спектрометрии с использованием аппаратно-программного комплекса на базе газового хроматографа «Кристалл 5000.1» с масс-спектрометрическим детектором TRACE DSQ и кварцевой капиллярной колонкой (30 м) с неподвижной жидкой фазой фенилполисилоксан

TR-5MS (толщина пленки 0,25 мкм). Заданный диапазон атомных единиц масс составлял 42-450. Во всех проведенных экспериментах на хроматограммах реакционной массы пиков посторонних веществ обнаружено не было.

Точность хроматографического анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена составляла 98,0-99,0 %, воспроизводимость результатов – 99,5-99,9 %. При анализе реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1 точность составляла 97,0-97,5 %, воспроизводимость результатов – 98,0-98,5 %.

Воспроизводимость результатов и точность кинетического эксперимента оценивали по результатам трех параллельных контрольных опытов. Воспроизводимость результатов кинетического эксперимента по гидрокарбометоксилирования циклогексена составила 97,9 %, точность – 94,9%. В кинетических экспериментах по гидрокарбометоксилированию октена-1 воспроизводимость результатов составила 97,8 %, точность – 92,3 %.

В **главе 3** приведены результаты исследования влияния реагентов и компонентов каталитической системы на гидрокарбометоксилирование циклогексена при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$– PPh_3 – TsOH.

Начальные скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена определяли по тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых, следующих после окончания автокаталитического периода. Данные по влиянию предшественника катализатора на скорость реакции в диапазоне температур 378-398 К представлены на рисунке 1. Можно видеть, что эти зависимости имеют нелинейный характер, свидетельствующий о снижении активности предшественника с ростом его концентрации.

В диапазоне температур 358-388 К установлены экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации трифенилфосфина, метанола и давления CO (рисунки 2-4), а также S-образные зависимости от концентрации $TsOH{\cdot}H_2O$ (рисунок 5).

С целью детального изучения влияния $TsOH{\cdot}H_2O$ на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена была проведена серия экспериментов по влиянию концентрации свободной воды на начальную скорость реакции. Полученная зависимость скорости от концентрации свободной H_2O проходит через максимум.

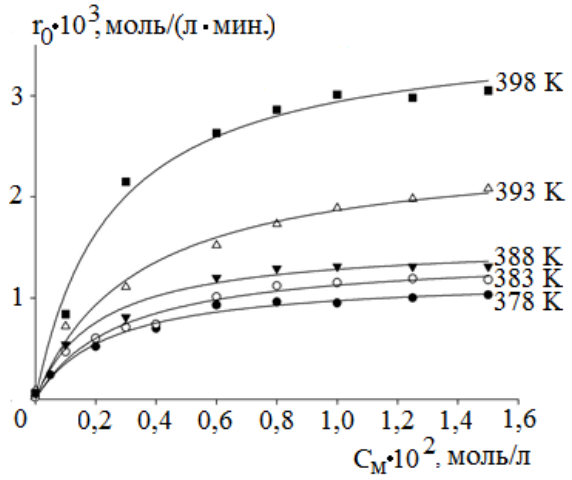


Рисунок 1. Влияние концентрации $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.
$P_{CO} = 2{,}0{\cdot}10^6$ Па; концентрации, моль/л: $[C_6H_{10}]$= 0,10, $[CH_3OH]$ = 0,45, $[PPh_3] = 4{,}00{\cdot}10^{-2}$, $[TsOH] = 3{,}00{\cdot}10^{-2}$

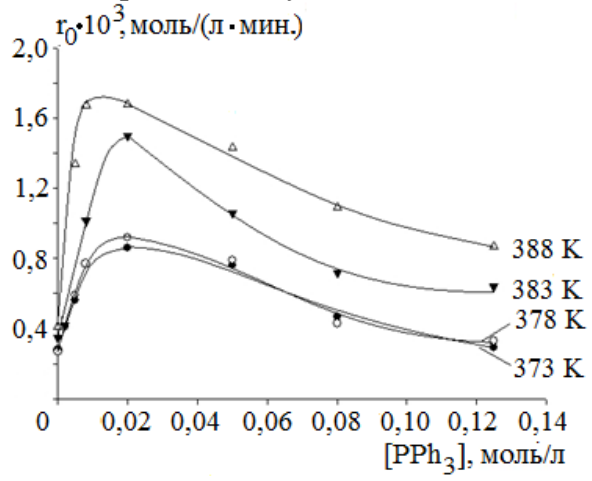


Рисунок 2. Влияние концентрации PPh_3 на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.
$P_{CO} = 2{,}0{\cdot}10^6$ Па; концентрации, моль/л: $[C_6H_{10}]$=0,10, $[CH_3OH]$=0,45, $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 2{,}0{\cdot}10^{-3}$, $[TsOH] = 2{,}40{\cdot}10^{-2}$

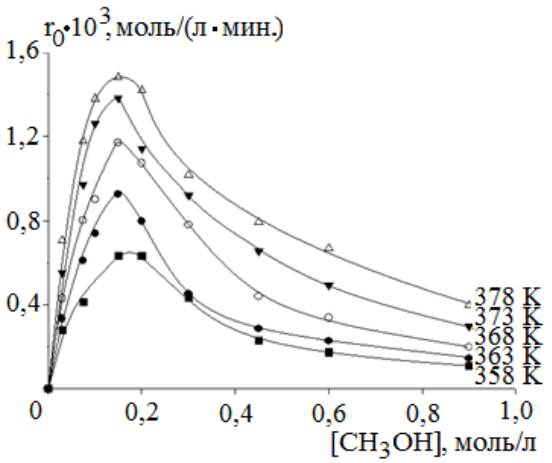


Рисунок 3. Влияние концентрации метанола на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. P_{CO}=2,0·10^6 Па; концентрации, моль/л: [C_6H_{10}]=0,10, [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$]=2,0·10^{-3}, [PPh_3]=8,0·10^{-3}, [TsOH]=2,40·10^{-2}

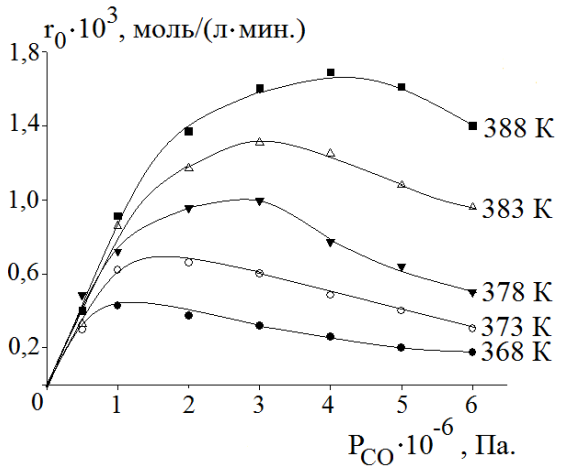


Рисунок 4. Влияние давления CO на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. Концентрации, моль/л: [C_6H_{10}]=0,10, [CH_3OH]=0,45, [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$]=2,0·10^{-3}, [PPh_3]=8,0·10^{-3}, [TsOH]=2,40·10^{-2}

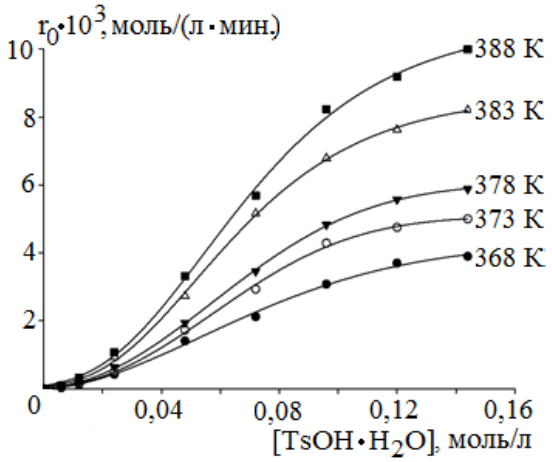


Рисунок 5. Влияние концентрации TsOH·H_2O на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. P_{CO} = 2,0·10^6 Па; концентрации, моль/л: [C_6H_{10}] = 0,10, [CH_3OH] = 0,45, [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$] = 1,0·10^{-3}, [PPh_3] = 6,0·10^{-3}

Основанный на современных представлениях о механизме гидрокарбалкоксилирования и результатах собственных исследований маршрут реакции представлен Схемой 1, предполагающей ключевую роль в каталитическом цикле гидридных Pd-фосфиновых интермедиатов катионного типа. Аналоги фигурирующих в Схеме 1 интермедиатов были ранее выделены различными группами исследователей, охарактеризованы спектрально и протестированы на участие в подобных каталитических циклах или исследовались in situ.

Выявленный характер влияния PPh_3 на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена отражает двойственную функцию этого компонента. В области низких концентраций он действует как фактор ускорения реакции, повышая концентрации интермедиатов, ответственных за образование продуктов реакции (равновесия (9) и (10)). При переходе к более высоким концентрациям PPh_3 вовлекается в последующие реакции лигандного обмена с интермедиатами каталитического цикла, переводя часть катализатора в неактивные или малоактивные формы (равновесие 11). Действие обоих факторов обусловливает в конечном счёте экстремальный ход зависимости r_0 от [PPh_3]. Подобным образом можно объяснить характер влияния давления CO и концентрации CH_3OH на скорость реакции. В области низких концентраций CO и

CH_3OH действуют как реагенты, вовлекаясь в реакции (6) и (8), а в области высоких – вступают в реакции лигандного обмена с палладиевыми интермедиатами, переводя часть катализатора в неактивное или малоактивное состояние (равновесия (9), (10), (12), (13)).

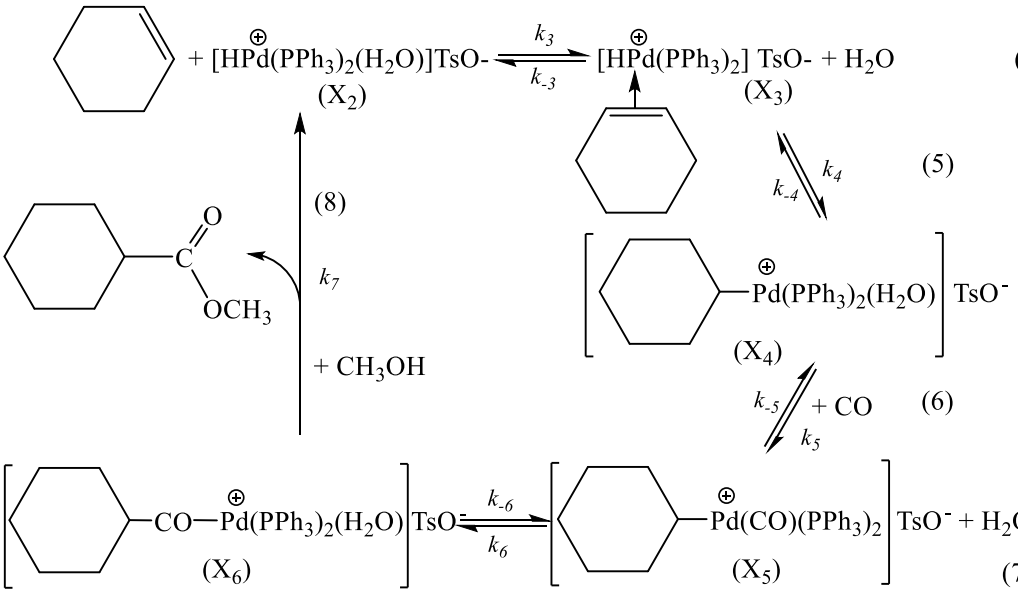
Схема 1

$$Pd(PPh_3)_2Cl_2 + CH_3OH \xrightarrow{k_0} \underset{(X_0)}{Pd(PPh_3)_2} + CH_2O + 2HCl \qquad (1)$$

$$\underset{(X_0)}{Pd(PPh_3)_2} + 2\,Sol \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} \qquad (2)$$

$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} + TsOH + H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_2)}{[H\overset{\oplus}{P}d(PPh_3)_2(H_2O)]TsO^-} + 2Sol \qquad (3)$$

$$+ \underset{(X_2)}{[H\overset{\oplus}{P}d(PPh_3)_2(H_2O)]TsO-} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_3)}{[H\overset{\oplus}{P}d(PPh_3)_2]\,TsO-} + H_2O \qquad (4)$$



$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} + CO \underset{k_{-8}}{\overset{k_8}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_8)}{Pd(CO)(PPh_3)(Sol)_2} + PPh_3 \qquad (9)$$

$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} + CH_3OH \underset{k_{-9}}{\overset{k_9}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_9)}{Pd(CH_3OH)(PPh_3)(Sol)_2} + PPh_3 \qquad (10)$$

$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} + 2\,PPh_3 \underset{k_{-10}}{\overset{k_{10}}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_7)}{Pd(PPh_3)_4} + 2\,Sol \qquad (11)$$

$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} + 2\,CH_3OH \underset{k_{-11}}{\overset{k_{11}}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_{10})}{Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2} + 2\,Sol \qquad (12)$$

$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2} + 2\,CO \underset{k_{-12}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_{11})}{Pd(PPh_3)_2(CO)_2} + 2\,Sol \qquad (13)$$

Наблюдаемое снижение каталитической активности предшественника с ростом его концентрации связано, по нашему мнению, с образованием из X_1 неактивного комплекса X_{12} под действием HCl, продуцируемого из $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ в реакции (1):

$$HCl + \underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2Sol_2} \underset{k_{-13}}{\overset{k_{13}}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_{12})}{\overset{\oplus}{H}Sol[Pd(PPh_3)_2(Cl)Sol]^{\ominus}}. \qquad (14)$$

Установленный экстремальный характер зависимости скорости гидрокарбометоксилирования от концентрации воды отражает с одной стороны ее участие в генерировании гидридных интермедиатов в реакции (3), а с другой – вовлечение в реакцию лигандного обмена (15), сопровождающуюся образованием неактивной палладиевой формы, что приводит к снижению скорости гидрокарбометоксилирования.

$$\underset{(X_1)}{Pd(PPh_3)_2Sol_2} + 2\,H_2O \underset{k_{-14}}{\overset{k_{14}}{\rightleftharpoons}} \underset{(X_{13})}{Pd(PPh_3)_2(H_2O)_2} + 2\,Sol \qquad (15)$$

Проведенный анализ кинетических данных основывался на предположении о скоростьопределяющем характере стадии (8) каталитического цикла, которое подтверждается чувствительностью скорости реакции к концентрации и строению молекулы спирта, а также возможностью выделения в измеримых количествах из реакционной массы ацилпалладиевых комплексов X_6. В этой связи все другие стадии можно считать находящимися в равновесии. Тогда скорость реакции можно выразить следующим уравнением:

$$r_0 = k_7[X_6][CH_3OH].$$

Применение к Схеме 1 принципа квазиравновесных концентраций, с учетом установленного ранее первого порядка по циклогексену и активирующего действия воды в моногидрате п-толуолсульфокислоты, приводит к следующему кинетическому уравнению:

$$r_0 = \frac{kC_M[CO][C_6H_{10}][TsOH]^2[CH_3OH]}{\left\{1 + a\cdot[CH_3OH]^2 + b\cdot[CO]^2 + c\cdot\frac{[CO]}{[PPh_3]} + d\cdot\frac{[CH_3OH]}{[PPh_3]} + e\cdot[PPh_3]^2 + f\cdot[HCl] + g\cdot[TsOH]^2\right\}}, \qquad (16)$$

где C_M – аналитическая концентрация всех мономерных форм катализатора;

$$a = \frac{K_1K_{11}}{1+K_1},\ b = \frac{K_1K_{12}}{1+K_1},\ c = \frac{K_1K_8}{1+K_1},\ d = \frac{K_1K_9}{1+K_1},\ e = \frac{K_1K_{10}}{1+K_1},\ f = \frac{K_1K_{13}}{1+K_1},\ g = \frac{K_1(K_2+K_{14})}{1+K_1},$$

$$k = \frac{k_7K_1K_2K_3K_4K_5K_6}{1+K_1}.$$

Соответствие уравнения (16) экспериментальным данным продемонстрировано на примерах зависимостей функции скорости реакции от концентрации $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, PPh_3, метанола, TsOH и давления CO. Так, в условиях однофакторного эксперимента по влиянию концентрации $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ с учетом стехиометрического соотношения $[HCl]=2C_M$ это уравнение приводится к виду:

$$r_0 = \frac{k_{эф.1}\cdot C_M}{A_1 + f'\cdot C_M}, \qquad (17)$$

где $A_1 = 1 + a\cdot[CH_3OH]^2 + \frac{b}{H_{CO}^2}\cdot P_{CO}^2 + \frac{c}{H_{CO}}\cdot\frac{P_{CO}}{[PPh_3]} + d\cdot\frac{[CH_3OH]}{[PPh_3]} + e\cdot[PPh_3]^2 + g[TsOH]^2$,

$k_{эф.1} = \frac{k}{H_{CO}}\cdot P_{CO}\cdot[C_6H_{10}]\,[TsOH]^2\,[CH_3OH]$, $f' = 2f$.

Дальнейшее преобразование уравнения (17) приводит к выражению (18).

$$\frac{C_M}{r_0} = \frac{A_1}{k_{эф.1}} + \frac{f'}{k_{эф.1}}\cdot C_M \qquad (18)$$

Представление полученных соотношений между r_0 и C_M в координатах уравнения (18) приводит к линейным зависимостям, приведенным на рисунке 6.

Рассчитанные методом наименьших квадратов значения $\frac{f'}{k_{эф.1}}$ удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса:

$$\frac{f'}{k_{эф.1}} = 10^{-6,70} \cdot \exp\left(\frac{70 \pm 3\ кДж/моль}{RT}\right), \quad \frac{л \cdot мин.}{моль}.$$

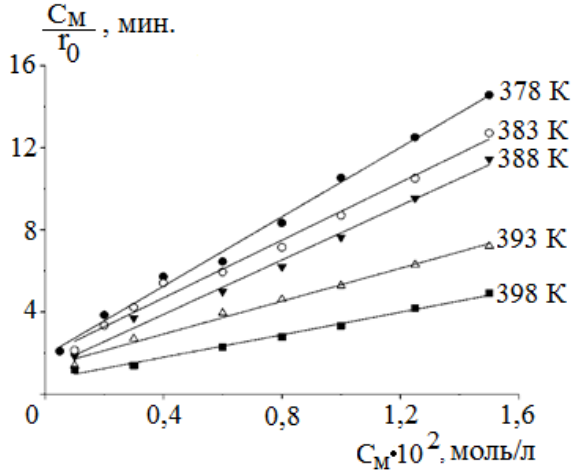


Рисунок 6. К определению соответствия экспериментальных данных уравнению (18)

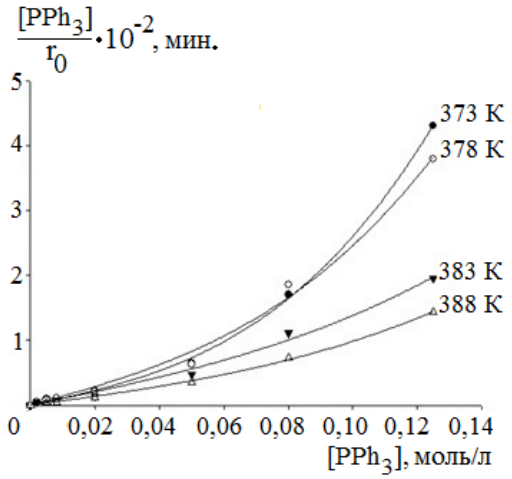


Рисунок 7. К определению соответствия экспериментальных данных уравнению (19)

В условиях однофакторного эксперимента по влиянию концентрации PPh_3 уравнение (16) приводится к виду:

$$\frac{[PPh_3]}{r_0} = \frac{c^*}{k_{эф.2}} + \frac{A_2}{k_{эф.2}} \cdot [PPh_3] + \frac{e}{k_{эф.2}} \cdot [PPh_3]^3, \qquad (19)$$

где $k_{эф.2} = k \cdot C_М \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} [C_6H_{10}] [TsOH]^2 [CH_3OH]$, $\quad c^* = c \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} + d \cdot [CH_3OH]$,

$$A_2 = 1 + a \cdot [CH_3OH]^2 + b \cdot \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + f' \cdot C_М + g \cdot [TsOH]^2.$$

Оценка параметров уравнения (19) методом наименьших квадратов показала, что параметр $\frac{c^*}{k_{эф.2}}$ статистически незначим. Приведенные на рисунке 7 зависимости $\frac{[PPh_3]}{r_0}$ от $[PPh_3]$ демонстрируют хорошее соответствие расчетных (сплошная линия) и экспериментальных (точки) данных. При этом статистическая незначимость параметра $\frac{c^*}{k_{эф.2}}$ подтверждается прохождением этих зависимостей через начало координат. Температурная зависимость значений $\frac{e}{k_{эф.2}}$ удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса:

$$\frac{e}{k_{эф.2}} = 10^{-14,84} \cdot \exp\left(\frac{143 \pm 7\ кДж/моль}{RT}\right), \frac{л^3 \cdot мин.}{моль^3}.$$

В условиях однофакторного эксперимента по влиянию концентрации $TsOH \cdot H_2O$ уравнение (16) было преобразовано к виду:

$$\frac{[TsOH]^2}{r_0} = \frac{A_3}{k_{эф.3}} + \frac{g}{k_{эф.3}} \cdot [TsOH]^2, \qquad (20)$$

где $A_3 = 1 + a \cdot [CH_3OH]^2 + b \cdot \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + c \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO} \cdot [PPh_3]} + d \cdot \frac{[CH_3OH]}{[PPh_3]} + e \cdot [PPh_3]^2 + f' \cdot C_M$,

$k_{эф.3} = k \cdot C_M \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} \cdot [C_6H_{10}] \cdot [CH_3OH]$.

Температурная зависимость для параметра $\frac{g}{k_{эф.3}}$ удовлетворительно описывается уравнением:

$$\frac{g}{k_{эф.3}} = 10^{-5,21} \cdot \exp\left(\frac{53 \pm 6\ кДж/моль}{RT}\right), \frac{л^3 \cdot мин.}{моль^3}.$$

В условиях однофакторного эксперимента по влиянию P_{CO} с учетом статистической незначимости $\frac{c^*}{k_{эф.2}}$ уравнение (16) приводится к виду:

$$\frac{P_{CO}}{r_0} = \frac{A_4}{k_{эф.4}} + \frac{b^*}{k_{эф.4}} \cdot P_{CO}{}^2, \qquad (21)$$

где $A_4 = 1 + a \cdot [CH_3OH]^2 + e \cdot [PPh_3]^2 + f' \cdot C_M + g[TsOH]^2$, $k_{эф.4} = \frac{kC_M[C_6H_{10}][TsOH]^2[CH_3OH]}{H_{CO}}$,

$b^* = \frac{b}{H_{CO}^2}$.

Полученные значения $\frac{b^*}{k_{эф.4}}$ удовлетворительно описываются уравнением:

$$\frac{b^*}{k_{эф.4}} = 10^{-14,8} \cdot \exp\left(\frac{146 \pm 1 ккДж/мол}{RT}\right), \frac{л \cdot мин.}{Па \cdot моль}.$$

В условиях однофакторного эксперимента по влиянию концентрации CH_3OH уравнение (16) можно привести к форме:

$$\frac{[CH_3OH]}{r_0} = \frac{A_5}{k_{эф.5}} + \frac{a}{k_{эф.5}} \cdot [CH_3OH]^2, \qquad (22)$$

где $A_5 = 1 + b \cdot \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + e \cdot [PPh_3]^2 + f' \cdot C_M + g[TsOH]^2$, $k_{эф.5} = k \cdot C_M \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} [C_6H_{10}] [TsOH]^2$.

Полученные методом наименьших квадратов значения $\frac{a}{k_{эф.5}}$ подчиняются уравнению:

$$\frac{a}{k_{эф.5}} = 10^{-6,88} \cdot \exp\left(\frac{75 \pm 1\ кДж/моль}{RT}\right), \frac{л^2 \cdot мин.}{моль^2}.$$

Графические зависимости для функций (20)-(22) (представлены в диссертации) продемонстрировали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

С использованием в качестве стандарта одного из соединений, участвующих в лигандном обмене, – $Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2$ – можно записать следующие реакции:

$$Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2+2CO \rightleftharpoons Pd(PPh_3)_2(CO)_2+2CH_3OH, \quad (23)$$

где $\Delta H_{23} = E_{эф.}\left(\frac{b*}{k_{эф.4}}\right) - E_{эф.}\left(\frac{a}{k_{эф.5}}\right) = \Delta H_{12} - \Delta H_{11} = -146 - (-75) = -71$ кДж/моль;

$$Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2+2PPh_3 \rightleftharpoons Pd(PPh_3)_4+2CH_3OH, \quad (24)$$

где $\Delta H_{24} = E_{эф.}\left(\frac{e}{k_{эф.2}}\right) - E_{эф.}\left(\frac{a}{k_{эф.5}}\right) = \Delta H_{10} - \Delta H_{11} = -143 - (-75) = -68$ кДж/моль;

$$Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2 + HCl + 2Sol \rightleftharpoons H\overset{\oplus}{Sol}[Pd(PPh_3)_2(Cl)(Sol)]^{\ominus} + 2CH_3OH, \quad (25)$$

где $\Delta H_{25} = E_{эф.}\left(\frac{f}{k_{эф.1}}\right) - E_{эф.}\left(\frac{a}{k_{эф.5}}\right) = \Delta H_{13} - \Delta H_{11} = -70 - (-75) = 5$ кДж/моль..

Полученные значения тепловых эффектов реакций (23)-(24) фактически отражают ряд термодинамической стабильности «балластных» комплексов палладия в исследуемой системе:

$$Pd(PPh_3)_2(CO)_2 > Pd(PPh_3)_4 > Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2 \geq H\overset{\oplus}{Sol}[Pd(PPh_3)_2(Cl)(Sol)^-],$$

отличающийся от ряда стабильности, полученного ранее на основе данных по гидрокарбалкоксилированию циклогексена циклогексанолом в сходных условиях, в части инверсии относительной стабильности комплексов $Pd(PPh_3)_2(CO)_2$ и $Pd(PPh_3)_4$. В этой связи следует признать, что ослабление донорно-акцепторных свойств лигандов в ряду $PPh_3>CO>CH_3OH>H_2O>Cl^-$ не является единственным фактором стабильности палладиевых комплексов в растворе. По-видимому, дополнительный вклад в стабилизацию этих комплексов должен вносить сольватационный фактор, благодаря которому в среде, содержащей CH_3OH, увеличивается стабильность комплексов $Pd(PPh_3)_2(CO)_2$ по сравнению с $Pd(PPh_3)_4$. В то же время степень сольватации аквакомплекса $Pd(PPh_3)_2(H_2O)_2$ в органической среде, вероятно, довольна низка, что и обуславливает положение этого интермедиата в полученном ряду.

На основании всего массива экспериментальных данных по кинетике гидрокарбометоксилирования циклогексена с помощью программы Microsoft Excel 2010 были оценены параметры уравнения (16), приведенного к линейной форме, и предложена кинетическая модель процесса при 373, 378 и 388 К. Установлено удовлетворительное совпадение рассчитанных с использованием кинетической модели кривых с экспериментально полученными не только в области начальных участков, но и в области глубоких конверсий реагентов. Найдены условия осуществления процесса, обеспечивающие достижение высокого выхода метилциклогексанкарбоксилата (около 99 %) и производительности процесса (5,0-5,5) моль/(л·ч.).

В **<u>главе 4</u>** приведены результаты исследования влияния реагентов и компонентов каталитической системы на скорость и селективность реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой «$Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – TsOH». Начальные скорости образования каждого из изомерных эфиров определяли по тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых их накопления, следующих после окончания индукционного периода. Значения общей скорости процесса рассчитывались путем дифференцирования начальных участков кинетических кривых суммарного накопления эфиров, следующих после индукционных периодов.

Установлено, что реакции образования каждого из изомерных эфиров имеют первый порядок по октену-1 и $Pd(OAc)_2$, а зависимости парциальных скоростей гидрокарбометоксилирования октена-1 от давления CO, концентрации метанола, PPh_3 и TsOH имеют экстремальный характер. На рисунках 8-11 представлены соответствующие зависимости для начальной скорости образования эфира нормального строения – метилпеларгоната – в диапазоне температур 333-373 К.

На основе полученных экспериментальных данных по влиянию реагентов и компонентов каталитической системы на скорость гидрокарбометоксилирования октена-1 были рассчитаны значения дифференциальной селективности реакции по наиболее ценному продукту – метилпеларгонату. Селективность реакции не зависит от концентрации октена-1 и линейно возрастает с увеличением концентрации $Pd(OAc)_2$ в соответствии с уравнением (26).

$$S(\%) = (77{,}0 \pm 0{,}7) + (1{,}30 \pm 0{,}08) \cdot 10^3 \cdot [Pd(OAc)_2] \qquad (26)$$

Зависимости, отражающие изменение дифференциальной селективности под действием различных компонентов системы представлены на рисунке 12. Во всем исследуемом диапазоне температур и концентраций остальных компонентов системы реакция протекает региоселективно по метилпеларгонату.

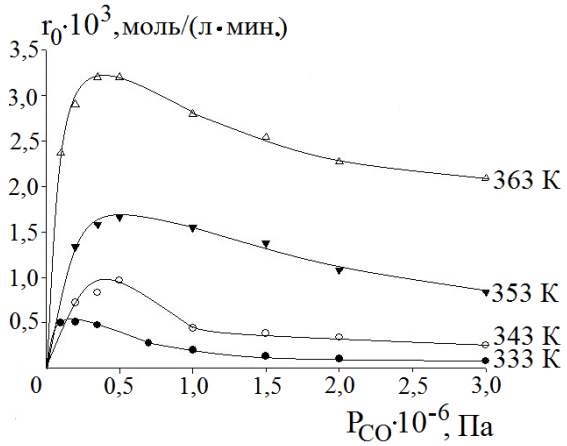


Рисунок 8. Зависимости скорости образования эфира *a* от давления CO. Концентрации, моль/л: $[C_8H_{16}]$ = 0,10, $[CH_3OH]$ = 0,45, $[Pd(OAc)_2] = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$, $[PPh_3] = 8{,}0 \cdot 10^{-3}$ $[TsOH] = 2{,}40 \cdot 10^{-2}$

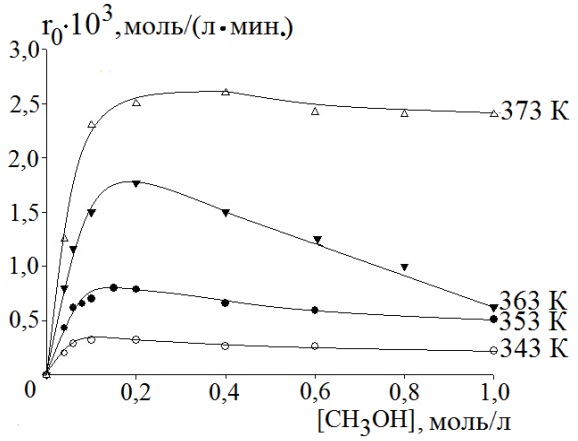


Рисунок 9. Зависимости скорости образования эфира *a* от концентрации метанола. $P_{CO} = 2{,}0 \cdot 10^6$ Па; концентрации, моль/л: $[C_8H_{16}]$ = 0,10, $[Pd(OAc)_2] = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$, $[PPh_3] = 1{,}20 \cdot 10^{-2}$, $[TsOH] = 2{,}40 \cdot 10^{-2}$

Представленные на рисунке 12 зависимости описываются функциями (28)-(31) с параметрами, представленными в Таблицах 1-4.

$$S(\%) = \frac{\alpha + \beta \cdot 10^3 \cdot [CH_3OH]^2}{1 + \gamma \cdot 10^2 \cdot [CH_3OH]^2} \qquad (28)$$

Таблица 1. Значения параметров уравнения (28)

	T=343 К	T=353 К	T=363 К	T=373 К
α	144,36±16,88	100,16±0,50	101,53±9,14	90,53±1,05
β	64,61±21,30	9,91±0,70	35,83±18,94	8,51±1,38
γ	9,97±3,25	1,27±0,09	5,24±2,75	1,24±0,20

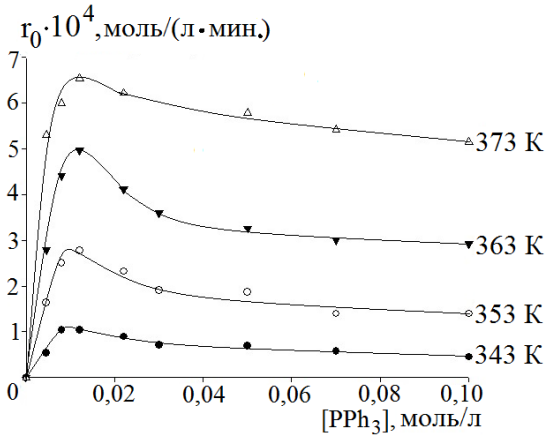


Рисунок 10. Зависимости скорости образования эфира *a* от концентрации трифенилфосфина.
P_{CO}=2,0·10^6 Па; концентрации, моль/л:
[C_8H_{16}] = 0,10, [CH_3OH] = 0,45,
[$Pd(OAc)_2$] = 2,0·10^{-3}, [TsOH]=2,40·10^{-2}

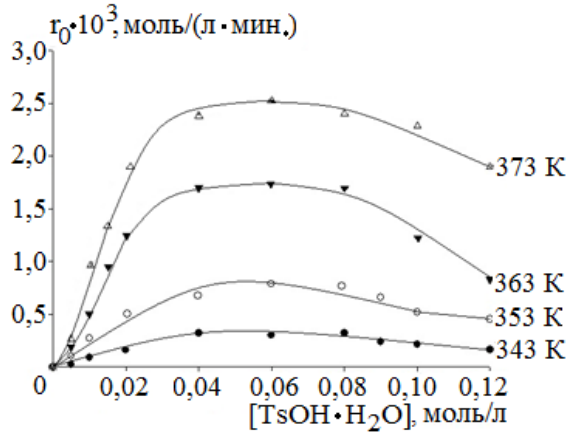


Рисунок 11. Зависимости скорости образования эфира *a* от концентрации TsOH.
P_{CO}=2,0·10^6 Па; концентрации, моль/л:
[C_8H_{16}] = 0,10, [CH_3OH] = 0,45,
$Pd(OAc)_2$] = 1,0·10^{-3}, [PPh_3]=8,0·10^{-3}

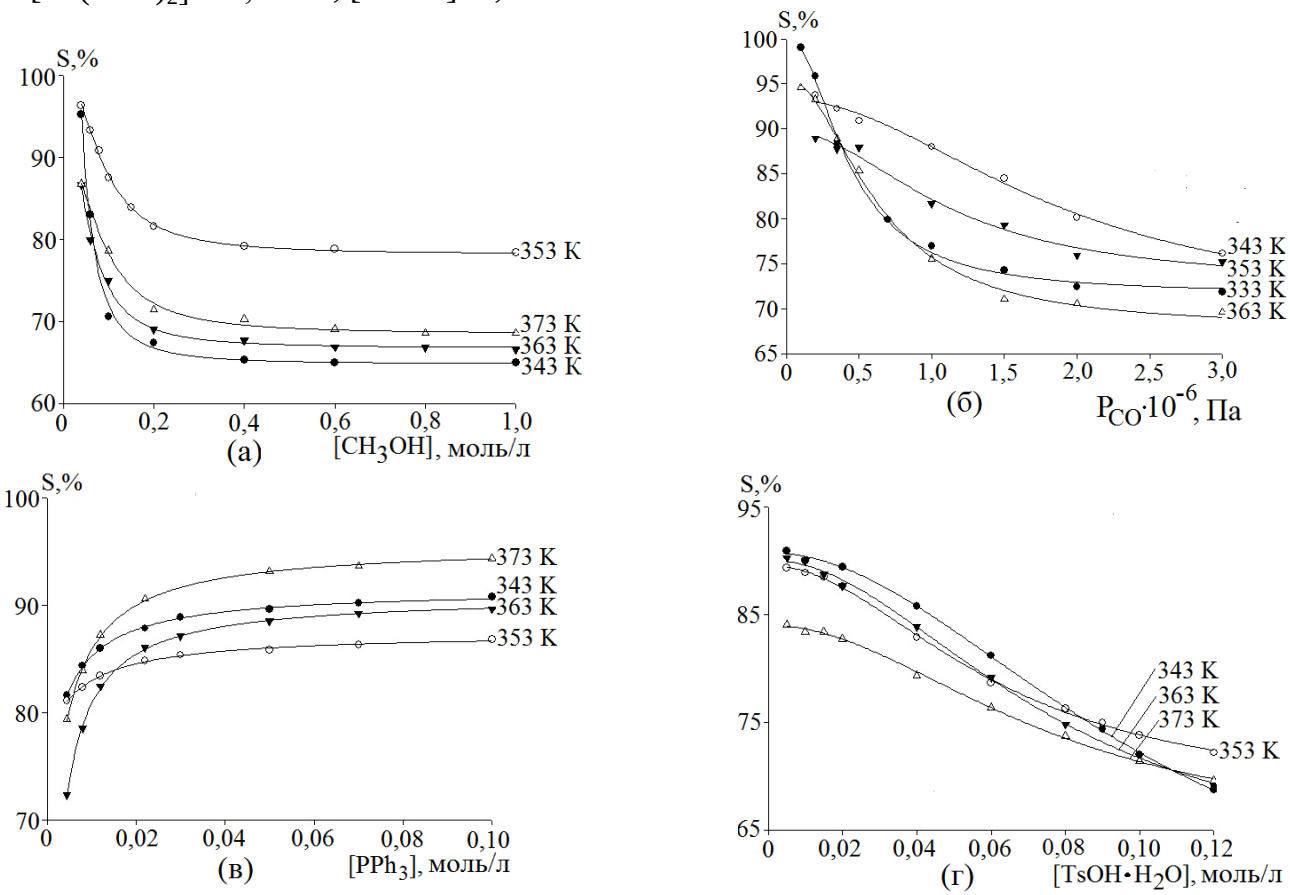


Рисунок 12. Влияние метанола (а), оксида углерода (II) (б), трифенилфосфина (в) и моногидрата TsOH (г) на селективность гидрокарбометоксилирования октена-1

$$S(\%) = \frac{\alpha + \beta \cdot P_{CO}^{\ 2}}{1 + \gamma \cdot P_{CO}^{\ 2}} \cdot 10, \text{ где } P_{CO} \text{ – давление (МПа).} \qquad (29)$$

Таблица 2. Значения параметров уравнения (29)

	T=333 K	T=343 K	T=353 K	T=363 K
α	10,41±0,09	9,36±0,05	9,06±0,09	9,75±0,09
β	30,00±3,31	1,70±0,40	5,86±1,52	13,63±2,09
γ	4,21±0,45	0,25±0,05	0,80±0,20	2,03±0,30

$$S(\%) = \frac{1 + \alpha \cdot 10^2 \cdot [PPh_3]}{\beta \cdot 10^{-2} + \gamma \cdot [PPh_3]} \qquad (30)$$

Таблица 3. Значения параметров уравнения (30)

	T=343 K	T=353 K	T=363 K	T=373 K
α	2,44±0,32	1,34±0,25	16,18±5,38	4,38±0,75
β	1,37±0,02	1,29±0,01	3,45±0,69	1,70±0,08
γ	2,68±0,36	1,53±0,28	17,80±5,94	4,58±0,79

$$S(\%) = \frac{\alpha + \beta \cdot [TsOH]^2}{1 + \gamma \cdot [TsOH]^2} \qquad (31)$$

Таблица 4. Значения параметров уравнения (31)

	T=343 K	T=353 K	T=363 K	T=373 K
α	90,72±0,14	89,53±0,15	90,04±0,20	83,99±0,13
β	4,81±0,45	18,07±1,37	10,26±1,11	11,05±1,02
$\gamma \cdot 10^2$	0,92±0,06	2,66±0,18	1,68±0,16	1,73±0,14

Полученные данные можно интерпретировать механизмом, включающим реакции генерирования гидридных комплексов палладия в реакциях (2) и (3), изомеризации октена-1 под действие TsOH, каталитические циклы, ответственные за образование продуктов реакции (схемы 2-4), а также ряд реакций лигандного обмена с участием CO, CH_3OH и PPh_3, обусловливающих экстремальный характер зависимостей парциальных скоростей реакции от концентрации этих участников реакции (9)-(13), (15). Образованию ключевых гидридных палладиевых комплексов предшествует стадия восстановления $Pd(OAc)_2$ до нульвалентной формы:

$$Pd(OAc)_2 + 2PPh_3 + CH_3OH \longrightarrow Pd(PPh_3)_2 + CH_2O + AcOH.$$

Построение многомаршрутного механизма гидрокарбометоксилирования октена-1 проведено на основании имеющихся сведений об интермедиатах подобных реакций, а также с учетом данных, полученных при исследовании модельной реакции циклогексена. Следует отметить, что удельный вес каталитических циклов, начало которым дают карбонилгидридные интермедиаты $[HPd(PPh_3)_n(CO)_{3-n}]TsO$ в общем балансе реакций по сравнению с основным циклом, берущим начало от $[HPd(PPh_3)_2(H_2O)]TsO$ (Схема 2), должен быть значительно меньше в связи со снижением гидридного характера комплексов, обусловленным электроноакцепторными свойствами CO.

Установленный первый порядок реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 по $Pd(OAc)_2$ подтверждает предположение о более высокой активности пал-

ладиевых комплексов в системах, не содержащих сильно координируемых анионов типа Cl^-. Наблюдаемые зависимости парциальных скоростей гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентраций метанола, PPh_3 и давления CO подобны закономерностям, наблюдаемым при исследовании гидрокарбометоксилирования циклогексена, и интерпретируются подобным образом.

Схема 2

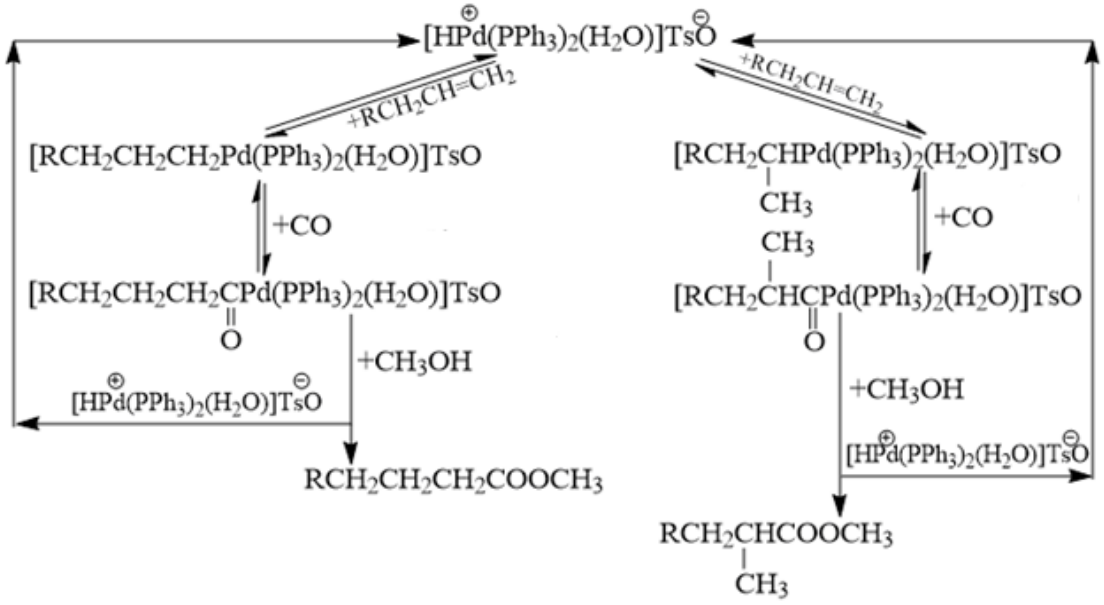
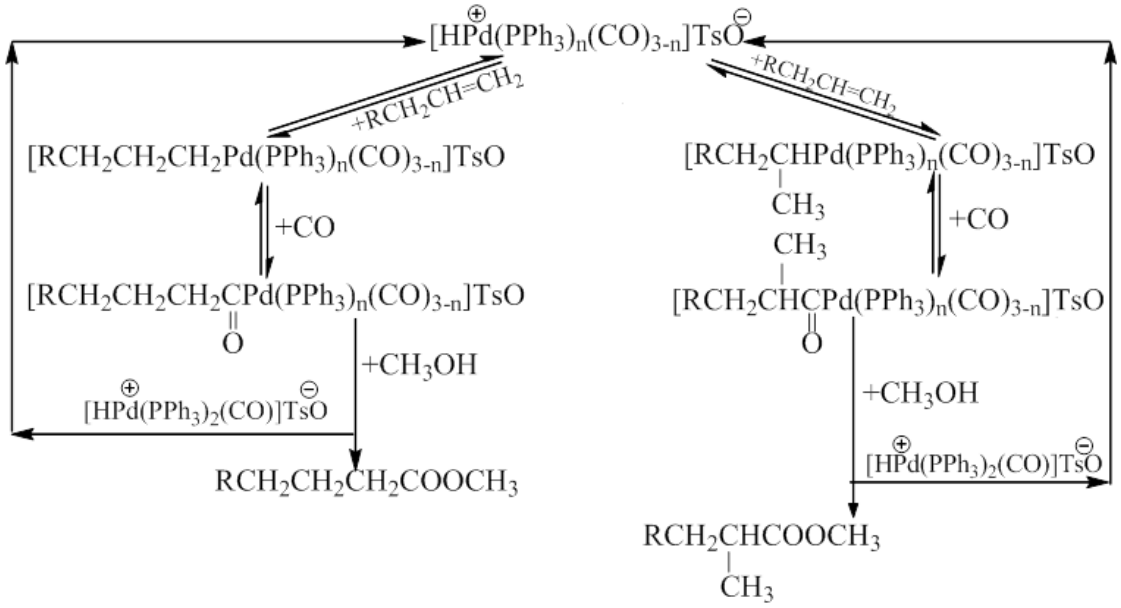


Схема 3



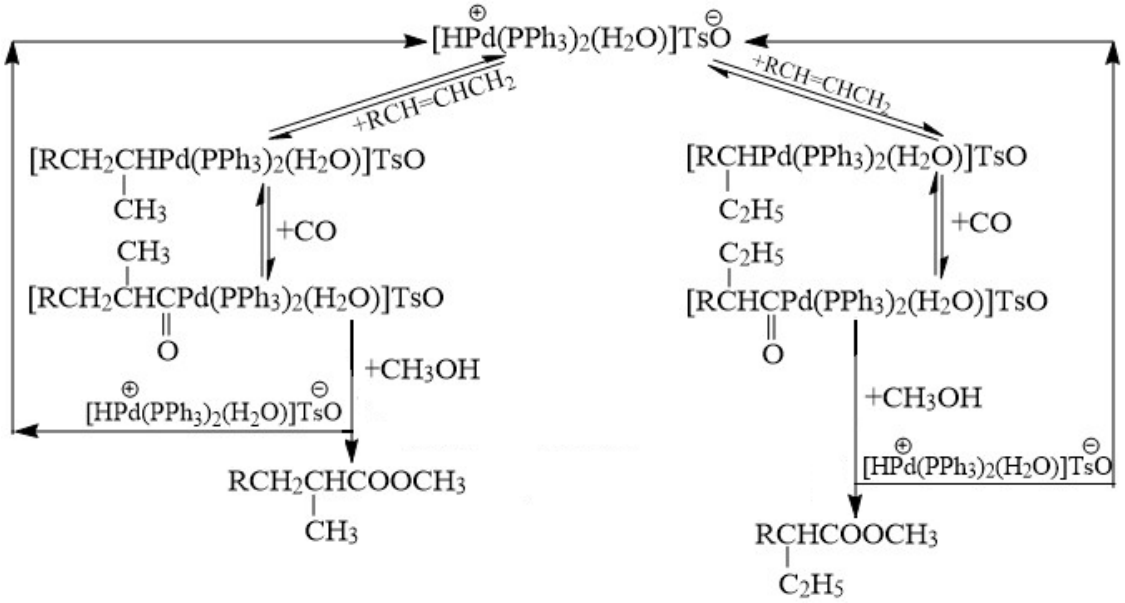
n=1, 2.

Снижение селективности по метилпеларгонату с ростом концентрации метанола может быть связано с увеличением сольватирующей способности среды. В соответствии с представленным Схемами 2-4 гидридным механизмом гидрокарбометоксилирования октена-1 интермедиаты каталитических циклов являются катионными частицами, содержащими слабо координируемый TsO^--ион во внешней сфере. Такие интермедиаты подвержены специфической сольватации полярными молекулами CH_3OH, причем интермедиаты, содержащие неразветвленные алкильный и ацильный

заместители сильнее сольватированы по сравнению с их разветвленными аналогами, что снижает их реакционную способность. Следствием этого, вероятно, и является увеличение доли разветвленных продуктов реакции и снижение селективности по метилпеларгонату с увеличением концентрации CH_3OH.

Схема 4

$$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH_2 \overset{TsOH}{\rightleftharpoons} CH_3(CH_2)_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$$



Наблюдаемое увеличение региоселективности процесса с повышением концентрации PPh_3 и снижение селективности с увеличением P_{CO} согласуется с литературными данными по гидрокарбалкоксилированию и объясняется следующим образом. При замещении молекулы H_2O и PPh_3 в координационной сфере гидридных палладиевых комплексов $[HPd(PPh_3)_2(H_2O)]TsO$ на молекулы CO, вследствие высокой электроноакцепторной способности последних, атом H принимает характер кислотного. Следствием этого является преимущественное образование алкилпалладиевых интермедиатов разветвленного строения и снижение селективности реакции по метилпеларгонату. В то же время повышение в системе концентрации PPh_3 вызывает противоположный эффект – возрастает доля интермедиатов, не содержащих карбонил, взаимодействие которых с молекулами октена-1 приводит к преимущественному образованию н-алкилпалладиевых комплексов и наблюдаемому росту селективности по метилпеларгонату.

Экстремальный характер зависимостей скоростей образования изомерных эфиров от концентрации TsOH обусловлен, по нашему мнению, следующими факторами. Увеличение парциальных скоростей реакций в области концентраций TsOH до 0,06 моль/л связано с участием этого компонента в образовании гидридных интермедиатов (равновесие (3)), ответственных за каталитические циклы. Снижение скорости гидрокарбометоксилирования в области высоких концентраций $TsOH{\cdot}H_2O$ можно объяснить прогрессированием реакции лигандного обмена (15) с увеличением концентрации H_2O в системе. Результатом действия этих двух факторов являются наблюдаемые экстремальные зависимости парциальных скоростей реакции от $[TsOH{\cdot}H_2O]$. В то же время снижение селективности по метилпеларгонату с увеличением концентрации

$TsOH \cdot H_2O$ связано с прогрессированием реакции изомеризации октена-1 в октен-2, следствием которого является увеличение доли разветвленных эфиров.

Следует отметить, что по влиянию температуры на селективность процесса закономерностей не прослеживается. По-видимому, причинами этого являются сложный дробно-рациональный характер уравнений скорости образования изомерных продуктов по нескольким маршрутам и различная степень влияния температуры на входящие в них константы скоростей и равновесий.

С использованием модели селективности был разработан синтез метилпеларгоната, обеспечивающий 96%-ную селективность процесса. Продемонстрирована возможность неоднократного использования гомогенной палладиевой каталитической системы.

В **заключении** представлены основные результаты и выводы; приведены сведения

- о возможности использования установленных физико-химических основ гидрокарбометоксилирования алкенов при разработке новых процессов на основе CO, осуществляемых при металлокомплексном катализе;
- об использовании установленного ряда относительной термодинамической стабильности палладиевых комплексов при исследовании реакционной способности соединений палладия в средах, содержащих сольватирующий агент;
- о возможности практического применения полученных кинетической модели и модели селективности гидрокарбометоксилирования в разработке синтезов различных сложных эфиров путем гидрокарбалкоксилирования симметричных и несимметричных алкенов.

Основные результаты и выводы

1. В результате исследования реакций гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – TsOH в диапазоне температур 358-398 К и октена-1 при катализе системой $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – TsOH в диапазоне температур 333-373 К установлены экстремальные зависимости скорости реакций от концентрации PPh_3, CH_3OH и давления оксида углерода (II). Реакция образования каждого из изомерных эфиров имеет первый порядок по октену-1 и $Pd(OAc)_2$, в то время как увеличение концентрации $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ приводит к снижению роста скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена. В исследуемых температурных диапазонах установлены S-образные зависимости скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена от концентрации моногидрата п-толуолсульфокислоты и экстремальные зависимости – для реакции октена-1.
2. Впервые установлено, что гидрокарбометоксилирование октена-1 протекает региоселективно по метилпеларгонату в исследуемом диапазоне температур и концентраций участников реакции. Селективность линейно возрастает с увеличением концентрации $Pd(OAc)_2$ и не зависит от концентрации октена-1. Увеличение концентрации PPh_3 вызывает рост селективности с выходом на постоянное значение, а повышение концентрации метанола, п-толуолсульфокислоты и давления CO – снижение селективности.
3. Предложена интерпретация полученных результатов в рамках гидридного механизма, дополненного реакциями лигандного обмена, приводящими к образованию малоактивных палладиевых форм. Механизм гидрокарбометоксилирования октена-1 дополнен реакцией изомеризации октена-1 и имеет многомаршрутный ха-

рактер, обусловливающий образование трех изомерных сложных эфиров. Объяснение наблюдаемым зависимостям селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентрации TsOH, CH_3OH, PPh_3 и давления CO дано в рамках представлений о кислотнокаталитической изомеризации олефинов, сольватирующем действии спиртов и различной реакционной способности интермедиатов, содержащих в качестве одного из лигандов молекулы CO и PPh_3.

4. Применением к механизму реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена принципа квазиравновесных концентраций получено кинетическое уравнение, согласующееся с экспериментальными данными в исследуемом диапазоне температур.

5. Впервые на основе полученных значений эффективных энергий активации произведена оценка изменения энтальпии в реакциях лигандного обмена и составлен ряд относительной термодинамической стабильности некоторых «балластных» палладиевых форм в условиях гидрокарбометоксилирования циклогексена.

6. Разработана кинетическая модель, являющаяся основой для расчета и оптимизации реакционного узла синтеза метилциклогексанкарбоксилата.

7. Впервые получена модель селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 как система уравнений, отражающих влияние различных участников реакции на селективность; на ее основе разработан региоселективный синтез метилпеларгоната.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Баташев С.А. Кинетические модели гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота // Химическая физика. – 2017. – Т. 36. – № 1. – С. 32-34. DOI: 10.7868/S0207401X17010101.

2. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М. Кинетические аспекты влияния давления CO и концентрации метанола на гидрокарбометоксилирование циклогексена в присутствии каталитической системы $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 1. – С. 43–49. DOI: 10.7868/S0028242113010024.

3. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Аверьянов В.А., Демерлий А.М. Кинетические аспекты влияния фосфинпалладиевого комплекса $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ и свободного трифенилфосфина на гидрокарбометоксилирование циклогексена // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 39–44.

4. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М. Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – p-TsOH // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – № 3 (27). – Т. 2. – С. 75-85. – http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=32

5. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М. Кинетические аспекты влияния п-толуолсульфокислоты на Pd-катализируемое гидрокарбометоксилирование циклогексена // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – № 3 (27). – Т. 2. – С. 60-68. – http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=32

6. Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Демерлий А.М. Оценка констант равновесий лигандного обмена в реакции гидрокарбометоксилирования

циклогексена, катализируемой системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2013. – № 3 (27). – Т. 2. – С. 69-74. – http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=32

7. Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Аверьянов В.А., Баташев С.А. Активность палладийсодержащих катализаторов гидрокарбоалкоксилирования / I Российский нефтяной конгресс. – Москва, 2011. – С. 180.

8. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М. Влияние реагентов и компонентов каталитической системы $Pd(OAc)_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 / II Российский конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тез. – 2-5 октября 2014 г. – Т. 2. – Москва, 2014. – С. 213.

9. Баташев С.А., Демерлий А.М., Севостьянова Н.Т. Кинетическая модель процесса гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота / II Рос. конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тез. – 2-5 октября 2014 г. – Т. 2. – Москва, 2014. – С. 187.

10. Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Demerlii A.M. Kinetic aspects of p-toluenesulphonic acid effect on Pd-catalysed hydrocarbomethoxylation of cyclohexene // XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2014» (Zvenigorod, September 22–26, 2014). – Moscow, 2014. – P. 62.

11. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М. Оценка энтальпий образования фосфинпалладиевых комплексов на основе значений эффективных энергий активации параметров кинетических уравнений реакций гидрокарбоалкоксилирования, катализируемых системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота // XXV Международная чугаевская конференция по координационной химии: Тезисы докладов. – Суздаль: ОАО «Изд-во «Иваново»», 2011. – С. 379.

12. Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Аверьянов В.А., Баташев С.А.. Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота и выбор реакционного узла процесса на ее основе / Междунар. научно-техн. конф. «Химические технологии – 2012». – Т. 3. – Москва, 2012. – С. 553-555.

13. Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Воробьёв А.А. Множественность форм катализатора в реакциях гидрокарбоалкоксилирования алкенов и их отражение в уравнениях скорости и селективности этих реакций / Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии: Мат-лы междунар. научно-практ. конф. – Тула, 2011. – С. 195-196.

14. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Демерлий А. М., Бекетова М.В. Методика хроматографического анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1: проблемы разработки, подходы, решения // Современные тенденции развития науки и техники и технологий: Сборник научных трудов по материалам II Международной научно-практической конференции. – 31 мая 2015 г. – Ч. 1. – Белгород. – С. 39-43.

15. Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Демерлий А.М., Плешакова А.Г., Сурская С.А. Влияние концентрации предшественника катализатора и трифенилфосфина на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 // Университеты мира как центры научных исследований: Мат-лы междунар. научно-практ. конф. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого. – 2013. – С. 282-288.

16. Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Баташев С.А. Моделирование процесса гидрокарбометоксилирования циклогексена в диапазоне температур 373-378 К при катализе системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота // XXIX научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии»: Тезисы докладов. – Новосибирск: Изд-во НИОХ СО РАН, 2015. – С. 120.

17. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М., Бекетова М.В. Методика хроматографического анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1: проблемы разработки, подходы, решения // Современные тенденции развития науки и технологий: сборник научных трудов по материалам II Международной науч.-практ. конф. 31 мая 2015 г.: в 7 ч. / Под общ. ред. Е.П. Ткачевой. – Белгород: ИП Ткачева Е.П., 2015. – Ч. I. – С. 39-43.

18. Севостьянова Н.Т., Демерлий А.М., Баташев С.А. Оценка относительной стабильности малоактивных форм гомогенного палладиевого катализатора реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена // Конференция «Физико-химия наноструктурированных катализаторов», 11-15 апреля 2016 г., Моск. обл., г. Звенигород, Россия: Сборник тез. докл., под ред. Кирсанкина А.А., Инст-т хим. физики им. Н.Н. Семенова РАН. – Москва, 2016. – С. 96.

19. Демерлий А.М., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Аверьянов В.А. Кинетические аспекты влияния давления CO на гидрокарбометоксилирование октена-1 // Сборник материалов VIII всероссийской научно-практической конференции аспирантов, соискателей и молодых учёных «Исследовательский потенциал молодых учёных: взгляд в будущее». – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2012. – С. 50-54.

20. Севостьянова Н. Т., Демерлий А. М., Баташев С. А., Бурцева А. В. Влияние давления CO на кинетику гидрокарбометоксилирования октена-1, катализируемого ацетатом палладия // Университет XXI века: исследования в рамках научных школ: Мат-лы научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, магистрантов и соискателей ТГПУ им. Л.Н. Толстого. – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2014.– С. 188-192.

21. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Аверьянов В.А. Демерлий А.М., Сурская С.А. Кинетические аспекты влияния моногидрата п-толуолсульфокислоты на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена // Сборник материалов IX региональной научно-практ. конф. аспирантов, соискателей и молодых учёных «Исследовательский потенциал молодых учёных: взгляд в будущее». – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2013. – С. 149-153.

22. Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Демерлий А.М., Родионова А.С. Влияние концентрации кислоты-сокатализатора на скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в присутствии каталитической системы $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ – PPh_3 – п-толуолсульфокислота // Сборник материалов VII региональной научно-практической конференции аспирантов, соискателей и молодых учёных «Исследовательский потенциал молодых учёных: взгляд в будущее». – Тула: Изд-во ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2011. – С. 279-282.

23. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Демерлий А.М., Соловьева О.В. Влияние концентрации предшественника катализатора на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена // XII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докл. Ч. I. – Новомосковск, 2010. – С. 132-133.