Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

На правах рукописи

# Демерлий Антон Михайлович

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент, Севостьянова Н.Т.

Тула 2016 год

## СОДЕРЖАНИЕ

Введени	e	4
Глава 1	. Современные представления о реакциях карбонилирования	
ненасы	щенных соединений (литературный обзор)	10
1.1.	Оксид углерода (II) в органическом синтезе. Практическое	
	значение реакций гидрокарбалкоксилирования	
	игидрокарбоксилирования	10
1.2.	Каталитические системы гидрокарбалкоксилирования	
	ненасыщенных соединений. Подходы в выборе	
	эффективных каталитических систем	18
1.3.	Современные представления о механизме реакций	
	гидрокарбалкоксилирования и влиянии различных	
	факторов на скорость и их селективность. Выбор	
	каталитической системы и объекта исследования	25
Глава 2	. Методика исследования гидрокарбалкоксилирования	
циклоге	ексена и октена-1	49
2.1.	Методика кинетического эксперимента	49
2.2.	Анализ реакционной массы	51
2.3.	Исходные реагенты и хроматографические образцы, их	
	очистка и критерии чистоты	53
2.4.	Оценка точности кинетического эксперимента	55
Глава 3	. Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования	
циклоге	ексена при катализе системой	
Pd(PPh <sub>3</sub>	3) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> – PPh <sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота	57
3.1.	Результаты кинетических экспериментов по исследованию	
	влиянияреагентов, компонентов каталитической системы и	
	температуры на скорость гидрокарбометоксилирования	
	циклогексена	58
3.2.	Обсуждение результатов исследования кинетических	

	закономерностей реакции гидрокарбометоксилирования	
	циклогексена. Механизм реакции	65
3.3.	Оценка изменения энтальпии в некоторых реакциях	
	лигандного обмена в системе гидрокарбометоксилирования	
	циклогексена	85
3.4.	Кинетическая модель реакции гидрокарбометоксилирова-	
	ния циклогексена	87
Глава 4	. Кинетика реакции гидрокарбометоксилирования октена-1	
при катализе системой Pd(OAc) <sub>2</sub> – PPh <sub>3</sub> –п-толуолсульфокислота		91
4.1.	Результаты экспериментов по исследованию влияния	
	концентрации реагентов и компонентов каталитической	
	системы на скорость и селективность	
	гидрокарбометоксилирования октена-1	93
4.2.	Интерпретация полученных результатов по	
	гидрокарбометоксилированию октена-1 в рамках	
	гидридного механизма	106
Заключен	ие	113
Литератур	Da	115
Приложен	ие 1	134
Приложен	ие 2	136
Приложен	ие 3	169
Приложен	ие 4	170

#### введение

В последние десятилетия промышленные производства С<sub>1</sub>-химии, использующие в качестве основных реагентов метан и оксиды углерода, неизменно следуют тенденции роста. Интерес к этой области продиктован рядом причин, в первую очередь – широкими синтетическими возможностями С<sub>1</sub>-химии, а также постепенным исчерпыванием традиционных источников углеводородного сырья и удорожанием нефтепродуктов. В этой связи актуальной задачей является разработка новых процессов на основе альтернативных сырьевых источников. Среди всего многообразия реакций с участием оксидов углерода особый интерес представляют каталитические процессы на основе оксида углерода (II), а также его смеси с водородом – синтез-газа. Так, в настоящее время наиболее крупнотоннажными процессами являются синтез метанола и жидких углеводородов из синтез-газа, гидроформилирование олефинов и карбонилирование метанола с получением уксусной кислоты. Развитие процессов, основанных на использовании оксида углерода (II), связано с рядом причин. Вопервых, получение СО ориентировано на альтернативные источники сырья: уголь, характеризующийся большими запасами, и отходы органической биомассы, которые постоянно пополняются. Во-вторых, на основе СО при выборе соответствующего катализатора и условий процесса можно получать широкую гамму продуктов, пользующихся коммерческим спросом, главным образом разнообразные кислородсодержащие органические соединения, такие как карбоновые кислоты, оксикислоты, ангидриды кислот, лактоны, спирты, простые и сложные эфиры, альдегиды и кетоны. В-третьих, использование эффективных катализаторов в процессах на основе СО открывает новые пути создания экологически безопасных ресурсосберегающих промышленных процессов и технологий органического синтеза. Наконец, исследование каталитических реакций карбонилирования вносит вклад в развитие металлокомплексного катализа.

Среди разнообразных реакций карбонилирования особый интерес вызывают реакции гидрокарбоксилирования и гидрокарбалкоксилирования ненасыщенных соединений, приводящие к образованию карбоновых кислот и их сложных эфиров. Гидрокарбалкоксилирование алкенов обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами синтеза сложных эфиров, такими как возможность одностадийного синтеза целевого продукта из дешевых и доступных реагентов, необратимость, благоприятная стехиометрия (продуктами реакции являются только сложные эфиры). При этом высокие скорости и селективность реакции, протекающей в мягких условиях, в значительной степени определяются выбором каталитической системы. Известно, что наиболее перспективными катализаторами с точки зрения активности и селективности по продукту линейного строения являются соединения палладия, промотированные свободными органофосфинами и сильными протонными кислотами. Исследование каталитического и селективного действия этих систем имеет как практическое, так и научное значение. Кинетические модели и модели селективности, являющиеся результатом подобных исследований, необходимы как основа для управления производительностью этих процессов. Изучение влияния температуры на скорость гидрокарбалкоксилирования открывает возможность определения его эффективных активационных параметров, которые в сочетании с результатами прямых кинетических экспериментов по изучению химического поведения некоторых предполагаемых интермедиатов открывают перспективу оценки энергий активации и тепловых эффектов элементарных стадий реакции и на их основе относительной стабильности каталитически активных и неактивных («балластных») комплексов.

Несмотря на очевидную актуальность таких исследований до сегодняшнего дня они практически не предпринимались. В этой связи на первом этапе работы для исследования в качестве модельной была выбрана реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота (TsOH):

$$+ CO + CH_3OH \longrightarrow COOCH_3$$
 (1)

С целью определения относительной термодинамической стабильности ряда интермедиатов, а также разработки кинетической модели процесса были проведены исследования влияния температуры и концентрации различных участников реакции на ее скорость.

Выбор циклогексена продиктован химической эквивалентностью его реакционных центров, обусловливающей образование единственного продукта гидрокарбалкоксилирования, метилциклогексанкарбоксилата, который может использоваться в качестве добавки к различным видам топлив и полимерам [1, 2].

С целью распространения выявленных для модельной реакции закономерностей на более сложный процесс с участием несимметричного алкена на втором этапе работы было предпринято кинетическое исследование гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH:

$$CH_{3}(CH_{2})_{5} - CH = CH_{2} + CO + CH_{3}OH$$

$$CH_{3}(CH_{2})_{5}CHCOOCH_{3} = b$$

$$CH_{3}(CH_{2})_{5}CHCOOCH_{3} = b$$

$$CH_{3}(CH_{2})_{4}CHCOOCH_{3} = c$$

Реакция осложняется образованием трех изомерных эфиров, из которых продукт нормального строения – метилпеларгонат – представляет интерес как реагент в синтезе ванилиламида пеларгоновой кислоты, физиологически активного компонента лекарственных мазей «Финалгон», «Капсикам» и т.п.

Целью работы стало 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.

В работе поставлены следующие задачи:

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

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) установленные кинетические закономерности гидрокарбометоксилирования циклогексена в диапазоне температур 358-398 К;
- установленные кинетические закономерности гидрокарбометоксилирования октена-1 в диапазоне температур 333-373 К, заключение о региоселективном протекании реакции по метилпеларгонату;
- интерпретация полученных результатов в рамках гидридного механизма гидрокарбалкоксилирования алкенов;
- заключение о соответствии полученного кинетического уравнения и кинетической модели гидрокарбометоксилирования циклогексена экспериментальным данным в исследуемых условиях;

7

- 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.

Полученные результаты вносят вклад в развитие представлений о кинетических закономерностях реакций с участием СО и ненасыщенных органических соединений, а также 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 работы состоит в следующем. 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 как прогностическая модель.

В работе использован кинетический метод исследования, для анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 использовались физико-химические методы: газо-жидкостная хроматография и хромато-масс-спектрометрия. Математическая обработка экспериментальных данных и построение графических зависимостей проводились с использованием программ MS Excel и Sigma Plot.

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

8

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), Международной научно-практической конференции «Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии» (Тула, 2011) и других международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

## ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О РЕАКЦИЯХ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

#### 1.1. Оксид углерода (II) в органическом синтезе. Практическое значение реакций гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования

В последние десятилетия применение оксида углерода (II) в органической химии приобретает все большее значение [2-6]. В частности, путем карбонилирования были получены карбоновые кислоты, их ангидриды, оксикислоты, спирты, лактоны, альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры и т.д. [7]. Одной из главных особенностей оксида углерода как реагента в металлокомплексном катализе является его способность внедряться в структуру координационных соединений по линии разрыва связей С-Ме и Н-Ме, где Ме – атом dметалла, отвечающий за каталитическую реакцию с участием СО. В результате подобных реакций образуются кислородсодержащие органические соединения [4,7-11]. Предпосылки для подобного рода внедрений определяются электронным строением молекулы монооксида углерода. Так, σ-донорные свойства молекула СО проявляет за счет несвязывающей пары электронов атома углерода с ярко выраженным р-характером и высокой энергией. В то же время вакантные π-разрыхляющие молекулярные орбитали СО способны к перекрыванию с заэлектронами полненными d-орбиталями металла-комплексообразователя [12,13]. Таким образом, о-компонента приводит к смещению электронной плотности от молекулы CO к металлу, а  $\pi$ -компонента – к переносу в обратном направлении. Эти компоненты обладают эффектом синергизма, т.е. взаимно дополняют, усиливают друг друга. Вследствие этого происходит упрочнение связи Ме-С, ослабление связи внутри молекулы СО и появляется возможность для образования новой связи по атому С: Me - C = O [13-15].

Процессы сочетания с участием СО позволяют получать из малых молекул более высокоорганизованные структуры. Эти процессы характеризуются низкой энтропией, что приближает их к процессам образования высокомолекулярных структур в природе, например, к фотосинтезу [13].

Реакции карбонилирования позволяют формировать углерод-углеродные связи в органических молекулах с одновременным введением в их структуру атомов кислорода. Варьирование структуры реагентов, природы и состава каталитических систем, а также условий проведения реакций открывает возможности получения разнообразных органических соединений, имеющих промышленное и препаративное значение [14,16-18].

В настоящее время ряд процессов крупнотонажного органического синтеза на основе СО не находят альтернативы:

1) синтез метанола [2,3,8]:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH;$$
 (1.1)

2) получение углеводородов по Фишеру-Тропшу [2,8-10]:

$$nCO + 2nH_2 \xrightarrow{CO} C_nH_{2n} + nH_2O, \qquad (1.2)$$

$$2nCO + nH_2 \xrightarrow{Fe} C_nH_{2n} + nCO_2; \qquad (1.3)$$

3) синтез уксусной кислоты в Монсанто-процессе карбонилированием спиртов [2,4,7,8,19,20]:

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH;$$
 (1.4)

4) синтез альдегидов гидроформилированием алкенов [2,4,7,8,18,19]:

$$RCH=CH_{2}+CO+H_{2} \longrightarrow RCH_{2}CH_{2}CHO ; \qquad (1.5)$$

5) получение пропионовой кислоты карбонилированием этена [4,7]:

$$CH_2 = CH_2 + CO + H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH.$$
(1.6)

Реакция (1.6) относится к реакциям гидрокарбоксилирования, которые наряду с гидрокарбалкоксилированием алкенов занимают заметное место среди

реакций карбонилирования, приводя к образованию карбоновых кислот и сложных эфиров [4,8,15,21-23]:

$$RCH=CH_{2}+CO+R'OH$$

$$RCH=COOR'$$

$$CH_{3}$$

$$RCH_{2}CH_{2}COOR'$$

$$(1.7)$$

где R'=H, Alk.

Карбоновые кислоты и их эфиры находят применение при получении синтетических смазочных материалов с повышенной химической и термической стабильностью, пластификаторов, моющих средств, ингибиторов коррозии, инсектицидов, антигрибковых и парфюмерных композиций, лекарственных препаратов [1-7,24]. Их используют в качестве реагентов при синтезе соответствующих спиртов и аминов [2,7,16].

Следует отметить ряд реакций гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования ненасыщенных соединений, перспективных с точки зрения промышленной реализации в основном или тонком органическом синтезе. Так, карбонилировние ацетиленовых углеводородов и их гомологов приводит к образованию разнообразных моно-, ди- и трикарбоновых кислот, их сложных эфиров, лактонов, ангидридов, циклических соединений [7,15,21-23,25,26]. Примером может служить реакция получения акриловой кислоты и ее производных, в частности сложных эфиров [4,8] - мономеров для получения пластмасс:

$$CH_{3}C \equiv CH+CO+CH_{3}OH \longrightarrow CH_{2} = \begin{array}{c} C-COOCH_{3} \\ | \\ CH_{3} \end{array}$$
(1.8)

Специфично протекает карбонилирование алкинолов. Продуктами подобных реакций (реакции (1.9)) могут являться сложные эфиры непредельных дикарбоновых кислот, метоксиалифатические кислоты, их сложные эфиры и лактоны [7].



Карбонилирование диенов также открывает возможности получения коммерчески ценных продуктов [2,20-23,27,28]. В качестве субстратов используются бутадиен-1,3 и его олигомеры, аллен, ди-, три- и олигомеры циклопентадиена, кетен [15,27,28]. Сложные эфиры или карбоновые кислоты, содержащие в своей структуре двойные связи, являются реагентами в тонком органическом синтезе. Встречаются данные о процессе синтеза формилвалериановой кислоты из бутадиена-1,3, включающего стадию гидроформилирования эфира пентен-4-овой кислоты [7]:

$$CH_{2}=CH-CH=CH_{2}+CO+ROH \longrightarrow CH_{2}=CHCH_{2}CH_{2}COOR \longrightarrow$$

$$(1.10)$$

Большое внимание уделяется синтезу нафтеновых кислот и их производных. Получаемые в результате продукты находят применение как растворители полимеров, красителей и каучука, компоненты лаков, антисептические средства, добавки к различным видам топлив, средства для пропитки древесины, предохраняющие ее от гниения, пластификаторы, смазочные масла, реагенты для получения биологически активных веществ и ингибиторы коррозии [1,2,6,7].

Циклоалканкарбоновые кислоты и их сложные эфиры, получаемые из циклоолефинов, СО, H<sub>2</sub>O, спиртов или фенолов [7,30,31], используются для синтеза лекарственных и медицинских препаратов [7]:

$$\langle \rangle$$
 + CO + ROH  $\rightarrow$  COOR , где R=H, Alk, Ar. (1.12)

Эфиры разветвленных карбоновых кислот были синтезированы карбонилированием  $\beta$ -алкилзамещенных  $\alpha$ -олефинов: 2-этилпентена-1, 2-бутилоктена-1, 2-октилдецена-1 и др., а также на основе алкенов линейного строения, например гептена-1 [7]. Из олефинов и СО можно получать и кетоны. Имеется описание процесса, в результате которого образовывался диэтилкетон. Кетоны также были получены путем карбонилирования высших олефинов (C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>) в смеси с этиленом на Rh- или Co-катализаторах [7].

В литературе описан синтез сложных эфиров коричной кислоты окислительным карбонилированием стирола [7,15,32-38].

$$CH=CH_{2} \qquad HC=CHCOOR$$

$$+ CO + ROH \xrightarrow{\frac{1}{2}O_{2}}{-H_{2}O} \qquad (1.13)$$

Сложные эфиры коричной кислоты используются в производстве лекарственных препаратов, душистых веществ, средств защиты растений и светочувствительных смол [7].

В литературе встречаются публикации, посвященные исследованию реакций гомологизации спиртов, кислот, сложных эфиров и олефинов взаимодействием последних с СО и H<sub>2</sub> [39,40].

Имеется ряд работ по карбонилированию сложных эфиров (реакции (1.14)).

$$RCO_2R' + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2COOR'$$
(1.14)  

$$RCO_2R' + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2COOR'$$
(1.14)

При обработке сложных эфиров моно- или дикарбоновых кислот синтезгазом в присутствии гомогенных соединений Rh и Co были получены альдегиды, карбоновые кислоты и их сложные эфиры. Простые и сложные эфиры при обработке синтез-газом в присутствии соединений Rh превращаются в смеси карбоновых кислот или их сложные эфиры, в которых алкильная группа содержит на одно звено CH<sub>2</sub> больше. Получаемые сложные эфиры, такие как тетрагептаноат пентаэритрита, используют в качестве компонентов смазочного масла, пластификаторов и поверхностно-активных веществ [7].

Помимо приведённых примеров ряд важных реакций карбонилирования имеет перспективу промышленной реализации в основном или тонком органическом синтезе. В первую очередь, это реакции сополимеризации СО и соответствующих алкенов, приводящие к образованию поликетонов [15,18,41-44]:

Наряду с олефинами в реакцию карбонилирования вступают и другие ненасыщенные соединения. Описан ряд процессов карбонилирования непредельных спиртов с образованием лактонов [45]. Встречаются данные по карбонилированию CN-содержащих олефиновых углеводородов с получением сложных эфиров соответствующих карбоновых кислот – исходных веществ для синтеза аминокислот [46].

Интерес представляет карбонилирование этиленоксида и его гомологов в присутствии сореагентов – воды, спирта или водорода [15,47-51]:

CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> + CO + ROH 
$$\longrightarrow$$
 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR, где R=H, Alk;  
(1.16)  
CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> + CO + H<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.  
(1.17)

В свою очередь, карбонилирование α-оксидов в отсутствии нуклеофильных агентов приводит к получению лактонов [52]:

$$CH_2 - CH_2 + CO \longrightarrow CH_2 - CH_2 0 - C = 0 .$$
(1.18)

α-Гидроксикарбоновые кислоты и их эфиры можно получить карбонилированием альдегидов [8,9,52]:

$$CH_2O + CO + H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH;$$
 (1.19)

$$CH_{3}CHO + CO + H_{2}O \longrightarrow CH_{3} - CH - COOH;$$

$$OH$$
(1.20)

$$CH_{3}CHO + CO + ROH \longrightarrow CH_{3} - CH - COOR .$$

$$OH$$
(1.21)

В случае карбонилирования ароматических альдегидов, продуктами являются смеси фенилуксусных кислот и их эфиров [53-55]:

$$ArCHO + 2 CO + ROH \longrightarrow ArCH_2COOR + CO_2, \qquad (1.22)$$

или арилмалоновых кислот и их эфиров [55]:

$$ArCHO + 2 CO + ROH \longrightarrow ArCH \xrightarrow{COOH} , \qquad (1.23)$$

$$ArCHO + 2 CO + ROH \longrightarrow ArCH \xrightarrow{COOR} (1.24)$$

где R=H, Alk.

Последние две группы реакций имеют широкие синтетические возможности ввиду наличия реакционных центров в ароматическом ядре и подвижностью атома водорода у α-углеродного атома карбоновых кислот и их эфиров.

Если в качестве органического субстрата выступают α-хлоркетоны, то продуктами карбонилирования являются β-кетокарбоновые кислоты и их эфи-

ры, являющиеся ценными промежуточными продуктами в тонком органическом синтезе [56-58]:



Следует отметить, что варьирование состава катализатора может существенно менять состав продуктов карбонилирования. Примером подобного влияния катализатора может служить реакция карбонилирования хлорбензола [59]. Так, если синтез проводить при катализе кислотой Льюиса (AlCl<sub>3</sub>), то реализуется известная реакция Гаттермана-Коха [3]:

$$\begin{array}{c}
Cl \\
+CO \\
\hline
H \\
Cl
\end{array} \\
-Cl
\end{array} .$$
(1.27)

Если реакция осуществляется при катализе системой PdCl<sub>2</sub>-AlCl<sub>3</sub>, то ее продуктом будет диарилкетон [3]:

$$2 + CO \xrightarrow{PdCl_2/AlCl_3} Cl \xrightarrow{-C} Cl + H_2.$$
(1.28)

Если в подобной системе хлорид алюминия заменить на хлорид галлия, то в качестве основного продукта реакции будет образовываться хлорангидрид арилкарбоновой кислоты [3]:

## 1.2. Каталитические системы гидрокарбалкоксилирования ненасыщенных соединений. Подходы в выборе эффективных каталитических систем

В качестве катализаторов реакций карбонилирования ненасыщенных соединений используются кислоты и комплексы переходных металлов [2,4,7,9,10,18,60].

Первая группа катализаторов включает сильные протонные кислоты, в частности H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, и кислоты Льюиса – AlCl<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, BF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·nROH, BF<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, BF<sub>3</sub>·nRCOOH (где n=1, 2) и т.д. [7,61]. В случае применения кислотных катализаторов в карбоксилировании алкенов и алкадиенов протонирование атомов углерода кратной связи протекает в соответствии с правилом Марковникова [11,18,60], приводя преимущественно к образованию разветвленных структур, что согласуется с известным рядом стабильности карбкатионов [11,62]:

$$R \xrightarrow[R]{} R \xrightarrow[R]{} R \xrightarrow[R]{} CH > R \xrightarrow[R]{} H_2.$$

Как следствие, кислотно-каталитическое карбонилирование сопровождается изомеризацией углеродного скелета исходного линейного ненасыщенного соединения. Продукты карбонилирования имеют разветвленное строение в αположении по отношению к функциональной группе [2,10,27,60]. В конечном счете, селективность таких процессов оказывается достаточно низкой, поскольку образуется смесь разветвленных карбоновых кислот или их сложных эфиров. Следует отметить, что области применения этих продуктов, как правило, довольно ограничены. В этой связи кислотные катализаторы карбоксилирования не нашли широкого применения и интересы исследователей сместились в область металлокомплексного катализа. Дальнейший анализ будет посвящен рассмотрению реакций гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования, катализируемых комплексами переходных металлов.

В качестве металлокомплексных катализаторов реакций карбоксилироваиспользовались соединения широкого круга переходных металлов. ния Наилучшие результаты были получены в случае применения соединений металлов VIII группы, таких как Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt [4,5,7,9,10,18,32-36,43,60,61,63,64]. Однако металлокомплексные катализаторы, как правило, характеризуются невысокой стабильностью и активностью. Повысить эти показатели удается путем применения промотирующих добавок, как следствие - каталитические системы реакций карбоксилирования отличаются сложным составом. Как правило, высокая эффективность катализатора обеспечивается совокупным действием нескольких факторов: типом металлакомплексообразователя, составом внутренней координационной сферы каталитического комплекса и его внешней сферы, а также характером внешних промоторов. На основании обобщенных литературных данных можно заключить, что среди разнообразных металлокомплексных катализаторов гидрокарбалкоксилирования наиболее высокую активность проявляют соединения палладия [4,17,33,65-68]. По-видимому, сочетание электронодонорных и акцепторных свойств Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>2+</sup> является наиболее оптимальным для взаимодействия палладиевого центра с молекулами реагентов (ненасыщенных соединений, спиртов и СО), что приводит к образованию высоко реакционно способных интермедиатов – участников каталитических циклов реакций карбоксилирования [11,12].

При использовании катализаторов на основе соединений металлов VIII группы в качестве лигандообразующих агентов используются олово-, азот-, фосфор-, мышьяк-, кислород-, сераорганические соединения, в частности ди- и триарилстибины, амины, пиридин и их производные, четвертичные аммониевые и пиридиниевые основания, трифенилфосфины и их функциональные про-изводные, дифосфиновые лиганды, ди- и триалкилфосфины, диарил- и триариларсины, триалкиларсины, хинолин, диалкил- и диарилсульфиды [4,7,13,15,17,18,32,34,43,54,59,63,64,66,69-89].

Внешние промоторы комплексов на основе d-элементов можно подразделить на три группы. К первой относятся указанные выше лигандообразующие агенты, которые добавляются непосредственно в реакционную массу как сокатализаторы вместе с каталитическими предшественником. Функцией таких промоторов является поддержание оптимального состава каталитического комплекса, в координационной сфере которого находятся одноимённые лиганды. В определенных случаях лигандообразующие агенты добавляются в избытке к предшественнику катализатора, представляющему собой соль металла VIII группы. В этом случае происходит формирование из соли предшественника катализатора каталитического комплекса и в то же время лигандообразующие агенты оказывают стабилизирующее действие на данный комплекс [86-89].

Вторую группу промоторов составляют карбонилы и галогениды металлов [86-89]. Наиболее широкое применение находят галогениды олова, свинца и германия [60,65,66,72,79,86-90]. Была также установлена промотирующая способность по отношению к катализаторам карбонилирования хлоридов меди (II), молибдена (VI), титана, таллия, железа, кобальта, никеля, хрома, палладия, цинка, сурьмы [7,86-89,91-95], карбонилов железа, кобальта, молибдена [7,78,86-89,92].

В третью группу промоторов входят соединения, выполняющие функцию источника гидрид-ионов, под действием которых в реакционных системах формируются гидридные комплексы металлов, являющиеся ключевыми интермедиатами в катализе карбонилирования в соответствии с гидридным механизмом этих реакций [4,15,55,86-89,94,96]. В эту группу следует отнести молекулярный водород [2,55,65,97,98], воду [4,6,96,97,99,100], галогеноводородные [2,4,6,18,59,97,101-103]. кислоты органические сульфокислоты [2,6,55,59,62,65,74,99,104-106], карбоновые кислоты [2,11,18,62,64,84,107], гетерополикислоты [57], спирты [6]. Роль этих соединений зачастую неоднозначна. Так, водород может выступать как восстановитель и переводить катализатор из активного состояния в неактивные металлические кластерные формы [4,97]. Наоборот, протонные кислоты способны окислять комплексообразователь до высшей степени окисления [6,70,94,96]. Следует отметить, что образование гидридных частиц из протонных кислот энергетически более выгодно, чем из

20

Н<sub>2</sub>, воды или спиртов, поскольку в случае кислот происходит заполнение электронами свободной орбитали протона [86-89]. Кроме того, протонные кислоты при формировании активных форм катализаторов являются поставщиками анионов, располагающихся во внешней координационной сфере каталитических комплексов [6,67,86-89,94,108]. Координирующая способность анионов влияет на степень доступности комплексообразователя при его взаимодействии с реагентами и, следовательно, на активность металлокомплексных катализаторов [6,67,94,108]. Следует отметить, что при достаточном избытке по отношению к каталитическому предшественнику эти анионы могут внедряться в его внутреннюю сферу [35,109,110]. Если в качестве сокатализаторов выступают сильные протонные кислоты, то соответствующий им анион является слабокоординирующим [4]. В этом случае, слабокоординирующий анион остается во внешней сфере комплекса и металлический центр катализатора более доступен для взаимодействия с реагентами, что является фактором повышения активности металлокомплексных катализаторов [86-89].

Ряды активности металлокомплексных катализаторов в зависимости от природы аниона кореллируют с кислотностью соответствующих сопряжённых кислот:

$$Cl^{-} \ll BF_{4}^{-} \ll CF_{3}SO_{3}^{-} \ll p-TsO^{-}, \qquad [4]$$

$$CCl_3COO^- << CF_3COO^- < CF_3SO_3^- < CH_3SO_3^- < p-TsO^-$$
. [109]

Вероятно, этот эффект может маскироваться сольватацией противоиона [99]. Об этом свидетельствует факт аномально высокой эффективности метансульфоаниона по сравнению с трифторметансульфоанионом в приведенном выше ряду активности.

Таким образом, эффективность каталитических систем, их активность, избирательность и стабильность, в значительной степени определяются их природой и составом. Остановимся на некоторых аспектах катализа реакций гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования, имеющих принципиальное значение для разработки научно обоснованных подходов по управлению скоростью и селективностью этих реакций и созданию эффективных каталитических систем [86,87].

Реакционная масса в процессах гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования формирует определённую окислительно-восстановительную среду, которая может влиять на стабильность каталитической системы, изменение стационарных концентраций ключевых интермедиатов каталитического цикла, скорость регенерации исходной формы катализатора, возможность перехода катализатора в малоактивные или неактивные формы. В этой связи детального исследования заслуживает изучение влияния на скорость и селективность реакций гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования восстановителей: водорода, СО, спиртов и фосфинов, а также окислителей – ионов водорода, молекулярного кислорода, добавок неорганических окислителей [69,78,86-89,111,112]. Подобная чувствительность каталитических систем к действию окислителей и восстановителей диктует жёсткие требования к чистоте исходных реагентов, так как примеси, обладающие окислительной или восстановительной функцией, могут маскировать истинную картину влияния каталитической системы на процесс. В то же время известны примеры, когда присутствие окислителя в системе оказывало благоприятное влияние на процесс. Так, хлорид меди (II) окисляет восстановленные формы  $Pd^0$  до  $Pd^{2+}$ , действующего как окислитель алкена или алкина в каталитическом цикле окислительного карбонилирования. Восстановленные формы меди, в свою очередь, также подвергаются окислению, что и завершает рецикл по катализатору [59,113-115]. В этом случае в систему принудительно вводятся два окислителя – Cu(II) и кислород – в количествах, обеспечивающих сбалансированность циклов окисления алкена и регенерации катализатора.

Наиболее опасным для каталитических систем является действие восстановителей, так как последние могут переводить металл-комплексообразователь в неактивные кластерные формы, являющиеся прообразом твёрдой фазы металла [4]:

22

$$Pd^{+2} + C_2H_4 + H_2O \longrightarrow Pd_{(TB.)} + CH_3CHO + 2H^+,$$
(1.30)

$$Pd^{+2} + CO + H_2O \longrightarrow Pd_{(TB.)} + CO_2 + 2H^+, \qquad (1.31)$$

$$Pd^{+2} + RCH_2OH \longrightarrow Pd_{(TB.)} + RCHO + 2H^+.$$
(1.32)

Необходимость предотвращения образования этих нульвалентных металлических форм и подавления нежелательных процессов дезактивации катализаторов требует организации процессов регенерации неактивных форм в активные или использования различных стабилизирующих лигандообразующих агентов – азотистых оснований, фосфинов, арсинов, стибинов, а также металлохлоридных промоторов [2,4,10,15,24,44,59,64,66-71,75,77,78,83,92,93,116], которые путем быстрого взаимодействия с предшественниками неактивных металлических форм комплексообразователя (нуль-валентные формы или кластеры) обеспечивают их регенерацию в активные формы:

$$Pd^{0} + 2PPh_{3} \rightarrow Pd^{0}(PPh_{3})_{2}, \qquad (1.33)$$

$$Pd^{0}(PPh_{3})_{2} + HX \rightarrow HPd^{+2}(PPh_{3})_{2}X.$$
(1.34)

Одним из наиболее часто применяемых способов регенерации катализаторов из их нуль-валентных форм является перевод их в устойчивые и активные гидридные формы действием сильных протонных кислот [4,32,34,67,72,96,117]:

$$HX + Pd^0 \to HPd^{+2}X. \tag{1.35}$$

При этом слабокоординирующий характер анионов сильных кислот придаёт металлическому центру катионный характер и препятствует агломерации частиц металла в кластеры вследствие кулоновского отталкивания.

Имеются также сведения о стабилизирующей роли галогенидов щелочных металлов и ПАВ на сульфонатные фосфин-палладиевые комплексы, функционирующие в двухфазных системах [66,78,82].

Данные по влиянию на комплексы металлов различных внешних лигандообразующих агентов, в том числе реагентов и растворителя, все еще не достаточно полны, поэтому выявление механизма их действия и вклада в каталитические циклы является актуальной задачей. Во-первых, систематические исследования влияния компонентов каталитической системы и реагентов на скорость гидрокарбалкоксилирования могут способствовать решению данной проблемы. С другой стороны, такие исследования позволят разработать кинетические модели этих реакций, являющиеся инструментом управления скоростью и селективностью процессов карбонилирования. Во-вторых, систематическое исследование влияния факторов скорости и селективности реакций карбонилирования позволит детализировать маршруты, ответственные за протекание основной и побочных реакций при карбонилировании алкенов. В этом плане можно выделить две группы побочных реакций, осложняющих основную. Первую группу составляют конкурирующие реакции карбонилирования по альтернативным реакционным центрам, приводящие к образованию изомерных карбонилсодержащих продуктов [15,61,78,82,94,113]. Предпосылками этих реакций являются наличие в структуре исходного линейного алкена двух реакционных центров – атомов углерода кратной связи, и изомеризация алкена, приводящая к смещению в его цепи двойной связи [9,10,59,68]. Вторая группа побочных реакций, сопровождающих карбонилирование алкенов, включает их полимеризацию и гидрирование, а в случае гидрокарбалкоксилирования эти реакции дополняются карбонилированием спиртов и образованием простых эфиров [9]. Удельный вес побочных реакций в значительной степени определяется типом и составом каталитической системы. Так, образованию карбоновых кислот и сложных эфиров нормального строения благоприятствует использование в качестве внешних лигандообразующих агентов тех фосфинов, которые содержатся в координационной сфере катализатора, в том числе бидентатных органофосфинов [4,7,15,18,33,65,68,78,82,94,114,118]. В то же время используемые в качестве сокатализаторов в металлокомплексном катализе протонные кислоты, стабилизируя каталитическую систему, ускоряют побочные реакции полимеризации, изомеризации и образования простых эфиров. Поэтому выбор оптимальной концентрации таких сокатализаторов должен быть основан на компромиссе

между требованиями стабилизации катализатора и минимизации побочных реакций.

#### 1.2. Современные представления о механизме реакций гидрокарбалкоксилирования и влиянии различных факторов на их скорость и селективность.

#### Выбор каталитической системы и объекта исследования

Наиболее перспективными катализаторами гидрокарбалкоксилирования являются комплексы палладия, промотированные свободными лигандообразующими агентами и сильными протонными кислотами: палладий как комплексообразователь проявляет большую активность по сравнению с другими металлами, что связано с благоприятным сочетанием в его нуль- и двухвалентных формах донорной и акцепторной способности по отношению к реагентам: алкенам, алкинам, алкадиенам, СО, спиртам и т.д. [12]. Как следствие – палладиевый центр образует с реагентами относительно устойчивые интермедиаты, обладающие в тоже время достаточной реакционной способностью в последующих реакциях каталитического цикла. В то же время донорно-акцепторные свойства этих форм палладия открывают перспективы варьирования состава координационной сферы под действием лигандообразующих агентов различной структуры, что оказывает влияние на активность катализатора, стабильность и селективность. В реакциях карбонилирования и, в частности, гидрокарбалкоксилирования, успешно апробированы промоторы, входящие в первую группу, описанные в предыдущей главе [4,7,10,15,17,18,24,28,32,43,53,59,60,64,72-74,78,82,83,86-89,91-94,95,119-123]. Специфические взаимодействия подобных агентов с металлами-комплексообразователями составляют основу их промотирующего действия. Так, наиболее эффективные лигандообразующие агенты – фосфины – относятся к о-лигандам, имеющим в дополнение к свободной паре электронов энергетически выгодную вакантную d-орбиталь [11]. С металломкомплексообразователем эти лиганды образуют донорно-акцепторную связь

путем взаимодействия своей неподеленной пары электронов с вакантными орбиталями металла. Одновременно происходит образование дополнительной πсвязи между комплексообразователем и лигандом путем взаимодействия вакантной d-орбитали последнего с заполненными несвязанными орбиталями металла. Это, в свою очередь, приводит к образованию дативной связи [12,14]. С одной стороны, сумма приведенных взаимодействий обусловливает достаточную прочность связей лиганд-металл. С другой стороны, объемные молекулы лигандов блокируют подход металлических центров друг к другу и предотвращают таким образом возможность образования неактивных металлических кластеров, являющихся предшественниками твердой металлической фазы. В этом проявляется функция лигандообразующих агентов как стабилизаторов каталитических систем. Эта точка зрения подтверждена рядом фактов по стабилизирующему действию триарилфосфинов на катализаторы – соединения палладия и других металлов VIII группы. В то же время объём лигандов и их дентатность являются факторами скорости и селективности гидрокарбалкоксилирования [15,67,68,79,86,87,96,121-123].

Пространственное строение палладиевых комплексов также оказывает влияние на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования. Так, фосфины, находящиеся в транс-положении относительно замещаемой группы, оказывают положительный эффект на скорость и селективность реакций карбонилирования, протекающих через такое замещение (транс-эффект) [11,13,124]. В то же время энергия связи металл-фосфин, по-видимому, является оптимальной для реализации синхронного процесса диссоциации комплексов и внедрения реагентов на вакантные места металла. Слишком прочная связь металл–лиганд затруднила бы реакцию диссоциации и образования вакантных мест в координационной сфере металла. С другой стороны, слишком малая прочность связи металл-лиганд означала бы и низкую прочность связи металл-реагент во вновь образованном комплексе. В этом случае концентрация интермедиатов с внедренными в их структуру молекулами реагентов была бы слишком низкой, чтобы обеспечить заметную скорость последующего превращения этих интермедиатов [124]. Приведённые рассуждения распространяются и на другие типы лигандообразующих агентов, таких как Sb-, As-, N- и S-содержащие органические соединения, поскольку их гетероатомы имеют неподелённые пары электронов и энергетически выгодные для образования дативной связи вакантные орбитали [86-89].

Встречаются работы по использованию в качестве промотора SnCl<sub>2</sub>. Имеется достаточный массив экспериментальных данных для трактовки ускоряющего и селективного действия SnCl<sub>2</sub> на реакции карбонилирования алкенов. Согласно имеющимся представлениям [94,125,126] наличие в реакционных системах соединений, диссоциирующих с образованием анионов хлора, приводит к превращению SnCl<sub>2</sub> в анион SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, обладающий высокой основностью и  $\pi$ акцепторными свойствами. Это обусловливает его способность вытеснять из координационной сферы каталитических комплексов практически любой из лигандов с образованием более активных и избирательных частиц в реакциях карбонилирования.

Функции промоторов второй группы (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, протонные кислоты, спирты) рассматривались в разделе 1.2. В этой связи отметим, что сильные протонные кислоты, являющиеся донорами слабокоординированных анионов, обеспечивают высокую эффективность Pd-содержащих и других каталитических систем, выражающуюся в увеличении скорости гидрокарбалкоксилирования и родственных им реакций на несколько порядков.

Несмотря на наметившийся в последние десятилетия значительный прогресс в разработке новых каталитических систем для широкого круга химических превращений, до настоящего времени нет однозначных результатов по использованию этих систем в реакциях карбонилирования. Имеются лишь отдельные частные публикации по этому вопросу [127-131]. В частности, установлено, что образование в ходе реакций карбонилирования палладиевых комплексов более высокой нуклеарности приводит к снижению активности каталитических систем. Это свидетельствует о том, что полиядерные комплексы яв-

27

ляются балластными формами катализатора, не проявляющими заметной активности [4,18,132].

B гомогеннокаталитических реакциях гидрокарбалкоксилирования наиболее эффективными с точки зрения стабильности, активности и селективности по продуктам линейного строения являются системы фосфинпалладиевый комплекс – свободный фосфин – сильная протонная кислота. Высокая активность таких систем позволяет проводить реакции в мягких условиях, которые, в свою очередь, обеспечивают их более высокую стабильность. Осуществление реакций гидрокарбалкоксилирования в гомогеннокаталитическом варианте даёт ряд преимуществ. Во-первых, это обеспечивает более высокую скорость процесса, так как в гомогенных реакциях практически каждый палладиевый центр доступен для субстрата. Во-вторых, гомогенные процессы являются удобными моделями для исследования, поскольку их протекание не осложняется явлениями диффузии и адсорбции. Иммобилизация любых форм палладия и других металлов VIII группы на твёрдых носителях [4,7,55,94,127,133-139] имеет очевидное преимущество, поскольку в этом случае отпадает необходимость в трудоёмких и дорогостоящих операциях по регенерации катализатора [4,95,140-142]. Тем не менее, остается неясным вопрос поддержания достаточно высокой активности таких катализаторов в течение длительного времени, поскольку компоненты реагирующей системы, обладая в той или иной мере донорно-акцепторными свойствами, могут вызывать отрыв активного компонента катализатора (Pd) с поверхности носителя [4].

Другое технологическое решение, позволяющее увеличить срок службы фосфинпалладиевых комплексов, основано на проведении процессов в двухфазных системах вода – органическая масса. Такие системы предполагают использование водорастворимых форм катализатора. Для этого в фосфиновые группы вводят высокополярные заместители, например, сульфонатные группы –SO<sub>3</sub>Na [9,70,104,106,142,143]. После проведения очередного цикла карбонилирования, водный слой, содержащий катализатор, легко отделяется от органических продуктов и возвращается в следующий цикл превращений. К недостаткам этого решения, прежде всего, относится заметное образование водяного газа, вступающего в реакцию, катализируемую теми же системами, что и карбонилирование [4]:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2, \tag{1.36}$$

а также реакция дезактивации палладиевого катализатора (реакция 1.31) [4]. Следствием протекания этих процессов является снижение скорости карбонилирования и перерасход оксида углерода (II) [4,144-146].

Анализ влияния различных факторов на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования непредельных соединений показывает, что в целом данные о роли компонентов Pd-содержащих систем в указанных реакциях неоднозначны. Это объясняется многомаршрутностью механизма реакций, сопряжённостью влияния различных факторов на их скорость и селективность, а также изменением удельного веса каждого из маршрутов в зависимости от состава реакционной массы, наличия в системе гидридных источников и их природы, характера анионов предшественника катализатора [86-89].

Вплоть до начала 2000-х годов авторы работ по гидрокарбалкоксилированию придерживались двух вариантов механизма – алкоголятного и гидридного. Предполагается, что ключевой каталитической частицей в алкоголятном механизме является алкоксикарбонильный комплекс (R'OOC)Pd, который далее вовлекается в каталитический цикл, составляющий суть алкоголятного механизма [4,15,18,67,96,147] (Схема 1). Ключевыми интермедиатами гидридного механизма являются комплексы типа  $HPdL_3$  которые генерируются в присутствии различных гидридных источников [4,14,67,96].





Алкоголятный механизм, хотя и используется в ряде работ по карбонилированию алкенов [4,17,147], не находит подтверждения в имеющихся данных по катализу этих реакций фосфинпалладиевыми комплексами в присутствии сильных гидридных источников – главным образом протонных кислот. Специально синтезированные карбоалкоксильные комплексы R'OOCPdCIL<sub>2</sub> (где L – лиганд фосфиновой природы) проявили инертность в условиях карбонилирования в различных средах (ТГФ, ацетон – метанол, диоксан – метанол и др.) [76,90]. С другой стороны, использование в качестве компонента реакционной среды п-бензохинона, благоприятствующего образованию алкоксикарбонильных палладиевых комплексов согласно реакции (1.37), не только не оказывает ускоряющего действия, но и ингибирует гидрокарбалкоксилирование [67,147].



Образование гидридных палладиевых интермедиатов может протекать в соответствии со схемами:

$$\overset{+2}{Pd} + CO + H_2O \longrightarrow \overset{\textcircled{}}{HPd} + CO_2 + H^+ \quad , \qquad (1.38)$$

$$\overset{+2}{Pd} + CH_{3}OH \longrightarrow \overset{\textcircled{}}{HPd} + CH_{2}O + H^{+} , \qquad (1.39)$$

$$\overset{+2}{Pd} + H_{2} \longrightarrow \overset{\textcircled{}}{HPd} + H^{+} , \qquad (1.40)$$

$$Pd^{0} + HX \longrightarrow \overset{\textcircled{}}{HPd} + X^{-} . \qquad (1.41)$$

Образующиеся гидридные формы вовлекаются в цикл превращений, результатом которых является образование продукта гидрокарбалкоксилирования (гидрокарбоксилирования) и регенерация исходной формы катализатора (Схема 2) [4,15,21-23,67,96].

Данные схемы носят упрощенный характер. В них не показано лигандное окружение палладиевого центра, стадии предварительного образования комплексов с переносом заряда при внедрении алкена и СО в координационную сферу палладия, а все стадии представлены как необратимые. Кроме того, эти схемы одномаршрутны и не отражают природу селективного гидрокарбалкоксилирования несимметричных непредельных соединений.

Схема 2.



В настоящее время большинство исследователей склоняется к гидридному механизму [2,15,20-21,56,58,86-89,92,96,114,148-150], ключевым интермедиатом которого является гидридный комплекс, образующийся на начальном этапе реакции в результате взаимодействия предшественника с гидридным источником. В пользу гидридного механизма приводится ряд веских аргументов. Вопервых, выделенные и идентифицированные в некоторых из этих реакций ацилпалладиевые комплексы RCOPdL<sub>2</sub>X (например, RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, где  $R - C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $C_7H_{15}$ ) проявляли высокую активность при взаимодействии со спиртами с образованием продуктов гидрокарбалкоксилирования – сложных эфиров [94,151]. Во-вторых, гидридные источники ускоряют подобные реакции. Следует отметить, что в ряде случаев в отсутствие гидридных исреакции гидрокарбалкоксилирования вообще точников не протекали [67,92,143]. В-третьих, показано что, синтезированные в условиях реакции карбонилирования in situ алкилпалладиевые комплексы  $[C_2H_5PdL_3](CF_3COO)$  и [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PdL<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> вступают в реакции с СО и водой, продуцируя в итоге пропионовую кислоту [81]:

$$\begin{bmatrix} C_2H_5PdClL_3 \end{bmatrix}^{\bigoplus} + CO = \begin{bmatrix} C_2H_5 & -C & PdL_2 \end{bmatrix}^{\bigoplus} + L \xrightarrow{+H_2O} CH_3CH_2COOH + HPdL_2.$$
(1.42)

В-четвертых, полученный независимым путём гидридный комплекс HPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl продемонстрировал активность как катализатор реакций гидрокарбалкоксилирования [152].

В-пятых, в одной из последних публикаций [153] указано, что образование комплексов [Pd(COOMe)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](TsO), являющихся ключевыми в алкоголятном механизме, было зарегистрировано при пониженной температуре (193 К). В растворе, содержащем свободную TsOH в семикратном избытке по отношению к палладиевым комплексам, при 293 К происходило превращение [Pd(COOMe)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](TsO) в гидридный [HPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](TsO). В другой работе [154] те авторы описывают превращение комплекса же trans- $[Pd(COOMe)_2(PPh_3)_2]$  в  $[Pd(COOMe)(OTs)(PPh_3)_2]$  в присутствии эквивалентного TsOH. В количества свою очередь, комплекс [Pd(COOMe)(OTs)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] при добавлении эквивалентного количества TsOH превращался в [Pd(OTs)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [154]. Вероятно, карбометоксильные комплексы палладия менее стабильны в присутствии сильных кислот, чем [HPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](TsO). Ранее та же группа авторов [96] уже приходила к подобному заключению. Как указано в работе [96], алкоголятный механизм также может действовать в гидрокарбалкоксилировании, однако не в том случае, когда в системе присутствует п-толуолсульфокислота, поскольку под действием кислот равновесие (1.43) смещается в левую сторону:

$$[Pd(CO)]^{2+} + CH_3OH \implies [Pd(COOCH_3)]^+ + H^+.$$
(1.43)

В основе предлагаемых в настоящее время маршрутов гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования алкенов лежат установленные закономерности влияния структуры и концентрации реагентов и компонентов каталитических систем на скорость и селективность этих реакций. Рассмотрим влияние этих факторов более подробно.

#### <u>Влияние каталитического предшественника на скорость гидрокарбал-</u> коксилирования и гидрокарбоксилирования

Данные по влиянию концентрации каталитического предшественника на скорость гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования имеют противоречивый характер. Так, одни авторы указывают на дробный порядок по палладиевому предшественнику [18,54,79,149], другие – на порядок больше единицы [24], а в ряде случаев отмечается первый порядок по предшественнику [32,67,96]. Следует отметить, что в цитируемых работах использовались разные каталитические системы. Так, в работе Нифтона [79] использовалась композиция  $Pd(PPh_3)Cl_2 - SnCl_2$ , в работе Эльмана с сотрудниками – система  $Pd(AcO)_2 - PPh_3 - п$ -толуолсульфокислота [24] и, наконец, в исследованиях группы Тониоло –  $Pd(PPh_3)_2(TsO)_2 - PPh_3 - п$ -толуолсульфокислота [67,96].

При этом в каждом отдельном случае авторы ограничиваются чисто формальными подходами при интерпретации порядков реакций, отличных от единицы. Так, более высокий порядок квалифицируется как результат катализа реакции многоядерными комплексами [24], а порядки ниже единицы, наоборот, как следствие превращения их в неактивные многоядерные комплексы [18,54,79]. Приведенные рассуждения оказываются уязвимыми, поскольку известно, что сильнокислые среды являются фактором разложения полиядерных форм палладия на мономерные формы [18,67,96,147] и на сегодняшний день нет каких-либо экспериментальных свидетельств о регистрации полиядерных форм палладия в растворах с высокой кислотностью.

#### <u>Влияние структуры и концентрации промоторов на скорость и селек-</u> тивность реакций гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования

При изучении влияния трифенилфосфина на скорость карбометоксилирования стирола при катализе системой  $Pd(OAc)_2$ фосфин p-TsOH [35] было показано, что наиболее оптимальным лигандом с точки зрения скорости реакции является незамещённый трифенилфосфин. Подобные результаты получены также при гидрокарбобутоксилировании гептена-1 в присутствии Pd(dba)<sub>2</sub> (dba - дибензилиденацетон), промотированного свободными фосфинами  $P(C_6H_5)_3$ ,  $P(4-CH_3C_6H_4)_3$ ,  $P(4-CH_3OC_6H_4)_3$ ,  $P(4-ClC_6H_4)_3$ ,  $P(2-C_5H_4N)(C_6H_5)_2$  и метансульфокислотой [99].

Концентрация фосфинового промотора в сочетании с концентрациями других участников реакции по-разному влияет на скорость процесса. Известны случаи тормозящего и ускоряющего действия трифенилфосфина на эти реакции [24,65,70,94]. В то же время в широкой области концентраций органофосфинов в ряде случаев зависимости скорости реакции проходят через максимум [67,96,121,123,149,155,156]. Также отмечается селективное действие трифенилфосфина и подобных ему лигандообразующих промоторов, способствующее увеличению выхода продуктов линейного строения.

Факт положительного влияния трифенилфосфина на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования объясняется оптимальной степенью связывания незамещенного фосфина с Pd-центром. Так, в работе [99] отмечается, что при наличии электронодонорных заместителей в трифенилфосфине координация гептена-1 с металлом должна быть энергетически невыгодной. В работе [123] получен ряд дифосфиновых лигандов, качественно согласующийся с активирующим действием электроноакцепторных заместителей в них. Наблюдаемое усиление промотирующих свойств фторзамещенного органодифосфина по сравнению с дифосфинами, содержащими электронодонорные заместители, интерпретируется авторами как результат усиления обратного донирования при образовании связей Pd-P в комплексах палладий-дифосфин. В то же время электроноакцепторные лиганды могут вызывать настолько прочное связывание алкена с палладиевым центром, что последующее внедрение молекулы СО в алкилпалладиевую связь становится энергетически невыгодным [99].

Вероятно, определенную роль в характере влияния органофосфинов на скорость гидрокарбоксилирования играет также стерический фактор, о чем свидетельствует следующий факт. Если объектом гидрокарбалкоксилирования является α-олефин, то увеличение концентрации фосфиновых лигандов способствует увеличению выхода изомеров нормального строения. В то же время увеличение объема заместителей в монофосфиновых лигандах вопреки ожиданию приводит к росту селективности по продуктам изостроения [4,15,65,71,94,98,110,157].

В рамках исследования влияния промотирующих добавок на скорость и селективность гидрокарбоксилирования интересны следующие данные по эффекту SnCl<sub>2</sub> в гидрокарбоксилировании гептена-1 при катализе комплексом  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  [151]. Добавление к комплексу палладия от 0,5 до 2 эквивалентов SnCl<sub>2</sub> вызывало увеличение скорости образования кислоты линейного строения, тогда как скорость образования кислоты изостроения снижалась. В результате селективность по изомеру нормального строения увеличивалась до 81-88% при  $[PPh_3]:[Pd]=2:1$  и до 93-95 % при  $[PPh_3]:[Pd]=4:1$ . Дальнейшее повышение концентрации SnCl<sub>2</sub> приводило к снижению скорости реакции, но селективность оставалась на прежнем высоком уровне. Отмеченный эффект SnCl<sub>2</sub>, также как и влияние фосфина на скорость и селективность реакций гидрокарбалкоксилирования трудно обосновать пространственными затруднениями на стадии внедре-

ния олефина в каталитический цикл. В то же время трактовка этим фактам может быть дана в рамках представлений о протекании реакций гидрокарбалкокилирования (гидрокарбоксилирования) параллельно минимум по двум маршрутам, различающимся составом координационной сферы исходного каталитического интермедиата и его избирательностью по отношению к конкурирующим реакциям образования линейных и разветвленных изомеров [86,87].

Особое место среди лигандов по характеру их влияния на скорость и селективность реакций гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования занимают би- и тридентатные лиганды. Анализ имеющихся данных по их влиянию на селективность гидрокарбалкоксилирования показывает, что переход от монофосфинов к дифосфинам и другим лигандообразующим агентам более высокой дентатности приводит к увеличению селективности по продуктам линейного строения [4,17,68,94].

Выше были рассмотрены функции кислотных промоторов в реакциях гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования. Действие этих соединений как сокатализаторов проявляется в ускорении реакции с ростом их концентраций [24,67,96,99,149,151]. При этом обращает на себя внимание специфический характер концентрационной зависимости скорости реакции, демонстрирующий лавинообразный рост активности в области низких концентраций с переходом в линейную зависимость при более высоких и последующим выходом на постоянное значение при достижении определенной пороговой концентрации кислоты в случае реакции с циклогексеном при катализе Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [86,87] и экстремальный характер при катализе Pd(OAc)<sub>2</sub> [155,156]. Снижение скорости гидрокарбалкоксилирования под действием высоких концентраций кислоты, в качестве которой использовался моногидрат TsOH·H<sub>2</sub>O [156], в последние годы трактуется авторами как результат дезактивации палладиевого катализатора с образованием металлической формы палладия в реакции с «водяным» газом. Рост скорости реакции с увеличением концентрации кислоты-сокатализатора отражает ее функцию как гидридного источника. Низ-

36
кие скорости в области начальных концентраций кислоты объяснялись авторами ее частичной нейтрализацией свободным трифенилфосфином:

$$TsOH + PPh_3 \longrightarrow HPPh_3 TsO^-.$$
(1.44)

Характер влияния сильных кислот на селективность гидрокарбалкоксилирования можно проиллюстрировать следующим примером. В гидрокарбометоксилировании октена-1 при катализе системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH с ростом концентрации кислоты с  $0,6 \cdot 10^{-2}$  до  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л селективность по метилпеларгонату снижалась с 78 до 60% при одновременном увеличении селективности по метил-2-метилкаприлату и метил-2-этилэнантату соответственно с 21 до 31% и с 13 до 19% [86,156]. Эти данные наглядно демонстрируют положительный характер влияния сильной кислоты на степень изомеризации октена-1, следствием которого является увеличение доли разветвленных эфиров. Данный пример наводит на мысль, что при планировании промышленных синтезов с целью получения продуктов нормального строения выбор оптимальной концентрации кислотного сокатализатора должен быть основан на компромиссе между требованиями ускорения процесса и достижения высокой селективности.

#### <u>Влияние концентрации и структуры алкенов на скорость и селектив-</u> ность гидрокарбалкокси- и гидрокарбоксилирования

Хотя имеется очень немного примеров сопоставления скоростей реакций гидрокарбалкоксилирования, можно выявить качественные тенденции эффектов структуры алкенов на их реакционную способность. В ряду линейных алкенов  $C_3$ - $C_{20}$  наибольшую реакционную способность в процессах, катализируемых системами Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> [79], Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·10[NEt<sub>4</sub>]SnCl<sub>3</sub> [79] и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – SnCl<sub>2</sub> [151], проявили алкены  $C_5$ - $C_7$ , причем снижение реакционной способности алкенов более высокой молекулярной массы согласуется с рядом их реакционной способности для других реакций карбонилирования

[2,4,8,10,18,60]. Есть предположение, что изменение реакционной способности в ряду  $C_2$ - $C_5$  связано не со структурой олефина, а с увеличением растворимости алкенов в реакционной массе по мере роста углеводородной цепи [72]. С другой стороны, олефины разветвленного строения с длинной углеводородной цепочкой плохо образуют комплексы с палладиевым центром [4,158]. Эти данные можно представить следующими рядами:

α-олефин > разветвленный α-олефин > внутренний олефин,

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

В то же время некоторые примеры демонстрируют аномальную реакционную способность отдельных алкенов, не согласующуюся с представлениями о стерических препятствиях при образовании комплексов алкенов с металломкомплексообразователем. Это, в частности, относится к повышенной по сравнению с α-олефинами реакционной способности норборнена и циклогексена в гидрокарбалкоксилирования реакции ИХ при катализе комплексом  $[Pd(MeCN)_2(PPh_3)_2](BF_4)_2$  [36]. Этот пример показывает, что даже при идентичности условий реакции сопоставление реакционной способности алкенов может быть некорректным из-за смены скоростьопределяющей стадии реакции при переходе от одного алкена к другому. Такая точка зрения подтверждается противоречивостью имеющихся данных по влиянию концентрации алкена на скорость реакции. Так, в работах [67,78,86,87,106,110,145,149,155-157,159-164] констатируется первый порядок по алкену, а в статьях [72,125] – нулевой. В ряде случаев, когда объектом карбонилирования являлся несимметричный алкен, отмечалось различие в порядках конкурирующих реакций гидрокарбалкоксилирования [33,94,114,160].

### Влияние О-нуклеофилов, их свойств и концентрации на скорость гидрокарбалкоксилирования

Анализ имеющихся данных по влиянию гидроксилсодержащих нуклеофилов на скорость и степень превращения реагентов в реакциях гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования позволил авторам расположить их в следующий ряд реакционной способности [4,7,10,66,110]:

 $H_2O > p-ROH > s-ROH > t-ROH > C_6H_5OH.$ 

В основе такого расположения нуклеофилов лежит усиление стерических препятствий, а вслучае фенола – снижение нуклеофильности, отражающееся на взаимодействии с интермедиатами каталитического цикла. Стерический фактор, вероятно, также обуславливает ряд реакционной способности спиртов нормального строения [16]:

 $CH_3OH > H-C_3H_7OH > H-C_4H_9OH > H-C_7H_{15}OH.$ 

Хотя подобные ряды определены в сопоставимых условиях, они вряд ли отражают соотношение способностей **O**количественно реакционных нуклеофилов в указанных реакциях. По нашему мнению, имеется ряд причин, маскирующих истинное соотношение реакционных способностей спиртов. Вопервых, корректное сопоставление их реакционных способностей может быть проведено лишь при условии, что во всех случаях реакция с участием спирта является скоростьопределяющей стадией процесса. Во-вторых, на результат брутто-реакции спирты и их аналоги могут влиять не только как реагенты, но и как сольватирующие агенты. Выделяют следующие виды эффектов: иондипольные взаимодействия с ионными парами каталитических интермедиатов, взаимодействия путем образования водородных связей между молекулами кислоты-сокатализатора и анионами внешней сферы каталитических комплексов [33,70,99,109,159]. Эти эффекты в той или иной степени могут оказывать влияние на энергетику каждой из стадий каталитического цикла, и, как следствие, оказывать влияние на скорость процесса и выход продукта. В-третьих, участие спиртов как О-нуклеофилов в реакциях лигандного обмена с каталитическими интермедиатами приводит к снижению концентрации последних и, как следствие, к замедлению реакции [15,24]. Очевидно, что при переходе от одного спирта к другому эти эффекты будут меняться и по-разному влиять на результирующую скорость реакции. В этом случае для сравнения реакционной способности спиртов наиболее применим метод конкурирующих реакций [62], который позволяет в условиях эксперимента поддерживать сольватационные свойства среды на постоянном уровне [86-89].

Следствием указанных эффектов является противоречивость полученных экспериментальных данных по влиянию концентрации спиртов на скорость гидрокарбалкоксилирования. Так, в работе [148] сообщается о нулевом порядке реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена по спирту при катализе системой PdCl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – HCl, в то же время Тониоло с сотрудниками установили первый порядок по CH<sub>3</sub>OH в этой же реакции, катализируемой системой  $Pd(PPh_3)_2(TsO)_2 - PPh_3 - TsOH$  [67]. Исследование гидрокарбалкоксилирования циклогексена метанолом и циклогексанолом при катализе близкими по природе системами  $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - TsOH$  и  $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - TsOH$  продемонстрировало зависимости скорости реакции от концентрации спиртов, проходящие через максимумы [86,87,149,156,164,165]. Анализ этих работ демонстрирует роль спирта как сольватирующего и лигандообразующего агента. Следует отметить, что в работах группы Тониоло в качестве растворителя использовался ацетон. При этом ацетон, обладая выраженными донорно-акцепторными свойствами, должен прочно удерживаться в координационной сфере палладиевого центра, блокируя действие метанола как лигандообразующего агента [87]. Следствием этого является участие метанола как реагента в скоростьопределяющей стадии и подавление реакций лигандного обмена с его участием. Это обусловливает первый порядок реакции по спирту. В то же время используемый авторами [86,87,149,156,164,165] в качестве растворителя толуол, являющийся более слабым лигандообразующим агентом, в реакциях лигандного обмена с метанолом или циклогексанолом может легко вытесняться из координационной сферы палладия, что приводит к образованию неактивных или малоактивных комплексов. По мнению авторов [86,87,148,149,156,157,164-167,169], противоборство двух факторов – действия спирта как реагента и его участия в дезактивации катализатора посредством лигандного обмена – и обусловливает наблюдаемые экстремальные зависимости скорости реакции от концентрации спирта. Подобное объяснение такого рода зависимости встречается в работах

группы Тониоло [110] при наблюдаемом изменении порядка по спирту от первого к дробному в реакции гидрокарбалкоксилирования стирола, катализируемой системой Pd(OAc)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота. В работе российских авторов [161] получен противоположный результат при исследовании той же реакции в условиях катализа сходной системой Pd(dba)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – p-TsOH. Было обнаружено, что порядок реакции по н-бутанолу меняется с ростом его концентрации от нулевого до второго. По их мнению, подобное явление связано с усилением ионизирующей способности реакционной среды с ростом концентрации спирта-нуклеофила. Ключевыми интермедиатами каталитических циклов, формируемыми в присутствии сильных протонных кислот, являются гидридные комплексы катионного типа, связанные в ионные пары со слабокоординирующими анионами этих кислот. Увеличение сольватирующей способности среды приводит к увеличению степени ионизации ионных пар, что делает палладиевые центры более доступными для взаимодействия с реагентами. В конечном счете, такое действие спирта приводит к увеличению активности катализатора и имитации более высокого порядка по спирту.

Следует указать, что в цитируемых работах использовались разные спирты (метанол, циклогексанол и н-бутанол) и растворители (толуол и диоксан). Очевидно, что в случае использования толуола [110], увеличение концентрации спирта приводит к прогрессированию реакций лигандного обмена и сольватации противоиона TsO<sup>-</sup> в гидридном интермедиате. Первый эффект должен приводить к снижению каталитической активности, т.к. внедряющийся в координационную сферу метанол блокирует подход реагентов к палладиевому центру в большей степени, чем слабокоординирующая молекула толуола. Второй эффект, способствуя ионизации гидридных комплексов, должен наоборот, повышать их активность. По-видимому, сочетание этих эффектов приводит к наблюдаемому дробному порядку реакции по спирту. В случае гидрокарбобутоксилирования стирола [161] используемый растворитель, диоксан, близок к н-бутанолу по своим координирующим свойствам [170]. В этом случае доминирующую роль играет сольватация бутанолом ионной пары гидридных ком-

41

плексов, приводящая к её ионизации, росту активности и, как следствие, к увеличению скорости реакции с увеличением концентрации спирта. Дополнительным подтверждением справедливости представленных здесь предположений являются данные по влиянию спирта на скорость гидрокарбалкоксилирования октена-1, катализируемого системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – p-TsOH [86,157], в которых обнаружен и описан ярко выраженный максимум на зависимости скорости реакции от концентрации CH<sub>3</sub>OH, свидетельствующий о значительном вкладе в формирование стационарных концентраций каталитических комплексов реакций лигандного обмена. Как и в работе Тониоло с сотр. [110], в качестве растворителя авторы использовали толуол, который мог легко вытесняться из координационной сферы каталитических комплексов умеренным  $\sigma$ -донором - метанолом. Следствием этого, вероятно, и являлся переход части катализатора из активной формы в неактивные и наблюдаемое снижение скорости гидрокарбометоксилирования.

### <u>Влияние</u> давления СО на скорость и селективность реакций гидрокарбалкокси- и гидрокарбоксилирования

В зависимости от каталитической системы, условий реакции и концентрации реагентов парциальное давление CO (P<sub>CO</sub>) может выступать как фактор ускорения реакций [16,65,70,78] и фактор их торможения [10,70]. В некоторых обнаружен нулевой порядок ПО CO [4], работах в другх работах [67,86,87,89,96,149,155-157,164-167,171] – зависимости скоростей реакций от Р<sub>со</sub>, имеющие максимум. Однако приведенные данные не противоречат друг другу. При сравнительно узких интервалах варьирования Р<sub>СО</sub> в одних случаях выявлялась область ускоряющего действия СО, в других – тормозящего, в третьих – область нечувствительности реакции к Р<sub>СО</sub>, соответствующая значениям скоростей, близких к максимуму. Обнаруженные экстремальные зависимости скорости реакции от P<sub>CO</sub> трактуются как результат действия двух факторов [67,86,87,89,96,149,155-157,164-167,171]. С одной стороны, СО вовлекается в

процесс как реагент и отвечает за образование ацильной составляющей в комплексных интермедиатах каталитических циклов, с другой – вовлекаясь в реакции лигандного обмена с интермедиатами этих циклов, переводит катализатор в неактивные или малоактивные формы. Интересно, что в ряде случаев наблюдался порядок по  $P_{CO}$  больше 1 [32,71,94,114,160], что объяснялось следующим образом. Часть целевых продуктов образуется в каталитических циклах, включающих в качестве интермедиатов комплексы палладия, содержащие иное, по всей видимости, большее число молекул CO, чем интермедиаты основного каталитического цикла [32,71,94,114,160].

В подавляющем большинстве случаев отмечается снижение селективности по линейным продуктам с ростом  $P_{CO}$ . Э. С. Петров с сотр., изучая скорости образования изомеров как функции  $P_{CO}$  в реакциях карбонилирования, катализируемых системой  $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - H_2O$ , установили, что образование разветвлённого изомера имеет более высокий порядок по  $P_{CO}$ , чем реакция образования продукта линейной структуры [32,94,160]. Этот факт подтверждает предположение о параллельных каталитических циклах, отличающихся количеством молекул СО в координационной сфере их ключевых интермедиатов. При этом комплексы, содержащие в своей координационной сфере большее число молекул СО, должны обладать меньшей избирательностью по отношению к образованию продуктов линейного строения: внедрение в координационную сферу палладия карбонильных лигандов, являющихся сильными акцепторами, должно повышать кислотность водорода в его гидридных комплексах и их способность к присоединению к алкенам по правилу Марковникова, приводящему к образованию разветвленных продуктов [94].

### <u>Влияние температуры на скорость и селективность реакций гидрокар-</u> балкокси- и гидрокарбоксилирования

В условиях эффективного массообмена температура является фактором ускорения реакций гидрокарбалкоксилирования [67], однако верхний предел

температурного диапазона, в котором соблюдается уравнение Аррениуса, определяется двумя факторами: разложением катализатора [4,54,66,70,117] и видом кинетического уравнения реакции, представляющего собой дробнорациональную функцию, что связано с множественностью форм каталитических интермедиатов, участвующих в цикле превращения реагентов и в тупико-[11,30,32,67,71,87,94,96,114,149,153,155,156,161,164-166,169]. вых реакциях Эффективные константы, входящие в слагаемые знаменателя таких уравнений, характеризуются различными эффективными энергиями активации, что предполагает различный рост этих слагаемых с увеличением температуры. Это обуславливает необходимость проведения детальных исследований влияния температурного фактора на скорость реакций с целью определения эффективных энергий активации и оптимальных условий проведения реакций. В работе [157] установлено, что селективность по метилпеларгонату, выраженная через соотношение констант  $\frac{k_{\rm H}}{k_{\rm nom}}$ , в реакции гидрокарбометоксилирования октена-1 при катализе системой  $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - TsOH$  следует уравнению Аррениуса в диапазоне температур 347-396 К. Характер этой аррениусовской зависимости свидетельствует о слабом снижении селективности по н-эфиру с ростом температуры.

В целом, как уже отмечалось авторами работы [171], имеющиеся на сегодняшний день результаты исследований температурного влияния на кинетику этих реакций немногочисленны и фрагментарны. Так, при гидрокарбалкоксилировании пропилена первичными, вторичными и третичными спиртами, катализируемом Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, при 363-403 К [66] получены высокие выходы с селективностью 40-50 % по эфирам бутановой кислоты. В гидрокарбалкоксилировании стероида андростена-16 этиленгликолем и СО при катализе Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub> при увеличении температуры от 323 до 423 К [17] установлено увеличение конверсии с 27 до 92 %. При исследовании каталитического моно- и поликарбонилирования этилена в производные пропионовой кислоты и поликетоны [43] на основе полученных значений эффективной энергии активации сделан вывод о смене лимитирующей стадии процесса (стадия координации этилена с палладиевым центром и стадия внедрения этилена по связи Pd-ацил) при увеличении температуры выше 363 К. Первые попытки детального исследования влияния температуры были предприняты в работах по Pd-катализируемому гидрокарбалкоксилированию этилена [96] и циклогексена [67]. В результате исследования гидрокарбалкоксилирования этилена в метилпропионат [96] при катализе  $Pd(PPh_3)_2(TsO)_2$  установлено нелинейное увеличение TOF с ростом температуры в диапазоне 323-393 К и зафиксирован факт разложения палладиевого катализатора при температуре выше 363 К. В диапазоне 273-364 К получены экстремальные зависимости TOF от концентрации трифенилфосфина и гидридных источников – *p*-TsOH, воды и водорода. Во всех случаях с ростом температуры наблюдалось увеличение TOF, однако активационные параметры реакции в работе не определялись. В дальнейшем той же группой авторов были представлены результаты исследования влияния концентрации ряда участников реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена [67] на ее скорость в диапазоне температур 353-373 К. На основании температурных зависимостей трех эффективных констант кинетического уравнения реакции были расчитаны эффективные энергии активации. Однако полезной информации из этих величин извлечь не удалось, поскольку их интерпретация возможна главным образом путем сопоставления, а полученные в цитируемой работе единичные значения эффективных энергий активации не позволили этого сделать. В этой связи дальнейшее изучение влияния температуры на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования остается актуальным.

### <u>Влияние сольватационного фактора на скорость и селективность реак-</u> ций гидрокарбалкокси- и гидрокарбоксилирования

Важнейшим фактором эффективности протекания гидрокарбалкоксилирования и гидрокарбоксилирования является реакционная среда [24,96,97,108]. Наиболее чувствительны к этому фактору реакции, ключевыми интермедиатами в циклах которых являются гидридные комплексы катионного типа. В этом случае они представляют собой высокополяризованные ионные пары и подвергаются воздействию диполей растворителя. С другой стороны, если во внешней сфере комплекса присутствует кислородсодержащий анион, то при наличии в молекулах участников реакции протонизированных атомов водорода [62] появляются предпосылки для сольватации этого аниона путем образования водородных связей. Также не исключен вариант диссоциации ионной пары с образованием доступного для атаки реагентами палладиевого центра. Наиболее подробно различные аспекты влияния среды на реакции гидрокарбалкоксилирования рассмотрены в работах Э.С. Петрова с сотр. [99,108]. Так, на примере гидрокарбобутоксилирования фенилацетилена, катализируемого системами Pd(dba)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH (A) и PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH (Б), авторы выявили заметный эффект растворителей на активность этих каталитических систем при относительно небольших вариациях в их региоселективности. При катализе системой А реакция в среде аренов, простых и сложных эфиров протекала быстрее, чем в хлоралканах, кетонах, высокополярных средах и бутаноле. Эти данные нельзя однозначно описать влиянием какого-либо конкретного фактора. Однако очевидно, что значительную роль в активности каталитической системы играет полярность растворителя, его донорные и акцепторные свойства. Полярные растворители способны сольватировать катионный центр, блокируя его координационные места. Это обусловливает возможность превращения каталитических интермедиатов в менее активные частицы путем лигандного обмена, что приводит к существенному снижению скорости реакции в таких растворителях как пентанон-3, бутанол-1 и N,N-диметилформамид. С другой стороны, как уже отмечалось, сильно сольватирующие растворители одновременно способствуют диссоциации ионных пар каталитических интермедиатов и таким образом действовуют в направлении увеличения скорости реакции. Однако это предположение не нашло подтверждения в опытах по влиянию бутанола-1 на скорость гидрокарбобутоксилирования фенилацетилена при катализе системой А [108]. Тем не менее, при гидрокарбобутоксилировании стирола при катализе системой А, наблюдалось заметное ускоряющее действие на реакцию бутанола-1, выразившееся в прогрессивном увеличении порядка реакции с ростом его концентрации [160]. Следует отметить, что ускоряющий эффект обнаружен авторами в условиях более высоких концентраций бутанола-1. В то же время данные по каталитической системе Б свидетельствуют о значительном ускоряющем действии бутанола-1 на реакцию гидрокарбобутоксилирования фенилацетилена. В бутаноле-1 активность катализатора была достаточно велика и соизмерима с активностью в неполярном и слабокоординирующем толуоле [108].

В целом эти данные согласуются с результатами тех же авторов по гидрокарбобутоксилированию гептена-1, катализируемому системой Pd(dba)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H [94].

В то же время полученный группой А.Р. Эльмана [24] ряд скоростей гидрокарбалкоксилирования изобутилена ментолом в различных растворителях

 $C_6H_6 > п$ -ксилол > диоксан >  $CH_2Cl_2 >$  ацетон

объясняется авторами как результат увеличения координирующей способности растворителей, которая затрудняет реакции лигандного обмена интермедиатов каталитического цикла. Эту точку зрения подтверждают данные работы [99], в которой описывается тормозящее действие 1-метилпирролидинона-2, ДМФА и дихлорметана на реакцию гидрокарбоксилирования гептена-1. Значение роли реакций лигандного обмена как типа специфической сольватации было отмечеитальянских [34,67,96] российских но группами И авторов [86,87,149,155,156,164-166], обнаруживших экстремальные зависимости скорости реакций гидрокарбалкоксилирования от концентрации тех участников реакции, которые обладают достаточно выраженными донорными и акцепторными свойствами.

Анализ литературных данных по гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилированию алкенов показывает, что с точки зрения активности, стабильности и возможности увеличения селективности по продуктам линейного строения наиболее перспективны фосфинпалладиеве комплексы, промотированне сво-

47

бодными органофосфинами и сильными протонными кислотами. Систематические исследования влияния всей совокупности факторов на указанные реакции с целью построения обоснованных маршрутов их протекания и создания на их основе кинетических моделей и моделей селективности, позволяющих прогнозировать степень конверсии реагентов и производительность процессов, лежат в основе разработки промышленных процессов получения карбоновых кислот и их сложных эфиров. Существующие представления о механизме реакций гидрокарбалкоксилирования способствуют решению этих задач. Несмотря на заметный прогресс в понимании механизма реакций карбоксилирования, все еще остаются проблемы в интерпретации влияния ряда факторов. Это, прежде всего, относится к интерпретации влияния протонных кислот и лигандообразующих агентов как внешних промоторов, влияния спирта как реагента, лигандообразующего и сольватирующего агента, а также влияния реакционной среды и темературы [88]. В этой связи нами в качестве объектов систематических кинетических исследований были выбраны реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1, в качестве катализаторов – соединения палладия, промотированные одним из наиболее эффективных монофосфиновых промоторов – PPh<sub>3</sub> – и п-толуолсульфокислотой. Полученные данные по влиянию компонентов каталитической ситемы и реагентов на скорость модельной реакци циклогексена послужили основой для интерпретации результатов исследования более сложной системы, субстратом карбонилирования в которой выступал октен-1.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА И ОКТЕНА-1 2.1. Методика кинетического эксперимента

Кинетические эксперименты проводили в периодическом реакторе, схема которого представлена на рисунке 2.1, в соответствии с описанной ранее методикой [86-89].



#### Рисунок 2.1. Схема установки гидрокарбалкоксилирования алкенов 1 – автоклав; 2 – рубашка для обогрева; 3 – магнитная мешалка; 4 – трубка подачи СО; 5 – шток; 6 – фторопластовые уплотнители; 7 – уплотнительные болты; 8 – фторопластовое уплотнительное кольцо; 9 – фторопластовая трубка; 10 – хромель-копелевая термопара; 11 – капилляр пробоотборника; 12 – холодильник; 13 – вентиль; 14 – «корзинка» с катализатором; 15 – ёмкость для отбора проб; 16 – манометр; 17 – баллон с оксидом углерода (II); 18 – трубка пробоотборника

Реактор представлял собой автоклав (1), снабжённый рубашкой (2), трубкой подачи СО (4) и пробоотборником (9,11,18). Автоклав вместимостью 120 мл был изготовлен из диамагнитной нержавеющей стали X18H10T, что позволяло использовать для перемешивания магнитную мешалку (3). Температуру в автоклаве (1) контролировали с помощью предварительно откалиброванной хромель-копелевой термопары (10). Поддержание заданной температуры в реакторе обеспечивалось циркулированием через рубашку термостатируемого высокотемпературного органического теплоносителя (ВОТ). Давление в авто-клаве измеряли образцовым манометром (16) [86-89].

Кинетический эксперимент включал следующую последовательность операций. Раствор реагентов в толуоле загружали в автоклав, а компоненты каталитической системы помещали в «корзинку» (14), закреплённую в верхней части реактора. Автоклав закрывали, трижды продували оксидом углерода (II) при комнатной температуре и давлении СО 0,5 МПа, после чего температуру реакционной массы и давление СО доводили до заданных значений при интенсивном её перемешивании. При достижении необходимых значений температурь и давления резко опускали шток с корзинкой, обеспечивая одновременный ввод всех компонентов каталитической системы в реакционную массу, и с этого момента вели отсчет времени реакции. В ходе эксперимента через определённые промежутки времени отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии.

По окончании опыта нагрев прекращали, автоклав охлаждали, сбрасывали давление и извлекали реакционную массу [86-89].

С целью обеспечения протекания реакции в кинетической области опыты проводили в условиях соблюдения неравенства (2.1) [67], что обеспечивалось путём варьирования частоты оборотов мешалки.

$$\frac{r}{k_L C_{CO}} < 0.1 \tag{2.1}$$

где r – скорость реакции (моль/(л·с),  $k_L$  – объемный коэффициент массопередачи (с<sup>-1</sup>),  $C_{CO}$  – концентрация СО в жидкой фазе (моль/л).

Коэффициент массопередачи рассчитывали согласно формуле [67]:

50

$$k_{L} = 1,48 \cdot 10^{-3} N^{2,18} \left(\frac{V_{g}}{V_{L}}\right)^{1,88} \left(\frac{d_{I}}{d_{T}}\right)^{2,16} \left(\frac{h_{1}}{h_{2}}\right)^{1,66}, \qquad (2.2)$$

где N - скорость перемешивания (Гц);  $d_I$  – диаметр мешалки;  $d_T$  – диаметр реактора;  $h_I$  – расстояние от мешалки до дна реактора;  $h_2$  – высота жидкостного слоя,  $V_g$  – объём газовой фазы и  $V_L$  – объём жидкой фазы.

#### 2.2. Анализ реакционной массы

Анализ реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет 162» с пламенно-ионизационным детектором. В опытах по гидрокарбометоксилированию циклогексена деление осуществлялось с использованием стеклянных колонок длиной 3 м и диаметром 3 мм на Хроматоне N-AW-DMCS с диаметром частиц 0,16÷0,2 мм с 3% XE-60 при расходе газаносителя (аргона) 30 мл/мин., температуре испарителя 250 °C в режиме программирования температуры в диапазоне от 75 до 200°C при скорости подъёма температуры 6°C/мин. При анализе реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1 разделение веществ проводили на Хроматоне N-AW-DMCS с диаметром частиц 0,125÷0,16 мм с 15% Аріеzon L, при расходе газа-носителя (аргона) 30 мл/мин., температуре испарителя 225 °C в режиме программирования температуры в диапазоне от 65 до 165°C при скорости подъёма температуры в диапазоне от 65 до 165°C при скорости подъёма температуры в диапазоне от 65 до 165°C при скорости подъёма температуры в диапазоне от 65 до 165°C при скорости подъёма температуры в ния температуры в диапазоне от 65 до 165°C при скорости подъёма температуры в 8°C/мин.

При исследовании гидрокарбометоксилирования октена-1 идентификация пиков изомерных разветвленных эфиров осуществлялась методом хроматомасс-спектрометрии с использованием аппаратно-программного комплекса на базе газового хроматографа "Кристалл 5000.1" с масс-спектрометрическим детектором TRACE DSQ с кварцевой капиллярной колонкой (длина 30 метров, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная жидкая фаза - 5% фенилполисилоксан TR-5MS, толщина пленки 0,25 мкм) при следующих заданных условиях: - температура инжектора 280°С;

- программирование температуры термостата колонки в диапазоне 80-280°С со скоростью нагрева 10°С/мин;

- газ-носитель - гелий (особо чистый), скорость потока – 1,0 мл/мин.;

- время анализа – 28 мин;

- деление потока 1:8;

- масс-селективный детектор в режиме электронного удара (70 эВ);
- температура источника ионов 200°С;
- температура интерфейса 250°С;
- заданный диапазон атомных единиц масс (a.e.м.) 42 450.

Масс-спектры реагентов (октена-1 и образовавшегося в ходе реакции октена-2) и продуктов (метиловых эфиров нонановой, 2-метилоктановой и 2этилгептановой кислот) в реакционной массе гидрокарбометоксилирования октена-1 представлены на рис. 1 в Приложении 1.

Идентификацию остальных реагентов и продуктов реакций гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 при хроматографировании проводили по временам удерживания, которые определяли при анализе чистых веществ.

Расчет концентраций определяемых компонентов осуществлялся методом внутреннего стандарта, в качестве которого для обеих исследуемых систем использовался о-ксилол. Калибровочные коэффициенты определяли путем хроматографирования стандартных растворов. Поскольку чувствительность пламенно-ионизационного детектора к изомерным веществам одинакова, для расчета концентраций метиловых эфиров 2-метилоктановой и 2-этилгептановой кислот использовали тот же калибровочный коэффициент, что и для метилового эфира нонановой кислоты. Площади пиков определяли с использованием интегратора МультиХром. Типичные хроматограммы реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена и октена-1 представлены на рис. 2 и 3 соответственно (Приложение 1). При анализе проб реакционной массы обеих систем гидрокарбометоксилирования пиков посторонних веществ обнаружено не было.

Точность хроматографического анализа реакционной массы оценивали по величине относительной ошибки определения по формуле:

$$\Delta = \frac{S \cdot t(P, f)}{\overline{C} \cdot \sqrt{n}} \cdot 100\%.$$
(2.3)

Воспроизводимость хроматографического анализа оценивали по величине относительного стандартного оклонения по формуле:

$$\mathbf{S}_{\mathrm{r}} = \frac{\mathbf{S}}{\overline{\mathbf{C}}} \cdot 100\%. \tag{2.4}$$

Точность анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена составила 98,0-99,0 %, воспроизводимость результатов – 99,5-99,9 %. Точность анализа реакционной массы гидрокарбометоксилирования октена-1 составила 97,0-97,5%, воспроизводимость результатов – 98,0-98,5%.

#### 2.3. Исходные реагенты и хроматографические образцы, их очистка и критерии чистоты

В качестве исходных регентов использовали циклогексен, октен-1, метанол, оксид углерода (II), в качестве компонентов каталитической системы – дихлоробис(трифенилфосфин)палладий, ацетат палладия, трифенилфосфин, моногидрат п-толуолсульфокислоты, в качестве растворителя – толуол, в качестве внутреннего стандарта для хроматографии – о-ксилол.

Синтез Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> осуществляли согласно методике, описанной в [172] из хлорида палладия (II) и трифенилфосфина. В коническую колбу вместимостью 100 мл помещали 0,5 г PdCl<sub>2</sub>, добавляли 25 мл этанола, подкисленного 3 мл концентрированной соляной кислоты, и растворяли при нагревании (50-60°C) до исчезновения нерастворившихся частиц. В другую такую же колбу помещали 2 г трифенилфосфина и растворяли в 30 мл этанола при слабом нагревании. Затем растворы быстро сливали, перемешивали, выдерживали 5-10 мин, и выпавший жёлтый мелкокристаллический осадок отфильтровывали через бумажный фильтр. Осадок промывали на фильтре этанолом до отрицательной реакции на ион хлора. Промытый комплекс сушили в сушильном шкафу. Данные, полученные методами ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии и элементного анализа, свидетельствовали о соответствии полученного комплекса формуле Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. В ИК-спектре синтезированного Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> посторонние полосы отсутствовали.

Критериями чистоты используемых жидких веществ служили температура кипения и показатель преломления. При хроматографическом анализе с использованием различных фаз вещества давали один пик.

Циклогексен, октен-1, о-ксилол и применяемый в качестве растворителя толуол перед использованием высушивали над безводным хлоридом кальция и подвергали ректификации на лабораторной установке с колонкой, заполненной стеклянной насадкой, высотой 20 теоретических тарелок.

При проведении исследований применяли реактивы следующих марок:

Ацетат палладия, 99,9% Sigma-Aldrich;

о-Ксилол – ТУ 6-09-3825-88, для хроматографии;

Метанол - ГОСТ 2222-95;

Метилпеларгонат, 98,0% Sigma-Aldrich;

Метилциклогексанкарбоксилат, 99,0% Sigma-Aldrich;

Оксид углерода (II) – ТУ 6-02-7-101-85;

Октен-1, 97,0% Sigma-Aldrich;

Трифенилфосфин, 99,0% Sigma-Aldrich;

Толуол – ГОСТ 5789-78, ч.д.а.;

п-Толуолсульфокислоты моногидрат, 98,5% Sigma-Aldrich;

Хлорид палладия (II), 99,9% Sigma-Aldrich;

Циклогесен, 97,0% Sigma-Aldrich.

### 2.4. Оценка точности кинетического эксперимента

С целью оценки воспроизводимости результатов и точности кинетических экспериментов проводились контрольные параллельные опыты, в ходе которых отбирались пробы реационной массы и анализировались методом ГЖХ согласно описанной в главе 2.2 методике. Результаты одного из контрольных опытов с тремя парралельными для гидрокарбометоксилирования циклогексена представлены в таблице 2.1 в виде единичных значений концентрации продукта  $(C_{3\phi,1}, C_{3\phi,2}, C_{3\phi,3})$  и их среднего –  $\overline{C}_{3\phi}$ .

# Таблица 2.1. Определение статистических характеристик кинетического эксперимента по гидрокарбометоксилированию

#### циклогексена

T=378 K,  $P_{CO} = 2,00 \cdot 10^6$  Па; концентрации, моль/л:  $[C_6H_{10}] = 0,10$ ,

	10-3 [DD1 ] (		<b>a i i a</b> -2
$ (CH_2OH)  = (1.45)  Pd(PPh_2)_2CI_2  = 2.0$	$10^{\circ}$   PPh <sub>2</sub>   $\pm \delta$	X ()+1() ~ 1'Ts()H1 =	=2.4.10~
	10, [11, 13] = 0	<i>,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	-2,110

	$C_{a\phi.1} \cdot 10^2$ ,	$C_{3\phi.2} \cdot 10^2$ ,	$C_{3\phi.3} \cdot 10^2$ ,	<b>С</b> эф.∙10 <sup>2</sup> ,	$S \cdot 10^3$	<b>S</b> <sub>r</sub> ,%	Δ,%
t, мин.	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л			
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0	0	0
10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0143	3,65	9,07
20	0,2113	0,2201	0,2123	0,2145	0,0632	2,07	5,14
30	0,6124	0,6117	0,6242	0,6161	0,1310	2,80	6,96
50	2,1315	2,1132	2,1312	2,1253	0,5970	3,13	7,76
70	3,3641	3,2621	3,4113	3,3458	1,0400	2,84	7,06
90	4,7125	4,6433	4,4854	4,6137	1,3023	1,17	2,90
120	6,0357	6,0212	6,1956	6,0841	0,7083	1,24	3,09
150	6,8486	6,7323	6,7432	6,7747	0,8384	1,04	2,58
190	8,1552	8,1472	8,2524	8,1849	0,8490	1,24	3,08
250	8,4251	8,4265	8,6385	8,4967	1,0545	0,88	2,20
330	8,7423	8,9132	8,8225	8,8260	0,7774	2,62	6,50

Соответствующие табулированным данным зависимости С<sub>эф.</sub> от времени для трех параллельных опытов приведены на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2. Типичные кинетические кривые накопления метилциклогексанкарбоксилата во времени для трех параллельных

опытов.

$$P_{CO}=2,00\cdot10^{6}$$
 Па; T=378 К; концентрации, моль/л: [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10,  
[CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [PPh<sub>3</sub>]=4,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>

На основании единичных и средних значений концентрации эфира в каждой пробе были рассчитаны величины среднего квадратичного отклонения S. Величины относительного стандартного отклонения и относительной ошибки прямого определения рассчитывались по формулам (2.4) и (2.3) соответственно.

Соответствующие значения этих величин приведены в таблице 2.1. Можно видеть, что значения  $S_r$  варьировали от 0,88 до 3,65%, значения  $\Delta$  варьировали от 2,20 до 9,07%. Среднее значение величины относительного стандартного отклонения составило 2,1%, т.е. воспроизводимость результатов составила 97,9%. Среднее значение величины относительной ошибки определения составило 5,1%, точность кинетического эксперимента – 94,9%.

Аналогичным образом оценивали характеристики кинетического эксперимента по гидрокарбометоксилированию октена-1. В этом случае воспроизводимость результатов составила 97,8%, точность кинетического эксперимента – 92,3%.

## ГЛАВА 3. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ КАТАЛИЗЕ СИСТЕМОЙ Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

Как отмечалось в литературном обзоре, наиболее перспективными каталитическими системами гидрокарбалкоксилирования алкенов, обеспечивающими селективный одностадийный синтез целевого продукта, количественное превращение реагентов за один цикл и мягкие условия, являются системы на основе палладий-фосфиновых комплексов, промотированных свободными фосфинами и сильными протонными кислотами. Функция фосфинов заключается в стабилизации палладиевых комплексов, а кислоты играют роль гидридных источников, причем слабокоординирующие анионы этих кислот составляют внешнюю сферу каталитических комплексов, обеспечивая их катионный характер. Несмотря на возросший интерес к гидрокарбалкоксилированию алкенов глубоких кинетических исследований этих реакций предпринималось крайне мало. Описанные в литературных источниках исследования зачастую носили полуколичественный характер. Так, имеются данные о некоторых закономерностях гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой  $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - TsOH$ , полученные при постоянной температуре [86,87,149]. Однако систематические исследования температурного влияния на гидрокарбалкоксилирование непредельных соединений [67. единичны 87,165,171]. Тем не менее интерес представляет определение активационных параметров эффективных констант кинетических уравнений реакции, поскольку, как показано в работах [87,165], на их основе можно провести оценку теплот образования различных интермедиатов реакции.

В качестве объекта исследований на первом этапе была выбрана реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH. Как указывалось в главе 2.2, в результате этой реакции образуется единственный продукт, что делает ее удобной моделью для исследований.

Продукт этой реакции – метилциклогексанкарбоксилат – представляет потенциальный интерес как антинагарная присадка к различным видам топлив [1], добавка к полимерам [1,2], полупродукт в синтезе лекарственных препаратов [7]. В этой связи практический интерес представляет получение кинетической модели реакции, являющейся основой для расчета и оптимизации реакционного узла синтеза этого продукта.

## 3.1. Результаты кинетических экспериментов по исследованию влияния реагентов, компонентов каталитической системы и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена

С целью определения порядка реакции по каталитическому предшественнику –  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  – было проведено 5 серий экспериментов в диапазоне температур 378-398 К при варьировании концентрации предшественника и постоянстве концентраций остальных компонентов системы. Результаты этих экспериментов представлены в Приложении 2 (Таблица 1). На рисунке 3.1 представлены типичные кинетические кривые накопления продукта реакции – метилциклогексанкарбоксилата – во времени. Можно видеть, что с увеличением концентрации предшественника скорость образования эфира возрастает. Кинетические кривые имеют автокаталитические участки, свидетельствующие об образовании в системе активных частиц. По тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых, следующих после окончания автокаталитического периода, определялись начальные скорости реакции.

Зависимости начальной скорости реакции от концентрации  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  в диапазоне температур 378-398 К представлены на рисунке 3.2. Можно видеть, что эти зависимости имеют нелинейный характер, отражающий снижение активности предшественника с ростом его концентрации. Подобное влияние хлорсодержащего палладиевого предшественника на скорость реакций гидро-карбалкоксилирования наблюдалось и ранее в ряде работ [32,33,56,65,86,87,92,93,114,149,164,165].

58



Рисунок 3.1.Типичные кинетические кривые накопления метилциклогексанкарбоксилата во времени.

 $P_{CO}=2,00\cdot10^{6}$  Па; T=383 К; концентрации, моль/л: [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [PPh<sub>3</sub>]=4,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH]=3,0·10<sup>-2</sup>,

 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] \cdot 10^2 : 1 - 0,10; 2 - 0,20; 3 - 0,30$ 





 $P_{CO} = 2,00 \cdot 10^{6}$  Па; концентрации, моль/л:  $[C_{6}H_{10}] = 0,10,$  $[CH_{3}OH] = 0,45, [PPh_{3}] = 4,0 \cdot 10^{-2}, [TsOH] = 3,0 \cdot 10^{-2}.$ Температура, К: 1 – 378; 2 – 383; 3 – 388; 4 – 393; 5 – 398

С целью изучения влияния концентрации PPh<sub>3</sub> на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена были проведены четыре серии экспериментов в диапазоне температур 373-388 К при варьировании его концентрации и постоянстве концентраций остальных участников реакции. Результаты этих экспериментов представлены в Приложении 2 (Таблица 2). Полученные зависимости начальной скорости реакции от концентрации PPh<sub>3</sub> имеют максимумы при [PPh<sub>3</sub>]= $(0,70-2,00)\cdot10^{-2}$  моль/л (рисунок 3.3).



Рисунок 3.3. Влияние концентрации PPh<sub>3</sub> на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.  $P_{CO} = 2,00 \cdot 10^6 \text{ Па};$  концентрации, моль/л:  $[C_6H_{10}] = 0,10, [CH_3OH] = 0,45,$   $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 2,0 \cdot 10^{-3}, [TsOH] = 2,4 \cdot 10^{-2}$ Температура, К: 1 - 373; 2 - 378; 3 - 383; 4 - 388

В характере зависимостей скорости реакции от концентрации трифенилфосфина, наблюдаемых различными авторами, никаких противоречий не прослеживается. В условиях катализа системами фосфинпалладиевый комплекс – органофосфин – сильная протонная кислота, установлен экстремальный характер зависимости скорости реакции от концентрации органофосфина [29,86-88,145,121,123,149,155-157,162,165,167].

При исследовании влияния концентрации моногидрата TsOH·H<sub>2</sub>O на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена было проведено 5 серий экспериментов в диапазоне температур 368-388 К. Результаты экспериментов представлены в Приложении 2 (Таблица 3). Полученные зависимости начальной скорости реакции от [TsOH·H<sub>2</sub>O] имеют S-образный характер (рисунок 3.4), в общем согласующийся с данными других авторов, изучавшими подобные системы [67,86,87,96,99,148,149,155,163,164], хотя в ряде случаев начальные участки зависимостей скорости от концентрации TsOH·H<sub>2</sub>O носили менее выраженный параболический характер и апроксимировались прямыми. В результате такой обработки данных констатировался первый порядок реакции по кислоте [86,87,149,164].



#### Рисунок 3.4. Влияние концентрации TsOH·H<sub>2</sub>O на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

 $P_{CO} = 2,00 \cdot 10^{6}$  Па; концентрации, моль/л:  $[C_{6}H_{10}] = 0,10$ ,  $[CH_{3}OH] = 0,45$ ,  $[Pd(PPh_{3})_{2}Cl_{2}] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $[PPh_{3}] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ . Температура, К: 1 - 368; 2 - 373; 3 - 378; 4 - 383; 5 - 388

С целью более детального изучения влияния моногидрата  $TsOH \cdot H_2O$  на кинетику гидрокарбометоксилирования циклогексена была проведена дополнительная серия экспериментов с варьированием концентрации свободной воды, результаты которых представлены в Приложении 2 (Таблица 4). Как видно из рисунка 3.5, зависимость начальной скорости реакции от концентрации свободной воды имеет экстремальный характер с максимумом при  $[H_2O]=4,80\cdot10^{-2}$  моль/л. Подобный характер влияния воды в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена был установлен группой Тониоло [67]. Однако авторы работы варьировали содержание воды в системе путем введения «ловушки». Та-

кой подход, на наш взгляд, мог привести к искажению результатов, полученных в условиях усложнения системы введением нового компонента.



Рисунок 3.5. Влияние концентрации свободной воды на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.  $T=378 \text{ K}, P_{CO} = 2,00 \cdot 10^6 \text{ Па};$  концентрации, моль/л:  $[C_6H_{10}] = 0,10, [CH_3OH] = 0,45, [Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 1,0 \cdot 10^{-3},$  $[PPh_3] = 6,0 \cdot 10^{-3}, [TsOH] = 2,4 \cdot 10^{-2}$ 

При исследовании влияния температуры на зависимости скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена от давления СО было проведено пять серий экспериментов в диапазоне температур 368–388 К при варьировании давления СО в каждой серии от 0 до 6,0 МПа. Результаты экспериментов представлены в Приложении 2 (Таблица 5). Соответствующие полученным данным зависимости начальной скорости реакции от Р<sub>CO</sub> представлены на рисунке 3.6. Можно видеть, что в исследуемом температурном диапазоне зависимости имеют экстремальный характер.



## Рисунок 3.6. Влияние давления СО на начальную скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена. Концентрации, моль/л: [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>. Температура, К: 1 – 368; 2 – 373; 3 – 378; 4 – 383; 5 – 388

Полученные результаты согласуются с данными групп Э.С. Петрова [32,70,94], Л. Тониоло [66,110] и В.А. Аверьянова [149,156,157,164-167,171] по влиянию давления СО на гидрокарбалкоксилирование алкенов в присутствии палладийсодержащих каталитических систем.

Аналогичные серии экспериментов были проведены по влиянию концентрации метанола на начальную скорость гидрокарбометоксилирования в диапазоне температур 358-378 К. Результаты этих экспериментов представлены в Приложении 2 (Таблица 6). Соответствующие зависимости начальной скорости реакции  $r_0$  от [CH<sub>3</sub>OH] (рисунок 3.7) проходят через максимумы при [CH<sub>3</sub>OH]=0,15 моль/л.



Рисунок 3.7. Влияние концентрации метанола на начальную скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена.

 $P_{CO}=2,00\cdot10^{6}$  Па; концентрации, моль/л: [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>. Температура, К: 1 – 358, 2 – 363, 3 – 368, 4 – 373, 5 – 378

Полученные нами результаты по влиянию спирта на скорость гидрокарбалкоксилирования отличаются от данных Л. Тониоло с сотр. [67,96], установившими первый порядок по метанолу для реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемой системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH, в диапазоне концентраций CH<sub>3</sub>OH от 0 до 7,5 моль/л. Однако авторы цитируемых работ варьировали концентрацию спирта путем разбавления реакционной массы ацетоном. Ацетон обладает выраженными донорными и акцепторными свойствами в отличие от используемого в нашем случае разбавителя – толуола. Те же авторы, изучая влияние концентрации спирта на скорость гидрокарбометоксилирования стирола, обнаружили дробный порядок по метанолу в условиях разбавления последнего диоксаном [110]. Очевидно, что растворитель оказывает заметное влияние на реакции гидрокарбалкоксилирования, что связано, по нашему мнению, с его сольватирующей функцией. В случае гидрокарбалкоксилирования стирола н-бутанолом в диоксане при катализе системой Pd(dba)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH [161] 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 его концентрации.

## 3.2. Обсуждение результатов исследования кинетических закономерностей реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена. Механизм реакции

Как отмечалось в главе 1.3, в настоящее время большинство исследователей придерживается гидридного механизма гидрокарбокси- и гидрокарбалкоксилирования алкенов, катализируемого системами палладий-фосфиновый свободный органофосфин кислота комплекс \_ сильная протонная \_ [4,16,32,56,67,70,86-89,92,94,96,114,148,149,153-156,161,164-169,173]. В качестве основных аргументов в пользу этого механизма выдвигаются следующие: высокая активность выделенных из систем ацилпалладиевых комплексов [94,151], отсутствие взаимодействия между реагентами при исключении из системы гидридных источников [67,92,143], образование карбоновой кислоты при взаимодействии алкилпалладиевых комплексов с СО и H<sub>2</sub>O [81], установленная каталитическая активность гидридных комплексов в гидрокарбалкоксилировании [152]. Адаптируя гидридный механизм к исследуемой реакции и используя представления других авторов по реакциям гидрокарбалкоксилирования, катализируемым палладий-фосфиновыми комплексами [67,94,96,161,169], можно предложить следующий маршрут её протекания (Схема 3), где Sol – молекула толуола.

Схема 3

$$Pd(PPh_3)_2Cl_2 + CH_3OH \xrightarrow{k_0} Pd(PPh_3)_2 + CH_2O + 2HC1$$
(3.1)  
(X<sub>0</sub>)

$$\frac{\operatorname{Pd}(\operatorname{PPh}_3)_2}{(X_0)} + 2 \operatorname{Sol} \xrightarrow{k_1} \operatorname{Pd}(\operatorname{PPh}_3)_2(\operatorname{Sol})_2}{(X_1)}$$
(3.2)

$$Pd(PPh_3)_2(Sol)_2 + TsOH + H_2O \xrightarrow{k_2} [HPd(PPh_3)_2(H_2O)]TsO^- + 2Sol$$
(3.3)  
(X<sub>1</sub>) (X<sub>2</sub>)

$$+ [HPd(PPh_{3})_{2}(H_{2}O)]TsO^{-} + [HPd(PPh_{3})_{2}]TsO^{-} + H_{2}O \qquad (3.4)$$

$$(X_{2}) \qquad (X_{3}) \qquad (X_{3}) \qquad (X_{3}) \qquad (3.5)$$

$$(X_{4}) \qquad (X_{4}) \qquad (X_{5}) \qquad (X_{6}) \qquad (X_{6})$$

Фигурирующие в схеме 3 типы интермедиатов описаны в литературе. В работах [87,156,171] были систематизированы данные по изучению интермедиатов гидридного механизма. Так, указывалось, что образующийся в результате реакции (3.1) комплекс  $X_0$  координационно ненасыщен и способен присоединять молекулы растворителя, содержащегося в реакционной массе в большом избытке по отношению к остальным участникам реакции (уравнение (3.2)). В качестве гидридных источников в реакциях гидрокарбалкоксилирования могут выступать  $H_2$ ,  $H_2O$ , сильные протонные кислоты, а также первичные и вторичные спирты [4,67,96,147,173], однако наибольшую активность проявляют сильные протонные кислоты. Как следствие, в присутствие сильных кислот в системах гидрокарбоксилирования подавляется протекание реакций алкоголятного механизма и образование ключевых интермедиатов этого маршрута карбонилирования – алкоксикарбонильных комплексов типа PdOAlk и PdAlk'COOAlk - не происходит [67,96]. В представленной Схеме 3 образование гидридного интермедиата X<sub>2</sub> протекает в соответствии с уравнением (3.3) под действием моногидрата п-толуолсульфокислоты. Подобное образование гидридных интермедиатов типа X<sub>2</sub> происходит при восстановлении комплексов Pd(II) под действием спирта [67,96] или в присутствии воды, под действием так называемого "водяного газа" (смеси СО и воды) [125,160]. Гидридные комплексы типа Х<sub>2</sub>, отличающиеся лигандным окружением, были получены для различных палладийсодержащих каталитических систем. Так, гидридный интермедиат  $HPd(PPh_3)_2Cl$ , полученный из  $Pd(PPh_3)_4$  и HCl, при добавлении гептена-1, HCl, CO давал карбоновые кислоты [152]. Гидридный И ВОДЫ комплекс  $[HPd(CO)(PPh_3)_2]^+(TsO^-)$ , отличающийся крайней нестабильностью даже в инертной атмосфере при пониженной температуре, был выделен из реакционной системы стирол – метанол – СО при катализе Pd(TsO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [34]. Гидридный комплекс, выделенный из системы Pd(OAc)<sub>2</sub> – P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub> в среде водной CF<sub>3</sub>COOH, в присутствии этилена давал алкильные комплексы (типа (Х<sub>4</sub>)), реагирующие с СО с образованием соответствующего ацильного комплекса. Гидролизом последнего был снова получен гидридный комплекс и пропионовая кислота [81]. Гидридный комплекс приблизительного состава HPd(SnCl<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> был получен для каталитической системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -SnCl<sub>2</sub> в смеси бензол – этанол. В присутствии октена, этанола и СО указанный интермедиат давал этилнонаноат [79]. Существование подобных гидридных интермедиатов реакций карбоксилирования было также установлено для комплексов других металлов VIIIВ группы, таких как Pt и Rh [72,142].

Для ряда Pd-содержащих реакционных систем, в том числе на основе Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, были выделены ацильные комплексы типа X<sub>6</sub>. Их обработка водными растворами кислот (например, HCl) приводила к образованию соответствующих карбоновых кислот, а обработка спиртами – к образованию сложных эфиров [32,34,76,94,152,173-176]. Следует отметить, что ацилпалладиевые комплексы являются наиболее стабильными в подобных системах, в то время как некоторые интермедиаты отличаются крайне низкой стабильностью, что существенно затрудняет их исследование [34,67,96]. Ключевая роль комплексов X<sub>2</sub>-X<sub>6</sub>, содержащих в своей координационной сфере воду, подтверждена исследованиями Тониоло с сотрудниками [109].

В предложенной схеме интермедиаты каталитического цикла представлены в виде ионных пар, в которых тозилат-анион выступает в качестве противоиона внешней сферы. Такой подход демонстрирует катионоподобный характер палладиевого центра и его высокую реакционную способность. Это не исключает возможности замещения лигандов внутренней сферы палладиевых комплексов молекулами растворителя, как было показано в работах группы Л. Тониоло [34,109]. При этом в связи со слабой координирующей способностью тозилат-аниона на нем в значительной степени должен быть локализован отрицательный заряд, что обусловливает образование "внутренней" ионной пары, с локализацией положительного заряда на палладиевом центре. В качестве непосредственного экспериментального подтверждения связанности тозилатанионов в ионных парах мы рассматриваем полученные ранее данные по нечувствительности скорости гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексанолом к их концентрации [87,164].

Установленные закономерности влияния концентрации CH<sub>3</sub>OH, компонентов каталитической системы и давления CO можно объяснить в рамках существующих представлений в области Pd-катализируемого гидрокарбалкоксилирования алкенов [16,32,86-89,109,149,155,156,164-166,171]. Выявленный нами характер влияния трифенилфосфина на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена отражает двойственную функцию этого компонента. В области низких концентраций он действует как фактор ускорения реакции, что, по-видимому, связано с его ролью в повышении концентрации интермедиатов, ответственных за образование продуктов реакции (уравнения (3.9) и (3.10)). Увеличение концентрации PPh<sub>3</sub> вызывает смещение этих равновесий в сторону образования комплекса Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Sol)<sub>2</sub>, ответственного за формирование ключевого интермедиата  $\left[H \overset{\oplus}{Pd} (H_2 O) (PPh_3)_2\right] TsO^-$  каталитического цикла, что обуславливает восходящую ветвь зависимости начальной скорости реакции от концентрации свободного трифенилфосфина. При переходе к более высоким концентрациям трифенилфосфина прогрессируют реакции лигандного обмена, переводящие часть катализатора в неактивные или малоактивные («балластные») формы (уравнение (3.11)). Действие обоих факторов обусловливает в конечном счёте экстремальный ход зависимости скорости реакции от концентрации трифенилфосфина [86-89,149,155,156,164-166].

$$Pd(PPh_3)_2(Sol)_2 + CO \xrightarrow{k_8} Pd(CO)(PPh_3)(Sol)_2 + PPh_3$$

$$(X_1) \qquad (X_7) \qquad (3.9)$$

$$Pd(PPh_3)_2(Sol)_2 + CH_3OH \xrightarrow{k_9} Pd(CH_3OH)(PPh_3)(Sol)_2 + PPh_3 \qquad (3.10)$$

$$(X_1) \qquad (X_8)$$

Выявленный экстремальный характер зависимостей скорости реакции от концентрации спирта и давления оксида углерода (II) отражает, по нашему мнению, их двойственную роль в системе. В области низких концентраций доминирует ускоряющее действие CH<sub>3</sub>OH и CO на брутто-реакцию, связанное с их вовлечением как реагентов во взаимодействие на разных стадиях каталитического цикла. В области высоких концентраций СН<sub>3</sub>ОН и СО, вступая в реакции лигандного обмена с интермедиатами каталитического цикла, переводят таким образом часть катализатора в неактивное или малоактивное состояние. Такое влияние метанола и СО может быть представлено реакциями (3.9), (3.10), (3.12) и (3.13), причем замещение молекул растворителя молекулами спирта и СО может происходить последовательно: сначала замещается одна молекула растворителя образованием комплексов  $Pd(PPh_3)_2(Sol)(CH_3OH)$ С И  $Pd(PPh_3)_2(Sol)(CO)$ , а затем – вторая с образованием «балластных» форм (X<sub>10</sub>) и  $(X_{11})$  [86-89,149,155,156,164-166,171].

$$\begin{array}{c} Pd(PPh_{3})_{2}(Sol)_{2} + 2 CH_{3}OH \xrightarrow{k_{11}} Pd(PPh_{3})_{2}(CH_{3}OH)_{2} + 2 Sol \\ (X_{1}) & k_{-11} & (X_{10}) \end{array}$$
(3.12)

$$\frac{Pd(PPh_{3})_{2}(Sol)_{2} + 2CO}{(X_{1})} \xrightarrow{k_{12}} \frac{Pd(PPh_{3})_{2}(CO)_{2} + 2Sol}{(X_{11})}$$
(3.13)

Наблюдаемое снижение каталитической активности предшественника с ростом его концентрации связано, по нашему мнению, с образованием из  $X_1$  неактивного анионного комплекса  $X_{12}$  под действием HCl, продуцируемого из Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в реакции (3.1) [86-89,149,164,165]:

$$HCl + Pd(PPh_3)_2Sol_2 \xrightarrow{k_{13}} \overset{\textcircled{}}{\overset{\bigoplus}} HSol[Pd(PPh_3)_2(Cl)Sol]$$

$$(X_1) \xrightarrow{k_{-13}} (X_{12}) \xrightarrow{(X_{12})} (3.14)$$

С другой стороны, фактором образования «балластных» комплексов типа  $X_{12}$  является более высокая координирующая способность анионов хлора по отношению к палладиевому центру по сравнению с тозилат-анионами [67,96,164]. Это объясняет различие в наших данных и результатах группы Л. Тониоло, констатировавших первый порядок по Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> для реакций гидрокарбалкоксилирования [67]. В используемой системе Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub>–TsOH отсутствовали частицы, способные выступать в качестве анионных «ловушек» для активных форм катализатора, как следствие – наблюдаемый первый порядок по палладиевому предшественнику.

В то же время следует обратить внимание на то, что в цикле своих работ по гидрокарбоксилированию алкенов в присутствии  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  Э.С. Петров с сотр. также отмечали первый порядок по предшественнику [32,71,94,114,160]. Однако ранее [87] указывалось, что подобный результат следует рассматривать как арте-факт, поскольку первый порядок по предшественнику был получен авторами в условиях, когда в системе одновременно увеличивали концентрацию палладиевого предшественника и TsOH. В этом случае при выдерживании постоянным соотношения [Pd(PPh\_3)\_2Cl\_2]:[TsOH] снижение активности палладиевого предшественника с ростом его концентрации компенсируется ростом скорости гидрокарбалкоксилирования под действием увеличивающейся концентрации TsOH.

Установленный экстремальный характер зависимостей скорости гидрокарбометоксилирования от концентрации воды, по-видимому, является результатом действия двух факторов. В области низких концентраций вода, участвуя в генерировании гидридных интермедиатов в реакции (3.3), является фактором увеличения скорости гидрокарбометоксилирования, в области высоких концентраций она вовлекается в реакцию лигандного обмена, приводя к образованию неактивной палладиевой формы, что вызывает снижение скорости реакции:

$$\frac{Pd(PPh_{3})_{2}Sol_{2} + 2H_{2}O}{(X_{1})} \xrightarrow{k_{14}} Pd(PPh_{3})_{2}(H_{2}O)_{2} + 2Sol_{.}}{(X_{13})}$$
(3.15)

Как указывалось в ряде работ [33,66,67,86-88,155,156,164-167], скоростьопределяющей стадией каталитического цикла, вероятно, является нуклеофильная атака спиртом ацилпалладиевого комплекса  $X_6$ . Аргументами в пользу этого являются чувствительность скорости реакции к концентрации и размеру молекулы спирта [33,66,67,86-88,155,156,164-167] и возможность выделения в измеримых количествах из реакционной массы комплексов типа  $X_6$ [32,34,76,94,152,172-175]. В этой связи все предшествующие обратимые стадии (3.2)-(3.7) можно считать находящимися в равновесии. Тогда скорость реакции выражается уравнением

$$\mathbf{r}_0 = \mathbf{k}_7 [\mathbf{X}_6] [\mathbf{CH}_3 \mathbf{OH}],$$
 (3.16)

а концентрации всех фигурирующих в схеме 3 компонентов определяются равновесиями (3.2)-(3.7), характеризующимися следующими константами:

$$\begin{split} \mathbf{K}_{1} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{0} \end{bmatrix}}, \ \mathbf{K}_{2} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{2} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{TSOH} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{H}_{2} \mathsf{O} \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{2} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{TSOH} \end{bmatrix}^{2}}, \ \mathbf{K}_{3} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{H}_{2} \mathsf{O} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{C}_{6} \mathsf{H}_{10} \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{TSOH} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{C}_{6} \mathsf{H}_{10} \end{bmatrix}} \\ \mathbf{K}_{4} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{4} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{H}_{2} \mathsf{O} \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{H}_{2} \mathsf{O} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{TSOH} \end{bmatrix}}, \\ \mathbf{K}_{5} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{4} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{TSOH} \end{bmatrix}}, \\ \mathbf{K}_{6} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{6} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{6} \end{bmatrix}} = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{6} \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathsf{TSOH} \end{bmatrix}}. \end{split}$$

Поскольку в отсутствие в системе добавок свободной воды единственным ее источником является моногидрат п-толуолсульфокислоты, то TsOH и H<sub>2</sub>O содержатся в растворе в эквимолярных количествах, т.е. [TsOH]=[H<sub>2</sub>O].

Соответствующие выражения можно записать и для констант равновесия реакций лигандного обмена К<sub>8</sub>-К<sub>14</sub>:

$$\begin{split} \mathbf{K}_{8} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{7} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{PPh}_{3} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{CO} \end{bmatrix}^{2}}, \ \mathbf{K}_{9} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{8} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{PPh}_{3} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{PPh}_{3} \end{bmatrix}^{2}}, \ \mathbf{K}_{11} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{10} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{1} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{CH}_{3} \mathbf{OH} \end{bmatrix}^{2}}, \\ \mathbf{K}_{12} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{CO} \end{bmatrix}^{2}}, \ \mathbf{K}_{13} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{12} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{HCI} \end{bmatrix}}, \ \mathbf{K}_{14} &= \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{13} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{H}_{2} \mathbf{O} \end{bmatrix}^{2}} = \frac{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{13} \\ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{11} \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{TSOH} \end{bmatrix}^{2}}. \end{split}$$

Суммарная аналитическая концентрация всех мономерных форм катализатора выражается как

$$C_{M} = [X_{0}] + [X_{1}] + [X_{2}] + [X_{3}] + [X_{4}] + [X_{5}] + [X_{6}] + [X_{7}] + [X_{8}] + [X_{9}] + [X_{10}] + [X_{11}] + [X_{12}] + [X_{13}] + [X_{13}] + [X_{10}] +$$

Учитывая соотношения между (X<sub>1</sub>), (X<sub>2</sub>), ..., (X<sub>13</sub>), определяемые системой равновесий (3.2)-(3.7), (3.9)-(3.15), приходим к следующему равенству:

$$C_{M} = \frac{(1+K_{1})[X_{6}]}{K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH]^{2}} \cdot \left(1 + \frac{K_{1}K_{2}}{1+K_{1}}[TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}[C_{6}H_{10}][TsOH] + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}}{1+K_{1}}[C_{6}H_{10}][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}}{1+K_{1}}[C_{6}H_{10}][TsOH] + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}}{1+K_{1}}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}}{1+K_{1}}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}}{1+K_{1}}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{1}K_{1}}{1+K_{1}}[CH_{3}OH]^{2} + \frac{K_{1}K_{12}}{1+K_{1}}[CO]^{2} + \frac{K_{1}K_{8}}{1+K_{1}} \cdot \frac{[CO]}{[PPh_{3}]} + \frac{K_{1}K_{10}}{1+K_{1}}[PPh_{3}]^{2} + \frac{K_{1}K_{13}}{1+K_{1}}[HCl] + \frac{K_{1}K_{14}}{1+K_{1}}[TsOH]^{2}\right).$$
(3.17)

Выражая из последнего равенства [Х<sub>6</sub>], получим
$$\begin{bmatrix} X_{6} \end{bmatrix} = \frac{C_{M}K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}[C_{6}H_{10}] CO] TSOH]^{2}}{\left\{1 + \frac{K_{1}K_{2}}{1 + K_{1}} [TSOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}}{1 + K_{1}} [C_{6}H_{10}] TSOH] + \frac{K_{1}...K_{4}}{1 + K_{1}} [C_{6}H_{10}] TSOH]^{2} + \frac{K_{1}...K_{5}}{1 + K_{1}} [C_{6}H_{10}] TSOH] + \frac{K_{1}...K_{6}}{1 + K_{1}} [C_{6}H_{10}] TSOH]^{2} + \frac{K_{1}...K_{5}}{1 + K_{1}} [C_{6}H_{10}] TSOH] + \frac{K_{1}...K_{6}}{1 + K_{1}} [C_{6}H_{10}] TSOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{10}}{1 + K_{1}} [C_{1}]^{2} + \frac{K_{1}K_{10}}{1 + K_{1}} [CO]^{2} + \frac{K_{1}K_{8}}{1 + K_{1}} \cdot \frac{[CO]}{[PPh_{3}]} + \frac{K_{1}K_{9}}{1 + K_{1}} \cdot \frac{[CH_{3}OH]}{[PPh_{3}]} + \frac{K_{1}K_{10}}{1 + K_{1}} [PPh_{3}]^{2} + \frac{K_{1}K_{13}}{1 + K_{1}} [HCI] + \frac{K_{1}K_{14}}{1 + K_{1}} [TSOH]^{2}$$

$$(3.18)$$

С учетом полученного выражения для [X<sub>6</sub>] уравнение (3.16) примет вид

$$r_{0} = \frac{k_{7}K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}C_{M}[C_{6}H_{10}][CO][CH_{3}OH][TsOH]^{2}}{\left\{1 + \frac{K_{1}K_{2}}{1 + K_{1}}[TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{2}K_{3}}{1 + K_{1}}[C_{6}H_{10}][TsOH] + \frac{K_{1}...K_{4}}{1 + K_{1}}[C_{6}H_{10}][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}...K_{5}}{1 + K_{1}}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH] + \frac{K_{1}...K_{6}}{1 + K_{1}}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}...K_{5}}{1 + K_{1}}[C_{6}H_{10}][CO][TsOH]^{2} + \frac{K_{1}K_{1}}{1 + K_{1}}[CH_{3}OH]^{2} + \frac{K_{1}K_{12}}{1 + K_{1}}[CO]^{2} + \frac{K_{1}K_{8}}{1 + K_{1}} \cdot \frac{[CO]}{[PPh_{3}]} + \frac{K_{1}K_{9}}{1 + K_{1}} \cdot \frac{[CH_{3}OH]}{[PPh_{3}]} + \frac{K_{1}K_{10}}{1 + K_{1}}[PPh_{3}]^{2} + \frac{K_{1}K_{13}}{1 + K_{1}}[HCI] + \frac{K_{1}K_{14}}{1 + K_{1}}[TsOH]^{2}$$

$$(3.19)$$

В связи с установленным ранее первым порядком исследуемой реакции по циклогексену [86,149] уравнение (3.19) может быть преобразовано к виду:

$$r_{0} = \frac{kC_{M}[C_{6}H_{10}][CO][CH_{3}OH][TsOH]^{2}}{1 + a \cdot [CH_{3}OH]^{2} + b \cdot [CO]^{2} + c \frac{[CO]}{[PPh_{3}]} + d \frac{[CH_{3}OH]}{[PPh_{3}]} + e \cdot [PPh_{3}]^{2} + f \cdot [HCI] + g[TsOH]^{2}}, \quad (3.20)$$
  
rge  $k = \frac{k_{7}K_{1}K_{2}K_{3}K_{4}K_{5}K_{6}}{1 + K_{1}}, a = \frac{K_{1}K_{11}}{1 + K_{1}}, b = \frac{K_{1}K_{12}}{1 + K_{1}}, c = \frac{K_{1}K_{8}}{1 + K_{1}}, d = \frac{K_{1}K_{9}}{1 + K_{1}}, e = \frac{K_{1}K_{10}}{1 + K_{1}}$   
 $f = \frac{K_{1}K_{13}}{1 + K_{1}}, g = \frac{K_{1}(K_{2} + K_{14})}{1 + K_{1}}.$ 

Уравнение (3.20) позволяет дать количественное обоснование наблюдаемым закономерностям влияния различных участников реакции на ее скорость. В соответствии с реакцией (3.1) [HCl]= $2C_{M}$ , тогда в условиях однофакторного эксперимента по Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> уравнение (3.20) приводится к виду:

$$\mathbf{r}_{0} = \frac{\mathbf{k}_{\mathbf{a}\phi,1} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{M}}}{\mathbf{A}_{1} + \mathbf{f} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{M}}},$$
(3.21)

где 
$$A_1 = 1 + a \cdot [CH_3OH]^2 + b \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + c \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO} \cdot [PPh_3]} + d \cdot \frac{[CH_3OH]}{[PPh_3]} + e \cdot [PPh_3]^2 + g[TsOH]^2,$$
  
 $k_{3\varphi,1} = k \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} [C_6H_{10}] [CH_3OH] [TsOH]^2,$   $H_{CO}$  – константа Генри для CO, f '=2f.

В результате преобразования уравнения (3.21) получили выражение:

$$\frac{C_{M}}{r_{0}} = \frac{A_{1}}{k_{s\phi,1}} + \frac{f'}{k_{s\phi,1}} \cdot C_{M}.$$
(3.22)

Представление полученных соотношений между  $r_0$  и  $C_M$  в координатах уравнения (3.22) приводит к линейным зависимостям (рисунок 3.8).

Обработкой этих зависимостей методом наименьших квадратов были получены значения параметров уравнения, представленные в Таблице 3.1.

Таблица 3.1. Эффективные константы уравнения (3.22)

Т, К	378	383	388	393	398
$\frac{A_1}{k_{9\phi,1}}$ , МИН.	1,9±0,2	1,9±0,2	1,2±0,2	1,3±0,1	0,70±0,09
$\frac{f'}{k_{_{2\phi,1}}} \cdot 10^{-2}$ , л · мин./моль	8,4±0,2	7,0±0,2	6,6±0,2	4,0±0,1	2,7±0,1



Рисунок 3.8. К определению соответствия экспериментальных данных уравнению (3.22).

Температура, К: 1 – 378; 2 – 383; 3 – 388; 4 – 393; 5 – 398. Коэффициент корреляции: R<sub>1</sub>=0,9972, R<sub>2</sub>=0,9943, R<sub>3</sub>=0,9961, R<sub>4</sub>=0,9955, R<sub>5</sub>=0,9954

Обработка полученных значений эффективных констант в координатах уравнения Аррениуса продемонстрировала линейный характер зависимости  $\ln \frac{f'}{k_{s\phi,1}}$  от  $\frac{1}{T}$  (рисунок 3.9). Полученные данные по  $\frac{f'}{k_{s\phi,1}}$  удовлетворительно

описываются уравнением:

$$\frac{\mathbf{f}}{\mathbf{k}_{_{9\Phi,1}}} = 10^{-6,70} \cdot \exp\left(\frac{70 \pm 3 \text{ кДж/моль}}{\text{RT}}\right), \quad \frac{\pi \cdot \text{мин.}}{\text{моль}}.$$

В условиях однофакторного эксперимента по PPh<sub>3</sub> уравнение (3.20) приводится к виду

$$r_{0} = \frac{k_{_{3\phi,2}}}{A_{_{2}} + \frac{c^{*}}{[PPh_{_{3}}]} + e \cdot [PPh_{_{3}}]^{2}},$$
(3.23)

где  $k_{3\phi,2} = k \cdot C_M \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} [C_6 H_{10}] [CH_3 OH] [TsOH]^2$ ,  $A_2 = 1 + a \cdot [CH_3 OH]^2 + b \cdot \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + f' \cdot C_M + g \cdot [TsOH]^2$ ,  $c^* = c \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} + d \cdot [CH_3 OH]$ .



Уравнение (3.23) легко преобразуется в форму

Оценка параметров уравнения (3.24) методом наименьших квадратов показала, что параметр  $\frac{c^*}{k_{_{3\phi,2}}}$  статистически незначим. Значения параметров  $\frac{c^*}{k_{_{3\phi,2}}}$ ,  $\frac{A_2}{k_{_{3\phi,2}}}$  и  $\frac{e}{k_{_{3\phi,2}}}$  представлены в Таблице 3.2.

Т, К	373	378	383	388
$\frac{c^{*}}{k_{_{2\Phi,2}}}$ , МИН.	0,4±2,7	-2,0±2,6	-1,8±4,1	-0,8±1,3
$\frac{A_2}{k_{_{3\Phi,2}}} \cdot 10^{-3}$ , л · мин./моль	1,08±0,02	1,39±0,06	1,03±0,04	0,68±0,01
$\frac{e}{k_{_{9\varphi,2}}} \cdot 10^{-5}, \pi^3 \cdot \text{мин./моль}^3$	1,52±0,02	1,07±0,05	0,35±0,03	0,30±0,01

Таблица 3.2. Эффективные константы уравнения (3.24)

Приведенные на рисунке 3.10 зависимости  $\frac{[PPh_3]}{r_0}$  от  $[PPh_3]$  демонстрируют хорошее соответствие расчетных (линия) и экспериментальных (точки) данных. При этом статистическая незначимость параметра  $\frac{c^*}{k_{3\phi,2}}$  подтверждается прохождением этих зависимостей через начало координат и отражает пренебрежимо малый вклад интермедиатов X<sub>7</sub> и X<sub>8</sub> в общий баланс каталитических форм.



#### Рисунок 3.10. К определению соответствия уравнения (3.24) экспериментальным данным в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена.

Температура, К: 1 – 373; 2 – 378; 3 – 383; 4 – 388.

Коэффициенты регрессии:  $R_1^2$ =0,9993,  $R_2^2$ =0,9933,  $R_3^2$ =0,9923,  $R_4^2$ =0,9987

Значения  $\frac{e}{k_{3\phi,2}}$  удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса (рисунок 3.11):

$$\frac{e}{k_{_{9\Phi,2}}} = 10^{-14,84} \cdot exp\left(\frac{143 \pm 7 \text{ кДж/моль}}{\text{RT}}\right), \frac{\pi^3 \cdot \text{мин}}{\text{моль}^3}$$



Коэффициент корреляции: R=0,9590

В условиях однофакторного эксперимента по TsOH·H<sub>2</sub>O уравнение (3.20) приводится к виду:

$$\mathbf{r}_{0} = \frac{\mathbf{k}_{\mathbf{3}\phi,\mathbf{3}} \cdot [\text{TsOH}]^{2}}{\mathbf{A}_{\mathbf{3}} + \mathbf{g} \cdot [\text{TsOH}]^{2}},$$
(3.25)

где  $A_3 = 1 + a \cdot [CH_3OH]^2 + b \cdot \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + c \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO} \cdot [PPh_3]} + d \cdot \frac{[CH_3OH]}{[PPh_3]} + e \cdot [PPh_3]^2 + f' \cdot C_M,$  $k_{3\phi,3} = k \cdot C_M \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} [C_6H_{10}] [CH_3OH].$ 

Дальнейшее преобразование уравнения (3.25) приводит к выражению:

$$\frac{[\text{TsOH}]^2}{r_0} = \frac{A_3}{k_{3\phi,3}} + \frac{g}{k_{3\phi,3}} \cdot [\text{TsOH}]^2.$$
(3.26)

Оценка параметров уравнения (3.26) методом наименьших квадратов привела к следующим их значениям, представленным в таблице 3.3.

T,K	368	373	378	383	388
$\frac{A_3}{k_{9\Phi,3}}, \frac{MOЛb \cdot MUH.}{Л}$	1,2±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1	0,52±0,08	0,45±0,07
$\frac{g}{k_{{}_{9\Phi,3}}}\cdot 10^{-2}, \frac{\pi\cdot MUH}{MOЛb}$	1,9±0,1	1,5±0,1	1,3±0,1	0,96±0,08	0,78±0,07

Таблица 3.3. Эффективные константы уравнения (3.26)

Соответствующие уравнению (3.26) зависимости  $\frac{[TsOH]^2}{r_0}$  от  $[TsOH]^2$  в диапазоне температур 368–388 К представлены на рисунке 3.12. Эти зависимости демонстрируют хорошее соответствие экспериментальных (точки) и рассчитанных по уравнению (3.26) данных (линии).



Рисунок 3.12. К определению соответствия уравнения (3.26) экспериментальным данным. Температура, К: 1 – 368; 2 – 373; 3 – 378; 4 – 383; 5 – 388. Коэффициенты корреляции: R<sub>1</sub>=0,9978, R<sub>2</sub>=0,9960, R<sub>3</sub>=0,9857, R<sub>4</sub>=0,9922, R<sub>5</sub>=0,9987



Рисунок 3.13. К зависимости параметра  $\frac{g}{k_{3\phi,3}}$  от температуры. Коэффициент корреляции: R=0,9996

Значения  $\frac{g}{k_{3\phi,3}}$  удовлетворительно описываются зависимостью Аррениуса (рисунок 3.13):

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

Кинетическое уравнение (3.20) позволяет дать количественное обоснование наблюдаемым зависимостям скорости реакции от давления CO и концентрации метанола. Так, в условиях однофакторного эксперимента по  $P_{CO}$  с учетом установленной статистической незначимости параметра  $\frac{c^*}{k_{s\phi,2}}$  это уравнение приводится к виду:

$$\mathbf{r}_{0} = \frac{\mathbf{k}_{\mathbf{3}\phi.4} \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{CO}}}{\mathbf{A}_{4} + \mathbf{b}^{*} \cdot \mathbf{P}_{\mathrm{CO}}^{2}},\tag{3.27}$$

где  $A_4 = 1 + a \cdot [CH_3OH]^2 + e \cdot [PPh_3]^2 + f' \cdot C_M + g \cdot [TsOH]^2$ ,  $k_{3\phi,4} = \frac{kC_M [C_6H_{10}] [CH_3OH] [TsOH]^2}{H_{CO}}, \ b^* = \frac{b}{H_{CO}^2}.$  Дальнейшее преобразование уравнения (3.27) приводит к выражению:

$$\frac{P_{CO}}{r_0} = \frac{A_4}{k_{3\phi,4}} + \frac{b^*}{k_{3\phi,4}} \cdot P_{CO}^2.$$
(3.28)

Представление полученных соотношений между *r*<sub>0</sub> и *P*<sub>CO</sub> в координатах уравнения (3.28) приводит к линейным зависимостям (рисунок 3.14).



Рисунок 3.14. К определению соответствия уравнения (3.28) экспериментальным данным.

Температура, К: 1 – 368; 2 – 373; 3 – 378; 4 – 383; 5 – 388. Коэффициенты корреляции: R<sub>1</sub>=0,9994, R<sub>2</sub>=0,9951, R<sub>3</sub>=0,9984, R<sub>4</sub>=0,9943, R<sub>5</sub>=0,9905

Использование метода наименьших квадратов привело к значениям параметров уравнения (3.28), представленным в таблице 3.4.

Т, К	368	373	378	383	388
$\frac{A_4}{k_{_{3\phi.4}}} \cdot 10^{-10}, \frac{\Pi a \cdot \pi \cdot \text{мин}}{\text{моль}}.$	0,16±0,03	0,11±0,04	0,09±0,03	0,13±0,02	0,12±0,01
$\frac{b^*}{k_{_{9\varphi,4}}} \cdot 10^4, \frac{\pi \cdot \text{мин}}{\Pi a \cdot \text{моль}}.$	9,1±0,1	4,9±0,2	2,9±0,1	1,32±0,08	0,80±0,05

Таблица 3.4. Эффективные константы уравнения (3.28)

Полученные данные по  $\frac{b^*}{k_{_{3\Phi,4}}}$  удовлетворительно описываются уравнени-

ем Аррениуса:

$$\frac{b^{*}}{k_{_{9\phi,4}}} = 10^{-14,8} \cdot \exp\left(\frac{146 \pm 1 \text{ кДж/моль}}{\text{RT}}\right), \frac{\pi \cdot \text{мин.}}{\Pi a \cdot \text{моль}}$$

Соответствующая графическая зависимость представлена на рисунке 3.15.



В условиях однофакторного эксперимента по влиянию концентрации метанола на скорость реакции с учетом статистической незначимости параметра  $\frac{c^*}{k_{_{s\varphi,2}}}$  кинетическое уравнение (3.20) приводится к виду:

$$r_{0} = \frac{k_{3\phi,5} [CH_{3}OH]}{A_{5} + a \cdot [CH_{3}OH]^{2}},$$
(3.29)

где 
$$A_5 = 1 + b \cdot \frac{P_{CO}^2}{H_{CO}^2} + e \cdot [PPh_3]^2 + f' \cdot C_M + g \cdot [TsOH]^2$$
,  $k_{3\phi,5} = k \cdot C_M \cdot \frac{P_{CO}}{H_{CO}} [C_6 H_{10}] [TsOH]^2$ .

Дальнейшее преобразование уравнения (3.29) приводит к выражению:

$$\frac{[CH_{3}OH]}{r_{0}} = \frac{A_{5}}{k_{3\phi,5}} + \frac{a}{k_{3\phi,5}} \cdot [CH_{3}OH]^{2}.$$
(3.30)

Обработка данных по уравнению (3.30) методом наименьших квадратов показала, что параметр  $\frac{A_5}{k_{9\phi,5}}$  статистически незначим. Тогда это уравнение приобретает вид:

$$\frac{[CH_{3}OH]}{r_{0}} = \frac{a}{k_{_{9\Phi,5}}} \cdot [CH_{3}OH]^{2}.$$
(3.31)

Приведенные на рисунке 3.16 зависимости  $\frac{[CH_3OH]}{r_0}$  от  $[CH_3OH]^2$  демонстрируют хорошее соответствие расчетных (линии) и экспериментальных (точки) данных. При этом статистическая незначимость параметра  $\frac{A_5}{k_{s\phi,5}}$  подтверждается прохождением этих зависимостей через начало координат.



Рисунок 3.16. К определению соответствия уравнения (3.31) экспериментальным данным.

Температура, К: 1 – 358, 2 – 363, 3 – 368, 4 – 373, 5 – 378. Коэффициент корреляции: R<sub>1</sub>=0,9991, R<sub>1</sub>=0,9994, R<sub>1</sub>=0,9980, R<sub>1</sub>=0,9985, R<sub>1</sub>=0,9984 Полученные данные по  $\frac{a}{k_{3\phi,5}}$ , соответствующие уравнению (3.31), пред-

ставлены в таблице 3.5 и удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса (рисунок 3.17):

$$\frac{a}{k_{3\phi,5}} = 10^{-6,88} \cdot \exp\left(\frac{75 \pm 1 \,\text{кДж/моль}}{\text{RT}}\right), \frac{\pi^2 \cdot \text{мин.}}{\text{моль}^2}$$

Таблица 3.5. Эффективная константа уравнения (3.31)

<i>Т</i> , К	358	363	368	373	378
$\frac{\mathrm{a}}{\mathrm{k}_{\mathrm{9}\phi.5}} \cdot 10^{-3}, \frac{\pi^2 \cdot \mathrm{мин.}}{\mathrm{моль}^2}$	10,0±0,1	7,68±0,06	5,42±0,08	3,66±0,05	2,74±0,04



исунок 3.17. Зависимость параметра  $\frac{a}{k_{3\phi,5}}$  от температуры. Коэффициент корреляции: R=0,9974

# 3.3. Оценка изменения энтальпии в некоторых реакциях лигандного обмена в системе гидрокарбометоксилирования циклогексена

Анализ значений эффективных энергий активации позволяет получить оценку соотношений энтальпий ряда реакций лигандного обмена, ответственных за вывод активных форм катализатора из каталитического цикла. Так, из выражений для параметров a, b\*, k<sub>эф.4</sub> и k<sub>эф.5</sub> следует, что

$$E\left(\frac{b^{*}}{k_{a\phi,4}}\right) = \Delta H_{12} - 2\Delta\Delta_{H} + \Delta H_{H} - E_{7} - \Delta H_{2} - \Delta H_{3} - \Delta H_{4} - \Delta H_{5} - \Delta H_{6} =$$

$$= \Delta H_{12} - \Delta H_{H} - E_{7} - \Delta H_{2} - \Delta H_{3} - \Delta H_{4} - \Delta H_{5} - \Delta H_{6}$$

$$(3.32)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{E} \left( \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{k}_{3\Phi,5}} \right) = \Delta \mathbf{H}_{11} + \Delta \mathbf{H}_{H} - \mathbf{E}_{7} - \Delta \mathbf{H}_{2} - \Delta \mathbf{H}_{3} - \Delta \mathbf{H}_{4} - \Delta \mathbf{H}_{5} - \Delta \mathbf{H}_{6}.$$
(3.33)

Из данных работы [148]  $\Delta H_{H}$ = -6 кДж/моль, тогда

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{11} = E\left(\frac{b^*}{k_{9\phi,4} \cdot H_{CO}}\right) - E\left(\frac{a}{k_{9\phi,5}}\right) + 2H_{H} = -146 - (-75) + 2(-6) = -83 \,\text{кДж/моль.} \tag{3.34}$$

Аналогично, используя значения эффективной энергии активации, найденные из температурных зависимостей параметров  $\frac{f'}{k_{3\phi,1}}$  и  $\frac{e}{k_{3\phi,2}}$ , с учетом выражений для f', e,  $k_{3\phi,1}$  и  $k_{3\phi,2}$  получим

$$E\left(\frac{f'}{k_{9\phi,1}}\right) = \Delta H_{13} + \Delta H_{H} - E_{7} - \Delta H_{2} - \Delta H_{3} - \Delta H_{4} - \Delta H_{5} - \Delta H_{6}, \qquad (3.35)$$

Соответственно

$$E\left(\frac{e}{k_{3\phi,2}}\right) = \Delta H_{10} + \Delta H_{H} - E_{7} - \Delta H_{2} - \Delta H_{3} - \Delta H_{4} - \Delta H_{5} - \Delta H_{6}, \qquad (3.37)$$

$$\Delta H_{10} - \Delta H_{11} = E\left(\frac{e}{k_{3\phi,2}}\right) - E\left(\frac{a}{k_{3\phi,5}}\right) = -143 - (-75) = -68 \text{ кДж/моль.}$$
 (3.38)

Полученные данные могут быть преобразованы с использованием в качестве стандарта одного из соединений, участвующих в лигандном обмене, например, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>:

$$Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2+2CO \longrightarrow Pd(PPh_3)_2(CO)_2+2CH_3OH, \quad (3.39)$$

где в соответствии с выражением (3.34) изменение энтальпии

$$\Delta H_{I} = \Delta H_{12} - \Delta H_{11} = -83 \ \kappa \square ж/моль.$$
 (3.40)

Для реакции

$$Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2+2PPh_3 \textcircled{Pd}(PPh_3)_4+2CH_3OH \qquad (3.41)$$

изменение энтальпии определяется в соответствии с равенством (3.38):

$$\Delta H_{II} = E\left(\frac{e}{k_{9\phi,2}}\right) - E\left(\frac{a}{k_{9\phi,5}}\right) = \Delta H_{10} - \Delta H_{11} = -68 \,\text{кДж/моль.}$$
(3.42)

В реакции

$$Pd(PPh_{3})_{2}(CH_{3}OH)_{2}+HCl+2Sol \longrightarrow HSol[Pd(PPh_{3})_{2}(Cl)(Sol)]+2CH_{3}OH$$
(3.43)

 $\Delta H_{III}$  определяется согласно выражению (3.36):

$$\Delta H_{III} = E\left(\frac{f'}{k_{9\phi,1}}\right) - E\left(\frac{a}{k_{9\phi,5}}\right) = \Delta H_{13} - \Delta H_{11} = 5 \text{ кДж/моль.}$$
(3.44)

Полученные изменения энтальпий фактически отражают ряд стабильности «балластных» палладиевых комплексов в исследуемой системе:

 $Pd(PPh_3)_2(CO)_2 > Pd(PPh_3)_4 > Pd(PPh_3)_2(CH_3OH)_2 \ge H Sol[Pd(PPh_3)_2(Cl)(Sol)^-],$ отличающийся от ряда стабильности, полученного ранее на основе данных по гидрокарбалкоксилированию циклогексена циклогексанолом в сходных условиях [87,165]

$$Pd(PPh_{3})_{4} > Pd(PPh_{3})_{2}(CO)_{2} > Pd(PPh_{3})_{2}(C_{6}H_{11}OH)_{2}$$

в части инверсии энтальпий образования комплексов  $Pd(PPh_3)_4$  и  $Pd(PPh_3)_2(CO)_2$ . В этой связи следует признать, что ослабление донорноакцепторных свойств лигандов в ряду  $PPh_3>CO>CH_3OH>Cl^-$  не является единственным фактором стабильности палладиевых комплексов в растворе. Повидимому, дополнительный вклад в стабилизацию этих комплексов должен вносить сольватационный фактор. Тогда при переходе от циклогексанола к метанолу возможность стабилизации комплексов  $Pd(PPh_3)_2(CO)_2$  должна возрастать благодаря более сильной специфической сольватации связанных в нем карбонильных групп метанолом. Таким образом, бо́льшая стабилизация комплекса  $Pd(PPh_3)_2(CO)_2$  в присутствии метанола должна неизбежно привести к снижению энтальпии его образования по сравнению с комплексом  $Pd(PPh_3)_4$ , в котором карбонильные лиганды отсутствуют.

#### 3.4. Кинетическая модель реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена

С целью оценки параметров кинетического уравнения (3.20) на основании всего массива экспериментальных данных по кинетике реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемой системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота, функция (3.20) была приведена к линейной форме по отношению к параметрам:

$$\frac{[\text{TsOH}]^{2}}{r_{0}} = \frac{1}{k'C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]} + \frac{a}{k'} \cdot \frac{[CH_{3}OH]}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}} + \frac{b'}{k'} \cdot \frac{P_{CO}}{C_{M}[C_{6}H_{10}][CH_{3}OH]} + \frac{c'}{k'} \cdot \frac{1}{C_{M}[C_{6}H_{10}][PPh_{3}][CH_{3}OH]} + \frac{d}{k'} \cdot \frac{P_{CO}}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[PPh_{3}]} + \frac{e}{k'} \cdot \frac{[PPh_{3}]^{2}}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]} + \frac{f'}{k'} \cdot \frac{1}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]} + \frac{g}{k'} \cdot \frac{[TsOH]^{2}}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]},$$
(3.45)
$$+ \frac{f'}{k'} \cdot \frac{1}{[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]} + \frac{g}{k'} \cdot \frac{[TsOH]^{2}}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]},$$

$$r_{\text{T}}e \ k' = \frac{k}{H_{CO}}, \ b' = \frac{b}{H_{CO}^{2}}, \ c' = \frac{c}{H_{CO}}, \ f' = 2f.$$

В результате оценки параметров последнего уравнения на основе массивов данных, полученных при 373, 378 и 388 К, с использованием программы MS Excel 2010 были получены следующие их значения (Таблица 3.6).

	Т=373 К	Т=378 К	Т=388 К
1/k'·10 <sup>-2</sup> , моль <sup>4</sup> ·Па·мин.·л <sup>-4</sup>	-2,3±2,8	-1,7±2,2	48± 92
а/k'·10 <sup>-3</sup> , моль <sup>2</sup> ·Па· мин.·л <sup>-2</sup>	0,74±0,17	1,09±0,04	0
b'/k'·10 <sup>12</sup> , моль <sup>4</sup> · мин.·Па <sup>-1</sup> ·л <sup>-4</sup>	22±25	9,0±10,0	1,7 ±1,0
с'/k'·10 <sup>-7</sup> , моль <sup>5</sup> ·мин.·л <sup>-5</sup>	2±16	2,4±2,8	-1,0±2,8
d/k', моль <sup>4</sup> ·Па∙мин.∙л <sup>-4</sup>	0,4±0,5	12,0±12,0	-1,2±1,3
е/к·10 <sup>-3</sup> , моль <sup>2</sup> ·Па·мин.·л <sup>-2</sup>	13,0±2,0	15,0±9,0	-9± 9
f²/k²·10 <sup>-4</sup> , моль <sup>3</sup> ·Па∙ мин.·л <sup>-3</sup>	6,3±7,4	4,0±5,0	4,3±2,7
	1,83±0,14	1,10±0,32	$0,77 \pm 0,29$

Таблица 3.6. Значения параметров уравнения (3.50), полученные на основе массивов данных при 373, 378, и 388 К

С учетом статистической незначимости параметров 1/k', b'/k', c'/k', d/k', f'/k' при T=373 К и T=378 К уравнение (3.52) было преобразовано к виду:

$$\frac{[\text{TsOH}]^{2}}{r_{0}} = \frac{a}{k'} \cdot \frac{[\text{CH}_{3}\text{OH}]}{C_{M}[C_{6}\text{H}_{10}]\text{P}_{CO}} + \frac{e}{k'} \cdot \frac{[\text{PPh}_{3}]^{2}}{C_{M}[C_{6}\text{H}_{10}]\text{P}_{CO}[\text{CH}_{3}\text{OH}]} + \frac{g}{k'} \cdot \frac{[\text{TsOH}]^{2}}{C_{M}[C_{6}\text{H}_{10}]\text{P}_{CO}[\text{CH}_{3}\text{OH}]}$$
(3.46)

а при T=388 К в связи со статистической незначимостью 1/k', c'/k', d/k', e/k' – к виду:

$$\frac{[\text{TsOH}]^{2}}{r_{0}} = \frac{b'}{k'} \cdot \frac{P_{CO}}{C_{M}[C_{6}H_{10}][CH_{3}OH]} + \frac{f}{k'} \cdot \frac{1}{[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]} + \frac{g}{k'} \cdot \frac{[\text{TsOH}]^{2}}{C_{M}[C_{6}H_{10}]P_{CO}[CH_{3}OH]},$$
(3.47)

Оценка параметров уравнений (3.46) и (3.47) выявила следующие их значения (Таблица 3.7).

Таблица 3.7. Значения па	раметров уравнений	(3.51) и	(3.52),
--------------------------	--------------------	----------	---------

полученные на основе массивов данных при 373, 378 и 388 К

	Т=373 К	Т=378 К	Т=388 К
а/к'·10 <sup>-2</sup> , моль <sup>2</sup> ·л <sup>-2</sup> ·Па∙ мин.	6,2±1,3	4,9±0,6	-
b'/k'·10 <sup>12</sup> , моль <sup>4</sup> · мин.·Па <sup>-1</sup> ·л <sup>-4</sup>	-	-	2,5±1,2
е/k'·10 <sup>-4</sup> , моль <sup>2</sup> ·Па∙мин.·л <sup>-2</sup>	1,5±0,3	2,1±0,5	-
f'/k'·10 <sup>-4</sup> , моль <sup>3</sup> ·Па· мин.·л <sup>-3</sup>	-	-	3,6±0,8
g/k'·10 <sup>-4</sup> , моль <sup>2</sup> ·Па· мин.·л <sup>-2</sup>	1,8±0,3	1,1±0,2	0,71±0,16

С учетом последних значений эффективных параметров окончательный вид кинетической модели можно представить выражениями (3.48)-(3.50):

$$\begin{split} r_{0} = & \frac{C_{M}P_{CO}[C_{6}H_{10}][CH_{3}OH][TsOH]^{2}}{[(6,2\pm1,3)\cdot10^{2}[CH_{3}OH]^{2}+(1,5\pm0,3)\cdot10^{4}[PPh_{3}]^{2}+(1,8\pm0,3)\cdot10^{4}[TsOH]^{2}]} \left[\frac{\text{моль}}{\pi\cdot\text{мин.}}\right], (3.48) \\ \text{полученной в условиях T=373 K, } P_{CO} = & (0,60-6,00)\cdot10^{6} \text{ Па, концентрации (моль/л):} \\ & [C_{6}H_{10}] = & 0,10, \qquad [CH_{3}OH] = & 0,03-0,90, \qquad [Pd(PPh_{3})_{2}Cl_{2}] = & (1,0-2,0)\cdot10^{-3}, \\ & [PPh_{3}] = & (0,5-12,5)\cdot10^{-2}, \ [TsOH\cdot H_{2}O] = & (0,6-14,4)\cdot10^{-2}; \end{split}$$

$$r_{0} = \frac{C_{M}P_{CO}[C_{6}H_{10}][CH_{3}OH][TsOH]^{2}}{\left[(4,9\pm0,6)\cdot10^{2}[CH_{3}OH]^{2}+(2,1\pm0,5)\cdot10^{4}[PPh_{3}]^{2}+(1,1\pm0,2)\cdot10^{4}[TsOH]^{2}\right]}\left[\frac{MOJE}{J.MUHL}\right] , (3.49)$$

полученной в условиях T=378 K,  $P_{CO}=(0,60-6,00)\cdot 10^6$  Па, концентрации (моль/л): [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,02-0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,03-0,90, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]=(0,5-15,0)·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=(0,2-12,5)·10<sup>-2</sup>, [TsOH·H<sub>2</sub>O]=(0,6-14,4)·10<sup>-2</sup>;  $r_{0} = \frac{C_{M}P_{CO}[C_{6}H_{10}][CH_{3}OH][TsOH]^{2}}{[(2,5\pm1,2)\cdot10^{-12}P_{CO}^{2} + (3,6\pm0,8)\cdot10^{4}C_{M} + (7,1\pm1,6)\cdot10^{3}[TsOH]^{2}]} \left[\frac{MOЛЬ}{Л\cdot MИH.}\right], (3.50)$  полученной в условиях T=388 K,  $P_{CO}=(0,60-6,00)\cdot10^{6}$  Па, концентрации (моль/л):  $[C_{6}H_{10}]=0,10, \qquad [CH_{3}OH]=0,45, \qquad [Pd(PPh_{3})_{2}Cl_{2}]=(1,0-15,0)\cdot10^{-3},$   $[PPh_{3}]=(0,2-12,5)\cdot10^{-2}, \ [TsOH\cdotH_{2}O]=(0,6-14,4)\cdot10^{-2}.$ 

Кривые накопления эфира, рассчитанные с использованием интегральных форм уравнений (3.48)-(3.50) (некоторые из них приведены на рис. 1 Приложения 3), показали удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных. Как следствие, было также установлено удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных по моделям (3.48)-(3.50) значений скорости реакции на всем ее протяжении.

По результатам кинетических экспериментов были определены условия осуществления процесса в растворителе (толуоле), в которых достигается высокий выход метилциклогексанкарбоксилата (около 99 %) и производительность процесса (5,0-5,5) моль/( $\pi$ ·ч.)): T=388 K, P<sub>CO</sub> = 2,50-3,00 МПа, соотношение (мол.) C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>: CH<sub>3</sub>OH : Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : PPh<sub>3</sub> : TsOH·H<sub>2</sub>O = 50:75:1:7:5.

## ГЛАВА 4. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1 ПРИ КАТАЛИЗЕ СИСТЕМОЙ Pd(OAc)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

При изучении закономерностей протекания реакций с участием несимметричных алкенов интерес представляет не только скорость как функция различных параметров системы, но и селективность реакции. Исследование селективности гидрокарбалкоксилирования несимметричных алкенов, являющейся результатом действия структурных и сольватационных факторов [86,99,161,169], позволяет детализировать механизм этих реакций.

Описанные в литературе результаты исследований влияния реагентов и компонентов каталитических систем на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования несимметричных ненасыщенных углеводородов [24,99,169] неоднозначны. Так, при гидрокарбобутоксилировании стирола при катализе системой  $Pd(dba)_2 - PPh_3 - TsOH$  наблюдался рост порядка реакции с увеличением концентрации спирта и экстремальные зависимости скоростей образования изомерных эфиров от давления CO. При использовании системы  $Pd(PPh_3)_2Cl_2 - PPh_3 - TsOH$  скорости образования эфиров монотонно возрастали в том же диапазоне давлений CO [160]. В то же время для реакции гидрокарбобутоксилирования фенилацетилена наблюдалась экстремальная зависимость скорости реакции от концентрации бутанола и экстремальная зависимость суммарной скорости образования изомерных эфиров от давления CO, хотя скорость образования разветвленного изомера при этом монотонно возрастала [169].

Особого внимания заслуживает исследование влияния температуры на скорость и селективность гидрокарбалкоксилирования несимметричных алкенов. С одной стороны повышение температуры является фактором роста скорости реакции, с другой – в ряде работ установлено снижение селективности по продукту линейного строения с повышением температуры [86,157]. Таким образом, как уже отмечалось в литературном обзоре, выбор температурного режима гидрокарбалкоксилирования несимметричных алкенов должен основываться на компромиссе между увеличением скорости и снижением селективности процесса с повышением температуры. Несмотря на очевидную актуальность исследований температурного влияния на реакции несимметричных алкенов до сих пор они крайне немногочисленны. Получение моделей селективности таких процессов до сегодняшнего дня в литературе вообще освещено не было. В этой связи объектом исследования на втором этапе работы стала реакция гидрокарбометоксилирования октена-1, сопровождающаяся образованием трех изомерных эфиров (реакция (2)).

В качестве каталитической системы была выбрана система Pd(OAc)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – TsOH. Выбор ацетатного предшественника обусловлен следующими причинами. При исследовании модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена с увеличением концентрации Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> наблюдался нелинейный рост скорости реакции в диапазоне температур 378-398 К. Такой характер зависимости скорости гидрокарбалкоксилирования связывается с тормозящим эффектом хлорид-анионов предшественника на скорость реакции [86,149]. В то же время увеличение скорости реакции за счет повышения температуры в случае несимметричных алкенов ранее приводило к снижению селективности [86]. В этой связи во второй части работы был выбран ацетат палладия как более активный каталитический предшественник по сравнению с хлорсодержащим  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , позволяющий вести процесс при более низких температурах. Проведенное на первом этапе исследование модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, не осложняющейся протеканием конкурирующих реакций и образованием побочных продуктов, позволило дать более однозначную интерпретацию механизма и распространить развитые представления на более сложные системы – реакции гидрокарбалкоксилирования несимметричных алкенов.

#### 4.1. Результаты экспериментов по исследованию влияния концентрации реагентов и компонентов каталитической системы на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1

С целью определения порядка реакции гидрокарбометоксилирования по октену-1 была проведена серия экспериментов при варьировании концентрации этого реагента и постоянстве концентраций остальных участников реакции при T=353 К. Результаты этих экспериментов представлены в Приложении 4 (Таблица 1). Типичные кинетические кривые накопления эфиров во времени представлены на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1. Кривые накопления сложных эфиров в реакционной массе гидрокарбометоксилирования октена-1. T = 353 K; P<sub>CO</sub>=2,00·10<sup>6</sup> Па; концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH] = 0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=4,0·10<sup>-2</sup>

Можно видеть, что реакция протекает региоселективно по продукту линейного строения (реакцию считают региоселективной, если образуется преимущественно один из возможных продуктов реакции [177]), а кинетические кривые имеют индукционные участки. При этом кривая накопления эфира с характеризуется наиболее продолжительным индукционным периодом, обусловленным образованием в системе октена-2 путем кислотнокаталитической изомеризации октена-1. В то же время незначительные индукционные периоды на кривых образования эфиров *a* и *b* свидетельствуют о формировании во времени активных комплексов палладия, играющих ключевую роль в катализе. По тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых, следующих после прохождения индукционного периода, были определены начальные скорости реакций образования эфиров при различных концентрациях октена-1. Графические зависимости парциальных скоростей реакции от концентрации октена-1, приведенные на рисунке 4.2, имеют линейный характер, свидетельствующий о первом порядке реакций образования всех трех изомерных эфиров по этому реагенту.



Рисунок 4.2. К определению порядков реакций образования изомерных эфиров *a*, *b* и *c* по октену-1.

T = 353 K;  $P_{CO}=2,00\cdot10^6$  Па; концентрации, моль/л: [CH<sub>3</sub>OH] = 0,30, [Pd(OAc)<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

Эти данные расходятся с результатами гидрокарбалкоксилирования некоторых других несимметричных алкенов, когда было установлено различие в порядках конкурирующих реакций [32,94,114,160], хотя для реакций симметричных алкенов (в частности циклогексена) всегда соблюдался первый порядок по алкену [67,86,87,96,148,149,164].

С целью определения влияния концентрации каталитического предшественника на скорость и селективность реакции была проведена серия экспериментов с варьированием концентрации  $Pd(OAc)_2$  при постоянстве прочих условий реакции. При этом трифенилфосфин вносили в реакционную массу с учетом его связывания с  $Pd(OAc)_2$  в соотношении  $[Pd(OAc)_2]$  :  $[PPh_3] = 1$ : 2, так что концентрация свободного  $PPh_3$  составляла  $8,00 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Результаты экспериментов представлены в Приложении 4 (Таблица 2). Полученные зависимости парциальных скоростей образования эфиров от концентрации  $Pd(OAc)_2$  имеют линейных характер во всем исследуемом диапазоне концентраций предшественника (рисунок 4.3), что свидетельствует о первом порядке реакции по  $Pd(OAc)_2$ .



Рисунок 4.3. К определению порядков реакций образования изомерных эфиров а, b и с по Pd(OAc)<sub>2</sub>. T = 353 K; P<sub>CO</sub>=2,00·10<sup>6</sup> Па; концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>] = 0,10, [CH<sub>3</sub>OH] = 0,45, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

Этот результат согласуется с данными по гидрокарбометоксилированию циклогексена, катализируемому системой  $Pd(OAc)_2$  – транс-2,3бис(дифенилфосфинметил)норборнан – TsOH, в диапазоне концентраций  $Pd(OAc)_2$  (0-1,2)·10<sup>-2</sup> моль/л [89,155]. Однако для той же реакции при катализе системой  $Pd(OAc)_2$  –  $PPh_3$  – TsOH зависимость скорости от концентрации каталитического предшественника имела линейный характер лишь в области его концентраций 0-0,08 моль/л, при дальнейшем увеличении концентрации  $Pd(OAc)_2$  до 1,5·10<sup>-2</sup> моль/л наблюдалось снижение роста скорости реакции [168]. Следует отметить, что гидрокарбометоксилирование циклогексена в обоих указанных случаях проводилось при 378 К в отличие от реакции с октеном-1 (353 К), в остальном условия гидрокарбометоксилирования циклогексена были сопоставимы с условиями проведения реакции октена-1. В случае гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой  $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - TsOH$  наблюдалось образование палладиевой черни в области концентраций предшественника выше 0,08 моль/л [168].

На основе значений начальной скорости суммарного образования изомерных эфиров были рассчитаны значения ТОF (Таблица 4.1). Можно видеть, что при варьировании соотношения [Pd(OAc)<sub>2</sub>]:[C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>] зависимости в изменении TOF не прослеживается.

Таблица 4.1. Значения ТОF для суммарного накопления эфиров в зависимости от концентрации каталитического предшественника Pd(OAc)<sub>2</sub>

[Pd(OAc) <sub>2</sub> ]10 <sup>2</sup> , моль/л	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	1.25	1.50
$[Pd(OAc)_2]:[C_8H_{16}]$	1:100	1:50	1:33.3	1:20	1:14.3	1:12.5	1:8	1:6.7
Суммарное TOF, ч <sup>-1</sup>	26.3	32.5	26.5	24.5	24.0	23.3	19.2	21.6

На основе полученных значений скоростей гидрокарбометоксилирования октена-1 в опытах по определению порядков реакции по этому реагенту и  $Pd(OAc)_2$  были рассчитаны значения дифференциальной селективности реакции по наиболее ценному продукту – метилпеларгонату. При этом значения общей скорости процесса рассчитывались путем дифференцирования начальных участков кинетических кривых суммарного накопления эфиров, следующих после индукционных периодов. Как видно из рисунков 4.4 и 4.5, реакция протекает региоселективно по метилпеларгонату, дифференциальная селективность (S) по метилпеларгонату не зависит от концентрации октена-1 и линейно возрастает с увеличением концентрации  $Pd(OAc)_2$ , подчиняясь уравнению:

$$S(\%) = (77,0\pm0,7) + (1,30\pm0,08) \cdot 10^3 \cdot [Pd(OAc)_2].$$
(4.1)





Коэффициент корреляции: R=0,9954





С целью изучения влияния концентрации метанола на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 было проведено 4 серии экспериментов в диапазоне температур 343-373 К при варьировании концентрации СН<sub>3</sub>ОН и постоянстве концентраций других участников реакции. Результаты экспериментов представлены в Приложении 4 (Таблица 3). Зависимости начальных скоростей образования эфиров *a*, *b*, *c* от концентрации CH<sub>3</sub>OH представлены на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6. Зависимости начальных скоростей образования эфира *a* (а), эфира *b* (b) и эфира *c* (c) от концентрации метанола.  $P_{CO}=2,00\cdot10^6$  Па; концентрации, моль/л:  $[C_8H_{16}] = 0,10$ ,  $[Pd(OAc)_2] = 2,0\cdot10^{-3}$ ,  $[PPh_3]=1,2\cdot10^{-2}$ ,  $[TsOH]=2,40\cdot10^{-2}$ . Температура, K: 1 - 343 K, 2 - 353 K, 3 - 363 K, 4 - 373 K

По результатам проведенных экспериментов были рассчитаны значения дифференциальной селективности реакции по метилпеларгонату. Соответствующие зависимости селективности от концентрации CH<sub>3</sub>OH представлены на рисунке 4.7 и описываются следующими функциями:

$$S(\%) = \frac{(144,36\pm16,88) + (64,61\pm21,30) \cdot 10^3 \cdot [CH_3OH]^2}{1 + (9,97\pm3,25) \cdot 10^2 \cdot [CH_3OH]^2}$$
при 343 К;

$$S(\%) = \frac{(100,16\pm0,50) + (9,91\pm0,70)\cdot10^{3} \cdot [CH_{3}OH]^{2}}{1 + (1,27\pm0,09)\cdot10^{2} \cdot [CH_{3}OH]^{2}} \quad \text{при 353 K};$$

$$S(\%) = \frac{(101,53\pm9,14) + (35,83\pm18,94)\cdot10^{3} \cdot [CH_{3}OH]^{2}}{1 + (5,24\pm2,75)\cdot10^{2} \cdot [CH_{3}OH]^{2}} \quad \text{при 363 K};$$

$$S(\%) = \frac{(90,53\pm1,05) + (8,51\pm1,38)\cdot10^{3} \cdot [CH_{3}OH]^{2}}{1 + (1,24\pm0,20)\cdot10^{2} \cdot [CH_{3}OH]^{2}} \quad \text{при 373 K}.$$

Как видно из рисунка 4.7, с увеличением концентрации метанола селективность реакции по метилпеларгонату снижается, однако процесс остается региоселективным во всем исследуемом диапазоне концентраций CH<sub>3</sub>OH и температур.



Рисунок 4.7. К определению зависимости селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентрации метанола Коэффициенты регрессии:  $R_{343}^2$ =0,9758,  $R_{353}^2$ =0, 9805,  $R_{363}^2$ =0,9955,  $R_{373}^2$ =0,9954

С целью исследования влияния давления СО на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 были проведены 4 серии однофакторных экспериментов с варьированием  $P_{CO}$  в диапазоне температур 333-363 К. Результаты экспериментов представлены в Приложении 4 (Таблица 4). Зависимости начальных скоростей образования эфиров *a*, *b*, *c* представлены на рисунке 4.8 (а, б, с соответственно).



Рисунок 4.8. Зависимости начальных скоростей образования эфира *a* (а), эфира *b* (b) и эфира *c* (c) от давления CO. Концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>] = 0,10, [CH<sub>3</sub>OH] = 0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>. Температура, K: 1- 333 K, 2 - 343 K, 3 - 353 K, 4 - 363 K

Зависимости рассчитанных значений дифференциальной селективности по метилпеларгонату от Р<sub>СО</sub> представлены на рисунке 4.9 в виде функций:

$$S(\%) = \frac{(10,41\pm0,09) + (30,00\pm3,31) \cdot P_{CO}^{2}}{1 + (4,21\pm0,45) \cdot P_{CO}^{2}} \cdot 10 \text{ при 333 K};$$
  

$$S(\%) = \frac{(9,36\pm0,05) + (1,70\pm0,40) \cdot P_{CO}^{2}}{1 + (0,25\pm0,05) \cdot P_{CO}^{2}} \cdot 10 \text{ при 343 K};$$
  

$$S(\%) = \frac{(9,06\pm0,09) + (5,86\pm1,52) \cdot P_{CO}^{2}}{1 + (0,80\pm0,20) \cdot P_{CO}^{2}} \cdot 10 \text{ при 353 K};$$

S(%) = 
$$\frac{(9,75\pm0,09) + (13,63\pm2,09) \cdot P_{CO}^2}{1 + (2,03\pm0,30) \cdot P_{CO}^2} \cdot 10$$
 при 363 К;

где Р<sub>СО</sub> – давление СО, МПа.

Как видно из рисунка 4.9, с увеличением давления СО селективность реакции по метилпеларгонату снижается.



Рисунок 4.9. К определению зависимости селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от давления СО.

Коэффициенты регрессии:  $R_{333}^2$ =0,9943,  $R_{343}^2$ =0, 9862,  $R_{353}^2$ =0,9958,  $R_{363}^2$ =0,9971

Полученные результаты по влиянию концентрации метанола и давления СО на скорость и селективность реакции в основном согласуются с полученными ранее данными по влиянию этих реагентов на гидрокарбалкоксилирование алкенов [86,87,99,148].

С целью изучения влияния концентрации  $PPh_3$  на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 было проведено 4 серии экспериментов в диапазоне температур 343-373 К при варьировании концентрации  $PPh_3$ и постоянстве концентраций других участников реакции. Результаты экспериментов представлены в Приложении 4 (Таблица 5). Экстремальные зависимости начальных скоростей образования эфиров *a*, *b*, *c* от концентрации  $PPh_3$ представлены на рисунке 4.10. Зависимости значений дифференциальной селективности по метилпеларгонату от концентрации PPh<sub>3</sub> представлены на рисунке 4.11 в виде функций:

$$S(\%) = \frac{1 + (2,44 \pm 0,32) \cdot 10^2 \cdot [PPh_3]}{(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^2 + (2,68 \pm 0,36) \cdot [PPh_3]} \text{ при 343 K};$$

$$S(\%) = \frac{1 + (1,34 \pm 0,25) \cdot 10^2 \cdot [PPh_3]}{(1,29 \pm 0,01) \cdot 10^2 + (1,53 \pm 0,28) \cdot [PPh_3]} \text{ при 353 K};$$

$$S(\%) = \frac{1 + (16,18 \pm 5,38) \cdot 10^2 \cdot [PPh_3]}{(3,45 \pm 0,69) \cdot 10^2 + (17,80 \pm 5,94) \cdot [PPh_3]} \text{ при 363 K};$$

$$S(\%) = \frac{1 + (4,38 \pm 0,75) \cdot 10^2 \cdot [PPh_3]}{(1,70 \pm 0,08) \cdot 10^2 + (4,58 \pm 0,79) \cdot [PPh_3]} \text{ при 373 K}.$$

$$S(\%) = \frac{1 + (4,38 \pm 0,75) \cdot 10^2 \cdot (PPh_3]}{(1,70 \pm 0,08) \cdot 10^2 + (4,58 \pm 0,79) \cdot [PPh_3]} \text{ при 373 K}.$$

Рисунок 4.10. Зависимости начальных скоростей образования эфира *a* (а), эфира *b* (b) и эфира *c* (c) от концентрации PPh<sub>3</sub>. P<sub>CO</sub>=2,00·10<sup>6</sup> Па; концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>] = 0,10; [CH<sub>3</sub>OH] = 0,45; [Pd(OAc)<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>; [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>.

Температура, К: 1 - 343 К, 2 - 353 К, 3 - 363 К, 4 - 373 К



Рисунок 4.11. К определению зависимости селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентрации PPh<sub>3</sub>.

Коэффициенты регрессии:  $R_{343}^2$ =0,9987,  $R_{353}^2$ =0,9962,  $R_{363}^2$ =0,9989,  $R_{373}^2$ =0,9991

Как видно из рисунка 4.11, с увеличением концентрации PPh<sub>3</sub> селективность по метилпеларгонату возрастает.

Данные по влиянию трифенилфосфина на парциальные скорости образования эфиров согласуются с полученными ранее результатами по гидрокарбалкоксилированию алкенов палладийсодержащими каталитическими системами [16,32,65,66,70,71,94,114]. В то же время литературные данные по влиянию этого компонента на селективность неоднозначны. Так, в реакции гидрокарбалкоксилирования стирола увеличение соотношения [PPh<sub>3</sub>]/[Pd] вызывало рост селективности по линейному продукту [110], в гидрокарбобутоксилировании гептена-1, катализируемом системой Pd(dba)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – MeSO<sub>3</sub>H, существенное увеличение соотношения [PPh<sub>3</sub>]/[Pd] не приводило к серьезному изменению селективности [99].

С целью исследования влияния концентрации TsOH на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1 были проведены 4 серии однофакторных экспериментов с варьированием концентрации TsOH в диапазоне температур 343-373 К. Результаты экспериментов представлены в Приложении 4 (Таблица 6). Зависимости начальных скоростей образования эфиров *a*, *b* и *c* от концентрации TsOH, представленные на рисунке 4.12, имеют главным образом экстремальный характер. Слабовыраженными экстремумами характеризуются зависимости скоростей образования разветвленных эфиров *b* и *c* при T=373 К.



Рисунок 4.12 . Зависимости начальных скоростей образования эфира *a* (a), эфира *b* (b) и эфира *c* (c) от концентрации TsOH·H<sub>2</sub>O. P<sub>CO</sub>=2,00·10<sup>6</sup> Па; концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>] = 0,10, [CH<sub>3</sub>OH] = 0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>] = 1,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>. Температура, K: 1 - 343 K, 2 - 353 K, 3 - 363 K, 4 - 373 K

Как видно из рисунка 4.13, с увеличением концентрации TsOH селективность по метилпеларгонату снижается, подчиняясь уравнениям:

$$S(\%) = \frac{(90,72\pm0,14) + (4,81\pm0,45)\cdot10^3 \cdot [TsOH]^2}{1+(0,92\pm0,06)\cdot10^2 \cdot [TsOH]^2}$$
 при 343 К;



Рисунок 4.13. К определению зависимости оселективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентрации TsOH.

Коэффициенты регрессии:  $R_{343}^2$ =0,9986,  $R_{353}^2$ =0,9991,  $R_{363}^2$ =0,9989,  $R_{373}^2$ =0,9994

Следует отметить, что в характере влияния температуры на селективность исследуемой реакции определенной зависимости не прослеживается (рисунки 4.7, 4.9, 4.11, 4.13).

## 4.2. Интерпретация полученных результатов по гидрокарбометоксилированию октена-1 в рамках гидридного механизма

Основываясь на имеющихся литературных данных по гидрокарбалкоксилированию алкенов и используя те же подходы, что и в анализе влияния различных факторов на скорость модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, полученные результаты можно интерпретировать гидридным механизмом. В случае гидрокарбометоксилирования октена-1 он будет включать реакции генерирования гидридных комплексов палладия, изомеризации октена-1, каталитические циклы, ответственные за образование продуктов реакции (схемы 4-6) и дополненные реакциями лигандного обмена (3.9)-(3.13), (3.15) с участием СО, СН<sub>3</sub>ОН, РРh<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, обусловливающими экстремальный характер влияния этих компонентов на парциальные скорости реакции. Построение многомаршрутного механизма гидрокарбометоксилирования октена-1 проведено на основании имеющихся сведений об интермедиатах подобных реакций. Следует отметить, что удельный вес каталитических циклов, начало которым дают карбонилгидридные интермедиаты Х<sub>5</sub>' (Схема 5), в общем балансе реакций по сравнению с основными циклами (Схемы 4 и 6) должен быть значительно ниже в связи со снижением гидридного характера комплексов Х<sub>5</sub>, обусловленным электроноакцепторными свойствами СО [94].

Образованию ключевых гидридных палладиевых комплексов предшествует стадия восстановления Pd(OAc)<sub>2</sub> до нульвалентной формы:

 $Pd(OAc)_2 + 2PPh_3 + CH_3OH \longrightarrow Pd(PPh_3)_2 + CH_2O + AcOH.$ (4.2)

Интермедиат [HPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]TsO ( $X_2$ ), дающий начало каталитическим циклам на схемах 4 и 6, образуется в цепи реакций, представленных уравнениями (3.2) и (3.3) в разделе 3.2.



Под действием избытка СО возможно формирование карбонилсодержащих гидридных интермедиатов X<sub>5</sub>' (уравнения (4.3) и (4.4), дающих начало каталитическому циклу, представленному Схемой 5.

$$[HPd(PPh_3)_2(H_2O)]TsO + CO = [HPd(PPh_3)_2(CO)]TsO + H_2O$$

$$(4.3)$$

$$[HPd(PPh_3)_2(CO)]TsO + CO = [HPd(PPh_3)(CO)_2]TsO + PPh_3$$
(4.4)

Схема 5



где n=1,2.

На Схеме 6 представлены каталитические циклы образования эфиров *b* и *c* из октена-2 – продукта изомеризации октена-1 под действием TsOH в реакции (4.5).

$$CH_{3}(CH_{2})_{5}CH=CH_{2} \xrightarrow{TsOH} CH_{3}(CH_{2})_{4}-CH=CH-CH_{3}$$
(4.5)

Схема 6



Экстремальные зависимости парциальных скоростей гидрокарбометоксилирования октена-1 от давления СО и концентрации метанола обусловлены, по нашему мнению, двумя факторами. Наблюдаемый рост скорости реакции с увеличением концентрации метанола и давления СО в области их низких значений происходит вследствие их участия как реагентов в каталитических циклах. В то же время избыток этих реагентов вовлекается в реакции лигандного обмена (3.9), (3.10), (3.12) и (3.13) (см. раздел 3.2), приводящие к образованию неактивных палладиевых форм и выводу части катализатора из каталитических циклов, как следствие – наблюдаемое снижение скоростей гидрокарбалкоксилирования в области высоких концентраций СН<sub>3</sub>ОН и давлений СО.

Снижение селективности по метилпеларгонату с увеличением концентрации метанола может быть связано с увеличением сольватирующей способности среды. В соответствии с представленным Схемами 4-6 гидридным механизмом гидрокарбометоксилирования октена-1 интермедиаты каталитических
циклов являются катионными частицами, содержащими слабо координируемый анион TsO<sup>-</sup> во внешней сфере. Такие интермедиаты подвержены специфической сольватации полярными молекулами CH<sub>3</sub>OH, причем интермедиаты, содержащие неразветвленные алкильный и ацильный заместители (X<sub>1</sub><sup>'</sup>, X<sub>2</sub><sup>'</sup>, X<sub>6</sub><sup>'</sup> и X<sub>7</sub><sup>'</sup>) сильнее сольватируются по сравнению с их разветвленными аналогами (X<sub>3</sub>', X<sub>4</sub>', X<sub>8</sub>'-X<sub>11</sub>'). Следствием этого, вероятно, и является увеличение доли разветвленных продуктов реакции и снижение селективности по метилпеларгонату с увеличением концентрации CH<sub>3</sub>OH.

Подобное влияние CH<sub>3</sub>OH как компонента реакционной среды согласуются с описанными в работе [108] результатами гидрокарбобутоксилирования фенилацетилена. В среде бутанола эта реакция сопровождалась преимущественным образованием продукта разветвленного строения.

Наблюдаемые экстремальные зависимости парциальных скоростей реакций от концентрации трифенилфосфина отражают противоположную направленность реакций с его участием. Так, в области низких концентраций PPh<sub>3</sub> доминируют реакции (3.9) и (3.10) (см. раздел 3.2), ответственные за генерирование нульвалентного комплекса Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Sol)<sub>2</sub> – предшественника гидридного интермедиата, а в области высоких концентраций прогрессирует дезактивирующий эффект, связанный с образованием неактивного комплекса X<sub>9</sub> в реакции (3.11) (см. раздел 3.2).

Наблюдаемое увеличение селективности процесса с повышением концентрации PPh<sub>3</sub> в системе и снижение селективности с увеличением  $P_{CO}$  согласуется с литературными данными по гидрокарбалкоксилированию [32,114,125,160,161] и объясняется авторами следующим образом. При замещении молекул воды или PPh<sub>3</sub> в координационной сфере гидридных палладиевых комплексов на молекулу CO (уравнения (4.3) и (4.4)) вследствие высокой электроноакцепторной способности последнего атом H в карбонильных интермедиатах 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 налкилпалладиевых комплексов и наблюдаемому росту селективности по метилпеларгонату.

Разнонаправленный характер влияния CO и PPh<sub>3</sub> на селективность гидрокарбометоксилирования согласуется с представлениями о стерическом факторе: увеличение концентрации в системе менее объемных карбонилпалладиевых интермедиатов приводит к снижению селективности по линейному продукту, тогда как повышение содержания более объемных фосфинпалладиевых комплексов ведет к росту селективности по метилпеларгонату. Однако ранее [16] был установлен прямо противоположный характер влияния объема заместителей в монофосфиновых лигандах, когда увеличение объема этих заместителей приводило к снижению выхода продукта линейного строения. Вероятно, стерический фактор все же не играет решающей роли в вопросе селективности гидрокарбалкоксилирования алкенов.

Экстремальный характер зависимостей парциальных скоростей от концентрации TsOH обусловлен, по нашему мнению, следующими факторами. Восходящие ветви зависимостей скоростей реакции связаны с вовлечением этого компонента в реакцию образования активного гидридного интермедиата  $X_2$ (уравнение 3.3), ответственного за каталитические циклы, следствием которого является рост парциальных скоростей реакции с увеличением концентрации TsOH. С другой стороны, по мере увеличения концентрации моногидрата п-толуолсульфокислоты концентрация воды в системе возрастает, что вызывает смещение равновесия реакции (3.15) в сторону образования малоактивного Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> и прогрессирование реакции разложения палладиевого предшественника в реакции [4]:

$$Pd(OAc)_2 + CO + H_2O \longrightarrow Pd_{TB} + CO_2 + 2AcOH.$$
(4.6)

Следствием этого, вероятно, и является наблюдаемое снижение скоростей гидрокарбалкоксилирования. В то же время снижение селективности по метилпеларгонату с увеличением концентрации TsOH связано с прогрессированием реакции изомеризации октена-1 в октен-2 (реакция 4.5), следствием которого является увеличение доли разветвленных эфиров.

Отсутствие определенных закономерностей по влиянию температуры на селективность процесса, вероятно, обусловлено сложным дробнорациональным характером уравнений скорости образования изомерных продуктов по нескольким маршрутам и различной степенью влияния температуры на входящие в них константы скоростей и равновесий.

Полученная модель селективности как система уравнений, связывающих дифференциальную селективность с различными параметрами процесса, позволяет установить оптимальные условия синтеза метилпеларгоната с точки зрения максимальной региоселективности процесса. С использованием уравнения (4.1) при T=353 К была установлена оптимальная концентрация палладиевого предшественника, необходимая для достижения региоселективности 95 %:  $[Pd(OAc)_2] = 1,38 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Как показывает рисунок 4.11, с повышением концентрации PPh<sub>3</sub> при постоянстве концентрации ацетата палладия и остальных участников реакции селективность растет, но лишь до определенного верхнего предела. При [PPh<sub>3</sub>] >  $2,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л дальнейшего роста селективности практически не наблюдается. Следует отметить, что исследуемая нами система гидрокарбометоксилирования октена-1 содержит компоненты, проявляющие восстановительные свойства по отношению к ацетату палладия (метанол, а также CO и воду, образующие водяной газ), что обусловливает образование палладиевой черни в случае недостаточного количества в системе промотирующих добавок (например, в реакции (4.6)), поэтому при установлении оптимальной концентрации трифенилфосфина и п-толуолсульфокислоты необходимо учитывать соотношения концентраций всех трех компонентов каталитической системы. В соответствии с установленной моделью селективности процесса достижение высокой региоселективности по метилпеларгонату требует поддержания концентраций метанола, моногидрата TsOH и давления CO на минимальном уровне. Таким образом, с точки зрения региоселективности процесса оптимальным соотношением концентраций предшественника и промотирующих добавок является:

 $[Pd(OAc)_2] : [PPh_3] : [TsOH] = 1 : 6 : 1$ 

В контрольном опыте по гидрокарбометоксилированию октена-1 при поддержании давления СО на уровне 0,5 МПа, двукратного избытка октена-1 по отношению к метанолу и указанного соотношения компонентов каталитической системы удалось достичь 96 %-ной региоселективности по метилпеларгонату. По результатам контрольного опыта выход целевого продукта составил 96,5 % за 5 часов проведения реакции.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные закономерности влияния реагентов и компонентов палладиевых каталитических систем на скорость и селективность реакций гидрокарбометоксилирования представляют практический интерес для разработки новых процессов на основе СО, осуществляемых при металлокомплексном катализе. Установленный ряд относительной стабильности «балластных» палладиевых комплексов может использоваться при исследовании реакционной способности соединений палладия в средах, содержащих сольватирующий агент.

Полученная кинетическая модель и модель селективности гидрокарбометоксилирования составляют основу для разработки синтезов различных сложных эфиров путем гидрокарбалкоксилирования симметричных и несимметричных алкенов.

Основные результаты работы 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<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH и давления оксида углерода (II). Реакция образования каждого из изомерных эфиров имеет первый порядок по октену-1 и Pd(OAc)<sub>2</sub>, в то время как увеличение концентрации Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к снижению роста скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена. В исследуемых температурных диапазонах установлены S-образные зависимости скорости гидрокарбометоксилирования циклогекции 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)<sub>2</sub> и не зависит от концентрации октена-1. Увеличение концентрации PPh<sub>3</sub> вызывает рост селективности с выходом на постоянное значение, а повышение концентрации метанола, птолуолсульфокислоты 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 характер, обусловливающий образование трех изомерных сложных эфиров. Объяснение наблюдаемым зависимостям селективности гидрокарбометоксилирования октена-1 от концентрации TsOH, CH<sub>3</sub>OH, PPh<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>.

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.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС. – 2008. – 232 с.
- 2. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия, 1987. 248 с.
- Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия: Учеб. для вузов: в 2-х кн. / Под ред. Тюкавкиной Н.А. – 2-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2003. – Кн.1: Основной курс. – 640 с.
- Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. // Chem. Rev. 2001. V. 101. N 11. P. 3435-3456.
- Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия. М.: ЗАО "Олимп-Бизнес". 2001.
   416 с.
- Моисеев И.И. Проблемы и перспективы химии С<sub>1</sub>. Тезисы VI Международной конференции "Наукоёмкие химические технологии". Москва, 25-29 октября 1999. С. 21-23.
- Лапидус А.Л., Пирожков С. Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов. // Успехи химии. 1989. Т. 58. Вып. 2. С. 197-233.
- Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.
- Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. Ред. Н.С. Имянитов М.: Химия, 1971. – 216 с.
- 10.Ян Ю.Б., Нефёдов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. М.: Химия, 1987. 264 с.
- Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
- 12. Стромнова Т.А., Моисеев И.И. Карбонильные комплексы палладия. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 543-572.

- 13.Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
   304 с.
- 14. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. Учебник для химических и химико-технологических спец. вузов. М.: Высшая школа, 1994.- 608 с.
- 15.Haynes A. Carbonylation reactions // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition). 2013. V.6. P.1-24.
- 16.Петров Э. С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов. // ЖФХ. 1988. Т. 62. №10. С. 2858-2868.
- 17.Nagy E., Heil B., Törös Sz. Synthesis of steroidal hydroxy esters via palladiumcatalyzed carbonylation. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 143, P. 229-232.
- 18.Sperrle M., Consiglio G. Olefin carbonylation with cationic palladium complexes: selectivity and possible intermediates. // Chem. Ber. / Recl. 1997. V. 130. №11. P. 1557-1565.
- 19.Катализ в С<sub>1</sub>-химии. / Ред. В. Кайм. Л.: Химия, 1987. 296 с.
- 20. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Ред. Корсунский О.В. Промышленная органическая химия. М.: Мир, 1977. 700 с.
- 21.Beller M., Seayad J., Tillack A., Jiao H. Catalytic Markovnikov and anti-Marcovnikov functionalization of alkenes and alkynes: recent developments and trends. Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 3368 - 3398.
- 22.Kalck P., Urrutigoïty M., Dechy-Cabaret O. Hydroxy- and Alkoxycarbonylation of Alkenes and Alkynes. Top Organomet Chem. 2006. V.18. P. 97-123.
- 23.Brennführer A., Neumann H., Beller M. Palladium-Catalyzed Carbonylation Reactions of Alkenes and Alkynes. ChemCatChem. 2009. V. 1. P. 28-41.
- 24.Суербаев Х. А., Цуканов И. А., Эльман А. Р., Жубанов К. А. Синтез ментилизовалерата реакцией гидрокарбалкоксилирования изобутилена монооксидом углерода, ментолом в присутствии фосфиновых комплексов палладия. // ЖОХ. 1994. Т. 64, Вып. 7, С. 1189-1191.
- 25.Пат. 5149868 США. Carbonylation Carbonylation catalyst and process / Drent E., Budzelaar P.H.M.,Jageк W.W. Опубл. 27.10.1992.

- 26.Пат. 5436356 США. Carbonylation process / Drent E., Pello D. H. L. Hasselaar М.Опубл. 25.07.1995.
- 27.Лапидус А.Л., Пирожков С.Д.// Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. Т. 7. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1980. С. 58.
- 28. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода.-М.: Иностр. лит., 1954.-516 с.
- 29. Пат. SU 763319. СССР. Захаркин Л.И., Гусева В.В. Способ получения 1,9-нонандикарбоновой кислоты / Опубл. 1980.
- 30.Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т. Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> –PPh<sub>3</sub>– п-толуолсульфокислота. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т.52. №6. С. 103-105.
- 31.Аверьянов В.А., Носова Н.М., Асташина Е.В., Севостьянова Н.Т. Влияние компонентов каталитической системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> PPh<sub>3</sub> п-толуолсульфокислота на скорость гидрокарбоалкоксилирования циклогексена м-крезолом. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 1. С. 1-10.
- 32.Носков Ю.Г., Симонов А.И., Петров Э.С. Кинетика и механизм гидрокарбалкоксилирования стирола в присутствии бутанола при катализе комплексами PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. №4. С. 564-570.
- 33.Et Ali B., Fettouhi M. PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-heteropolyacids-catalyzed regioselective hydrocarboxylation of styrene. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2002. V. 182-183. P. 195-207.
- 34.Seayad A., Jayasree S., Damodaran K., Toniolo L., Chaudhari R.V. On the mechanism of hydroesterification of styrene using an in situ-formed cationic palladium complex. // J. Organometal. Chem. 2000. V. 601. P. 100-107.
- 35.Oi S., Nomura M., Aiko T., Inoue Y. Regioselective hydroesterification of styrene by cationic palladium (II) complex under mild conditions. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 1997. V. 115. P. 289-295.

- 36.Ionescu A., Laurenczyb G., Wendt Ola F. Regioselectivity in aqueous palladium catalysed hydroxycarbonylation of styrene: a catalytic and mechanistic study. // Dalton Trans. 2006. P. 3934-3940.
- 37.Jayasree S., Seayad A., Chaudhari R. V. Highly active water-soluble palladium catalyst for the regioselective carbonylation of vinyl aromatics to 2-arylpropionic acids. // Chem. Commun. 2000. P. 1239-1240.
- 38.Neumann H., Brennführer A., Beller M. An efficient and practical sequential onepot synthesis of suprofen, ketoprofen and other 2-arylpropionic acid. // Adv. Synth. Catal. 2008. V. 350. P. 2437-2442.
- 39.Fakley M.E.Catalytic hydrocarbonylation of alcohols. // Appl. Catal. 1983. V. 5.N. 1. P. 3.
- 40.Forster D., Singleton T.C. Homogeneous catalytic reactions of methanol with carbon monoxide. //J. Mol. Catal. 1982. V. 17. P. 299.
- 41.Drent E., Budzelaar P. H. M. Palladium-Catalyzed Alternating Copolymerization of Alkenes and Carbon Monoxide. // Chem. Rev.1996. V. 96. P.663-681.
- 42.Sirbu D., Consiglio G., Milani B., Kumar P.G.A., Pregosin P.S., Gischig S. Palladium complexes with meso-bioxazoline ligands for alternating styrene / CO copolymerization: Counterin effects. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. N 9. P. 2254-2262.
- 43.Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Лещева А.А. Каталитическое моно- и поликарбонилирование этилена в производные пропионовой кислоты и альтернантные поликетоны. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 3. С. 313-321.
- 44.Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П. Смирнов В.И. Альтернантная сополимеризация этилена и оксида углерода в среде уксусной кислоты на каталитической системе Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> п-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H. // Высо-комолекулярные соединения. 1993. Сер. А. 7. 35. № 10. С. 1585-1589.
- 45.Alper H., Leonard D. Palladium Catalyzed Conversion of Alkenols to Five and Six-Membered Ring Lactones at Room Temperature and Atmospheric Pressure. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. P. 511.

- 46.Кацнельсон М.Г., Кузьмина Л.С., Мисник С.С. и др. Разработка химических способов получения аминокислот. // Сб. Гос. ин-та прикл. химии, ред. Тюряев И.Я.-Л.: Изд-во ГИПХа,1984. 31 с.
- 47. Пат. 2004231542 А2 Япония. Preparation of β-hydroxy esters and their catalysts containing dicobalt octacarbonyl complex // Inoki K., Takenaka K., Furukawa Y. Опубл. Chem. Abstr. 2005. V. 141:173875.
- 48.Khumtaveeporn K., Alper H. Transition Metal Mediated Carbonylative Ring Expansion of Heterocyclic Compounds. // Acc. Chem. Rew. 1995. V. 28. №10.
  P. 414-422.
- 49.Church T. L., Getzler Y., Byrnea C. M., Coates G.W. Carbonylation of heterocycles by homogeneous catalysts. // Chem. Commun. 2007. P. 657-674.
- Nakano K., Nozaki K. Carbonylation of Epoxides. // Topics in Organometallic Chemistry. 2006. V. 18. P. 223-238.
- 51.Пат. WO 2004089923 A1 Международный. Catalytic carbonylation of epoxides into lactones / Drent E., Ernst R. Опубл. 21.10.2004.
- 52.Bhattacharyya S.K., Palit S.K., Das A.R. Catalytic synthesis of methyl and ethyl lactates under pressure. // J. Appl. Chem. 1977. V.20 №1. P.7-10.
- 53.Olah G.A., Laali K., Farooq O. Superacid-Catalyzed Formylation of Aromatics with Carbon Monoxide. // J. Org. Chem. 1985. V.50. P. 1483-1486.
- 54.Cavinato G., Toniolo L. Carbonylation of aromatic aldegydes to phenylacetic acid derivatives catalyzed by a Pd-PPh<sub>3</sub>-HCl system. // J. Mol. Catal. 1991. V. 69. P. 283-297.
- 55.Tsuji J. Palladium Reagents and Catalysts New Perspectives for the 21st Century.// John Wiley & Sons Ltd. 2004. P.656.
- 56.Cavinato G., Toniolo L. [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] PPh<sub>3</sub> catalyzed regiospecific alkoxycarbonylation of α-chlorocyclohexylketone to β-ketoesters. // J. Mol. Catal. Chem. 1999. V. 143. P. 325-330.
- 57.Adapa S.R., Prasad C.S. A mild and convenient preparation of t-butyl esters by carbonylation of arylhalogenomethyl derivatives. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1989. V. 1. P. 1706-1707.

- 58.Naigre R., Chenal T., Ciples I., Kalck P. Carbon monoxide as a building block in organic synthesis. Part V. Involvement of palladium-hydride species in carbonylation reactions of monoterpenes. X-ray crystal structure of [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>CH=CHPh]<sub>4</sub>[PdCl<sub>6</sub>][SnCl<sub>6</sub>]. // J. Organomet. Chem. 1994. V. 480. P. 91-102.
- 59.Skoda-Földes R.; Kollar, L. Synthetic applications of palladium catalyzed carbonylation of organic halides. // Current Organic Chemistry. 2002. V. 6. № 12. P. 1097-1119.
- 60.Нефёдов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода.-М.: Наука, 1978. 224 с.
- Bagno A., Bukala J., Olah G.A. Superacid-Catalyzed Carbonylation of Methane, Methyl Halides, Methyl Alcohol, and Dimethyl Ether to Methyl Acetate and Acetic Acid. // J. Org. Chem. 1990. V.55. P. 4284-4289.
- 62. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991.-560 с.
- 63.Tsuji J., Yasuda H. Carbonylation reaction of isoprene catalyzed by palladium (II) acetate and triphenylphosphine. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50. №2. P. 553-554.
- 64.Эльман Р.А., Матвеев В.А., Сливинский Е.В., Локтев С.М. Получение ментилизовалерата карбонилированием изобутилена. // Хим.-фарм. журнал. 1990. № 3, С. 47-49.
- 65.Карпюк А.Д., Колосова Н.Д., Терехова М.И., Петров Э.С., Белецкая И.П. Эффект малых добавок PPh<sub>3</sub> и SnCl<sub>2</sub> в реакции карбонилирования нонена-1, катализируемой PdCl<sub>2</sub>. // ДАН СССР. 1994. Т. 277. № 6. С. 1402-1405.
- 66.Cavinato G., Toniolo L. Metals in organic synthesis. I. Propene hydrocarbonylation with various alkanols and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as catalyst precursor. // J. Mol. Catal. 1979. V.6. P. 111-122.
- 67.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. V. 191. P. 9-21.

- 68.del Rio I., Ruiz N., Claver C., van der Veen L., van Leenwen P.W.N.M. Hydrocarbonylation of styrene with palladium catalysts. The influence of the mono- and bidentate phosphorus ligands. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2000. V. 161. P. 39-48.
- 69.Kilner M., Winter N. Studies of the rhodium iodide catalyzed hydrocarboxylation of ethene. // J. Mol. Catal. A.:Chem. 1996. V. 112. P.327-345.
- 70.Карпюк А. Д., Колосова Н. Д., Терехова М. П., Черноплекова В.А., Петров Э.С., Белецкая И.П. Гидрокарбоксилирование нонена-1 в системе ацетон-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub> при низком давлении СО. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 10. С. 2291-2294.
- 71.Крон Т. Е., Носков Ю. Г., Терехова М. Н., Петров Э. С. Механизм гидрокарбоксилирования алкенов, катализируемого трифенилфосфиновыми комплексами палладия. // ЖФХ.1996. Т. 70, № 1. С. 82-86.
- 72.Knifton J. F. Linear carboxylic acids esters from α-olefins. 1 Catalysis by homogenous platinum complexes.// J. Org. Chem. 1976. V. 41, № 5. P. 793-797.
- 73.El Ali B., Alper H. Regiochemical synthesis of straight chain acids by the palladium catalyzed hydrocarboxylation of olefins with oxalic acid. // J. Mol. Catal. 1993. V. 80. P. 377-381.
- 74. Рыбаков В.А., Налимов А.М., Новиков В.П., Огородников С.К. Исследование кинетики и механизма реакции гидрокарбоксилирования гексена-1, П. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1209-1212.
- 75.Карпюк А. Д., Протченко А. В., Белецкая И. П. Использование синтез-газа в реакции гидрокарбоксилирования гептена-1 в системе диоксан-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 2155.
- 76.Терехова М.И., Петрова Н.Е., Шифрина Р.Р., Петров Э.С. Карбметоксильный и η<sup>2</sup>-олефиновый комплексы палладия в карбонилировании 1-гептена. // Журнал общей химии. 1988. Т. 58. № 3. С. 658-661.

- 77.Kunichika S., Sakakibara Ya. Okamoto T., Takagi K. The carboxylation reaction using nickel catalysts. VI The catalytic reaction of propene with dihalobis-(triphenylphosphine)nickel. // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 1971. V. 49. №3. P. 122-127.
- 78.Fenton D. M. Noble metal catalysis. II. Hydratocarbonylation reaction of olefins with carbon monoxide to give saturated acids. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 18. P. 3192-3198.
- 79.Knifton J.F. Linear carboxylic acids esters from α-olefins. 2. Catalysis by homogenous palladium complexes. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. №17. P. 2885-2890.
- 80.Rosi L., Bini A., Frediani P., Bianchi M., Salvini A. Functionalized phosphine substituted cobalt carbonyls. Synthesis, characterization and catalytic activity in the hydroformylation of olefins. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 112. P. 367-383.
- 81.Verspui G., Moiseev I.I., Sheldon R.A. Reaction intermediates in the Pd/tpptscatalysed aqueous phase hydrocarbonilation of olefins monitored by NMR spectroscopy (tppts=P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub>. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 586. P. 196-199.
- 82.Consiglio G., Marchetti M. Ligand dependent regioselectivity in the palladium catalyzed hydrocarboxylation reaction of olefinic substrates. // Chemia. 1976.
  V.30. № 1. P.26-27.
- 83.Междунар. пат. 2005079981 A1 (2005). Chem. Abstr.2006. V. 143: 250073.
- 84.Emese N., Heil B., Scillard T. Synthesis of steroidal hydroxyl esters via palladium-catalyzed carbonylation. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 1999. V. 143. P. 229-232.
- 85.Gillespie J.A., Zuidema E., van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J. Phosphorus ligand effects in homogeneous catalysis and rational catalyst design. Phosphorus (III) ligands in homogeneous catalysis: design and synthesis. First Edition // Ed. by Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M. J. Wiley & Sons, Ltd, 2012. P. 1-26.
- 86.Баташев С.А. Механизм и кинетические закономерности реакций гидрокарбалкоксилирования алкенов при катализе системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – птолуолсульфокислота: Дис... канд. хим. наук.:02.00.03 / Баташев Сергей

Александрович; Тульский государственный университет. – Тула, 2005. – 134 с.

- 87.Севостьянова Н.Т. Кинетические закономерности реакций гидрокарбоалкоксилирования циклогексена циклогексанолом и СО при катализе системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота: Дис... канд. хим. наук.:02.00.04 / Севостьянова Надежда Тенгизовна; Тульский государственный университет. – Тула, 2006. – 143 с.
- 88. Носова Н.М. Кинетические закономерности реакции гидроалкоксикарбонилирования циклогексена м-крезолом при катализе фосфинпалладиевым комплексом Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> промотированным триыенилфосфином и птолуолсульфокислотой: Дис... канд. хим. наук.:02.00.04 / Тульский государственный университет. – Тула, 2006. – 124 с.
- 89. Воробьев А.А. Промотирующее действие дифосфиновых лигандов на каталитическую систему ацетат палладия – п-толуолсульфокислота в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена: Дис... канд. хим. наук.:02.00.12. / РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2013. – 136 с.
- 90.Карпюк А. Д., Протченко А. В., Белецкая И. П. Использование синтез-газа в реакции гидрокарбоксилирования гептена-1 в системе диоксан-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 9. С. 2155.
- 91.Alper H., Woel J.B., Despeyroux B., Smith D.J.H. The regiospecific palladium catalysed hydrocarboxylation of alkenes under mild conditions. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. P. 1270-1271.
- 92. Терехова М. Н., Крон Т. Е., Носков Ю. Г., Петров Э. С. Влияние карбонила кобальта на скорость и региоселективность гидрокарбосилирования гептена-1 при катализе комплексом PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. // Нефтехимия. 1996. Т. 36. № 4. С. 330-335.
- 93. Крон Т. Е., Терехова М. Н., Носков Ю. Г., Петров Э. С. Региоселективный эффект CoCl<sub>2</sub> в реакции гидрокарбоксилирования олефинов, катализируемой комплексом PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. // ЖФХ. 1998. Т. 72. №10. С. 1834-1839.

- 94. Петров Э.С., Носков Ю.Г. Механизм и региоселективность гидрокарбоксилирования олефинов при катализе фосфиновыми комплексами хлорида палладия. // Росс. хим. журнал. 1998. Т. 42. № 4. С. 149-157.
- 95. Bertoux F., Monflier E., Castanet Y., Monteux A. Palladium catalyzed hydroxycarbonylation of olefins in biphasic system: beneficial effect of alkali metal salt and protective-colloid agents on the stability of the catalytic system. // J. Mol. Catalysis A.: Chem. 1999. V. 143. P. 23-30.
- 96.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. V. 176. P. 11-18.
- 97.Consiglio G., Milani B. Stereochemical aspects of co-oligomerization and copolymerization. // Catalysis by Metal Complexes. 2003. V. 27. P. 189-215.
- 98.Schmid T.M., Consiglio G. Asymmetric cyclocarbonylation of 1,6-enynes with cobalt catalysts. // Tetrahedron: Asymmetry. 2004. V. 15. № 14. P. 2205-2208.
- 99.Крон Т.Е., Петров Э.С. Гидрокарбобутоксилирование гептена-1, катализируемое Pd(0) в присутствии метансульфокислоты. // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 6. С. 412-416.
- 100. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Буйя М.А. и др. Карбонилирование гексена-1 в присутствии Рd-анионных катализаторов. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1985. С. 2816-2818.
- 101. Consiglio G., Gsponer A. Palladium catalysts with meso- and chiral ligands and stereochemistry of the alternating olefin-carbon monoxide copolymerization.
  // Polymeric Mat. Science and Eng. 2002. V. 87. P. 78-79
- 102. Cheng J., Moore Z., Stevens E.D., Trudell M.L. Stereoselective synthesis of the three isomers of ethylene glycol bis-(tropane-3-carboxylate). // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 15. P. 5433-5436.
- 103. Jiang Z., Sen A. Palladium(II)-catalyzed isospecific alternating copolymerization of aliphatic  $\alpha$ -olefins with carbon monoxide and isospecific alternating isomerization cooligomerization of a 1,2-disubstituted olefin with carbon monoxide.

Synthesis of novel, optically active, isotactic 1,4- and 1,5-polyketones.// J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 4455-4467.

- 104. Papadogianakis G., Verspui G.M., Maat L., Sheldon R.A. Catalytic conversions in water. Part 6. A novelbiphasic hydrocarboxylation of olefins catalyzed by palladium TPPTS complexes (TPPTS=P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-m-SO<sub>3</sub>Na)<sub>3</sub>). // Catal. Lett. 1997. V. 47. P. 43-46.
- 105. Bacchi A., Costa M., Bartolo G., Pelizzi G., Salerno G. Efficient and General Synthesis of 5-[(Alkoxycarbonyl)methylene]-3-oxazolines by palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of Prop-2-ynylamines. // J. Org. Chem. 2002. V. 67. N. 13. P. 4450-4457.
- 106. Leone A., Consiglio G. Novel Cis-symmetric 1,4-diphosphine ligands in the copolymerization of propene and carbon monoxide: high regio- and stereocontrol in the catalytic performance. // Helvetica Chimica Acta. 2005. V. 88. № 2. P. 210-215.
- 107. Rosi L., Bini A., Frediani P., Bianchi M., Salvini A. Functionalized phosphine substituted cobalt carbonyls. Synthesis, characterization and catalytic activity in the hydroformylation of olefins. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 112. P. 367-383.
- 108. Крон Т.Е., Терехова М.И., Петров Э.С. Гидрокарбобутоксилирование фенилацетилена на комплексах палладия. Эффект растворителей. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 4. С. 551-553.
- 109. Cavinato G., Vavasori A., Toniolo L., Dolmella A. Synthesis, characterization and catalytic activity in the carbonylation of ethene of cis-[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub>×nH<sub>2</sub>O (X = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>, n = 2; X = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, n = 0). X-ray structure of cis-[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O and of cis-[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 9. P. 2737-2747.
- Seayad A., Kelkar A.A., Toniolo L., Chaudhari R.V. Hydroesterification of styrene using an in situ formed Pd(OTs)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> complex catalyst. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2000. V. 151. P. 47-59.

- 111. Chen M., Yuan J., Zhang Y., Lu S., Sun W. Wang L. Synthesis of new chiral carbohydrate bisphosphites and their applications in the asymmetric hydroesterification of styrene // Fenzi Cuihua. 2001. V. 15. № 5. P. 385-387. // Chem. Abstr. 2002. V. 136:104176.
- 112. Козицина Н.Ю., Моисеев И.И. Методы восстановления в синтезе низковалентных комплексов платины и палладия. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 1. С. 51-65.
- 113. El Ali B., Alper H. Formic acid-palladium acetate-1,4-bis-(diphenylphosphino)butane: an effective catalytic system for regioselective hydrocarbonylation of simple and functionalized olefins. // J. Mol. Catal. 1992. V. 77. P. 7-13.
- 114. Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и механизм гидрокарбоксилирования стирола при катализе комплексом PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. II. Влияние концентрации стирола, комплекса Pd и трифенилфосфина на скорость и региоселективность процесса. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. №5. С. 728-733.
- 115. Fanjul T., Eastham G., Fey N., Hamilton A., Orpen Guy A., Pringle P. G. Palladium Complexes of the Heterodiphosphine o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>PBu<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) Are Highly Selective and Robust Catalysts for the Hydromethoxycarbonylation of Ethene. // Organometallics. 2010. V. 29 P. 2292–2305.
- 116. Izawa Yu., Shimizu I., Yamamoto A. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation of 1-alkynes into 2-alkynoates with molecular oxygen as oxidant. // Bull. Chem. Soc. Jap. 2004. V. 77. № 11. P. 2033-2045.
- 117. Scrivanti A., Matteoli U., Beghetto V., Antonaroli S., Scarpelli R., Crociani B. Iminophosphine-palladium(0) complexes as catalysts in the alkoxycarbonylation of terminal alkynes. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 170. P. 51-56.
- 118. Cavinato G., Toniolo L. Metals in organic synthesis. II. The effect of molecular hydrogen on the highly regioselective hydrocarboxylation of propene promoted by a [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-PPh<sub>3</sub> catalyst precursor. // Chemia. 1979. V. 33, №8. P. 286-287.

- Törös Sz., Gemes-Pécsi I., Heil B., Maho S., Tuba Z. Synthesis of new formyl and aminomethyl steroids via homogeneous catalysis. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 858-859.
- 120. Kollar L., Szarka Z., Horvath J., Tuba Z. Facile, high-yielding synthesis of steroidal hydrazides via homogeneous hydrazinocarbonylation reaction. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. P. 4467-4468.
- 121. Nifant'ev I.E., Batashev S.A., Toloraya S.A., Tavtorkin A.N., Sevostyanova N.T., Vorobiev A.A., Bagrov V.V., Averyanov V.A. Effect of the structure and concentration of diphosphine ligands on the rate of hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by palladium acetate / diphosphine / TsOH system. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 350. P. 64-68.
- 122. Пат. 2549079 С2. РФ. Дифосфины. Катализатор синтеза сложных эфиров на их основе и способ синтеза сложных эфиров в его присутствии / Нифантьев И.Э., Тавторкин А.И., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т. Опубл. 20.09.2014 г.
- 123. Нифантьев И.Э., Баташев С. А., Толорая С. А., Тавторкин А.Н., Севостьянова Н.Т., Воробьев А.А., Багров В.В., Аверьянов В.А. Влияние пространственных и электронных факторов на промотирующую активность дифосфиновых лигандов в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемой ацетатом палладия. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 483-490.
- 124. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 376 с.
- 125. Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и механизм гидрокарбоксилирования стирола при катализе комплексом PdCl<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>. III. Влияние добавок SnCl<sub>2</sub> на региоселективность процесса. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 568-574.
- 126. Ширяев В.И., Миронов В.Ф. Бивалентные соединения олова как аналоги карбенов. // Успехи химии. 1983. Т. 42. № 2. С. 321-347.

- 127. Лапидус А.Л., Гильденберг Е.З., Краснова Л. Л., Пирожков С.Д. Карбонилирование пропилена окисью углерода в присутствии катализаторов на основе Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1981. С. 2532-2535.
- 128. Süss-Fink G., Haak S., Ferrand V., Stoeckli-Evans H. The mixed-metal carbonyl cluster anion [Os<sub>3</sub>Ir(CO)<sub>13</sub>]: synthesis, structure regioselectivity and catalytic activity on the carbonylation of methanol. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 143. P. 163-170.
- Stolyarov, I. P.; Gaugash, Yu. V.; Kryukova, G. N.; Kochubei, D. I.; Vargaftik, M. N.; Moiseev, I. I. New palladium nanoclusters. Synthesis, structure, and catalytic properties. // Russian Chem. Bull. 2004. V. 53. № 6. P. 1194-1199.
- Funk J.K., Newsman D.K., Goldstein D.N., Liu Sh., Sen A. Catalytic carbonylation of 4-penten-1-ol to e-caprolactone and oligocaprolactone. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 2005. V. 293. N 1-2. P. 185-192.
- 131. Cavinato G., Toniolo L. Carbonylation of Ethene Catalysed by Pd(II)-Phosphine Complexes // Molecules. 2014. V.19. P. 15116-15161.
- 132. Toth I., Elsevier C.J. Formation of dinuclear palladium (I) hydride [Pd<sub>2</sub>(μ-H)(μ-CO){(S,S)-BDPP}<sub>2</sub>]Cl by methanolysis or hydrolysis of Pd(COMe)(Cl){(S,S)-BDPP}{(S,S)-BDPP=(2S,4S)-2,4-bis-(diphenyl-phosphino) pentane} // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2118-2122.
- 133. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Буйя М.А. и др. Селективный синтез энантовой кислоты карбонилированием гексена-1 в присутствии Pd-анионных катализаторов с добавкой SnCl<sub>2</sub>. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1985. С. 1454.
- 134. Blazer H.U., Indolese A., Schyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemical synthesis. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 3-18.
- 135. Zhang J., Xia Ch. Natural biopolymer-supported bimetallic catalyst system for the carbonylation to esters of Naproxen. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 206. № 1-2. P. 59-65.

- 136. Sarkar B.R., Chaudhari R. V. Carbonylation of alkynes, alkenes and alcohols using metal complex catalysts. // Catalysis Surveys from Asia. 2005. V. 9. № 3.
- 137. Saikat M., Debdut R., Chaudhari R. V., Murali S. Pt and Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Zeolite: Excellent Catalysts for Hydrogenation and Heck Reactions. // Chem. Mater. 2004. V.16. P. 3714-3724.
- 138. Chanthateyanonth R., Alper H. Recyclable tridentate stable palladium(II) PCPtype catalysts supported on silica for the selective synthesis of lactones. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2004. V. 346. № 11. P. 1375-1384.
- 139. Bailey D., Langer S.H. Immobilized Transition-Metal Carbonyls and Related Catalysts. // Chemical Reviews. 1981. V. 81. №.2. P.109-148.
- 140. Nobre S.M., Wolke S.I., da Rosa R.G., Monteiro A.L. Simple and efficient protocol for catalyst recycling and product recovery in the Pd-catalyzed homogeneous Suzuki reaction. // Tetrahedron letters. 2004. V.45. P.6527-6530.
- 141. Stevens P.D., Li G., Fan J., Yenb M. Gao Y. Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Su-zuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions. // Chem. Commun. 2005. P. 4435-4437.
- 142. Kalck Ph., Dessoudeix M., Schwazz S. Mechanistic approach to interfacial catalysis. hydroformylation of heavy alkenes using tris-(m-sodiumsulfonatophenyl)phosphine / PPh<sub>3</sub>-containing catalysts. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 143. P. 41-48.
- 143. Hidai M., Kokura M., Uchida Y. Reactions of palladium compounds with carbon monooxide in alcohol / amine system: a new route to palladium (0) carbonyl and carboalkoxy-palladium (II) complexes. // J. Organomet. Chem. 1973. V. 52. P. 431-435.
- 144. Lapidus A.L., Eliseev O.L., Bondarenko T.N. Carboxylation of styrene in N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Br heptane system. // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. N 11. P. 2564-2567.

- 145. Eliseev O.L., Stepin N.N., Bondarenko T.N., Lapidus A.L., Phosphine-free catalytic system for the carboxylation of olefins with carbon oxide. // Doklady Chemistry. 2005. V. 401. N 2. P. 59-61.
- 146. Klingshirn M.A., Rogers R.D., Shaughnessy K.H. Palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in the presence of ionic liquids. // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. N. 15. P. 3620-3626.
- 147. Vavasori A., Toniolo L. Carbon monoxide-ethylene copolymerization catalyzed by a Pd(AcO)<sub>2</sub>/dppp/TsOH system: The promoting effect of water and of the acid. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 110. P. 13-23.
- 148. Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y. Kinetics on the Carbonylation of cyclohexene in methanol solution catalyzed by palladium (II) chloridetriphenylphosphine. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1976. V. 49, № 8. P. 2245-2249.
- 149. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Носова Н.М. Кинетика и механизм катализируемого комплексом Pd(II) гидрокарбометоксилирования циклогексена. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 381-390.
- 150. Rosales M., Pacheco I., Medira J., Fernandez J., Gonzalez A., Izquierto R. Kinetics and Mechanisms of Homogeneous Catalytic Reactions. Part 12. Hydroalcoxycarbonylation of 1-hexene using palladium / triphenylphosphine Systems as Catalyst Precursors. // Catall. Lett. 2014. V.144. P.1717-1727.
- 151. Протченко А.В., Шифрина Р.Р., Петров Э.С. Структура ацильных комплексов палладия и региоселективность реакции гидрокарбоксилироfвания олефинов. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 2. С. 200-202.
- 152. Терехова М. Н., Сигалов А. Б., Петрова Н. Е., Петров Э. С. Гидридные комплексы палладия – HPdCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакции карбонилирования гептена-1 при атмосферном давлении СО. // ЖОХ. 1985. Т. 55, вып. 4, С. 944-945.
- 153. Amadio E., Cavinato G., Härter P., Toniolo L. An NMR study on the mechanism of ethane hydromethoxycarbonylation catalyzed by cationic Pd(II) - PPh<sub>3</sub> complexes. // Journal of Organometallic Chemistry. 2013 V.745-746. P.115-119.
- 154. Amadio E., Toniolo L. Mechanistic studies on the selective oxidative carbonylation of MeOH to dimethyl oxalate catalyzed by

 $[Pd(COOMe)_n(TsO)_{2_n}(PPh_3)_2]$  (n= 0, 1, 2) using p-benzoquinone as a stoichiometric oxidant. // Journal of Organometallic Chemistry. 2014. V.750. P.74-79.

- 155. Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Averyanov V.A., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Toloraya S.A., Bagrov V.V., Tavtorkin A.N. Concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)<sub>2</sub> / p-toluenesulfonic acid / trans-2,3-bis(diphenylphosphino-methyl)norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation. // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 449. P. 145–152.
- 156. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Воробьёв А.А., Родионова А.С. Кинетика и механизм гидркарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub> PPh<sub>3</sub> п-толуолсульфокислота. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 3. С.19-26.
- 157. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М. Влияние условий на скорость и селективность гидрокарбметоксилирования октена-1, катализируемого фосфиновым комплексом палладия. // Катализ в промышленности. 2005. N 2. C. 25-33.
- Lin I.J.B., Liao J.C., Chuang C.C. Palladium-Catalyzed Hydroesterification of the Alkenes in the Presence of Molecular Hydrogen. // J. Chin. Chem. Soc. 1991.
   V. 38. P. 483-486.
- 159. Cavinato G., Toniolo L. Synthesis of γ-ketocycloalkanecarboxylic acid esters by region-specific alkoxy carbonylation of α,β-ketocycloolefins catalyzed by palladium. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1996. V. 104. P. 221-227.
- 160. Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и механизм гидрокарбоксилирования стирола при катализе комплексом PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. I. Влияние давления окиси углерода и концентрации воды на скорость и региоселективность прорцесса. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34, №6. С. 1005-1011.
- 161. Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и механизм гидрокарбалкоксилирования стирола при катализе комплексами Pd<sup>0</sup> в присутствии толуолсульфокислоты. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 10. С. 1756-1760.

- 162. Карпюк А.Д., Петров Э.С., Белецкая И.М. Гидрокарбоксилирование олефинов в присутствии комплексов Pd (II). // Известия АН СССР. Сер. Химия. 1986. № 3. с. 1134-1156.
- 163. Лапидус А. Л., Пирожков С. Д., Велляков А. и др. Карбонилирование этилена окисью углерода на металлцеолитных катализаторах. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1983. С. 142-147.
- 164. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Несоленая С.В. Механизм каталитического действия системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> PPh<sub>3</sub> п-толуолсульфокислота на гидрокарбоалкоксилирование циклогексена в среде циклогексанола. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 435-445.
- 165. Nifant'ev I., Sevostyanova N., Batashev S., Vorobiev A., Alexander T. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and trans-2,3bis(diphenylphosphinomethyl)norbornane promoting additive on hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub>/p-toluenesulfonic acid system. // Reaction kinetics, mechanisms and catalysis. 2015. P.63-77.
- 166. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Кинетические закономерности гидрокарбоалкоксилирования циклогексена циклогексанолом, катализируемого системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – п-толуолсульфокислота. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 286-294.
- 167. Аверьянов В.А., Носова Н.М., Баташев С.А. Корреляция реакционной способности спиртов в реакциях гидрокарбоалкоксилирования и переэтерификации. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 2. С. 116-119.
- 168. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Активность и кинетический аспект влияния палладийсодержащих катализаторов на реакцию гидрокарбометоксилирования циклогексена. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 111-115.
- 169. Крон Т.Е., Терехова М.И., Носков Ю.Г. Петров Э.С. Кинетика и механизм реакции фенилацетилена с монооксидом углерода и бутанолом в толуоле при катализе CF<sub>3</sub>COOH и трифенилфосфина. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 204-211.

- Райхардт Х. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 24-86.
- 171. Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Родионова А.С., Воробьев А.А. Влияние температуры и давления СО на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub> – PPh<sub>3</sub> – p-TsOH. Изв.АН. Сер. хим. 2014. № 4. С.837-842.
- 172. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения. / У.М. Джемилев, Н.Р. Поподько, Е.В. Козлова. – М.: Химия, 1999. 648 с.
- 173. Cavinato G., Toniolo L., Vavasori A. Characterization and catalytic activity of trans-[Pd(COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(TsO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], isolated from the hydromethoxycarbonylation of ethene catalyzed by [Pd(TsO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 219. P. 233-240.
- 174. Bardi R., Piazzasi A.M., Cavinato G., Cavoli P., Toniolo L. Metals in organic syntheses VII. The isolation of trans-[PtCl(COPr-n)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (I) and trans-[Pt(SnCl<sub>3</sub>)(COPr-n)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (II), active intermediates in the hydroformylation of propene catalyzed by a [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-SnCl<sub>2</sub>, precursor. The crystal and molecular structure of complex and a comparison with its palladium analog. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 224. P. 407-420.
- 175. Bardi R., Piazzasi A.M., Cavinato G., Toniolo L. Metals in organic syntheses. XIII. The isolation and molecular structure of trans-[PdCl(COC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-n)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], an intermediate in the hydrocarboalcoxylation of 1-hexene catalyzed by the precursor trans-[PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 102. P. 99-103.
- 176. Bardi R., Del Pra A., Piazzesi A.M., Toniolo L. Metals in organic syntheses. III. Highly regioselective propene hydrocarboxylation promoted by a PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–PPh<sub>3</sub> catalyst precursor: trans-Pd(COPr-n)Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as an active catalytic species. // Inorg. Chem. Acta. 1979. V. 35. L. 345-346.
- 177. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: Учеб. для вузов / Под ред.Стадничука М.Д. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб.: «Иван Федоров», 2002. – 624 с.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Результаты хроматографического исследования реакционной массы в опытах по гидрокарбометоксилированию



Рисунок 1. Масс-спектры реагентов (октена-1 и октена-2) и продуктов (метиловых эфиров нонановой (а), 2-метилоктановой (b) и 2-этилгептановой кислот (c)) в реакционной массе гидрокарбометоксилирования октена-1



Рисунок 3. Хроматограмма реакционной массы

гидрокарбометоксилирования октена-1

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## К влиянию концентрации реагентов, компонентов каталитической системы и температуры на скорость гидрокарбометокислирования циклогексена.

## Таблица 1. К влиянию Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

Р<sub>СО</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л: [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [PPh<sub>3</sub>]=4,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH]=3,0·10<sup>-2</sup>

	$[ \ni \phi. ] \cdot 10^2,$		$[ \ni \phi. ] \cdot 10^2,$		$[ \Im \phi. ] \cdot 10^2,$
τ, мин.	моль/л	τ, мин.	моль/л	τ, мин.	моль/л
1	2	3	4	5	6
	·	T=3	78K		
[Pd(PPh	$_{3})_{2}Cl_{2}] = 0$	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$_{2}]=5,0\cdot10^{-4}M$	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	] =1,0 $\cdot$ 10 <sup>-3</sup> M
5	0,11	5	0,08	5	0,15
10	0,12	10	0,11	10	0,10
15	0,08	15	0,13	15	0,15
25	0,08	25	0,27	25	0,26
35	0,06	35	0,61	35	0,42
50	0,16	50	0,80	50	0,72
70	0,31	70	1,23	70	1,10
90	0,29	90	1,70	90	1,57
115	0,34	115	1,93	115	2,05
150	0,44	145	2,68	145	2,58
185	0,57	185	2,90	185	3,06
230	0,70	230	3,93	230	3,87
280	0,78	280	4,77	280	4,78
		T=3	78K		
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$_{2}]=6,0\cdot10^{-3}$ M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$[2] = 8,0.10^{-3} \text{ M}$	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 1,0.10^{-2} M$	
5	0,08	5	0,12	5	0,09
10	0,16	10	0,28	10	0,37
20	0,62	15	0,65	15	0,69
30	1,45	20	1,07	20	1,14
50	3,17	30	1,50	25	1,70
60	4,02	45	2,73	30	2,06

Продолжени	е таблицы 1				
1	2	3	4	5	6
80	5,44	60	4,07	45	3,74
100	6,68	90	5,61	60	4,93
120	7,68	120	7,02	80	6,93
150	9,15	158	8,44	100	7,83
180	9,58	180	8,77	120	8,60
220	9,89	220	9,65	150	9,53
	T=3	78К		Т=383К	•
$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	$=1,25\cdot10^{-2}$ M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$]=1,5\cdot10^{-2}\mathrm{M}$	[Pd(PI	$Ph_{3})_{2}Cl_{2}=0$
5	0,11	5	0,07	20	0,05
10	0,23	10	0,11	40	0,03
15	0,44	15	0,21	60	0,03
20	0,75	20	0,49	90	0,18
25	1,03	25	0,73	120	0,25
30	1,36	30	1,11	150	0,34
45	2,69	45	2,34	180	0,35
60	3,99	60	3,59	210	0,36
80	4,96	85	5,28	240	0,42
100	5,72	100	6,80	270	0,53
120	6,85	120	7,53	300	0,55
150	8,25	150	9,63		
180	8,96	180	9,88		
220	9,86	220	10,00		
		T=383	ЗК		
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>]</u> =1,0·10 <sup>-3</sup> M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$=2,0.10^{-3}$ M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]=	= 3,0·10 <sup>-3</sup> M
15	0,03	15	0,06	10	0,18
30	0,33	20	0,15	15	0,39
45	0,79	30	0,43	21	0,97
60	1,23	45	1,03	30	1,81
90	2,43	60	1,83	45	3,26
120	3,97	90	3,45	65	5,25
150	4,91	120	4,97	90	6,80
185	6,00	150	6,20	120	8,00
210	6,53	180	6,66	160	8,84
240	6,93	210	7,26	210	9,37
300	7,46	240	8,00	270	10,32
		300	8,44		

1	2	3	4	5	6	
		T=3	83К	•	]	
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$_{2}]=4,0\cdot10^{-3}$ M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$=6,0.10^{-3}$ M	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=8$	,0·10 <sup>-3</sup> M	
15	0,07	10	0,09	5	0,09	
20	0,17	15	0,28	10	0,17	
30	0,62	20	0,56	15	0,82	
45	1,46	30	1,29	20	1,23	
60	2,44	45	3,01	30	2,15	
80	3,31	60	4,57	45	3,54	
100	4,28	90	6,73	60	4,25	
130	5,26	120	7,97	90	6,01	
150	6,03	150	8,31	120	6,62	
180	6,97	180	9,40	150	7,23	
210	7,39	210	9,46	180	6,10	
240	7,87	240	9,80	210	8,00	
300	8,56			240	8,85	
				300	8,67	
Т=383К Т=388К						
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	]=1,0·10 <sup>-2</sup> M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	$= 1,5 \cdot 10^{-2} M$	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=0$		
5	0,10	10	0, 10	30	0,07	
10	0,29	20	0, 41	55	0,22	
19	1,28	30	0, 84	70	0,34	
25	1,93	40	1,32	100	0,53	
30	2,61	50	1,87	140	0,74	
40	3,55	65	2,40	180	0,85	
50	4,63	80	3,07	220	0,97	
60	5,35	100	3,81	270	1,10	
75	6,42	120	4,39	320	1,07	
90	7,24	155	5,18	360	1,19	
110	8,15	180	5,72	400	1,22	
130	8,63	210	6,29			
150	9,00	240	6,66			
180	9,33	300	7,19			
240	9,73	360	7,61			
		T=3	88K			
$[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 1.0 \cdot 10^{-3} M$ $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 3.0 \cdot 10^{-3} M$ $[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 6.0 \cdot 10^{-3} M$						

## Продолжение таблицы 1

$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0.10^{-3} M$		$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=3,0\cdot10^{-3} M$		$[Pd(PPh_3)_2Cl_2] = 6,0.10^{-3} M$	
10	0 10	5	0,06	10	0,24
20	0,41	10	0,12	15	0,61
30	0,84	15	0,29	25	2,15

1	2	3	4	5	6
40	1,32	25	0,76	35	3,33
50	1,87	40	1,76	52	5,02
65	2,40	60	2,79	71	6,55
80	3,07	90	4,23	100	7,90
100	3,81	130	5,84	150	9,24
120	4,39	170	7,10	196	9,66
155	5,18	220	8,11	250	10,00
180	5,72	270	8,42		
210	6,29				
240	6,66				
300	7,20				
360	7,61				
		T=3	88К		
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$_{2}]=8,0\cdot10^{-3}$ M	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=$	=1,0·10 <sup>-2</sup> M	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ =	$= 1,25 \cdot 10^{-2} \mathrm{M}$
10	0 14	10	0,19	5	0,02
20	0,54	17	0,61	10	0,23
30	1,20	20	0,85	15	0,64
40	1,86	25	1,24	21	1,09
50	2,60	30	1,86	25	1,70
60	3,26	45	3,35	35	2,73
75	4,22	65	5,11	50	4,09
95	5,09	95	6,92	72	5,87
120	6,27	132	8,22	105	7,18
155	7,19	180	9,06	150	8,67
215	8,47			180	9,20
T=38	38К		T=3931	K	
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$]=1,5\cdot10^{-2}$ M	[Pd(PPh <sub>3</sub> )	$_{2}Cl_{2}]=0$	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2] =$	1,0·10 <sup>-3</sup> M
10	0,18	30	0,07	10	0,13
15	0,45	60	0,32	16	0,40
20	1,13	90	0,63	20	0,70
30	2,20	120	0,88	30	1,35
40	3,27	185	0,89	50	2,42
55	4,61	240	1,02	65	3,48
75	5,88	300	0,84	95	4,57
100	7,11	360	1,21	140	6,04
130	8,29			205	6,80
170	8,93			260	7,53

Продолжение таблицы 1

Продолжение таблицы 1								
1	2	3	4	5	6			
	I	1	1	1	1			
245	9,64			330	7,54			
		T=3	93К					
$[Pd(PPh_3)_2C]$	$[1_2] = 3,0.10^{-3} \text{ M}$	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ =	$= 6,0.10^{-3} \text{ M}$	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	=8,0·10 <sup>-3</sup> M			
5	0,07	5	0,09	5	0,07			
10	0,35	10	0,47	10	0,41			
15	1,00	15	1,27	15	0,92			
25	2,20	20	1,64	20	1,62			
35	3,46	30	2,82	30	3,10			
60	6,09	45	4,48	45	4,77			
75	7,33	60	5,45	65	6,25			
90	7,76	90	6,50	90	7,44			
120	8,82			125	8,32			
150	9,37			170	9,05			
180	9,70							
	Т=393К							
$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0\cdot10^{-2} M$ $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,25\cdot10^{-2} M$ $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,5\cdot10^{-2} M$								
5	0,11	5	0,19	5	0,49			
10	0,51	10	0,44	10	1,22			
15	1,17	15	1,14	15	2,18			
20	2,07	20	1,87	20	3,16			
26	2,99	25	2,86	30	4,97			
30	3,58	30	3,74	45	6,67			
40	4,81	40	4,70	60	7,56			
50	6,08	55	5,85	85	9,38			
60	6,69	80	7,12	120	9,08			
80	7,92	110	8,23	165	9,38			
100	8,58	150	8,83	220	9,62			
120	9,56							
150	9,84							
		T=3	98K					
[Pd(PPh <sub>3</sub>	$)_{2}Cl_{2}]=0$	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	]=1,0·10 <sup>-3</sup> M	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]=	$=3,0\cdot10^{-3}$ M			
20	0,05	11	0,08	5	0,31			
30	0,13	15	0,22	10	0,97			
45	0,26	20	0,50	15	1,90			
60	0,37	25	0,89	20	2,69			
90	0,54	31	1,34	25	3,53			
130	0,73	45	2,37	30	4,40			

## Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
210	0,90	60	3,26	40	5,80
270	1,03	90	4,74	55	6,88
		130	5,71	80	8,64
		180	6,53	110	9,10
		240	7,00	150	9,56
		300	7,56	180	9,81

## Т=398К

$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	$]=6,0.10^{-3}$ M	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ =	=8,0·10 <sup>-3</sup> M	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	$]=1,0\cdot10^{-2}$ M
5	0,47	5	0,44	11	0,08
15	2,46	15	2,32	15	0,22
20	3,48	20	3,51	20	0,50
25	4,25	25	4,53	25	0,89
30	5,07	30	5,21	31	1,34
40	6,29	40	6,41	45	2,37
55	7,47	55	7,82	60	3,26
85	8,51	80	8,59	90	4,74
110	9,28	110	9,26	130	5,71
150	9,50	150	9,41	180	6,53
180	9,77	180	9,72	240	7,00
				300	7,56

.

#### Т=398К

$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$	$_{2}]=1,25\cdot10^{-2}$ M	$[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,5\cdot10^{-2} M$		
5	0,16	5	0,32	
10	0,85	10	0,97	
15	1,80	15	1,93	
20	2,86	20	2,76	
25	3,73	25	3,62	
30	4,49	30	4,57	
40	5,55	40	5,41	
55	6,74	55	6,65	
80	8,00	75	7,70	
110	8,66	110	8,60	
150	9,27	150	9,15	

# Таблица 2. К влиянию концентрации трифенилфосфина и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

#### Рсо=2,00 МПа; концентрации, моль/л:

 $[C_6H_{10}]=0,10, [CH_3OH]=0,45, [Pd(PPh_3)_2Cl_2]=2,0.10^{-3}, [TsOH]=2,4.10^{-2}$ 

τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л
1	Ζ.	5	4	5	0
		1=3	/3 K		2
[PPh	3]=0	$[PPh_3] = $	5,0·10 <sup>-3</sup> M	$[PPh_3]=8$	,0·10⁻³ M
25	0,05	15	0,15	20	0,20
30	0,08	20	0,28	25	0,32
35	0,14	25	0,64	30	0,63
40	0,24	30	1,01	35	0,94
50	0,53	35	1,48	40	1,31
65	1,04	40	2,08	45	1,67
90	1,67	45	2,35	50	2,05
120	2,32	53	2,74	55	2,47
150	2,66	60	3,46	60	2,84
210	3,16	75	4,45	65	3,29
		100	5,94	70	3,59
		142	7,26	75	4,24
				80	4,45
				93	5,56
				105	6,35
				130	7,71
				160	8,37
				205	9,33
				250	9,68
				310	9,99
		т-2'	72 V		

Γ	=37	73	К
•	~ .	~	

$[PPh_3] = 2,0.10^{-2} M$		$[PPh_3] = 5,0.10^{-2} M$		$[PPh_3] = 8,0.10^{-2} M$	
15	0,23	20	0,51	20	0,41
25	0,84	25	0,79	25	0,60
30	1,28	30	1,27	30	0,87
36	1,85	35	1,59	35	1,14
42	2,13	40	1,80	40	1,45

Продолжение таблицы 2									
1	2	3	4	5	6				
46	2,53	45	2,17	45	1,69				
50	2,97	55	3,02	55	2,32				
60	3,89	70	3,95	70	3,18				
80	5,46	90	5,23	90	4,23				
100	6,87	120	6,35	120	5,28				
120	7,86	160	7,43	160	6,65				
170	9,41	210	8,21	210	7,55				
Т=373 К		Т=378 К							
$[PPh_3] = 0,125 M$		[PP]	[PPh <sub>3</sub> ]=0		$[PPh_3]=0,20\cdot10^{-2}$ M				
15	0,10	20	0,09	20	0,06				
25	0,30	30	0,34	30	0,37				
35	0,62	50	0,87	50	1,27				
47	1,03	70	1,39	70	2,19				
60	1,61	90	1,79	100	3,04				
75	2,25	120	2,12	130	3,64				
90	2,96	180	2,28	170	4,15				
105	3,31	240	2,57	200	4,30				
120	3,81			280	4,36				
150	4,73								
180	5,10								
210	6,20								
240	6,26								
Т=378 К									
[PPh <sub>3</sub> ]=0	,50·10 <sup>-2</sup> M	[PPh <sub>3</sub> ]=0	$[PPh_3]=0,80 \cdot 10^{-2} M$		$[PPh_3]=2,0.10^{-2} M$				
20	0,08	20	0,18	20	0,15				
30	0,50	30	0,64	30	0,40				
50	1,63	50	2,06	45	1,68				
70	2,62	70	3,33	65	2,86				
100	3,92	90	4,68	90	4,53				
120	4,53	120	6,04	120	6,29				
150	5,51	150	6,84	160	7,72				
180	6,04	190	8,15	230	8,76				
210	6,41	250	8,45	270	9,13				
240	6,72	330	8,74						
300	7,18								

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6				
Т=378 К									
$[PPh_3] = 5,0.10^{-2} M$		$[PPh_3] = 8,0.10^{-2} M$		[PPh <sub>3</sub> ]= 0,125 M					
10	0,15	20	0,12	10	0,03				
22	0,72	30	0,34	20	0,16				
35	1,55	46	0,85	30	0,34				
45	2,30	71	1,72	45	0,78				
90	5,61	100	2,67	60	1,28				
110	6,28	140	3,60	80	1,93				
140	7,65	190	5,14	100	2,49				
180	8,22	240	5,87	120	3,23				
240	8,74			150	3,99				
270	9,28			180	4,48				
				240	5,67				
Т=383 К									
[PPh <sub>3</sub> ]=0		$[PPh_3] = 2,0.10^{-3} M$		$[PPh_3] = 5,0.10^{-3} M$					
15	0,23	20	0,17	10	0,47				
20	0,34	30	0,57	20	1,66				
25	0,59	40	0,95	30	3,07				
30	0,89	50	1,24	40	4,04				
40	0,98	60	1,48	50	5,08				
50	1,34	75	1,81	60	5,46				
60	1,36	90	2,09	75	5,94				
75	1,59	110	2,30	90	6,28				
95	1,66	130	2,39	110	6,33				
120	1,76	160	2,75						
		210	2,84						
Т=383 К									
$[PPh_3] = 8,0.10^{-3} M$		$[PPh_3] = 2,0.10^{-2} M$		$[PPh_3] = 5,0.10^{-2} M$					
10	0,09	10	0,39	10	0,36				
15	0,30	15	0,62	20	1,07				
20	0,65	20	0,93	30	2,10				
30	1,60	30	2,16	40	3,12				
40	2,55	40	3,30	50	3,49				
55	3,86	55	4,81	60	4,39				
65	4,63	75	6,14	75	5,71				
90	5,93	100	8,07	95	6,56				
120	6,94	130	8,37	110	7,25				
160	7,49	170	8,92	130	7,93				
Продолжение таблицы 2									
--	--	---	--	--	---	--			
1	2	3	4	5	6				
					·				
210	8,30								
280	7,99								
	T=38.	3 К		T=388	К				
$[PPh_3] = 3$	$8,0.10^{-2}$ M	$[PPh_3] =$	0,125 M	[PPh <sub>3</sub>	]=0				
10	0,05	10	0,14	10	0,08				
20	0,29	20	0,45	15	0,21				
30	0,87	30	1,02	20	0,38				
40	1,41	45	1,71	25	0,60				
55	2,31	60	2,66	30	0,73				
70	3,22	75	3,31	35	0,99				
90	4,39	90	3,89	40	1,18				
115	5,08	110	4,61	50	1,73				
135	5,90	130	4,75	65	2,19				
165	6,36	150	5,34	90	2,44				
210	7,31								
265	774								
203	/,/4								
203	/,/4	T=38	38 K						
[PPh <sub>3</sub> ]= 2	2,0·10 <sup>-3</sup> M	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5,	38 K 0∙10 <sup>-3</sup> M	[PPh <sub>3</sub> ]= 8,	0·10 <sup>-3</sup> M				
$[PPh_3] = 2$ 10	2,0·10 <sup>-3</sup> M 0,47	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5	38 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31	$[PPh_3] = 8,$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16				
$[PPh_3]=2$ 10 15	2,0·10 <sup>-3</sup> M 0,47 0,90	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10	38 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93	$[PPh_3] = 8,$ 5 10	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$	$   \begin{array}{r}     7,74 \\     2,0.10^{-3} \text{ M} \\     0,47 \\     0,90 \\     1,35 \\   \end{array} $	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15	<sup>38 K</sup> 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04	$[PPh_3] = 8, \\ 5 \\ 10 \\ 15$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61				
$     [PPh_3] = 2     10     15     20     25     $	7,74 2,0·10 <sup>-3</sup> M 0,47 0,90 1,35 1,56	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20	<sup>38 K</sup> 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71	$[PPh_3] = 8,$ 5 10 15 20	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$	7,74 2,0·10 <sup>-3</sup> M 0,47 0,90 1,35 1,56 1,80	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25	<sup>38 K</sup> 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$	7,74 2,0·10 <sup>-3</sup> M 0,47 0,90 1,35 1,56 1,80 2,12	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25 30	38 K 0.10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$	$\begin{array}{r} 7,74 \\ \hline 2,0\cdot10^{-3} \text{ M} \\ \hline 0,47 \\ \hline 0,90 \\ \hline 1,35 \\ \hline 1,56 \\ \hline 1,80 \\ \hline 2,12 \\ \hline 2,52 \end{array}$	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25 30 35	<sup>38 K</sup> 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$	7,74 2,0·10 <sup>-3</sup> M 0,47 0,90 1,35 1,56 1,80 2,12 2,52 2,82	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25 30 35 40	<sup>38 K</sup> 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$	$7,74$ $2,0.10^{-3} M$ $0,47$ $0,90$ $1,35$ $1,56$ $1,80$ $2,12$ $2,52$ $2,82$ $3,34$	$T=38$ $[PPh_3]=5,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$	<sup>38 K</sup> 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$	$\begin{array}{r} 0.10^{-3} \text{ M} \\ \hline 0.16 \\ 0.87 \\ \hline 1.61 \\ 2.41 \\ 3.49 \\ 4.45 \\ 4.82 \\ \hline 5.32 \\ 6.65 \end{array}$				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$ $70$	$7,74$ $2,0\cdot10^{-3} M$ $0,47$ $0,90$ $1,35$ $1,56$ $1,80$ $2,12$ $2,52$ $2,82$ $3,34$ $3,85$	$T=38$ $[PPh_3]=5,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$	38 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02 5,57	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32 6,65 7,36				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$ $70$ $90$	$7,74$ $2,0\cdot10^{-3} \text{ M}$ $0,47$ $0,90$ $1,35$ $1,56$ $1,80$ $2,12$ $2,52$ $2,82$ $3,34$ $3,85$ $4,05$	$T=38$ $[PPh_3]=5,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$	88 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02 5,57	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$ $90$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32 6,65 7,36 8,21				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$ $70$ $90$ $120$	$7,74$ $2,0\cdot10^{-3} M$ $0,47$ $0,90$ $1,35$ $1,56$ $1,80$ $2,12$ $2,52$ $2,82$ $3,34$ $3,85$ $4,05$ $4,16$	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25 30 35 40 50 65	88 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02 5,57	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$ $90$ $120$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32 6,65 7,36 8,21 8,58				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$ $70$ $90$ $120$ $160$	$\begin{array}{r} 7,74 \\ \hline 2,0\cdot10^{-3} \text{ M} \\ \hline 0,47 \\ \hline 0,90 \\ \hline 1,35 \\ \hline 1,56 \\ \hline 1,80 \\ \hline 2,12 \\ \hline 2,52 \\ \hline 2,82 \\ \hline 3,34 \\ \hline 3,85 \\ \hline 4,05 \\ \hline 4,16 \\ \hline 4,21 \\ \hline \end{array}$	$T=38$ $[PPh_3]=5,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$	88 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02 5,57	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$ $90$ $120$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32 6,65 7,36 8,21 8,58				
$[PPh_3] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$ $70$ $90$ $120$ $160$	$7,74$ $2,0\cdot10^{-3} M$ $0,47$ $0,90$ $1,35$ $1,56$ $1,80$ $2,12$ $2,52$ $2,82$ $3,34$ $3,85$ $4,05$ $4,16$ $4,21$	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25 30 35 40 50 65 T=38	88 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02 5,57 88 K	$[PPh_3] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$ $90$ $120$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32 6,65 7,36 8,21 8,58				
$[PPh_{3}] = 2$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $45$ $55$ $70$ $90$ $120$ $160$ $[PPh_{3}] = 2$	$\begin{array}{r} 7,74 \\ \hline 2,0\cdot10^{-3} \text{ M} \\ \hline 0,47 \\ \hline 0,90 \\ \hline 1,35 \\ \hline 1,56 \\ \hline 1,80 \\ \hline 2,12 \\ \hline 2,52 \\ \hline 2,82 \\ \hline 3,34 \\ \hline 3,85 \\ \hline 4,05 \\ \hline 4,16 \\ \hline 4,21 \\ \hline 2,0\cdot10^{-2} \text{ M} \end{array}$	T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5, 5 10 15 20 25 30 35 40 50 65 T=38 [PPh <sub>3</sub> ]= 5,	88 K 0·10 <sup>-3</sup> M 0,31 0,93 2,04 2,71 3,30 3,69 4,18 4,54 5,02 5,57 88 K 0·10 <sup>-2</sup> M	$[PPh_{3}] = 8,$ $5$ $10$ $15$ $20$ $25$ $30$ $35$ $40$ $50$ $65$ $90$ $120$ $[PPh_{3}] = 8,0$	0·10 <sup>-3</sup> M 0,16 0,87 1,61 2,41 3,49 4,45 4,82 5,32 6,65 7,36 8,21 8,58 0·10 <sup>-2</sup> M				

$[PPh_3] = 2,0.10^{-2} M$		$[PPh_3] = 5,0.10^{-2} M$		$[PPh_3] = 8,0.10^{-2} M$	
5	0,23	10	0,26	5	0,07
10	0,68	20	1,28	10	0,31
15	1,22	30	2,56	16	0,74
20	1,86	42	3,82	20	1,13

## Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6
25	2,51	53	4,87	25	1,76
30	3,38	60	5,37	31	2,15
35	3,96	75	6,67	40	2,84
40	4,34	90	7,51	55	4,30
50	5,79	120	8,00	70	5,35
65	7,06	150	9,00	90	6,08
95	8,34	180	8,78	120	7,41
115	8,90			160	8,25

Т=388 К

[PPh<sub>3</sub>]= 0,125 M

5	0,05
10	0,23
15	0,59
20	0,84
25	1,25
30	1,72
35	2,08
40	2,48
51	3,41
65	4,20
90	5,53
120	6,25
160	7,18

## Таблица 3. К влиянию концентрации п-толуолсульфокислоты и

## температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

#### Рсо=2,00 МПа; концентрации, моль/л:

## [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]=1,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=6,0·10<sup>-3</sup>

τ мин	$[\Im \phi.] \cdot 10^2$ ,	τ мин	$[\Im \phi.] \cdot 10^2$ ,	τ мин	$[\Im \phi] \cdot 10^2$ ,
<b>c</b> , mmi.	моль/л	<b>C</b> , MPIII.	моль/л	<b>c</b> , <b>m</b> m.	моль/л
1	2	3	4	5	6
	·	T=3	68 К		
[TsOH]=0	,6·10 <sup>-2</sup> M	[TsOH]=2,4	4·10 <sup>-2</sup> M	[TsOH]=4,	8·10 <sup>-2</sup> моль
25	0,03	20	0,11	20	0,24
35	0,04	25	0,17	25	0,47
40	0,06	30	0,29	30	1,22
45	0,06	35	0,60	35	1,69
55	0,10	40	0,64	40	2,22
70	0,15	50	1,38	50	3,33
90	0,25	70	2,04	70	5,15
120	0,37	100	3,51	100	7,20
160	0,57	140	4,89	140	8,55
210	0,75	190	6,05		
270	0,89	250	7,44		
330	1,09				
390	1,24				
		T=3	68 K		
[TsOH]=7,2	·10 <sup>-2</sup> M	[TsOH]=9,6·10 <sup>-2</sup> M		[TsOH]=0,12 M	
10	0,14	8	0,03	8	0,03
15	0,56	10	0,03	10	0,05
20	1,25	12	0,09	12	0,13
25	2,11	15	0,23	15	0,31
30	2,87	20	0,99	20	1,11
35	3,69	25	1,94	25	2,10
40	4,43	30	3,09	30	3,40
50	5,92	40	5,28	40	5,70
65	8,02	55	8,94		
85	9,05	80	9,77		
110	9,75	110	9,69		
145	9.96				

1	2	3	4	5	6	
T=3	68 К		T=373	К		
[TsOH]=0	,144 M	[TsOH]=0	),6·10 <sup>-2</sup> M	[TsOH]=(	),12 M	
10	0,25	35	0,04	25	0,03	
15	1,50	40	0,07	30	0,08	
20	2,82	50	0,10	35	0,16	
25	4,33	70	0,26	40	0,21	
30	5,74	100	0,35	45	0,30	
40	7,92	140	0,55	50	0,37	
50	8,78	190	0,85	60	0,53	
60	9,07	250	1,01	70	0,72	
80	9,50			85	1,01	
110	9,56			100	1,28	
150	9,59			120	1,67	
				150	1,98	
				200	2,48	
				230	2,78	
				270	3,18	
				335	3,23	
			73 K			

$[TsOH] = 2, 4 \cdot 10^{-2} M$		$[TsOH] = 4,8 \cdot 10^{-2}$ M		$[TsOH] = 7,2 \cdot 10^{-2} M$	
15	0,18	10	0,19	5	0,07
20	0,33	15	0,78	10	0,74
25	0,51	20	1,38	15	2,50
30	0,92	26	2,36	20	4,38
35	1,17	32	3,18	25	6,23
40	1,53	35	3,98	30	6,87
50	2,15	40	4,99	35	7,56
70	3,52	52	6,12	35	7,64
100	4,51	70	8,10	40	8,06
140	5,83	100	8,97	45	8,55
190	6,50	140	9,54	55	9,57
				70	9,72
				100	9,85

# Т=373 К

$[TsOH] = 9,6 \cdot 10^{-2} M$		[TsOH]=0,12 M		[TsOH]=0,144 M	
10	0,04	5	0,16	6	0,05
12	0,13	10	1,22	8	0,17

4

2,67

4,31

5,89

7,24

8,18

8,93

9,92

5

10

12

15

20

30

45

65

6

0,36

0,79

1,93

3,87

7,09

8,75 9,33

1	2	3				
		-				
15	0,41	15				
20	1,51	20				
30	4,92	25				
40	6,80	31				
		40				
		55				

#### Продолжение таблицы 3

## Т=378 К

75

[TsOH]=	=0,6·10 <sup>-2</sup> M	[TsOH]=	$1,2.10^{-2}$ M	[TsOH]=2	$2,4.10^{-2}$ M
30	0,06	40	0,06	15	0,15
65	0,28	45	0,08	20	0,43
90	0,40	50	0,11	25	0,77
120	0,53	60	0,17	30	1,46
160	0,56	70	0,26	40	2,32
210	0,67	85	0,39	55	3,25
240	0,68	100	0,64	75	4,50
360	0,82	120	0,77	100	5,35
		150	1,02	140	6,16
		190	1,19	190	6,69
		230	1,34	250	7,24
		290	1,67		
		330	1,87		

## Т=378 К

$[TsOH] = 4.8 \cdot 10^{-2} M$		$[TsOH] = 7,2 \cdot 10^{-2}$ M		[TsOH]=9,6·10 <sup>-2</sup> M	
10	0,57	5	0,08	5	0,12
12	0,98	10	0,84	10	0,72
15	1,25	15	2,85	15	2,71
18	1,97	20	4,99	20	4,62
20	2,28	25	7,09	25	6,45
25	3,69	30	7,82	30	7,49
30	4,24	35	8,60	35	9,26
35	4,76	35	8,70	45	9,36
40	5,70	40	9,18	60	9,48
45	7,32	45	9,73	80	9,51
60	9,52	55	9,75	110	9,79
80	9,28	70	9,81	150	9,98
100	9,45	100	9,89		
130	9,84				

1	2	3	4	5	6	
	T=378	3 К		T=383 F	(	
[TsOH]=0	),12 M	[TsOH]=	0,144 M	[TsOH]=0	,6·10 <sup>-2</sup> M	
5	0,12	5	0,08	25	0,04	
10	1,26	10	1,19	30	0,06	
12	2,03	12	2,07	35	0,13	
15	3,70	15	3,31	45	0,17	
18	5,81	18	4,58	60	0,27	
20	6,09	20	5,41	80	0,36	
25	7,84	25	6,99	110	0,54	
30	9,11	30	8,16	130	0,69	
35	10,15	35	8,61	180	0,72	
		40	9,46			
		45	9,86			
		55	9,88			
		75	9,89			
		100	9,91			
		130	9,94			
		T=38	33 К			
[TsOH]=1,	$2 \cdot 10^{-2}$ M	[TsOH]=2	$2,4\cdot10^{-2}$ M	[TsOH]=4,8	$8 \cdot 10^{-2}$ M	
25	0,04	10	0,30	5	0,23	
30	0,06	15	0,32	10	0,97	
35	0,13	20	0,64	15	2,30	
40	0,24	25	1,03	20	3,78	
45	0,38	30	1,34	25	5,17	
50	0,49	41	2,37	30	6,04	
60	0,71	55	3,47	35	7,57	
70	1,06	81	4,87	45	8,29	
85	1,31	100	6,57	60	8,18	
100	1,61	130	6,32	80	8,96	
120	1,81	170	6,79	110	9,10	
150	2,07	220	6,82			
190	2,26					
240	2,20					
Т=383 К						

Продолжение таблицы 3							
1	2	3	4	5	6		
15	3,19	15	4,40	11	0,56		
18	4,65	20	5,94	15	3,04		
20	5,15	25	7,20	20	5,41		
23	6,52	30	8,60	25	6,95		
25	6,99	35	8,46	30	8,47		
30	8,29	45	8,89	35	9,64		
35	9,28	60	9,34	40	9,17		
45	9,76	80	9,31	50	8,85		
55	10,00			65	9,84		
70	10,00						
Т=383 К Т=388 К							
[TsOH]=	=0,14 M	$[TsOH] = 0,6 \cdot 10^{-2}$ M		$[TsOH] = 1, 2 \cdot 10^{-2} M$			
5	2,51	15	0,03	15	0,04		
8	3,21	20	0,06	20	0,11		
11	4,69	25	0,11	25	0,25		
15	6,81	30	0,17	30	0,37		
20	7,65	35	0,20	35	0,59		
25	7,94	40	0,25	40	0,70		
30	9,09	45	0,35	45	0,82		
		50	0,41	50	0,99		
		60	0,51	60	1,19		
		70	0,55	70	1,36		
		80	0,65	80	1,48		
		90	0,69	95	1,61		
		150	0,77	110	1,71		
		190	0,81	130	1,84		
		240	0,86	160	1,87		
		317	0,85	200	1,83		

Т=388 К

$[TsOH] = 2, 4 \cdot 10^{-2} M$		$[TsOH] = 4,8 \cdot 10^{-2}$ M		$[TsOH] = 7, 2 \cdot 10^{-2} M$	
4	0,06	6	0,05	4	0,16
6	0,10	9	0,32	6	0,72
9	0,21	12	1,19	9	2,01
12	0,50	15	1,95	12	3,22
15	0,83	20	3,35	15	4,58
20	1,46	25	5,07	20	6,45
25	2,17	30	5,88	25	7,54

Окончание таолицы 3									
1	2	3	4	5	6				
	·								
30	2,47	40	7,32	33	7,85				
40	3,38	50	7,48	40	8,46				
50	4,23	80	9,17						
Т=388 К									
[TsOH]=	9,6·10 <sup>-2</sup> M	[TsOH]	=0,12 M	[TsOH]=	0,14 M				
5	0,61	2	0,17	2	0,07				
10	2,43	4	1,08	4	0,63				
15	5,38	6	2,46	6	1,67				
20	6,94	8	3,82	8	3,27				
25	8,12	10	5,68	10	4,50				
30	8,09	13	6,68	13	6,98				
40	9,00	16	7,33	16	7,38				
50	8,98	20	8,14	20	7,87				
65	9,56	25	8,58	25	8,31				
85	9,18	35	8,72	35	8,42				
120	8,85	50	9,08	50	8,39				

Оконцание таблицы 3

#### Таблица 4. К влиянию концентрации свободной воды на скорость

гидрокарбометоксилирования циклогексена.

Т=378 К; Р<sub>СО</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л:

 $[C_6H_{10}]=0,10, [CH_3OH]=0,45, [Pd(PPh_3)_2Cl_2]=1,0\cdot10^{-3}, [PPh_3]=6,0\cdot10^{-3},$ 

[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.				

4

3

2

τ, мин.

1

[Эφ.]·10<sup>2</sup>,

моль/л

6

5

$[TsOH] = 2, 4.10^{-2}$
-------------------------

$[H_2O]=1,2\cdot10^{-2}$ M		[H <sub>2</sub> O]=2,4	$[H_2O]=2,4\cdot10^{-2}$ M $[H_2O]=2,4\cdot10^{-2}$ M		$D=3,0.10^{-2} M$	
20	0,05	10	0,02	15	0,06	
25	0,09	15	0,02	20	0,25	
30	0,28	20	0,04	25	0,49	
35	0,46	25	0,09	30	0,68	
40	0,66	30	0,25	35	1,06	
50	0,86	40	0,64	40	1,42	
60	1,38	55	1,47	50	2,04	
70	1,77	70	2,36	60	2,85	
85	2,44	90	2,83	70	3,25	
110	3,59	105	3,32	85	4,02	
140	3,74	120	3,36	110	4,88	
180	4,22	135	3,79	140	5,36	
230	4,80	154	4,03	180	5,39	
290	4,89	200	4,18	230	5,66	
350	4,98	240	5,09	290	5,77	
		285	4,79			
		340	4 73			

$[H_2O]=4,8\cdot10^{-2}$ M		$[H_2O]=5$	5,9·10 <sup>-2</sup> M	$[H_2O]=7,2\cdot10^{-2}$ M	
20	0,03	15	0,23	25	0,23
25	0,15	20	0,47	30	0,30
30	0,36	25	0,78	35	0,51
40	0,90	30	1,11	40	0,67
57	1,77	35	1,44	45	0,94
70	2,31	40	1,73	50	1,07
85	2,60	45	2,19	60	1,39
100	2,82	50	2,40	70	1,69
120	3,03	60	2,91	85	1,93

1	,				
1	2	3	4	5	6
150	3,33	70	3,44	110	2,12
190	3,60	80	3,73	150	2,29
240	3,55	95	3,89	190	2,37
		120	4,32	250	2,48
		150	4,59	310	2,57
		190	4,48		

$[H_2O]=8,2\cdot10^{-2}$ M		[H <sub>2</sub> O]=9,	$,0.10^{-2} \text{ M}$ [H <sub>2</sub> O]=9,6.10 <sup>-2</sup> M		$5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
10	0,02	15	0,12	25	0,18
15	0,08	25	1,10	30	0,32
20	0,19	30	1,65	35	0,48
25	0,34	35	2,44	40	0,70
30	0,64	40	2,81	45	0,79
35	0,80	45	3,33	50	1,06
40	0,97	50	3,74	55	1,21
45	1,20	60	4,52	60	1,35
50	1,43	70	5,50	70	1,50
60	1,76	85	6,33	85	1,69
70	2,06	110	7,08	110	1,95
85	2,52	140	7,26	140	2,05
110	2,80	180	7,60	180	2,19
140	3,06	240	7,86	230	2,34
185	3,60	290	7,89	290	2,35
230	3,69	350	8,67		
290	4,18				
350	4,27				
410	4,27				

[H<sub>2</sub>O]=0,12 M

[H<sub>2</sub>O]=0.122 M

	,12 11			
25	0,13	20	1,01	
30	0,20	25	1,47	
35	0,29	30	1,79	
40	0,43	35	2,24	
45	0,58	40	2,70	
50	0,67	45	3,09	
55	0,81	50	3,46	
60	0,90	60	4,06	
72	1,04	70	4,79	

1	2	3	4
85	1,10	85	5,63
110	1,19	110	6,48
160	1,30	140	7,09
180	1,37	180	7,38
230	1,40	230	7,59
		290	8,02
		350	7,99

Окончание таблицы 4

## Таблица 5. К влиянию давления СО и температуры на скорость

## гидрокарбометоксилирования циклогексена.

# Концентрации, моль/л: [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10; [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	
1	2	3	4	5	6	
	l	T=3	68 К			
$P_{CO}=0$	$P_{CO}$ =0,50 МПа $P_{CO}$ =1,00 МПа $P_{CO}$ =2,00 МПа					
40	0,06	20	0,08	15	0,14	
50	0,12	30	0,37	20	0,24	
60	0,22	40	0,89	30	0,52	
80	0,62	50	1,48	40	0,97	
110	1,01	60	1,80	50	1,58	
150	1,71	80	2,91	60	2,26	
200	3,23	110	4,73	75	3,29	
260	4,74	150	6,72	100	4,76	
320	6,14	200	9,09	130	6,29	
380	6,99	260	9,52	170	8,21	
		320	9,85	220	9,23	
				280	9,28	
		T=3	68 К			
$P_{CO}=3$	,00 МПа	$P_{CO}=4,0$	) МПа P <sub>CO</sub> =5,00 МПа		МПа	
15	0,05	15	0,11	20	0,06	
20	0,12	20	0,10	30	0,08	
30	0,44	25	0,17	40	0,16	
40	0,74	35	0,43	50	0,27	
50	1,58	45	0,70	65	0,46	
60	1,93	60	1,19	85	0,86	
75	2,76	80	1,89	110	1,53	
100	2,99	110	3,24	140	2,20	
130	5,41	155	4,50	180	3,20	
170	7,02	201	5,73	230	4,55	
220	7,99	260	6,50	290	5,69	

1	2	3	4	5	6
				1	
		320	7,24	350	6,98
		380	8,44	410	7,87
		440	8,92	470	8,10
T=3	68 К		T=373	К	
$P_{CO}=6,$	00 МПа	$P_{CO} = 0,50$	) МПа	$P_{CO} = 1,00$	МПа
45	0,40	30	0,07	25	0,02
50	0,47	35	0,13	30	0,05
55	0,60	40	0,19	35	0,15
60	0,66	45	0,27	45	0,41
70	0,85	50	0,35	60	1,01
80	1,00	60	0,53	80	2,16
110	1,54	75	0,82	110	3,68
140	2,05	100	1,35	150	5,32
180	2,71	130	2,00	200	7,06
231	3,63	170	2,96	260	8,26
293	4,46	220	3,83	320	8,43
		280	4,92		
		340	6,13		
		400	6,39		
		T=37	73 К		
$P_{CO}=2,$	00 МПа	$P_{CO} = 3,00$	) МПа	P <sub>CO</sub> =4,00 l	МПа
25	0,75	10	0,10	5	0,04
35	1,50	15	0,29	10	0,19
40	1,96	20	0,54	15	0,38
45	2,44	30	1,21	20	0,68
50	2,84	40	1,94	30	1,42
55	3,29	50	2,78	40	2,50
60	3,78	60	3,74	50	3,51
70	4,53	75	4,29	60	4,78
90	5,75	100	5,63	75	5,79
120	7,04	130	7,42	100	6,68
166	7,77	170	8,17	130	7,89
		220	8,88	170	8,54
				220	8,64
				280	9,49
				340	9,78

-	,				
1	2	3	4	5	6
T=	373 К		T=378	8 K	
$P_{CO}=5$ ,	00 МПа	P <sub>CO</sub> =6,0	00 МПа P <sub>CO</sub> =0,50 МПа		
10	0,08	10	0,04	45	0,04
15	0,14	15	0,11	60	0,08
20	0,37	20	0,23	80	0,21
30	0,84	25	0,35	110	0,60
40	1,17	35	0,66	150	1,29
50	1,70	50	0,95	200	2,58
60	2,10	60	0,78	260	3,49
75	3,02	77	1,73	320	4,61
100	4,10	101	2,10	380	6,11
130	5,50	130	2,75		
160	6,28	175	3,66		
220	7,33	235	4,48		
280	7,60	280	5,43		
		340	5,89		
		T=37	78 К		
$P_{CO}=1$ ,	00 МПа	P <sub>CO</sub> =2,0	00 МПа	$P_{CO} = 3,0$	0 МПа
20	0,13	20	0,15	10	0,38
25	0,33	30	0,56	15	0,70
30	0,49	50	1,81	20	1,19
35	0,73	70	2,93	30	2,19
40	0,99	90	4,11	40	3,31
50	1,59	120	5,31	50	4,72
70	2,79	150	6,01	60	5,28
100	4,99	190	7,16	75	6,23
140	6,65	250	7,42	100	7,39
190	7,69	330	7,68	130	8,24
250	9,20			170	9,16
310	9,12			220	9,38
		T=37	78 К		
$P_{CO}=4,$	00 МПа	P <sub>CO</sub> =5,	00 МПа	$P_{\rm CO} = 6,0$	0 МПа
5	0,04	5	0,05	10	0,20
10	0,23	10	0,15	15	0,31
15	0,53	15	0,32	20	0,45
20	0,87	20	0,60	25	0,68

1	2	3	4	5	6			
25	1,45	25	0,93	30	0,82			
30	1,83	30	1,31	35	1,04			
40	2,59	35	1,71	45	1,37			
50	3,25	45	2,47	60	1,90			
60	4,21	60	4,05	80	2,52			
75	5,22	80	4,88	110	3,34			
100	6,45	110	6,15	150	4,77			
130	7,47	150	7,42	220	5,19			
170	8,70	200	8,58	270	5,86			
220	9,46	260	9,59					
240	9,53							
Т=383 К								
$P_{CO}=0,$	50 МПа	$P_{CO} = 1,00$	МПа	P <sub>CO</sub> =2,00	МПа			
60	0,11	15	0,14	10	0,07			
80	0,46	20	0,40	15	0,25			
110	0,99	25	0,90	20	0,80			
150	2,23	35	1,83	25	1,10			
200	3,50	45	2,42	31	1,78			
260	4,63	60	3,26	35	2,50			
		80	3,87	40	2,68			
		110	4,68	50	3,53			
		150	4,80	65	4,56			
		200	4,62	90	6,05			
		260	5,44	130	7,65			
				160	8,28			
				210	8,30			
				270	8,59			

## Т=383 К

$P_{CO}=3$	P <sub>CO</sub> =3,00 МПа P <sub>CO</sub> =4.		,00 МПа P <sub>CO</sub> =5,00 МПа		00 МПа
7	0,27	5	0,14	5	0,09
10	0,45	10	0,51	10	0,26
15	1,00	15	1,11	15	0,62
20	1,53	20	1,66	20	0,97
25	2,39	25	2,22	25	1,47
30	2,65	30	2,70	30	2,16
40	4,00	35	3,29	35	2,57
50	4,89	45	4,16	40	3,04

1	,				
1	2	3	4	5	6
70	6,64	60	5,90	45	3,37
100	7,70	80	7,03	55	3,94
140	8,86	110	8,41	70	4,92
190	9,02	150	9,05	90	5,94
250	9,27	200	9,21	120	6,71
				160	7,69
				210	8,55
				270	9,02
T=38	33 K		T=388	К	
P <sub>CO</sub> =6,	00 МПа	Р <sub>со</sub> =0,50 МПа		Р <sub>со</sub> =1,00 МПа	
5	0,04	40	0,08	15	0,12
10	0,23	50	0,27	20	0,34
15	0,57	65	0,48	25	0,71
20	1,02	90	1,15	30	1,12
25	1,71	120	1,87	35	1,54
30	1,98	160	3,02	40	1,85
35	2,61	210	4,23	50	2,56
40	3,23	270	5,15	65	3,53
50	4,18	330	6,04	90	4,89
65	5,34	390	6,73	120	5,84
90	6,67			160	6,49
120	7,87			210	7,09
160	8,58			270	7,22
210	8,97				
270	9,17				

## Т=388 К

$P_{CO}=2,$	00 МПа	$P_{CO}=3$	,00 МПа	$P_{CO}=4,0$	00 МПа
5	0,14	5	0,26	5	0,20
10	0,76	10	0,86	10	0,75
15	1,42	15	1,54	15	1,63
20	2,11	20	2,49	20	2,53
25	3,06	25	3,08	25	3,27
30	3,91	30	3,63	30	4,13
35	4,23	35	4,47	35	5,12
40	4,68	40	4,82	40	5,80
50	5,85	50	5,83	45	6,58
65	6,47	65	7,35	55	6,91

Окончание таблицы 5

40

45

55

70 90

120

160

210 270 4,17

5,09

6,47

6,85

7,25

8,03

8,59

8,53

8,79

1	2	3	4	5	6
	·				
90	7,21	90	7,78	70	7,27
120	7,54	120	8,20	90	8,11
		160	9,07	120	8,26
				160	8,79
		T=3	388 K		
$P_{CO}=5$ ,	00 МПа	P <sub>CO</sub> =6	,00 МПа		
5	0,12	5	0,12		
10	0,43	10	0,45		
15	1,03	15	0,99		
20	1,92	20	1,59		
25	2,22	25	2,20		
30	2,82	30	2,82		
25	3 30	35	3.76		

45

60

80

110

150

210

270

4,14

5,20

6,08

6,90

7,56

8,54

7,83

# Таблица 6. К влиянию концентрации метанола и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

# Рсо=2,00 МПа; концентрации, моль/л:

# $[C_6H_{10}]=0,10, [Pd(PPh_3)_2Cl_2]=2,0.10^{-3}, [PPh_3]=8,0.10^{-3}, [TsOH]=2,4.10^{-2}$

τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л			
1	2	3	4	5	6			
	•	T=3	58 К		•			
[CH <sub>3</sub> OH]=3	$3,0.10^{-2}$ M	$[CH_3OH] =$	$7,5 \cdot 10^{-2} \mathrm{M}$	[CH <sub>3</sub> OH]=	0,15 M			
80	0,04	50	0,10	50	0,03			
90	0,21	60	0,50	75	0,24			
110	0,63	70	0,88	90	0,67			
130	1,30	80	1,49	110	1,97			
150	1,93	90	2,02	140	4,75			
170	2,45	100	2,73	160	6,50			
200	2,55	110	3,22	180	7,89			
		122	3,81	220	8,93			
		132	4,28	260	9,52			
		140	4,63					
		160	5,60					
		190	6,39					
		230	7,04					
Т=358 К								
$[CH_2OH] =$	0 20 M	[CH <sub>2</sub> OH	1= 0 30 M	[CH <sub>2</sub> OH	l = 0.45 M			

$[CH_3OH] =$	0,20 M	[CH <sub>3</sub> OH	]= 0,30 M	[CH <sub>3</sub> OH	]= 0,45 M
25	0,03	45	0,22	70	0,11
35	0,14	50	0,28	80	0,23
40	0,28	60	0,49	90	0,31
50	0,62	70	0,82	104	0,49
60	1,06	80	1,08	120	0,72
75	1,97	90	1,46	140	1,17
90	3,06	110	2,30	160	1,70
110	3,97	140	3,93	190	2,36
140	6,51	180	5,49	220	3,19
180	8,13	230	7,22	260	4,11
240	9,02	290	8,73	300	4,93

1	2	3	4	5	6
			·	·	•
		330	9,17	350	5,85
				420	6,97
	T=358	8 K		T=363 K	•
[CH <sub>3</sub> O]	H]= 0,60 M	[CH <sub>3</sub> OH]	]= 0,90 M	$[CH_3OH] =$	$3,0.10^{-2}\mathrm{M}$
50	0,03	50	0,05	14	0,04
60	0,15	60	0,08	17	0,07
70	0,27	70	0,15	20	0,14
85	0,40	80	0,20	25	0,30
100	0,64	95	0,30	30	0,49
120	1,00	110	0,47	35	0,62
150	1,54	130	0,72	40	0,83
190	2,28	150	0,89	50	1,37
240	3,24	180	1,13	60	2,04
300	4,28	220	1,57	75	2,28
360	5,22	270	2,04	100	2,55
420	5,99	330	2,43	125	2,48
450	6,01	390	2,86	160	2,74
		450	3,46	190	2,56
		T=30	53 К		
[CH <sub>3</sub> OH]= 7	$7,5.10^{-2}$ M	[CH <sub>3</sub> OH]=	= 0,10 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	0,15 M
20	0,26	10	0,12	5	0,01
25	0,48	15	0,24	10	0,10
30	0,78	20	0,43	15	0,22
35	1,17	25	0,65	20	0,48
40	1,60	30	0,88	25	0,70
45	2,01	35	1,24	30	1,10
50	2,42	40	1,55	35	1,44
55	2,86	45	1,80	40	1,74
60	3,25	50	2,21	45	2,25
65	3,58	60	2,87	50	2,76
70	4,04	75	4,18	60	3,98
75	4,31	90	5,16	75	5,10
85	5,01	110	6,04	90	6,41
100	6,42	140	6,84	110	7,61
120	6,27	180	7,42	140	8,67
150	6,89	220	7,39	180	9,22
190	7.28				

1	2	3	4	5	6	
		T=30	53 K			
$[CH_3OH] = 0,20 \text{ M}$ $[CH_3OH] = 0,30 \text{ M}$ $[CH_3OH] = 0,45 \text{ M}$						
10	0,05	20	0,10	30	0,04	
15	0,09	25	0,25	35	0,09	
20	0,19	30	0,36	40	0,16	
25	0,42	35	0,45	45	0,23	
30	0,77	40	0,63	50	0,38	
35	1,02	45	0,89	55	0,52	
40	1,49	50	1,16	60	0,67	
45	1,91	55	1,39	65	0,81	
50	2,27	60	1,70	70	0,89	
55	2,79	65	1,97	75	1,00	
60	3,17	70	2,32	80	1,25	
65	3,77	80	3,17	90	1,63	
70	4,18	90	4,06	110	2,35	
80	5,34	110	5,56	140	3,50	
95	6,43	140	6,87	180	4,75	
110	7,88	180	8,40	230	5,97	
140	8,56	210	9,04	290	7,05	
185	9,17		·	350	7,82	
230	9,13					
	T=363	3 К		T=368 F	ζ	
[CH <sub>3</sub> OH]	= 0,60 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	=0,90 M	[CH <sub>3</sub> OH]=:	3,0·10 <sup>-2</sup> M	
50	0,11	60	0,03	5	0,03	
55	0,15	75	0,08	8	0,08	
60	0,20	90	0,14	11	0,20	
65	0,30	110	0,25	14	0,47	
70	0,34	130	0,40	17	0,69	
80	0,53	165	0,75	22	1,10	
90	0,79	200	1,04	27	1,60	
100	1,08	250	1,77	32	2,01	
110	1,35	310	2,53	37	2,09	
120	1,70	370	2,95	45	2,17	
130	2,25	430	3,46	55	2,17	
	· ·	400	3.85	70	2,37	
140	2,62	490	2,02		· · ·	
140 150	2,62 3,14	550	4,48	90	2,30	
140 150 170	2,62 3,14 4,37	550	4,48	90 120	2,30 2,23	

1	2	3	4	5	6			
240	7,32							
270	7,39							
300	7,61							
340	7,52							
		T=30	68 K					
[CH <sub>3</sub> OH]=	7,5·10 <sup>-2</sup> M	[CH <sub>3</sub> OH]=	=0,10 M	[CH <sub>3</sub> OH]	=0,15 M			
15	0,73	10	0,51	10	0,13			
20	1,00	15	0,22	15	0,46			
25	1,49	20	0,48	20	1,00			
30	2,42	25	0,98	25	1,45			
35	3,01	30	1,55	30	1,88			
40	3,27	35	2,21	35	2,55			
50	4,13	45	3,55	40	3,17			
60	4,80	60	4,89	45	3,87			
70	5,35	80	6,09	55	5,09			
90	5,49	115	7,07	70	7,03			
120	5,75	140	7,00	90	8,04			
160	5,55	180	8,61	120	9,18			
				160	9,51			
				210	9,53			
		T=30	68 K					
[CH <sub>3</sub> OH]	=0,20 M	[CH <sub>3</sub> OH]	=0,30 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	0,45 M			
10	0.29	15	0,42	30	0.10			
15	0,46	20	0,67	35	0,24			
20	0,78	25	0,97	40	0,37			
25	1,18	30	1,01	45	0,56			
30	1,67	35	1,37	50	0,74			
35	2,21	40	1,82	55	0,94			
40	2,89	45	2,22	60	1,12			
45	3,40	55	3,14	65	1,33			
50	3,95	70	4,45	70	1,50			
55	4,59	90	6,24	75	1,78			
60	5,10	120	8,06	80	2,19			
65	5,61	160	8,75	90	2,63			
70	6,19	210	9,17	105	3,17			
80	6,88			130	4,44			
95	8,06			160	5,43			

1	2	3	4	5	б
110	8,54			200	6,52
140	9,49			250	7,90
180	10,16			310	8,46
	•				
[CH <sub>3</sub> OH]=	=0,60 M	[CH <sub>3</sub> OH	]=0,90 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	$=3,0.10^{-2}$ M
30	0,05	20	0,09	5	0,17
35	0,11	30	0,21	10	0,50
40	0,15	40	0,40	15	0,85
45	0,19	50	0,47	20	1,34
55	0,52	65	0,91	25	1,73
70	0,98	80	1,04	30	2,16
90	1,75	110	1,70	35	2,32
120	3,17	120	2,21	40	2,47
160	4,50	150	2,83	50	2,71
210	6,08	180	3,54	60	2,70
270	7,89	210	4,40	75	3,17
330	8,80	240	4,55	120	2,85
390	9,11	300	5,48	160	3,33
		360	5,94		
		т. У	70 10		

#### Т=373 К

[CH <sub>3</sub> OH]=	7,5·10 <sup>-2</sup> M	[CH <sub>3</sub> OH	]=0,10 M	[CH <sub>3</sub> OH]	=0,15 M
10	0,10	10	0,05	10	0,03
15	0,26	15	0,40	15	0,09
20	0,49	20	0,81	20	0,26
25	1,21	25	1,55	25	0,47
30	1,56	30	2,08	30	0,68
35	2,00	35	3,09	40	2,15
45	3,19	45	4,70	50	3,38
60	4,35	60	6,13	60	4,69
95	5,93	80	6,80	75	6,02
120	6,05	110	8,10	100	7,76
140	5,78	150	9,43	130	8,68
180	6,26	200	9,44	170	9,96
				220	9,58

166

1	2	3	4	5	6
		T=37	73 К		
[CH <sub>3</sub> OH	I]=0,20 M	[CH <sub>3</sub> O	H]=0,30 M	[CH <sub>3</sub> OH	]=0,40 M
15	1,10	15	0,10	20	0,17
20	1,49	20	0,36	25	0,28
25	2,01	25	0,71	30	0,55
30	2,55	30	1,19	35	0,82
35	3,16	35	1,58	40	1,15
40	3,69	40	2,22	45	1,47
45	4,22	45	2,65	50	1,80
50	4,76	55	3,98	55	2,17
55	5,26	70	4,96	60	2,49
60	5,69	90	6,54	65	2,89
65	6,06	120	8,78	70	3,15
70	6,43	160	9,42	75	3,73
75	6,74	210	9,89	80	3,91
85	7,28	285	9,63	93	4,89
100	7,71			105	5,58
120	8,28			130	6,78
150	8,40			160	7,35
190	8,63			205	8,20
				250	8,51
				310	8,83
	T=373	3 К		Т=378 К	•
[CH <sub>3</sub> OF	I]=0,60 M	[CH <sub>3</sub> OH	[]=0,90 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	3,0·10 <sup>-2</sup> M
20	0,11	10	0,09	5	0,06
25	0,23	20	0,27	8	0,27
30	0,40	30	0,55	11	0,40
35	0,55	40	0,80	14	0,70
40	0,80	50	1,08	17	0,95
45	1,05	65	1,66	22	1,46
55	1,56	80	2,19	27	1,77
65	2,26	100	3,29	32	2,11
80	2,97	120	3,50	37	2,15
100	4,14	150	4,39	45	2,41
125	5,51	180	5,14	55	2,23
150	6,07	210	5,61	70	2,14
180	7,25	240	5,98	90	2,28
220	7,64	300	7,04	120	2,20
280	8,10				

Окончание таблицы б

1	2	3	4	5	6				
		T=37	78 К						
[CH <sub>3</sub> OH]	$=7,5\cdot10^{-2}$ M	[CH <sub>3</sub> OH	[]=0,20 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	=0,30 M				
5	0,08	5	0,13	10	0,71				
10	0,19	10	0,51	15	1,08				
15	0,75	15	1,06	20	1,54				
20	1,49	20	1,82	25	2,71				
25	2,53	25	2,68	30	3,13				
30	3,47	30	3,59	35	4,29				
35	3,87	35	4,40	40	4,52				
45	4,85	40	5,14	45	5,19				
60	5,80	50	6,17	50	5,71				
80	5,54	65	7,34	55	6,39				
110	5,24	85	8,13	65	7,41				
140	5,88	110	8,52	80	8,37				
180	5,76	140	8,61	100	9,12				
				130	9,54				
	Т=378 К								
[CH <sub>3</sub> OH]	=0,45 M	[CH <sub>3</sub> OH	[]=0,60 M	[CH <sub>3</sub> OH]=	0,90 M				
10	0,06	20	0,11	5	0,02				
15	0,13	25	0,27	15	0,06				
20	0,29	30	0,51	30	0,36				
25	0,60	35	0,81	45	0,94				
34	1,16	40	1,19	60	1,45				
40	1,68	45	1,47	80	1,93				
45	2,04	55	2,09	100	2,26				
50	2,42	65	2,88	120	2,45				
55	2,85	100	5,00	140	2,53				
65	3,76	125	5,69						
80	4,79	150	6,77						
100	6,11	180	7,17						
130	7,50	220	7,64						
160	8,11								
200	8,61								
250	8,97								

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

# К сопоставлению некоторых экспериментальных и расчетных кинетических кривых накопления эфира во времени в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена



Рисунок 1. Кривые накопления метилциклогексанкарбоксилата в реакционной массе гидрокарбометоксилирования циклогексена.

Точки – экспериментальные данные, линии – расчет по кинетическим моделям (3.48)-(3.50). Во всех опытах [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]=0,10 моль/л, другие условия экспериментов:

- 1 T=388 K,  $P_{CO}$ =2,00 МПа; концентрации, моль/л: [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 1,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>] = 6,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH] = 4,8·10<sup>-2</sup>;
- 2 T=388 К,  $P_{CO}$ =2,00 МПа; концентрации, моль/л: [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 6,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>] = 4,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH] = 3,0·10<sup>-2</sup>;
- 3 Т=378 К, Р<sub>СО</sub>=3,00 МПа; концентрации, моль/л: [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>] = 8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH] = 2,4·10<sup>-2</sup>;
- 4 T=378 К,  $P_{CO}$ =2,00 МПа; концентрации, моль/л: [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>] = 2,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH] = 2,4·10<sup>-2</sup>;
- 5 T=373 K, P<sub>CO</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л: [CH<sub>3</sub>OH]=0,90, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] = 2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>] = 8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH] = 2,4·10<sup>-2</sup>.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 4

# К влиянию концентрации реагентов, компонентов каталитической системы и температуры на скорость гидрокарбометокислирования октена-1

Таблица 1. К влиянию концентрации октена-1 на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1. T=353 K; P<sub>CO</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л:[CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> ,моль/л			τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> ,моль/л		
	а	b	с		а	b	с
1	2	3	4	5	6	7	8
	[C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ]	$ =2,0.10^{-2}$ N	1		[C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> ]	$=4,0.10^{-2}$ M	M
6	0,08	0,00	0,00	3	0,09	0,00	0,00
9	0,16	0,00	0,00	6	0,22	0,00	0,00
12	0,21	0,00	0,00	9	0,48	0,00	0,00
15	0,30	0,04	0,00	12	0,59	0,04	0,00
20	0,38	0,06	0,00	15	0,73	0,06	0,00
25	0,49	0,08	0,00	20	0,98	0,22	0,00
30	0,63	0,10	0,00	25	1,19	0,28	0,00
40	0,80	0,14	0,00	30	1,41	0,33	0,00
50	0,99	0,19	0,00	40	1,77	0,39	0,00
70	1,22	0,28	0,00	50	2,08	0,43	0,00
100	1,28	0,32	0,00	70	2,49	0,65	0,00
130	1,35	0,32	0,00	100	2,75	0,62	0,00
				130	2,90	0,67	0,00
	$[C_8H_{16}]$	$= 5,0.10^{-2}$ N	1	$[C_8H_{16}] = 8.0 \cdot 10^{-2} M$			
3	0,09	0,00	0,0	4	0,11	0,00	0,00
6	0,24	0,00	0,00	6	0,20	0,00	0,00
9	0,41	0,00	0,00	8	0,30	0,00	0,00
12	0,59	0,02	0,00	10	0,39	0,00	0,00
15	0,73	0,06	0,00	12	0,49	0,02	0,00

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
20	1,02	0,15	0,00	15	0,61	0,05	0,00
25	1,32	0,21	0,00	20	0,94	0,13	0,00
30	1,60	0,27	0,00	25	1,23	0,22	0,00
40	2,27	0,42	0,00	30	1,57	0,26	0,00
50	2,74	0,52	0,00	40	2,52	0,51	0,00
70	3,71	0,80	0,00	50	3,19	0,63	0,00
100	4,06	0,90	0,04	70	4,62	0,96	0,00
130	4,24	1,00	0,04	100	5,39	1,19	0,05
170	4,20	1,13	0,09	140	5,76	1,39	0,09
				220	5,72	1,65	0,16
				260	5,64	1,67	0,19
	$[C_8H_{16}]$	$=10,0.10^{-2}$	M				
2	0,06	0,00	0,00				
	0.10						

2	0,06	0,00	0,00
4	0,19	0,00	0,00
6	0,35	0,03	0,00
8	0,50	0,05	0,00
10	0,72	0,10	0,00
12	0,95	0,14	0,00
15	1,18	0,19	0,00
20	1,50	0,29	0,00
25	1,95	0,39	0,00
30	2,51	0,49	0,00
40	3,45	0,71	0,00
50	4,29	0,89	0,00
70	5,35	1,27	0,10
100	6,46	1,68	0,16
140	6,75	1,92	0,22

# Таблица 2. К влиянию концентрации Pd(OAc)<sub>2</sub> на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1.

# T=353 К; P<sub>CO</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-2</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

Т. мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> ,моль/л			τ. мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> ,моль/л		
•,	а	b	c		a	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8
	[Pd(OA	$c)_2]=1,0.10$	<sup>-3</sup> M		[Pd(OAc)	$_{2}]=2,0\cdot10^{-3}$	<sup>3</sup> M
6	0,06	0,00	0,00	2	0,05	0,00	0,00
10	0,14	0,00	0,00	3	0,10	0,00	0,00
12	0,23	0,00	0,00	4	0,17	0,00	0,00
15	0,31	0,04	0,00	5	0,24	0,00	0,00
18	0,38	0,06	0,00	6	0,36	0,05	0,00
21	0,50	0,08	0,00	8	0,52	0,08	0,00
25	0,61	0,09	0,00	10	0,71	0,12	0,00
30	0,81	0,13	0,00	12	0,87	0,14	0,00
35	1,02	0,17	0,00	15	1,04	0,18	0,00
40	1,16	0,19	0,00	18	1,27	0,25	0,00
50	1,57	0,27	0,00	25	1,92	0,37	0,00
65	2,16	0,39	0,00	35	2,81	0,61	0,06
90	2,94	0,65	0,06	50	3,90	0,95	0,10
120	3,96	0,87	0,09	65	4,78	1,14	0,14
150	5,27	1,23	0,13	100	5,98	1,46	0,19
	[Pd(OA	$(c)_2]=3,0.10$	<sup>-3</sup> M		[Pd(OAc	$)_2]=5,0\cdot10^{-1}$	<sup>-3</sup> M
3	0,04	0,00	0,00	1	0,04	0,00	0,00
4	0,09	0,00	0,00	1,5	0,09	0,05	0,00
5	0,22	0,00	0,00	2	0,17	0,04	0,00
6	0,26	0,03	0,00	3	0,30	0,05	0,00
8	0,48	0,06	0,00	4	0,46	0,08	0,00
10	0,69	0,10	0,00	5	0,64	0,10	0,00
12	0,88	0,14	0,00	6	0,82	0,15	0,00
15	1,25	0,20	0,00	8	1,18	0,20	0,00
18	1,56	0,25	0,00	12	1,84	0,33	0,00
25	2,27	0,38	0,00	18	2,66	0,61	0,05
35	3,34	0,55	0,03	25	3,61	0,80	0,09
60	5,10	1,09	0,10	40	5,00	1,14	0,14

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8		
[P	$d(OAc)_2]=$	7,0·10 <sup>-3</sup> M		$[Pd(OAc)_2] = 8,0.10^{-3} M$					
1,5	0,05	0,00	0,00	1	0,07	0,00	0,00		
2	0,12	0,00	0,00	1,5	0,16	0,00	0,00		
3	0,18	0,04	0,00	2	0,25	0,04	0,00		
4	0,42	0,05	0,00	3	0,48	0,09	0,00		
5	0,56	0,10	0,00	4	0,76	0,14	0,00		
6	0,94	0,12	0,00	5	1,01	0,19	0,00		
8	1,38	0,21	0,00	6	1,30	0,27	0,00		
10	1,95	0,32	0,00	8	1,78	0,36	0,00		
12	2,22	0,37	0,00	12	2,71	0,61	0,05		
18	3,46	0,62	0,06	18	3,68	0,91	0,10		
25	4,62	0,88	0,09	25	5,19	1,15	0,13		
40	5,35	1,31	0,17	50	6,84	1,71	0,22		
60	6,92	1,55	0,21						
	[Pd(OAc	$(z)_2] = 1,25 \cdot 1$	$0^{-2}$ M		$[Pd(OAc)_2] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ M				
1	0,04	0,00	0,00	1	0,09	0,00	0,00		
1,5	0,09	0,00	0,00	1,5	0,24	0,00	0,00		
2	0,17	0,04	0,00	2	0,34	0,05	0,00		
3	0,33	0,07	0,00	3	0,70	0,11	0,00		
4	0,70	0,12	0,00	4	1,21	0,17	0,00		
5	0,95	0,18	0,00	5	1,48	0,22	0,00		
6	1,27	0,21	0,00	6	1,78	0,30	0,00		
8	1,82	0,31	0,00	8	2,69	0,45	0,00		
10	2,29	0,45	0,04	10	3,21	0,56	0,00		
12	2,82	0,52	0,05	15	4,36	0,83	0,04		
18	4,34	0,80	0,07	21	5,85	1,07	0,09		
25	5,37	1,23	0,11	30	6,63	1,26	0,12		
40	6,46	1,44	0,16	60	7,16	1,67	0,21		

# Таблица 3. К влиянию концентрации метанола и температуры на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1.

# Р<sub>СО</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л:[C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]=0,10,[Pd(OAc)<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=8,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

τ, мин.	[ <del>]</del>	ф.]·10 <sup>2</sup> ,мол	ь/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> ,моль/л					
,	а	b	c	,	а	b	с			
1	2	3	4	5	6	7	8			
Т=343 К										
	$[CH_3OH]=4,0\cdot10^{-2} M$ $[CH_3OH]=6,0\cdot10^{-2} M$									
9	0,06	0,00	0,00	3	0,02	0,00	0,00			
12	0,07	0,01	0,00	6	0,08	0,02	0,00			
15	0,10	0,02	0,00	9	0,15	0,03	0,00			
20	0,14	0,02	0,00	12	0,22	0,05	0,00			
25	0,19	0,04	0,00	15	0,28	0,07	0,00			
30	0,25	0,05	0,00	20	0,40	0,10	0,01			
40	0,41	0,09	0,00	25	0,56	0,14	0,01			
50	0,55	0,14	0,01	30	0,73	0,17	0,02			
70	0,87	0,21	0,01	40	1,03	0,25	0,02			
90	1,18	0,31	0,03	50	1,27	0,32	0,03			
120	1,56	0,41	0,03	70	1,72	0,44	0,04			
150	1,87	0,49	0,05	90	2,14	0,53	0,05			
190	2,14	0,56	0,05	120	2,58	0,64	0,06			
240	2,35	0,59	0,05	150	3,04	0,78	0,09			
300	2,49	0,64	0,06	190	3,50	0,90	0,10			
360	2,53	0,65	0,07	240	3,80	1,01	0,12			
				300	4,00	1,05	0,13			
				360	4,2	1,11	0,16			
			T=3-	43 К						
	[CH <sub>3</sub> 0	OH]= 0,10	М		[CH <sub>3</sub>	OH]= 0,20	М			
3	0,05	0,00	0,00	6	0,08	0,00	0,00			
	0.14	0.00	0.00		0.12	0.00	0.00			

3	0,05	0,00	0,00	0	0,08	0,00	0,00
6	0,14	0,00	0,00	9	0,13	0,00	0,00
9	0,24	0,06	0,01	12	0,20	0,04	0,00
12	0,34	0,08	0,01	15	0,28	0,06	0,01
15	0,44	0,10	0,01	20	0,46	0,11	0,01
20	0,58	0,14	0,01	25	0,63	0,17	0,01
25	0,73	0,19	0,02	30	0,82	0,21	0,02

1	2	3	4	5	6	7	8
30	0,97	0,23	0,03	40	1,23	0,32	0,03
40	1,29	0,32	0,03	50	1,70	0,46	0,04
50	1,64	0,42	0,05	70	2,52	0,70	0,06
70	2,12	0,55	0,07	90	3,33	0,95	0,09
90	2,54	0,75	0,09	120	4,29	1,21	0,12
120	3,35	0,90	0,00	150	5,19	1,51	0,18
150	3,89	1,07	0,13	190	6,16	1,83	0,22
190	4,60	1,27	0,16	240	6,68	2,06	0,25
240	5,31	1,51	0,20	300	6,89	2,20	0,29
300	5,67	1,68	0,23				
360	5,75	1,76	0,25				
			T=3-	43 К			
	[C]	H <sub>3</sub> OH]= 0,4	40 M		[CH	<sub>3</sub> OH]=0, 60	) M
3	0,03	0,00	0,00	3	0,03	0,00	0,00
9	0,11	0,02	0,00	6	0,09	0,00	0,00
12	0,15	0,04	0,00	9	0,16	0,02	0,00
15	0,21	0,05	0,00	12	0,22	0,04	0,01
20	0.22	0.00	0.01	15	0.00	0.05	0.01

3	0,03	0,00	0,00	3	0,03	0,00	0,00
9	0,11	0,02	0,00	6	0,09	0,00	0,00
12	0,15	0,04	0,00	9	0,16	0,02	0,00
15	0,21	0,05	0,00	12	0,22	0,04	0,01
20	0,33	0,08	0,01	15	0,28	0,05	0,01
25	0,42	0,11	0,02	20	0,37	0,08	0,01
30	0,56	0,13	0,02	25	0,43	0,10	0,01
40	0,91	0,23	0,02	30	0,57	0,14	0,01
50	1,27	0,35	0,03	40	0,82	0,20	0,02
70	1,82	0,51	0,04	50	1,01	0,26	0,02
90	2,35	0,64	0,04	70	1,42	0,37	0,03
120	3,17	0,93	0,10	90	1,95	0,54	0,04
150	4,08	1,24	0,14	120	2,73	0,79	0,00
190	4,90	1,50	0,17	150	3,29	0,96	0,09
240	5,68	1,75	0,20	190	4,22	1,28	0,13
300	6,36	1,98	0,22	240	5,09	1,55	0,16
				300	5,68	1,75	0,20
				360	6,06	1,88	0,22
	T=3	43 K			T=353	3 К	

## Т=343 К

## [CH<sub>3</sub>OH]=1,0 M

 $[CH_3OH] = 4,0.10^{-2} M$ 0,00 0,00 0,00 3 0,05 0,00 2 0,04 6 4 0,09 0,00 0,00 0,00 0,10 0,00 9 0,15 0,02 0,00 6 0,15 0,00 0,00 8 12 0,21 0,04 0,00 0,25 0,00 0,00

1	2	3	4	5	6	7	8			
		1	1	1	1					
15	0,26	0,05	0,00	10	0,30	0,00	0,00			
20	0,37	0,08	0,02	12	0,35	0,00	0,00			
25	0,48	0,12	0,02	15	0,45	0,00	0,00			
30	0,61	0,15	0,03	20	0,57	0,04	0,00			
40	0,90	0,23	0,03	25	0,69	0,07	0,00			
50	1,02	0,26	0,04	30	0,90	0,10	0,00			
70	1,32	0,37	0,04	40	1,17	0,17	0,00			
90	1,73	0,51	0,05	50	1,48	0,22	0,00			
120	2,15	0,64	0,08	70	1,98	0,33	0,00			
150	2,55	0,75	0,10	100	2,41	0,40	0,00			
190	3,09	0,93	0,12	130	2,60	0,48	0,00			
240	3,62	1,09	0,11	170	2,70	0,50	0,00			
300	4,42	1,34	0,15							
360	4,55	1,43	0,20							
Т=353 К										
$[CH_3OH] = 6,0.10^{-2} M$ $[CH_3OH] = 8,0.10^{-2} M$										
2	0,03	0,00	0,00	2	0,05	0,00	0,00			
4	0,08	0,00	0,00	4	0,10	0,00	0,00			
6	0,22	0,00	0,00	6	0,19	0,00	0,00			
8	0,31	0,00	0,00	8	0,26	0,00	0,00			
10	0,41	0,00	0,00	10	0,34	0,00	0,00			
12	0,50	0,01	0,00	12	0,42	0,00	0,00			
15	0,64	0,06	0,00	15	0,55	0,03	0,00			
20	0,84	0,10	0,00	20	0,76	0,09	0,00			
25	1,16	0,13	0,00	25	1,10	0,15	0,00			
30	1,38	0,20	0,00	30	1,44	0,20	0,00			
40	1,91	0,32	0,00	40	2,07	0,36	0,00			
50	2,42	0,41	0,00	50	2,63	0,44	0,00			
70	3,36	0,59	0,00	70	3,49	0,65	0,00			
100	3,81	0,75	0,00	100	4,51	0,87	0,04			
130	4,05	0,84	0,00	130	5,02	1,00	0,04			
				170	5,28	1,08	0,07			
			T=3	53 К						

# [CH<sub>3</sub>OH]=0,15 M

[CH <sub>3</sub> OH]= 0,10 M					[CH <sub>3</sub> OH]=0,15 M			
2	0,08	0,00	0,00	2	0,06	0,00	0,00	
4	0,24	0,00	0,00	4	0,13	0,00	0,00	
6	0,41	0,00	0,00	6	0,34	0,00	0,00	

1	2	3	4	5	6	7	
8	0,55	0,04	0,00	8	0,48	0,03	
10	0,70	0,10	0,00	10	0,58	0,07	
12	0,86	0,12	0,00	12	0,67	0,08	
15	1,08	0,20	0,00	15	0,90	0,12	
20	1,45	0,24	0,00	20	1,23	0,19	
25	1,88	0,31	0,00	25	1,58	0,27	
30	2,23	0,38	0,00	30	1,90	0,34	
40	2,86	0,54	0,00	40	2,67	0,47	
50	3,53	0,69	0,00	50	3,39	0,64	
70	5,09	1,00	0,00	70	4,54	0,90	
100	5,14	1,24	0,05	100	5,86	1,37	
130	5,90	1,35	0,13	130	6,41	1,65	
				170	6,65	1,83	
			T=3	53 К			
	[CH <sub>3</sub>	OH]=0, 20	М		[CH <sub>3</sub> O]	H]= 0,40 M	[
2	0,04	0,00	0,00	2	0,03	0,00	
							t

						-	
2	0,04	0,00	0,00	2	0,03	0,00	0,00
4	0,10	0,00	0,00	4	0,08	0,00	0,00
6	0,15	0,00	0,00	6	0,22	0,00	0,00
8	0,25	0,00	0,00	8	0,31	0,00	0,00
10	0,30	0,00	0,00	10	0,41	0,00	0,00
12	0,35	0,00	0,00	12	0,50	0,01	0,00
15	0,45	0,00	0,00	15	0,64	0,06	0,00
20	0,57	0,04	0,00	20	0,84	0,10	0,00
25	0,69	0,07	0,00	25	1,16	0,13	0,00
30	0,90	0,10	0,00	30	1,38	0,20	0,00
40	1,17	0,17	0,00	40	1,91	0,32	0,00
50	1,48	0,22	0,00	50	2,42	0,41	0,00
70	1,98	0,33	0,00	70	3,36	0,59	0,00
100	2,41	0,40	0,00	100	3,81	0,75	0,00
130	2,60	0,48	0,00	130	4,05	0,84	0,00
170	2,70	0,50	0,00				

## [CH<sub>3</sub>OH]= 0,60 M

[CH<sub>3</sub>OH]=1,0 M

8

0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00 0,00

0,00 0,05 0,14

0,20

0,23

2	0,05	0,00	0,00	2	0,04	0,00	0,00
4	0,12	0,00	0,00	4	0,10	0,00	0,00
6	0,22	0,00	0,00	6	0,19	0,03	0,00
8	0,31	0,00	0,00	8	0,29	0,06	0,00

Продолжение таблицы 3

1	2	2	1	5	6	7	0		
1	2	5	4	5	0	1	0		
10	0,42	0,01	0,00	10	0,38	0,07	0,02		
12	0,52	0,03	0,00	12	0,48	0,10	0,03		
15	0,69	0,06	0,00	15	0,65	0,14	0,03		
20	0,96	0,15	0,00	20	0,96	0,22	0,03		
25	1,26	0,20	0,00	30	1,37	0,36	0,04		
30	1,72	0,28	0,00	40	1,94	0,51	0,06		
40	2,30	0,41	0,00	50	2,49	0,68	0,09		
50	2,84	0,55	0,02	70	3,67	0,93	0,14		
70	4,00	0,81	0,05	100	4,38	1,22	0,15		
100	5,71	1,23	0,07	130	4,71	1,33	0,16		
130	6,14	1,44	0,12	170	5,15	1,56	0,20		
170	6,86	1,57	0,12						
Т=363 К									
$[CH_3OH] = 4,0.10^{-2} M$ $[CH_3OH] = 6,0.10^{-2} M$									
2	0,07	0,00	0,00	2	0,08	0,00	0,00		
4	0,13	0,02	0,00	4	0,23	0,00	0,00		
6	0,25	0,04	0,00	6	0,39	0,07	0,00		
8	0,35	0,08	0,02	8	0,64	0,15	0,02		
10	0,45	0,09	0,01	10	0,83	0,19	0,03		
12	0,61	0,12	0,02	12	1,10	0,26	0,03		
15	0,75	0,16	0,03	15	1,30	0,32	0,04		
20	1,03	0,22	0,03	20	1,62	0,40	0,05		
25	1,20	0,30	0,04	25	1,93	0,49	0,06		
30	1,45	0,37	0,05	30	2,15	0,55	0,07		
40	1,74	0,45	0,07	40	2,70	0,70	0,10		
50	2,15	0,56	0,09	50	3,09	0,84	0,12		
70	2,42	0,66	0,00	70	3,42	1,01	0,17		
100	2,48	0,71	0,12	100	3,50	1,04	0,21		
140	2,43	0,66	0,11	140	3,71	1,13	0,20		
190	2,42	0,73	0,13	190	3,64	1,19	0,21		

	[C]	$H_3OH] = 0,1$		[CH <sub>3</sub> OH]=0,20 M			
2	0,12	0,00	0,00	2	0,19	0,03	0,00
4	0,29	0,05	0,01	4	0,40	0,07	0,00
6	0,52	0,11	0,02	6	0,79	0,17	0,03
8	0,82	0,18	0,03	8	1,14	0,25	0,03
10	1,06	0,25	0,03	10	1,49	0,37	0,05

1		,					
1	2	3	4	5	6	7	8
12	1,35	0,31	0,04	12	2,02	0,49	0,06
15	1,63	0,40	0,05	15	2,49	0,62	0,08
20	2,03	0,50	0,06	20	3,21	0,80	0,11
25	2,47	0,61	0,08	25	3,76	0,95	0,13
30	2,84	0,74	0,11	30	4,36	1,11	0,16
40	3,59	0,96	0,15	40	5,17	1,44	0,23
50	4,13	1,16	0,17	50	5,62	1,69	0,29
70	4,68	1,43	0,00	70	5,87	1,93	0,00
100	4,94	1,62	0,29	100	5,89	2,06	0,40
130	5,13	1,78	0,32	130	6,05	2,21	0,44
240	5,20	1,99	0,37				
			Т=3	63 K			

	[CH <sub>3</sub>	$_{3}OH = 0,40$	M		[CH <sub>3</sub>	OH]=0,60	М
2	0,21	0,03	0,00	2	0,21	0,00	0,00
4	0,50	0,10	0,01	4	0,55	0,11	0,01
6	0,82	0,18	0,02	6	0,95	0,20	0,02
8	1,26	0,28	0,03	8	1,33	0,29	0,03
10	1,52	0,35	0,04	10	1,70	0,40	0,04
12	1,85	0,44	0,05	12	2,07	0,46	0,03
15	2,42	0,59	0,07	15	2,60	0,63	0,07
20	3,01	0,76	0,10	20	3,19	0,76	0,09
25	3,91	1,00	0,14	25	3,76	0,95	0,11
30	4,56	1,18	0,15	30	4,23	1,09	0,14
40	5,48	1,47	0,21	40	5,10	1,32	0,17
50	5,87	1,63	0,25	50	5,71	1,53	0,21
70	6,28	1,86	0,31	70	6,11	1,70	0,25
100	6,40	1,99	0,35	100	6,38	1,85	0,29
140	6,32	2,05	0,40				

	[CH	$[_{3}OH] = 0,8$		[CH <sub>3</sub> OH]=1,0 M			
2	0,20	0,03	0,00	2	0,08	0,00	0,00
4	0,44	0,09	0,00	4	0,18	0,02	0,00
6	0,79	0,16	0,02	6	0,30	0,05	0,01
8	1,10	0,23	0,03	8	0,42	0,08	0,01
10	1,43	0,31	0,04	10	0,55	0,11	0,02
12	1,72	0,39	0,04	12	0,71	0,14	0,02
15	2,04	0,47	0,07	15	0,90	0,19	0,03

1	2	3	4	5	6	7	8
20	2,55	0,61	0,07	20	1,19	0,26	0,05
25	2,94	0,71	0,09	25	1,56	0,35	0,06
30	3,31	0,81	0,10	30	1,98	0,47	0,06
40	4,07	1,00	0,12	40	2,71	0,64	0,07
50	4,79	1,22	0,16	50	3,32	0,81	0,11
70	5,54	1,46	0,20	70	4,57	1,15	0,13
100	5,78	1,67	0,24	100	5,23	1,39	0,18
140	5,99	1,72	0,28	140	6,08	1,59	0,22
				190	6,57	1,78	0,27
				240	6,78	1,89	0,29

Т=373 К

1 575 R											
$[CH_3OH] = 4,0.10^{-2} M$				[CH <sub>3</sub> OH]= 0,10 M							
1	0,10	0,00	0,00	1	0,18	0,02	0,00				
2	0,17	0,03	0,00	2	0,39	0,07	0,02				
3	0,25	0,05	0,02	3	0,63	0,13	0,02				
4	0,34	0,09	0,02	4	0,88	0,20	0,03				
6	0,59	0,15	0,02	6	1,31	0,29	0,05				
8	0,80	0,20	0,03	8	1,65	0,38	0,05				
10	0,95	0,24	0,03	10	1,95	0,49	0,08				
12	1,10	0,27	0,04	12	2,27	0,56	0,08				
15	1,21	0,30	0,04	15	2,67	0,68	0,10				
20	1,39	0,37	0,05	20	3,25	0,86	0,13				
30	1,70	0,48	0,08	30	3,89	1,16	0,20				
40	1,78	0,53	0,09	40	4,09	1,29	0,23				
50	1,86	0,56	0,10	50	4,36	1,47	0,29				
70	1,89	0,59	0,11	70	4,57	1,63	0,34				
				100	4,76	1,79	0,38				

	[C]	$\mathrm{H_{3}OH}]=0,$	20 M	[CH <sub>3</sub> OH]=0,40 M				
1	0,24	0,03	0,00	1	0,07	0,00	0,00	
2	0,58	0,09	0,00	2	0,16	0,02	0,00	
3	0,93	0,21	0,03	3	0,28	0,04	0,00	
4	1,32	0,29	0,04	4	0,44	0,08	0,01	
6	2,03	0,45	0,05	6	0,81	0,16	0,02	
8	2,66	0,63	0,08	8	1,30	0,27	0,03	
10	3,25	0,79	0,10	10	1,75	0,38	0,04	
12	3,82	0,96	0,13	12	2,19	0,50	0,06	

180
Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
15	4,27	1,11	0,16	15	3,01	0,70	0,08
20	4,92	1,35	0,21	20	3,94	0,97	0,13
30	5,29	1,66	0,31	30	4,87	1,32	0,21
40	5,32	1,77	0,35	40	5,19	1,50	0,26
50	5,47	1,92	0,40	50	5,29	1,65	0,30
70	5,49	2,04	0,45	70	5,40	1,78	0,38
				100	5,54	1,85	0,43

#### [CH<sub>3</sub>OH]=0,80 M

	[CH	[ <sub>3</sub> OH]= 0,6		[CH <sub>3</sub> OH]=0,80 M			
1	0,18	0,02	0,00	1	0,10	0,00	0,00
2	0,40	0,07	0,01	2	0,25	0,03	0,00
3	0,71	0,14	0,01	3	0,50	0,09	0,02
4	1,08	0,21	0,02	4	0,90	0,17	0,03
6	1,80	0,37	0,04	6	1,60	0,35	0,04
8	2,39	0,51	0,05	8	2,15	0,46	0,05
10	2,97	0,65	0,07	10	2,77	0,62	0,07
12	3,50	0,85	0,10	12	3,29	0,74	0,09
15	3,94	0,94	0,12	15	3,93	0,90	0,10
20	4,55	1,09	0,15	20	4,62	1,10	0,15
30	5,19	1,35	0,22	30	5,23	1,31	0,20
40	5,43	1,48	0,25	40	5,60	1,50	0,26
50	5,55	1,59	0,29	50	5,69	1,55	0,28
70	5,63	1,69	0,35	70	5,85	1,69	0,35

#### Т=373 К

### [CH<sub>3</sub>OH]=1,0 M

1	0,17	0,00	0,00
2	0,48	0,09	0,00
3	0,79	0,15	0,02
4	1,15	0,23	0,02
6	1,86	0,44	0,06
8	2,15	0,46	0,05
10	2,77	0,62	0,07
12	3,29	0,74	0,09
15	3,93	0,90	0,10
20	4,62	1,10	0,15
30	5,23	1,31	0,20
40	5,60	1,50	0,26
50	5,69	1,55	0,28

### Таблица 4. К влиянию СО и температуры на скорость и селективность гидрокарбметоксилирования октена-1.

## Концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]=1,20·10<sup>-2</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

τ. мин.	[Эф	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л			[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л		
,	а	b	c	,	а	b	с
1	2	3	4	5	6	7	8
			T=3	33 К			
	$P_{CO}=0$	,10 МПа			$P_{CO}$	₀=0,20 МП	a
5	0,06	0,00	0,00	5	0,01	0,00	0,00
10	0,31	0,00	0,00	10	0,12	0,00	0,00
15	0,60	0,00	0,00	15	0,33	0,00	0,00
20	0,87	0,00	0,00	20	0,48	0,00	0,00
25	1,19	0,05	0,00	25	0,59	0,00	0,00
30	1,53	0,10	0,00	30	0,78	0,08	0,00
40	2,31	0,19	0,00	40	1,23	0,11	0,00
50	2,93	0,28	0,00	50	1,68	0,10	0,00
70	4,32	0,57	0,13	70	2,74	0,21	0,00
90	5,70	0,68	0,08	90	3,71	0,30	0,00
130	6,61	1,03	0,18	130	5,05	0,49	0,00
170	6,83	1,15	0,21	170	6,07	0,63	0,04
210	6,92	1,28	0,27	210	6,78	0,77	0,06
250	6,99	1,41	0,32	250	7,25	1,02	0,13
290	7,20	1,53	0,36	290	7,39	1,15	0,17
				360	7,39	1,23	0,21
			T=3	33 К			
	$P_{CO} = 0$	),35 MПa		Р <sub>со</sub> =0,70 МПа			
6	0,08	0,00	0,00	6	0,02	0,00	0,00

6	0,08	0,00	0,00	6	0,02	0,00	0,00
9	0,22	0,00	0,00	9	0,05	0,00	0,00
12	0,42	0,00	0,00	12	0,09	0,00	0,00
15	0,52	0,00	0,00	15	0,15	0,00	0,00
20	0,81	0,01	0,00	20	0,22	0,00	0,00
25	1,00	0,05	0,00	25	0,38	0,00	0,00
30	1,21	0,11	0,00	30	0,55	0,01	0,00

Продолжение т	аблицы 4
---------------	----------

1	2	3	4	5	6	7	8
	1			1			
40	1,63	0,16	0,00	40	0,82	0,09	0,00
50	2,21	0,23	0,00	50	1,19	0,18	0,00
70	3,15	0,39	0,00	70	1,99	0,31	0,00
100	4,32	0,58	0,04	100	2,89	0,50	0,00
130	5,39	0,75	0,06	130	3,81	0,70	0,04
170	6,63	1,03	0,10	170	5,33	1,10	0,11
210	7,21	1,35	0,26	210	5,82	1,29	0,15
250	7,15	1,41	0,27	250	6,43	1,40	0,16
295	7,62	1,52	0,25	290	6,93	01,64	0,23
				360	7,14	01,68	0,23
				420	7,32	1,70	0,23

Т=333 К

	$P_{CO}=1,00$	0 МПа		$P_{CO}=1,50$ M11a			
10	0,07	0,00	0,00	10	0,02	0,00	0,00
15	0,17	0,00	0,00	15	0,03	0,00	0,00
20	0,31	0,00	0,00	20	0,05	0,00	0,00
25	0,40	0,00	0,00	25	0,07	0,00	0,00
30	0,48	0,00	0,00	30	0,09	0,00	0,00
40	0,70	0,05	0,00	40	0,14	0,00	0,00
50	1,05	0,09	0,00	50	0,24	0,00	0,00
70	1,53	0,13	0,00	70	0,45	0,05	0,00
90	1,97	0,24	0,00	90	0,73	0,12	0,00
130	2,88	0,45	0,00	130	1,10	0,23	0,00
170	3,94	0,69	0,00	180	1,85	0,38	0,00
210	4,69	0,85	0,03	210	2,24	0,50	0,00
250	5,45	1,10	0,08	250	3,02	0,65	0,00
290	5,88	1,31	0,14	290	3,47	0,74	0,00
350	6,36	1,47	0,17	360	4,61	1,12	0,09

Т=333 К

	Р <sub>со</sub> =2,00 МПа			Р <sub>со</sub> =3,00 МПа			
10	0,04	0,00	0,00	10	0,01	0,00	0,00
15	0,07	0,00	0,00	15	0,03	0,00	0,00
20	0,10	0,00	0,00	20	0,06	0,00	0,00
25	0,17	0,00	0,00	25	0,08	0,00	0,00
30	0,23	0,00	0,00	30	0,13	0,00	0,00
40	0,33	0,00	0,00	40	0,20	0,00	0,00
50	0,45	0,00	0,00	50	0,26	0,00	0,00

1	2	3	4	5	6	7	8
70	0,63	0,00	0,00	70	0,44	0,00	0,00
100	0,87	0,12	0,00	100	0,69	0,07	0,00
130	1,21	0,22	0,00	130	0,91	0,12	0,00
180	1,82	0,39	0,00	170	1,22	0,23	0,00
210	2,12	0,46	0,00	210	1,53	0,36	0,00
250	2,96	0,59	0,00	250	1,82	0,44	0,00
290	3,38	0,76	0,00	290	2,22	0,57	0,00
350	3,91	0,87	0,00	360	2,73	0,61	0,00
				400	3,08	0,79	0,00

Р<sub>со</sub>=0,35 МПа

2	0,05	0,00	0,00	4	0,10	0,00	0,00
4	0,13	0,00	0,00	6	0,20	0,00	0,00
6	0,24	0,00	0,00	8	0,32	0,00	0,00
8	0,39	0,00	0,00	10	0,51	0,00	0,00
10	0,51	0,00	0,00	12	0,65	0,00	0,00
12	0,67	0,00	0,00	15	0,91	0,00	0,00
15	0,90	0,00	0,00	20	1,20	0,04	0,00
20	1,38	0,03	0,00	25	1,59	00,09	0,00
30	2,07	0,10	0,00	30	1,92	0,15	0,00
40	2,67	0,17	0,00	40	2,63	0,23	0,00
50	3,24	0,25	0,00	50	3,44	0,33	0,00
70	4,88	0,46	0,00	70	4,56	0,49	0,00
100	5,94	0,66	0,04	100	6,15	0,78	0,04
140	6,54	0,95	0,13	140	6,79	0,91	0,05
190	6,71	1,17	0,21	190	6,65	1,16	0,16

	$P_{CO}=0,50$ MIIa			$P_{CO}=1,00$ MIIa			
2	0,04	0,00	0,00	4	0,03	0,00	0,00
4	0,09	0,00	0,00	6	0,07	0,00	0,00
6	0,21	0,00	0,00	8	0,12	0,00	0,00
8	0,38	0,00	0,00	10	0,17	0,00	0,00
10	0,60	0,00	0,00	12	0,24	0,00	0,00
12	0,88	0,02	0,00	15	0,34	0,00	0,00
15	1,17	0,08	0,00	20	0,47	0,00	0,00
20	1,61	0,14	0,00	25	0,69	0,02	0,00
25	2,02	0,21	0,00	30	0,89	0,05	0,00

<u>Продолж</u>	<u>сение табл</u>	ицы 4					
1	2	3	4	5	6	7	8
30	2,55	0,31	0,00	40	1,28	0,13	0,00
40	3,46	0,46	0,00	50	1,58	0,18	0,00
50	4,56	0,62	0,00	70	2,52	0,35	0,00
70	5,94	0,86	0,04	100	3,79	0,61	0,00
100	6,63	1,12	0,13	140	5,53	0,96	0,04
140	7,17	1,34	0,17	190	6,46	1,26	0,10
			T=3	43 К			
	P <sub>CO</sub> =1	,50 МПа			P <sub>CO</sub> =2	2,00 МПа	
4	0,04	0,00	0,00	2	0,01	0,00	0,00
6	0,08	0,00	0,00	4	0,06	0,00	0,00
8	0,10	0,00	0,00	6	0,12	0,00	0,00
10	0,14	0,00	0,00	8	0,20	0,00	0,00
12	0,17	0,00	0,00	10	0,26	0,01	0,00
15	0,23	0,00	0,00	12	0,32	0,02	0,00
20	0,31	0,00	0,00	15	0,43	0,06	0,00
25	0,41	0,00	0,00	20	0,60	0,10	0,00
30	0,56	0,00	0,00	25	0,84	0,14	0,00
40	0,76	0,07	0,00	30	0,97	0,18	0,00
50	1,17	0,11	0,00	40	1,44	0,27	0,00
70	1,69	0,26	0,00	50	1,79	0,34	0,00
100	2,83	0,49	0,00	70	2,55	0,51	0,00
140	4,16	0,78	0,00	100	3,53	0,74	0,00
190	5,70	1,15	0,04	140	4,47	0,99	0,03
				190	5,88	1,38	0,07
Т=343 К Т=3						53 K	
	Р <sub>со</sub> =3,10 МПа				$P_{CO}=0$	20 МПа	
3	0,03	0,00	0,00	2	0,08	0,00	0,00
6	0,04	0,00	0,00	4	0,33	0,00	0,00
9	0,06	0,00	0,00	6	0,58	0,00	0,00
12	0,09	0,00	0,00	8	1,05	0,00	0,00
15	0,11	0,00	0,00	10	1,32	0,01	0,00
20	0,13	0,00	0,00	12	1,61	0,08	0,00
25	0,17	0,00	0,00	15	1,91	0,11	0,00
30	0,20	0,00	0,00	20	2,68	0,15	0,00

0,36

0,57

1,11

40 50

70

0,00

0,05

0,18

0,00

0,00

0,00

3,22

3,77

4,81

0,23

0,31

0,43

0,00

0,00

0,00

25

30

40

185

4,38

5,59

6,06

240

300

360

1	2	3	4	5	6	7	8
100	1,59	0,32	0,00	50	5,42	0,55	0,03
140	2,55	0,57	0,00	70	5,85	0,77	0,08
190	3,47	0,82	0,00	100	5,99	0,93	0,14

Т=353 К

140

6,07

0,03

0,04

0,08

1,19

0,18

1,07

1,37

1,58

#### Р<sub>со</sub>=0,35 МПа Рсо=0,50 МПа 2 0,15 0,00 2 0,13 0,00 0,00 0,00 4 4 0,00 0,46 0,00 0,00 0,39 0,00 6 0,79 6 0,72 0,00 0,00 0,00 0,00 8 8 1,20 0,00 0,00 0.02 0,90 0,05 10 1,48 0,09 0,00 10 1,24 0,05 0,00 12 0,11 0,00 12 0,09 0,00 1,67 1,54 15 2,30 0,00 2,00 0,19 15 0,18 0,00 0,00 2,85 0,00 20 3,13 0,28 20 0,27 25 0,36 3,53 3,80 0,00 25 0,38 0,00 30 30 4,74 0,47 0,00 4,00 0,43 0,00 5,76 0,63 50 5,96 40 0,02 0,75 0,00 50 6,32 0,76 0,03 1,02 0,10 70 6,62 70 6,74 1,01 0,11 100 1,25 0,14 7,05 100 6,91 1,28 0,17 140 7,64 01,48 0,19

Т=353 К

	$P_{CO}=1,0$	0 MIIa			$P_{CO}=1,5$	0 MIIa	
2	0,23	0,00	0,00	1,5	0,05	0,00	0,00
4	0,57	0,00	0,00	2	0,08	0,00	0,00
6	0,88	0,14	0,00	3	0,18	0,00	0,00
8	1,16	0,17	0,00	4	0,29	0,04	0,00
10	1,51	0,24	0,00	6	0,48	0,09	0,00
12	1,85	0,26	0,00	8	0,86	0,14	0,00
15	2,21	0,29	0,00	10	1,10	0,19	0,00
20	3,04	0,43	0,00	12	1,38	0,24	0,00
25	3,72	0,58	0,00	18	2,19	0,44	0,00
30	4,37	0,70	0,03	25	3,14	0,71	0,07
40	5,75	0,89	0,04	40	4,79	1,15	0,14
50	6,21	1,19	0,11	70	6,39	1,56	0,23

_							
1	2	3	4	5	6	7	8

Т=353 К	

	P <sub>CO</sub> =	2,00 МПа			P <sub>CO</sub> =	$\begin{array}{c c} 0,00 & 0,00 \\ \hline 0,02 & 0,00 \\ \hline 0,02 & 0,00 \\ \hline 0,06 & 0,00 \\ \hline 0,07 & 0,00 \\ \hline 0,07 & 0,00 \\ \hline 0,15 & 0,00 \\ \hline 0,23 & 0,00 \\ \hline 0,28 & 0,00 \\ \hline 0,53 & 0,00 \\ \hline 0,96 & 0,00 \\ \hline 1,31 & 0,07 \\ \hline 1,62 & 0,13 \\ \hline \end{array}$		
1	0,04	0,00	0,00	2	0,02	0,00	0,00	
1,5	0,08	0,00	0,00	3	0,06	0,00	0,00	
2	0,11	0,00	0,00	4	0,10	0,00	0,00	
3	0,19	0,00	0,00	6	0,17	0,00	0,00	
4	0,30	0,04	0,00	8	0,27	0,00	0,00	
5	0,39	0,07	0,00	10	0,35	0,02	0,00	
6	0,51	0,08	0,00	12	0,53	0,06	0,00	
8	0,71	0,13	0,00	15	0,74	0,07	0,00	
10	0,96	0,18	0,00	18	0,92	0,15	0,00	
12	1,19	0,22	0,00	21	1,28	0,23	0,00	
14	1,35	0,27	0,00	25	1,58	0,28	0,00	
16	1,53	0,30	0,00	40	2,85	0,53	0,00	
20	2,00	0,39	0,00	70	4,60	0,96	0,00	
25	2,52	0,58	0,05	100	6,19	1,31	0,07	
30	2,97	0,73	0,08	140	6,60	1,62	0,13	
40	4,00	0,99	0,11					
60	5,25	1,29	0,16					
90	6,37	1,66	0,23					
150	6,94	1,91	0,29					

Т=363 К	

	P <sub>CO</sub> =	=0,10 МПа	L		P <sub>CO</sub> =	=0,20 МПа	
2	0,40	0,00	0,00	1	0,08	0,00	0,00
4	0,87	0,03	0,00	2	0,24	0,00	0,00
6	1,20	0,07	0,00	3	0,55	0,00	0,00
8	1,36	0,09	0,00	4	0,81	0,00	0,00
10	1,50	0,17	0,00	6	1,56	0,09	0,00
12	1,63	0,18	0,00	8	2,02	0,14	0,00
15	1,81	0,25	0,00	10	2,44	0,21	0,00
20	1,97	0,32	0,03	12	2,70	0,25	0,00
25	2,22	0,39	0,05	15	3,21	0,35	0,00
30	2,37	0,45	0,06	20	3,84	0,48	0,03
40	2,70	0,62	0,11	25	4,03	0,54	0,06
50	2,91	0,71	0,14	30	4,24	0,71	0,11
70	3,32	0,87	0,21	40	4,56	0,91	0,18
100	3,87	1,09	0,28	50	4,83	1,01	0,20
130	4,06	1,25	0,35	70	4,77	1,09	0,26

1	2	3	4	5	6	7	8

	P <sub>CO</sub> =	0,35 МПа		Р <sub>со</sub> =0,50 МПа   1 0,05 0,00 0,00   2 0,25 0,00 0,00				
2	0,38	0,00	0,00	1	0,05	0,00	0,00	
4	1,05	0,04	0,00	2	0,25	0,00	0,00	
6	1,82	0,16	0,00	3	0,51	0,03	0,00	
8	2,42	0,25	0,00	4	0,90	0,05	0,00	
10	2,97	0,32	0,00	6	1,41	0,09	0,00	
12	3,70	0,41	0,00	8	2,01	0,17	0,00	
15	4,04	0,48	0,00	10	2,47	0,26	0,00	
20	4,44	0,72	0,09	12	2,99	0,33	0,00	
25	4,80	0,83	0,12	15	3,76	0,49	0,00	
30	5,01	0,98	0,15	20	4,47	0,61	0,00	
40	5,46	1,12	0,19	25	5,12	0,77	0,05	
50	5,59	1,24	0,25	30	5,33	0,92	0,11	
70	5,72	1,37	0,30	40	5,54	1,11	0,16	
100	5,78	1,57	0,44	50	6,05	1,23	0,20	
				70	6,14	1,40	0,25	
				100	6,50	1,60	0,35	
				140	6,54	1,65	0,35	

Т=363 К

Т=363 К

	P <sub>CO</sub> =	:1,00 МПа			P <sub>CO</sub> =	=2,00 МПа	
2	0,37	0,00	0,00	2	0,24	0,00	0,00
4	0,89	0,05	0,00	4	0,67	0,08	0,00
6	1,49	0,16	0,00	6	1,15	0,14	0,00
8	2,00	0,22	0,00	8	1,67	0,25	0,00
10	2,39	0,37	0,00	10	2,19	0,37	0,00
12	3,14	0,44	0,00	12	2,48	0,43	0,00
15	3,88	0,57	0,00	15	2,85	0,49	0,00
20	4,64	0,73	0,04	20	3,65	0,69	0,03
25	5,78	0,94	0,06	25	4,11	0,87	0,04
30	6,09	1,15	0,14	30	4,73	0,98	0,08
40	6,55	1,35	0,17	40	5,96	1,39	0,11
50	6,55	1,53	0,21	50	6,56	1,50	0,17
70	6,73	1,83	0,34	70	6,87	1,74	0,23
				100	6,74	1,80	0,26

Окончание таблицы 4

1	2	3	4

Т=363 К									
	$P_{CO}=3$	,00 МПа							
2	0,28	0,00	0,00						
4	0,63	0,07	0,00						
6	1,05	0,14	0,00						
8	1,50	0,23	0,00						
10	1,81	0,34	0,00						
12	2,17	0,41	0,00						
15	2,80	0,56	0,00						
20	3,30	0,74	0,00						
25	3,85	0,90	0,06						
30	4,57	1,11	0,09						
40	5,23	1,35	0,12						
50	5,88	1,55	0,16						
70	6,30	1,74	0,21						
100	7,12	1,98	0,23						

# Таблица 5. К влиянию концентрации PPh<sub>3</sub> и температуры на скорость и

#### селективность гидрокарбометоксилирования октена-1.

# Р<sub>СО</sub>=2,00 МПа; концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]=2,0·10<sup>-3</sup>, [TsOH]=2,4·10<sup>-2</sup>

τ, мин.	[Э¢]	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л			[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л		
,	а	b	c		а	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8
			T=3	43 К			
	[PPh <sub>3</sub> ]	$=0,45\cdot10^{-2}$	М		[PPh <sub>3</sub> ]=	0,8·10 <sup>-2</sup> M	[
10	0,03	0,00	0,00	5	0,03	0,00	0,00
15	0,08	0,00	0,00	10	0,14	0,00	0,00
20	0,16	0,00	0,00	15	0,26	0,00	0,00
25	0,25	0,00	0,00	20	0,51	0,01	0,00
30	0,34	0,00	0,00	30	0,90	0,11	0,00
40	0,61	0,03	0,00	40	1,37	0,22	0,00
50	0,84	0,07	0,00	50	1,76	0,32	0,00
70	1,19	0,20	0,00	70	2,39	0,45	0,00
100	1,71	0,35	0,00	90	3,24	0,64	0,00
130	2,23	0,52	0,00	130	4,29	0,92	0,00
170	2,86	0,70	0,00	180	5,51	1,20	0,05
210	3,42	0,89	0,00	210	5,87	1,30	0,04
250	3,80	0,95	0,00	250	6,20	1,39	0,06
300	4,30	1,09	0,00	310	6,56	1,57	0,09
360	4,74	1,22	0,00				
420	5,03	1,30	0,04				
			T=3	43 К			
	[PPh <sub>3</sub> ]	$= 1,2.10^{-2}$ N	M		[PPh <sub>3</sub> ]	$= 2,2\cdot 10^{-2}$ N	M
4	0,03	0,00	0,00	10	0,07	0,00	0,00
6	0,06	0,00	0,00	15	0,12	0,00	0,00
8	0,10	0,00	0,00	20	0,25	0,00	0,00

30

40

50

70

90

0,65

1,11

1,51

2,15

2,92

0,02

0,13

0,20

0,38

0,56

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

10

12

15

20

30

0,15

0,24

0,40

0,60

1,25

0,00

0,00

0,00

0,06

0,16

0,00

0,00

0,00

0,00

0,00

1	2	3	4	5	6	7	8
				-			-
40	1,65	0,27	0,00	130	4,13	0,76	0,00
50	2,06	0,36	0,00	170	5,07	0,96	0,00
70	3,04	0,59	0,00	210	5,52	1,14	0,04
100	4,15	0,86	0,02	250	5,97	1,28	0,04
140	5,40	1,34	0,10	310	6,23	1,43	0,05
180	6,19	1,56	0,13	360	6,34	1,42	0,08

#### Т=343 К

	[PPh <sub>3</sub>	$[3] = 3,0.10^{-2}$	М		$[PPh_3] = 5,0.10^{-2} M$			
5	0,07	0,00	0,00	10	0,03	0,00	0,00	
10	0,12	0,00	0,00	15	0,09	0,00	0,00	
15	0,25	0,00	0,00	20	0,15	0,00	0,00	
20	0,65	0,02	0,00	30	0,53	0,00	0,00	
30	1,11	0,13	0,00	40	0,84	0,07	0,00	
40	1,51	0,20	0,00	50	1,03	0,12	0,00	
50	2,15	0,38	0,00	70	1,51	0,24	0,00	
70	2,92	0,56	0,00	90	2,11	0,40	0,00	
40	1,65	0,27	0,00	130	2,95	0,57	0,00	
50	2,06	0,36	0,00	170	3,77	0,76	0,00	
70	3,04	0,59	0,00	210	4,54	0,93	0,00	
100	4,15	0,86	0,02	250	5,18	1,08	0,00	
140	5,40	1,34	0,10	310	5,61	1,19	0,04	
180	6,19	1,56	0,13	360	6,27	1,32	0,05	
				420	6,71	1,44	0,04	

### Т=343 К

	[PP	$[h_3] = 7,0.10$	$0^{-2} M$		[PPh <sub>3</sub> ]=0,10 M			
10	0,04	0,00	0,00	10	0,12	0,00	0,00	
15	0,10	0,00	0,00	15	0,21	0,00	0,00	
20	0,15	0,00	0,00	20	0,34	0,00	0,00	
25	0,24	0,00	0,00	25	0,49	0,00	0,00	
30	0,32	0,00	0,00	30	0,64	0,06	0,00	
40	0,47	0,04	0,00	40	0,92	0,14	0,00	
50	0,70	0,08	0,00	50	1,18	0,19	0,00	
70	1,31	0,23	0,00	70	1,63	0,29	0,00	
100	2,00	0,38	0,00	100	2,34	0,45	0,00	
130	2,68	0,56	0,00	130	3,10	0,65	0,00	
170	3,64	0,76	0,02	170	3,78	0,74	0,00	
210	4,57	0,84	0,03	210	4,56	0,94	0,00	

Продолж	ение табл	ицы 5								
1	2	3	4	5	6	7	8			
250	4,97	1,05	0,03	250	5,02	1,07	0,03			
				300	5,44	1,26	0,08			
				360	5,78	1,18	0,07			
Т=353 К										
	[PPh <sub>3</sub>	$[]=0,45\cdot10^{-1}$	$^{-2}$ M		[PPh <sub>3</sub> ]	$= 0,8 \cdot 10^{-2}$	М			
1	0,06	0,00	0,00	2	0,16	0,00	0,00			
2	0,11	0,00	0,00	3	0,27	0,00	0,00			
3	0,15	0,00	0,00	4	0,31	0,02	0,00			
4	0,22	0,00	0,00	5	0,41	0,06	0,00			
5	0,27	0,00	0,00	6	0,45	0,09	0,00			
6	0,30	0,04	0,00	8	0,69	0,14	0,00			
8	0,36	0,07	0,00	10	1,01	0,17	0,00			
10	0,43	0,11	0,00	12	1,17	0,23	0,00			
12	0,58	0,14	0,00	15	1,42	0,29	0,00			
15	0,73	0,19	0,00	20	1,99	0,43	0,00			
25	1,31	0,30	0,00	30	3,17	0,66	0,00			
35	1,71	0,42	0,00	40	3,69	0,91	0,08			
50	2,68	0,66	0,00	70	5,34	1,37	0,14			
70	3,62	0,88	0,05	140	6,36	1,81	0,23			
100	4,83	1,19	0,09							

Т=353 К

	[PP	$[h_3] = 1, 2.10$	$-^2$ M		[PPh <sub>3</sub> ]	$]=2,2\cdot10^{-2}$	М
1	0,03	0,00	0,00	2	0,07	0,00	0,00
2	0,09	0,00	0,00	3	0,17	0,00	0,00
3	0,17	0,00	0,00	4	0,27	0,05	0,00
4	0,30	0,03	0,00	5	0,37	0,07	0,00
5	0,42	0,06	0,00	6	0,49	0,09	0,00
6	0,54	0,09	0,00	8	0,72	0,14	0,00
8	0,78	0,14	0,00	10	0,97	0,20	0,00
10	1,06	0,20	0,00	12	1,19	0,25	0,00
12	1,30	0,24	0,00	15	1,63	0,35	0,00
15	1,79	0,34	0,00	20	2,10	0,51	0,06
25	2,88	0,67	0,00	25	2,71	0,66	0,08
				30	3,21	0,81	0,10
				40	4,14	1,09	0,14
				50	5,03	1,34	0,18
				70	6,08	1,65	0,24
				100	6,76	0,91	0,31

1	2	3	4	5	6	7	8				
			т о	50.16							
	1=333 K										
	[PPh	$[3] = 3,0.10^{-1}$	$^{2}$ M		[PPh <sub>3</sub> ]	$= 5,0.10^{-2}$ N	N				
1	0,05	0,00	0,00	1	0,04	0,00	0,00				
2	0,09	0,00	0,00	2	0,08	0,00	0,00				
3	0,19	0,00	0,00	3	0,13	0,00	0,00				
4	0,32	0,05	0,00	4	0,21	0,00	0,00				
5	0,47	0,06	0,00	5	0,31	0,05	0,00				
6	0,56	0,09	0,00	6	0,41	0,08	0,00				
8	0,73	0,12	0,00	8	0,60	0,13	0,00				
10	0,90	0,16	0,00	10	0,82	0,17	0,00				
12	1,07	0,19	0,00	12	1,00	0,21	0,00				
15	1,40	0,23	0,00	15	1,26	0,26	0,00				
20	1,99	0,34	0,00	20	1,78	0,41	0,04				
35	3,77	0,78	0,05	30	2,69	0,64	0,07				
50	4,87	1,17	0,13	45	3,88	1,03	0,13				
70	6,10	1,44	0,17	60	4,82	1,21	0,16				
				80	5,50	1,44	0,19				
				110	6,32	1,67	0,25				

	[PP	$h_3] = 7,0.10$	$^{-2}$ M	[PPh <sub>3</sub> ]= 0,10 M			
2	0,03	0,00	0,00	1	0,04	0,00	0,00
3	0,09	0,00	0,00	2	0,07	0,00	0,00
4	0,16	0,00	0,00	3	0,12	0,00	0,00
5	0,23	0,00	0,00	4	0,21	0,00	0,00
6	0,30	0,05	0,00	5	0,30	0,00	0,00
8	0,47	0,07	0,00	6	0,38	0,05	0,00
10	0,59	0,10	0,00	8	0,55	0,07	0,00
12	0,74	0,12	0,00	10	0,71	0,11	0,00
15	0,95	0,16	0,00	12	0,85	0,13	0,00
25	1,75	0,33	0,00	15	1,09	0,17	0,00
35	2,47	0,47	0,00	20	1,45	0,27	0,00
50	3,41	0,61	0,04	25	1,79	0,34	0,00
100	5,56	1,06	0,10	35	2,73	0,55	0,05
180	6,82	1,58	0,19	50	3,50	0,75	0,07
				100	5,67	1,34	0,15
				180	6,57	1,62	0,20

Продолжение таблицы 5

Продолж	ение табл	ицы 5					
1	2	3	4	5	6	7	8

 $[PPh_3] = 0.45 \cdot 10^{-2} M$  $[PPh_3] = 0.8 \cdot 10^{-2} M$ 0,00 0,00 2 0,08 2 0,11 0,00 0,00 4 0,30 0,00 0,00 4 0,38 0,00 0,00 6 6 0,00 0,06 0,48 0,02 0,80 0,00 8 0,69 0,06 0,00 8 1,07 0,16 0,00 10 0,91 10 1,52 0,22 0,13 0,00 0,00 12 1,13 0,19 1,97 0,31 0,00 0,00 12 0,26 15 1,44 15 0,00 2,39 0.47 0,00 20 1,81 0,32 20 3,21 0,59 0,00 0,00 30 2,42 0,50 0,00 30 4,59 0,88 0,00 2,84 0,62 0,04 40 0,00 40 4,91 1,01 50 3,55 50 0,08 0,79 0,00 5,52 1,25 70 4,29 1,00 0,00 70 6,55 1,60 0,15 100 4,82 1,18 0,07 6,73 1,74 0,21 100 5,25 140 1,39 0,11

Т=363 К

Т=363 К

 $[PPh_3] = 1.2 \cdot 10^{-2} M$ 

 $[PPh_3] = 2,2.10^{-2} M$ 

	L .				L .		
1	0,04	0,00	0,00	2	0,14	0,00	0,00
2	0,19	0,00	0,00	4	0,53	0,00	0,00
3	0,40	0,00	0,00	6	0,88	0,06	0,00
4	0,58	0,01	0,00	8	1,15	0,12	0,00
5	0,76	0,06	0,00	10	1,41	0,18	0,00
6	0,90	0,11	0,00	12	1,78	0,26	0,00
8	1,19	0,15	0,00	15	2,12	0,35	0,00
10	1,56	0,19	0,00	20	2,91	0,46	0,00
12	1,98	0,29	0,00	30	4,27	0,72	0,03
15	2,41	0,35	0,00	40	5,27	1,08	0,09
20	3,03	0,48	0,00	50	6,10	1,22	0,10
25	3,73	0,66	0,00	70	6,65	1,43	0,16
30	4,40	0,82	0,04	100	6,43	1,49	0,18
40	5,50	1,13	0,10				
50	6,32	1,41	0,14				
60	6,73	1,65	0,19				
90	6,78	1,74	0,20				

проолж	ение таол	ицы Э								
1	2	3	4	5	6	7	8			
Т=363 К										
	[PPh	$[3] = 3,0.10^{-2}$		[PPh	$_{3}]=5,0.10^{-2}$	$^{2}$ M				
1	0,02	0,00	0,00	2	0,06	0,00	0,00			
2	0,11	0,00	0,00	4	0,20	0,00	0,00			
3	0,19	0,00	0,00	6	0,39	0,02	0,00			
4	0,43	0,00	0,00	8	0,75	0,04	0,00			
6	0,84	0,07	0,00	10	1,05	0,09	0,00			
8	1,18	0,15	0,00	12	1,25	0,13	0,00			
10	1,72	0,22	0,00	15	1,73	0,26	0,00			
12	2,07	0,28	0,00	20	2,71	0,40	0,00			
15	2,71	0,40	0,00	30	4,18	0,68	0,00			
20	3,47	0,54	0,00	40	5,11	0,86	0,04			
30	4,81	0,78	0,03	50	5,59	1,04	0,08			
40	5,42	0,91	0,05	70	6,58	1,36	0,14			
50	6,17	1,05	0,11	100	7,37	1,64	0,19			
70	6,27	1,33	0,15	140	7,40	1,76	0,23			
100	6,54	1,48	0,20							

671111-1 5 **Unod** 

Т=363 К

	[PPh <sub>3</sub>	$[] = 7,0.10^{-2}$	Μ		$[PPh_3] = 0,10 \text{ M}$					
2	0,14	0,00	0,00	2	0,12	0,00	0,00			
4	0,34	0,00	0,00	4	0,33	0,00	0,00			
6	0,56	0,02	0,00	6	0,63	0,03	0,00			
8	0,69	0,04	0,00	8	0,94	0,08	0,00			
10	0,81	0,09	0,00	10	1,27	0,16	0,00			
12	1,08	0,13	0,00	12	1,58	0,20	0,00			
15	1,39	0,20	0,00	15	2,09	0,29	0,00			
20	2,05	0,34	0,00	20	2,83	0,39	0,00			
30	3,89	0,62	0,00	30	4,10	0,65	0,02			
40	4,71	0,80	0,03	40	5,24	0,89	0,03			
50	5,69	1,03	0,04	50	5,90	1,02	0,05			
70	6,59	1,36	0,12	70	7,02	1,29	0,11			
100	7,21	1,59	0,18	100	7,31	1,48	0,15			

Т=373 К

	[PPh <sub>3</sub> ]=	$= 0,45 \cdot 10^{-2}$	М	$[PPh_3] = 0.8 \cdot 10^{-2} M$				
1	0,10	0,00	0,00	1	0,17	0,00	0,00	
2	0,31	0,00	0,00	2	0,57	0,00	0,00	
3	0,49	0,00	0,00	3	0,81	0,07	0,00	
4	0,60	0,04	0,00	4	1,17	0,17	0,00	

Π	родолжение	таблицы	5
/			-

1	2	3	4	5	6	7	8
5	0,80	0,10	0,00	5	1,49	0,23	0,00
6	0,90	0,15	0,00	6	1,84	0,27	0,00
8	1,12	0,21	0,00	8	2,49	0,42	0,00
10	1,39	0,26	0,00	10	3,05	0,51	0,00
12	1,59	0,28	0,00	12	3,69	0,58	0,00
15	1,83	0,35	0,00	15	4,22	0,72	0,00
20	2,30	0,45	0,00	20	4,76	0,87	0,03
30	2,87	0,58	0,00	30	5,76	1,10	0,06
40	3,45	0,72	0,00	40	5,81	1,14	0,08
50	3,82	0,81	0,00	50	6,05	1,19	0,09
70	4,27	0,97	0,03				
100	5,11	1,14	0,07				

#### Т=373 К

	[P]	$Ph_3 = 1, 2 \cdot 1$	$0^{-2} M$		$[PPh_3] = 2,2 \cdot 10^{-2} M$			
1	0,10	0,00	0,00	1	0,19	0,00	0,00	
2	0,40	0,00	0,00	2	0,39	0,00	0,00	
3	0,71	0,03	0,00	3	0,67	0,03	0,00	
4	1,18	0,08	0,00	4	1,18	0,10	0,00	
5	1,43	0,16	0,00	5	1,54	0,16	0,00	
6	1,82	0,23	0,00	6	1,98	0,24	0,00	
8	2,47	0,30	0,00	8	2,65	0,38	0,00	
10	3,18	0,46	0,00	10	3,24	0,48	0,00	
12	3,62	0,51	0,00	12	3,67	0,60	0,02	
15	3,95	0,67	0,00	15	4,40	0,73	0,03	
20	4,73	0,83	0,03	20	5,54	0,91	0,05	
30	5,31	1,12	0,10	30	6,42	1,19	0,07	
40	5,92	1,11	0,08	40	6,63	1,37	0,15	
50	6,02	1,38	0,17	50	6,57	1,37	0,15	
70	6,43	1,34	0,18					
90	6,29	1,54	0,24					

	1 570 10									
	[PI	$Ph_3 = 3,0.1$	$0^{-2} M$	$[PPh_3] = 5,0.10^{-2} M$						
1	0,12	0,00	0,00	1	0,14	0,00	0,00			
2	0,36	0,00	0,00	2	0,47	0,00	0,00			
3	0,61	0,05	0,00	3	0,92	0,08	0,00			
4	1,01	0,05	0,00	4	1,27	0,12	0,00			
5	1,25	0,09	0,00	5	1,60	0,18	0,00			
6	1,56	0,16	0,00	6	1,96	0,24	0,00			

### Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8
8	2,18	0,29	0,00	8	2,66	0,36	0,00
10	2,64	0,32	0,00	10	3,43	0,49	0,00
12	3,04	0,38	0,00	12	4,30	0,63	0,00
15	3,74	0,59	0,00	15	5,11	0,77	0,00
20	4,84	0,74	0,02	20	5,66	0,91	0,04
30	6,18	1,05	0,04	30	6,65	1,17	0,09
40	6,41	1,10	0,06	40	6,61	1,42	0,18
50	6,41	1,20	0,07	50	6,76	1,43	0,17
70	6,31	1,50	0,21				

#### Т=373 К

#### [PPh<sub>3</sub>]= 0,10 M

			1 5	/ J K			
	[PI	$Ph_3 = 7,0.1$		[PPh <sub>3</sub> ]= 0,10 M			
1	0,08	0,00	0,00	1	0,08	0,00	0,00
2	0,28	0,00	0,00	2	0,34	0,00	0,00
3	0,51	0,00	0,00	3	0,78	0,04	0,00
4	0,81	0,06	0,00	4	1,07	0,10	0,00
5	1,10	0,09	0,00	5	1,45	0,17	0,00
6	1,41	0,13	0,00	6	1,67	0,20	0,00
8	2,28	0,26	0,00	8	2,22	0,30	0,00
10	2,98	0,35	0,00	10	2,63	0,38	0,00
12	3,59	0,48	0,00	12	3,33	0,49	0,00
15	4,68	0,68	0,00	15	4,03	0,61	0,00
20	5,30	0,86	0,00	20	4,82	0,73	0,00
30	6,12	1,15	0,12	30	6,03	0,96	0,04
40	6,45	1,25	0,13	40	6,30	1,06	0,06
50	6,69	1,24	0,07	50	6,26	1,20	0,13
70	6,66	1,31	0,18				

# Таблица 6. К влиянию концентрации TsOH·H<sub>2</sub>O и температуры на скорость и селективность гидрокарбометоксилирования октена-1. P<sub>CO</sub>=2,00 МПа; Концентрации, моль/л: [C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>]=0,10, [CH<sub>3</sub>OH]=0,45, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]=1,0·10<sup>-3</sup>, [PPh<sub>3</sub>]= 8,0·10<sup>-3</sup>

τ, мин.	[Э¢]	þ.]·10 <sup>2</sup> , мол	ъ/л	τ, мин.	[Эф.]·10 <sup>2</sup> , моль/л		
	а	b	c		а	b	с
1	2	3	4	5	6	7	8
			T=3-	43 К			
	[TsOH]	$= 0,5 \cdot 10^{-2}$ N	Ν		[TsOH	$[]=1,0.10^{-2}$	М
10	0,03	0,00	0,00	5	0,03	0,00	0,00
20	0,04	0,00	0,00	10	0,06	0,00	0,00
30	0,06	0,00	0,00	15	0,10	0,00	0,00
40	0,07	0,02	0,00	20	0,14	0,03	0,00
50	0,10	0,01	0,00	30	0,21	0,04	0,00
70	0,13	0,03	0,00	40	0,28	0,05	0,01
100	0,18	0,04	0,00	50	0,37	0,07	0,01
140	0,25	0,05	0,00	70	0,51	0,12	0,01
180	0,32	0,07	0,00	90	0,68	0,17	0,01
230	0,41	0,09	0,00	120	0,91	0,21	0,01
280	0,49	0,13	0,01	150	1,16	0,29	0,02
340	0,57	0,16	0,01	180	1,44	0,39	0,02
400	0,70	0,18	0,01	220	1,74	0,47	0,03
				270	2,09	0,58	0,04
				330	2,68	0,76	0,05
				390	3,20	0,93	0,07
			T=3-	43 К			
	[TsC	DH] = 2,0.10	$^{-2}$ M		[TsOH	$]=4,0.10^{-2}$	M
3	0,03	0,00	0,00	6	0,02	0,00	0,00
6	0,03	0,00	0,00	9	0,04	0,00	0,00
9	0.05	0.00	0.00	12	0.06	0.00	0.00

12

15

20

30

40

50

0,07

0,10

0,18

0,27

0,37

0,47

0,00

0,00

0,03

0,06

0,08

0,11

0,00

0,00

0,00

0,01

0,01

0,01

15

20

30

40

60

80

0,08

0,14

0,23

0,42

1,03

1,70

0,00

0,00

0,04

0,10

0,30

0,50

0,00

0,00

0,00

0,02

0,04

0,05

1	2	3	4	5	6	7	8
70	0,68	0,17	0,01	100	2,44	0,73	0,09
100	1,03	0,27	0,02	130	3,27	1,00	0,13
140	1,67	0,48	0,04	170	5,21	1,62	0,20
220	2,77	0,78	0,07	210	5,75	1,84	0,25
280	3,51	1,04	0,10	260	6,18	2,00	0,27
360	4,40	1,33	0,13				

### Т=343 К

	[Ts	OH]= 6,0·1	$0^{-2}$ M		$[TsOH] = 8,0.10^{-2} M$			
5	0,03	0,00	0,00	5	0,07	0,00	0,00	
10	0,05	0,00	0,00	10	0,20	0,00	0,00	
15	0,07	0,00	0,00	15	0,38	0,10	0,03	
20	0,10	0,00	0,00	20	0,53	0,14	0,04	
30	0,16	0,03	0,00	30	0,85	0,25	0,05	
40	0,22	0,05	0,00	40	1,22	0,37	0,06	
50	0,34	0,07	0,01	50	1,68	0,52	0,08	
70	0,59	0,15	0,02	70	2,28	0,72	0,10	
100	1,03	0,29	0,03	100	3,17	1,02	0,16	
140	1,78	0,57	0,07	140	4,28	1,41	0,21	
180	2,59	0,84	0,09	180	5,24	1,73	0,26	
220	3,73	1,22	0,16	220	6,19	2,08	0,32	
270	4,48	1,51	0,21	270	6,66	2,28	0,36	
320	5,86	1,98	0,29					

### Т=343 К

	[TsO]	$H = 9,0.10^{\circ}$	$^{-2}$ M		[TsC	OH]= 0,10 N	M
5	0,06	0,00	0,00	5	0,04	0,00	0,00
10	0,15	0,00	0,00	10	0,12	0,00	0,00
15	0,24	0,06	0,03	15	0,20	0,05	0,00
20	0,32	0,09	0,02	20	0,33	0,09	0,02
30	0,53	0,15	0,03	30	0,57	0,16	0,03
40	0,75	0,23	0,03	40	0,92	0,28	0,04
50	0,98	0,31	0,04	50	1,18	0,37	0,05
70	1,45	0,47	0,07	70	1,71	0,56	0,10
100	2,02	0,66	0,11	100	2,65	0,89	0,13
140	2,61	0,86	0,12	140	3,76	1,24	0,18
180	3,13	1,04	0,15	180	4,77	1,59	0,24
220	3,57	1,20	0,17	220	5,45	1,86	0,29
270	4,16	1,40	0,23	270	6,13	2,10	0,34
320	4,23	1,46	0,25	320	6,41	2,23	0,36

1	2	3	4	5	6	7	8
	T=34	43 К			T=3	53 К	
	[TsO	H]= 0,12 N	1		[TsOH	$]=0,5\cdot10^{-2}$	М
5	0,02	0,00	0,00	10	0,13	0,00	0,00
10	0,03	0,00	0,00	20	0,23	0,03	0,00
15	0,04	0,00	0,00	30	0,29	0,05	0,00
20	0,05	0,00	0,00	40	0,39	0,07	0,01
30	0,09	0,00	0,00	60	0,58	0,12	0,01
40	0,16	0,04	0,01	70	0,68	0,14	0,01
50	0,23	0,07	0,01	85	0,79	0,16	0,01
70	0,39	0,14	0,01	100	0,95	0,20	0,01
100	0,68	0,23	0,03	120	1,06	0,24	0,01
140	1,12	0,41	0,06	140	1,30	0,30	0,01
180	1,64	0,59	0,08	170	1,43	0,33	0,02
220	2,15	0,77	0,10	200	1,61	0,38	0,02
270	2,81	1,01	0,14	290	2,15	0,52	0,03
320	3,64	1,33	0,21				
			T=3	53 К			
	[TsC	OH]= 1,0·10	$-^{2}$ M		[TsO]	$H] = 2,0.10^{-1}$	$^{2}$ M
4	0,03	0,00	0,00	4	0,08	0,00	0,00
6	0,04	0,00	0,00	6	0,13	0,00	0,00
8	0,06	0,00	0,00	8	0,21	0,00	0,00
10	0,09	0,00	0,00	10	0,28	0,00	0,00
12	0,10	0,00	0,00	12	0,39	0,00	0,00
15	0,13	0,00	0,00	15	0,50	0,03	0,00
20	0,17	0,00	0,00	20	0,82	0,07	0,00
25	0,23	0,00	0,00	25	1,02	0,15	0,00
30	0,30	0,00	0,00	30	1,41	0,19	0,00
40	0,44	0,03	0,00	40	1,92	0,35	0,00
50	0,57	0,04	0,00	50	2,51	0,46	0,00
70	0,90	0,11	0,00	70	3,82	0,75	0,00
100	1,47	0,25	0,00	100	5,20	1,05	0,03
130	2,28	0,38	0,00	130	6,15	1,37	0,08
180	3,27	0,61	0,00	170	6,93	1,59	0,10
			T-2	52 V	,	,	*

I = 353 K

# $[TsOH] = 6,0.10^{-2} M$

	1 000 10									
	[TsC	OH]= 4,0·1	0 <sup>-2</sup> M	$[TsOH] = 6,0.10^{-2} M$						
2	0,04	0,00	0,00	4	0,06	0,00	0,00			
4	0,10	0,00	0,00	6	0,12	0,00	0,00			
6	0,18	0,00	0,00	8	0,21	0,00	0,00			

1	2	3	4	5	6	7	8
	1				Г		
8	0,26	0,00	0,00	10	0,27	0,00	0,00
10	0,34	0,00	0,00	12	0,40	0,00	0,00
12	0,42	0,00	0,00	15	0,51	0,04	0,00
15	0,55	0,04	0,00	20	0,77	0,13	0,00
20	0,85	0,12	0,00	25	1,14	0,20	0,00
25	1,13	0,18	0,00	30	1,62	0,31	0,00
30	1,48	0,24	0,00	40	2,33	0,49	0,00
40	1,96	0,35	0,00	50	3,30	0,66	0,03
50	2,50	0,47	0,00	70	5,21	1,23	0,11
70	3,75	0,76	0,00	100	6,31	1,69	0,22
100	5,41	1,15	0,05	130	7,26	2,06	0,27
130	6,62	1,60	0,14				
170	7,21	1,85	0,18				
			T=3:	53 К			
	[TsO	OH]= 8,0·1	$0^{-2} M$		[TsOH	$[]=9,0.10^{-2}$	М
2	0,03	0,00	0,00	2	0,05	0,00	0,00
4	0,14	0,00	0,00	4	0,15	0,00	0,00
6	0,27	0,01	0,00	6	0,27	0,00	0,00
8	0,40	0,04	0,00	8	0,40	0,00	0,00
10	0,62	0,06	0,00	10	0,54	0,00	0,00
12	0,75	0,13	0,00	12	0,67	0,00	0,00
15	0,96	0,20	0,00	15	0,84	0,07	0,00
20	1,41	0,29	0,00	20	1,14	0,16	0,00
25	1,79	0,38	0,00	25	1,59	0,23	0,00
30	2 24	0.49	0.03	30	2,00	0,32	0,00
1.0	2,27	0,42	-,				
40	3,00	0,68	0,04	40	2,71	0,55	0,00
<u>40</u> 50	3,00 3,70	0,68 0,96	0,04 0,11	40 50	2,71 3,67	0,55 0,79	0,00 0,05

100

130

6,31

6,33

1,66

1,86

0,19

0,29

0,26

0,32

1,80

1,98

6,01

6,23

100

130

[TsOH]= 0,10 M					[TsOH]= 0,12 M			
2	0,02	0,00	0,00	4	0,04	0,00	0,00	
4	0,10	0,00	0,00	4	0,04	0,00	0,00	
6	0,16	0,00	0,00	6	0,10	0,00	0,00	
8	0,25	0,03	0,00	8	0,17	0,00	0,00	
10	0,36	0,04	0,00	10	0,25	0,00	0,00	

1	2	3	4	5	6	7	8
<b></b>							
12	0,43	0,07	0,00	12	0,31	0,03	0,00
15	0,55	0,11	0,00	15	0,46	0,05	0,00
20	0,86	0,18	0,00	20	0,68	0,12	0,00
25	1,07	0,25	0,00	25	0,91	0,19	0,00
30	1,41	0,32	0,00	30	1,14	0,22	0,00
40	1,90	0,48	0,04	40	1,60	0,37	0,00
50	2,44	0,65	0,07	50	2,03	0,47	0,03
70	3,39	0,97	0,13	70	2,96	0,79	0,10
100	4,71	1,41	0,22	100	4,09	1,21	0,18
130	5,03	1,63	0,27	130	4,91	1,51	0,22
170	5,23	1,77	0,31	170	4,95	1,67	0,30
			T=	363 К			
	[TsOH]=	0,5·10 <sup>-2</sup> M	[		[TsOH]	$]=1,0.10^{-2}$	М
10	0,19	0,04	0,00	5	0,23	0,04	0,00
20	0,36	0,06	0,00	10	0,49	0,08	0,00
30	0,56	0,11	0,00	15	0,69	0,13	0,00
40	0,74	0,15	0,00	20	0,94	0,19	0,01
50	0,90	0,18	0,00	25	1,15	0,23	0,01
60	1,07	0,22	0,00	30	1,34	0,29	0,02
75	1,26	0,27	0,00	40	1,78	0,39	0,03
85	1,46	0,31	0,00	50	2,16	0,48	0,03
100	1,61	0,35	0,01	70	2,81	0,65	0,04
120	1,84	0,42	0,01	100	3,74	0,88	0,07
140	2,09	0,48	0,01	130	4,32	1,06	0,09
170	2,40	0,56	0,01	170	5,03	1,26	0,11
200	2,81	0,67	0,02	210	5,79	1,48	0,14
240	3,09	0,74	0,03	260	6,07	1,56	0,15
290	3,48	0,83	0,03	320	6,24	1,62	0,17
350	3,55	0,87	0,03				
			T=3	63 К			
	[Ts0	OH] = 2,0.1	0 <sup>-2</sup> M		[TsOH	$[]=4,0.10^{-2}$	М
3	0,17	0,03	0,00	3	0,18	0,03	0,00
6	0,46	0,09	0,01	6	0,63	0,14	0,01

9

12

15

20

1,18

1,56

1,93

2,49

0,28

0,39

0,50

0,67

0,04

0,04

0,07

0,08

Продолж	ение	табл	ицы	6	

9

12

15

20

0,79

1,15

1,47

1,97

0,17

0,26

0,33

0,48

0,01

0,02

0,03

0,05

202

1	2	3	4	5	6	7	8
25	2,49	0,63	0,06	25	3,42	0,94	0,14
30	3,05	0,77	0,08	30	3,93	1,08	0,15
40	4,21	1,10	0,13	40	5,01	1,42	0,21
50	4,91	1,30	0,15	50	5,79	1,71	0,27
70	572	1,56	0,19	70	6,04	1,93	0,36
100	6,33	1,80	0,24	100	6,29	2,15	0,43
130	6,45	1,91	0,28	130	6,27	2,23	0,49
170	6,62	2,02	0,32	180	5,86	2,14	0,52
			T=3	63 К			

 $[TsOH] = 6,0.10^{-2} M$ 

 $[TsOH] = 8,0.10^{-2} M$ 

2	0,05	0,00	0,00	2	0,12	0,00	0,00
4	0,18	0,03	0,00	4	0,33	0,07	0,00
6	0,36	0,07	0,00	6	0,62	0,13	0,01
8	0,65	0,14	0,01	8	0,97	0,23	0,03
10	0,91	0,21	0,02	10	1,38	0,34	0,03
12	1,25	0,29	0,03	12	1,65	0,46	0,06
15	1,75	0,43	0,03	15	2,15	0,60	0,08
20	2,40	0,68	0,09	20	2,87	0,87	0,13
25	3,33	0,90	0,12	25	3,48	1,07	0,16
30	4,09	1,15	0,17	30	4,21	1,36	0,19
40	5,20	1,54	0,24	40	4,83	1,58	0,34
50	5,77	1,79	0,31	50	5,47	1,92	0,37
70	6,04	2,05	0,39	70	5,76	2,14	0,47
100	6,23	2,20	0,46	100	5,98	2,34	0,53
150	6,26	2,30	0,50	130	6,12	2,43	0,57
				170	6,26	2,54	0,59

[TsOH] = 0,10 M

	[1501	] >,010	1.1				
2	0,02	0,00	0,00	2	0,03	0,00	0,00
4	0,05	0,00	0,00	4	0,16	0,03	0,00
6	0,13	0,03	0,00	6	0,38	0,09	0,00
8	0,27	0,07	0,00	8	0,62	0,17	0,01
10	0,43	0,13	0,01	10	0,86	0,25	0,03
12	0,62	0,19	0,01	12	1,09	0,32	0,03
15	0,86	0,27	0,03	15	1,42	0,45	0,06
20	1,27	0,41	0,04	20	1,89	0,63	0,08
25	1,65	0,54	0,08	25	2,48	0,86	0,13

 $[TsOH] = 9,0.10^{-2} M$ 

1	2	3	4	5	6	7	8
					I		I
30	2,03	0,68	0,09	30	2,87	1,00	0,15
40	2,80	0,95	0,15	40	3,89	1,42	0,25
50	3,53	1,25	0,21	50	4,64	1,74	0,31
70	4,76	1,73	0,32	100	5,30	2,23	0,47
100	5,27	2,01	0,39	130	5,45	2,34	0,51
130	5,31	2,11	0,44				
170	5,49	2,21	0,47				
	T=3	63 K			T=3	73 К	
	[TsO]	H]=0, 12 N	1		[TsOF	$[H] = 0,5 \cdot 10^{-2}$	$^{2}$ M
2	0,02	0,00	0,00	5	0,14	0,00	0,00
4	0,05	0,00	0,00	10	0,26	0,04	0,00
6	0,13	0,03	0,00	15	0,40	0,06	0,00
8	0,27	0,07	0,00	20	0,54	0,08	0,00
10	0,43	0,13	0,01	25	0,65	0,11	0,00
12	0,62	0,19	0,01	30	0,85	0,15	0,00
15	0,86	0,27	0,03	40	1,03	0,21	0,01
20	1,27	0,41	0,04	50	1,29	0,24	0,01
25	1,65	0,54	0,08	70	1,68	0,33	0,01
30	2,03	0,68	0,09	100	2,41	0,51	0,02
40	2,80	0,95	0,15	130	2,63	0,57	0,02
50	3,53	1,25	0,21	170	3,15	0,69	0,03
70	4,76	1,73	0,32	210	3,58	0,80	0,04
100	5,27	2,01	0,39	260	4,14	0,92	0,04
130	5,31	2,11	0,44	320	4,29	0,98	0,05
170	5,49	2,21	0,47				
			T=3	73 К			

$$SOH = 1.0 \cdot 10^{-2} M$$

 $[TsOH] = 2.0 \cdot 10^{-2} M$ 

	[TsOH	$[] = 1,0.10^{-2}$	М	$[TsOH] = 2,0.10^{-2} M$				
2	0,21	0,03	0,00	2	0,15	0,02	0,00	
4	0,39	0,08	0,00	4	0,39	0,07	0,01	
6	0,62	0,12	0,00	6	0,70	0,14	0,01	
8	0,85	0,18	0,00	8	1,24	0,27	0,02	
10	1,05	0,23	0,01	10	1,50	0,33	0,03	
12	1,26	0,28	0,03	12	1,92	0,43	0,03	
15	1,52	0,37	0,02	15	2,46	0,57	0,05	
20	1,89	0,45	0,03	20	3,29	0,79	0,08	
25	2,20	0,52	0,03	25	3,90	0,94	0,10	
30	2,56	0,60	0,04	30	4,47	1,11	0,13	

1	2	3	4	5	6	7	8
40	3,12	0,77	0,04	40	5,16	1,34	0,16
50	3,54	0,85	0,06	50	5,59	1,49	0,19
70	4,20	1,01	0,07				
100	4,80	1,20	0,09				
130	5,66	1,40	0,12				
180	5,70	1,51	0,13				

#### Т=373 К

$[TsOH] = 4,0.10^{-2} M$					$[TsOH] = 6,0.10^{-2} M$			
3	0,15	0,02	0,00	2	0,12	0,00	0,00	
6	0,65	0,14	0,01	4	0,44	0,09	0,00	
9	1,49	0,35	0,03	6	0,88	0,21	0,03	
12	2,11	0,53	0,06	8	1,39	0,34	0,04	
15	2,99	0,78	0,10	10	1,96	0,50	0,06	
20	3,71	1,01	0,13	12	2,43	0,66	0,10	
25	4,30	1,23	0,17	15	3,14	0,87	0,13	
30	4,75	1,37	0,20	20	3,85	1,15	0,17	
40	5,21	1,58	0,26	25	4,32	1,31	0,21	
50	5,32	1,74	0,31	30	4,62	1,53	0,26	
70	5,65	1,97	0,37	40	4,89	1,71	0,33	
100	5,69	2,03	0,41	50	5,27	1,88	0,37	
130	5,74	2,09	0,44	70	5,37	1,97	0,42	
				100	5,80	2,19	0,51	

#### Т=373 К

$[TsOH] = 8,0.10^{-2} M$					$[TsOH] = 9,0.10^{-2} M$			
2	0,32	0,05	0,01	2	0,13	0,02	0,00	
4	0,75	0,16	0,02	4	0,40	0,09	0,01	
6	1,22	0,30	0,04	6	0,69	0,17	0,02	
8	1,77	0,44	0,06	8	0,99	0,27	0,04	
10	2,18	0,59	0,09	10	1,25	0,36	0,05	
12	2,56	0,70	0,11	12	1,54	0,46	0,07	
15	3,23	0,89	0,14	15	1,95	0,60	0,10	
25	4,34	1,34	0,24	20	2,62	0,84	0,14	
30	4,69	1,52	0,28	25	3,35	1,11	0,20	
40	4,99	1,72	0,35	30	3,83	1,32	0,24	
50	5,20	1,83	0,38	40	4,46	1,65	0,33	
70	5,32	1,99	0,45	50	4,74	1,81	0,37	
				70	4,98	1,97	0,46	
				100	5,08	2,04	0,49	

Окончание таблицы б

1	2	3	4	5	6	7	8		
Т=373 К									
[TsOH]= 0,10 M					[TsOH]= 0,12 M				
2	0,45	0,10	0,01	2	0,32	0,07	0,02		
4	0,87	0,20	0,02	4	0,71	0,17	0,02		
6	1,36	0,36	0,05	6	1,08	0,30	0,04		
8	1,81	0,49	0,07	8	1,47	0,44	0,07		
10	2,33	0,66	0,10	10	1,82	0,60	0,10		
12	2,75	0,84	0,14	12	2,19	0,72	0,12		
15	3,39	1,08	0,19	15	2,83	0,99	0,16		
20	4,04	1,37	0,26	20	3,45	1,27	0,22		
25	4,31	1,56	0,31	25	3,77	1,52	0,29		
30	4,33	1,73	0,39	30	4,08	1,66	0,34		
40	0,85	1,93	0,42	40	4,19	1,76	0,41		
50	4,92	2,01	0,48	50	4,39	1,92	0,44		
70	5,25	2,17	0,52	70	4,40	1,94	0,44		
100	5,10	2,19	0,53	100	4,62	2,04	0,51		