

УДК 66.095.6 : 541.128 : 544.421 : 547.32

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОГИДРАТА п-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА РЕАКЦИЮ МЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

© 2025 г. Н. Т. Севостьянова

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия

E-mail: sevostyanova.nt@gmail.com

Поступила в редакцию 01.03.2024

После доработки 05.07.2024

Принята в печать 22.07.2024

С учетом данных о связывании воды в стабильные гидраты уксусной кислоты предложена интерпретация зависимости скорости реакции метоксикарбонилирования циклогексена, катализируемой системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3$  – моногидрат п-толуолсульфокислоты, от концентрации последнего компонента. Схема механизма этой реакции дополнена реакцией образования устойчивых гидратов уксусной кислоты  $\text{AcOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 1-10$ . Оценена эффективная константа скорости метоксикарбонилирования циклогексена. Сделан вывод о возможности образования устойчивых гидратов уксусной кислоты в присутствии небольших количеств воды в среде толуола.

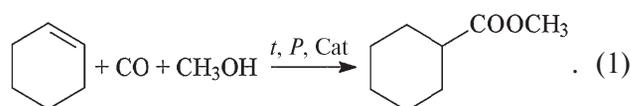
**Ключевые слова:** метоксикарбонилирование, циклогексен, ацетат палладия (II), моногидрат п-толуолсульфокислоты, гидраты уксусной кислоты.

DOI: 10.31857/S0207401X25020025

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Органические синтезы на основе оксида углерода (CO) позволяют получать углеводороды, спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты и другие коммерческие продукты [1–8]. В изучении процесса алкоксикарбонилирования ненасыщенных соединений, приводящего к образованию сложных эфиров, в последние десятилетия были получены значительные результаты. В качестве субстратов были успешно использованы не только продукты нефтехимии, в первую очередь алкены и алкадиены  $\text{C}_2-\text{C}_4$  [1–3], но и соединения растительного происхождения, содержащие труднодоступные связи  $\text{C}=\text{C}$  [4, 5]. В частности, благодаря открытию изомеризирующего алкоксикарбонилирования, при котором происходит миграция внутренней кратной связи  $\text{C}=\text{C}$  в терминальное положение, удалось получить с высокими выходами линейные сложные диэфиры из ненасыщенных жирных кислот [4, 5]. Наиболее высокие производительности процессов алкоксикарбонилирования были достигнуты при использовании гомогенных палладий-фосфиновых каталитических систем с сильными Н-кислотами. Было установлено, что благодаря изомеризирующему алко-

ксикарбонилированию можно получать сложные эфиры линейных карбоновых кислот из вторичных спиртов и CO путем совмещения в одном реакторе кислотно-каталитической дегидратации и алкоксикарбонилирования образующихся алкенов в присутствии палладий-фосфиновых систем [6]. В таких процессах получения сложных эфиров на основе спиртов и CO, альтернативных традиционному карбонилированию спиртов [7], были каталитически активны соединения палладия с различными противоионами [6, 9, 10], однако наибольшую устойчивость к образованию палладиевой черни под действием CO и воды проявила система с  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в качестве каталитического предшественника [6]. По-видимому, для объяснения влияния анионов каталитических предшественников на активность и стабильность каталитических систем следует рассмотреть более простую модельную реакцию метоксикарбонилирования циклогексена:



Ранее в этой реакции, осуществленной в среде толуола при 378 К, нами были использованы ка-

талитические системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{моногидрат п-толуолсульфокислоты} (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$  [11] и  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [12]. Для первой системы зависимость скорости реакции от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  была близка к S-образной (рис. 2 из [11]). Для второй системы зависимость проходила через максимум, причем ее восходящая “ветвь” имела параболический характер (рис. 2 из [12]). В обоих случаях концентрации реагентов и каталитических предшественников были одинаковы. При использовании системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  добавку  $\text{PPh}_3$  вносили с учетом его связывания с палладиевым центром в соотношении 2 : 1. Концентрация свободного  $\text{PPh}_3$  в этом случае составляла  $[\text{PPh}_3] = C_0(\text{PPh}_3) - 2C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2}$  и была равна концентрации  $\text{PPh}_3$ , вносимой в реакционную массу в опытах с использованием  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . Цель представленной работы – интерпретация данных по влиянию концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  на скорость реакции (1) в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В работе решались следующие задачи:

1) формулирование гипотезы о сопряженном влиянии  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и уксусной кислоты ( $\text{AcOH}$ ), источником которой является  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , на скорость метоксикарбонилирования циклогексена в среде толуола;

2) поиск и анализ литературных данных о взаимодействии молекул уксусной кислоты и воды;

3) проверка выдвинутой гипотезы путем установления соответствия/несоответствия скорректированного кинетического уравнения реакции (1) экспериментальным данным.

Решение последней задачи представляет интерес не только с точки зрения необходимости интерпретации данных о роли воды, сильной Н-кислоты и аниона палладиевого предшественника в реакциях алкоксикарбонилирования, но и для понимания структуры многокомпонентных жидкофазных систем, содержащих органические соединения и воду.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

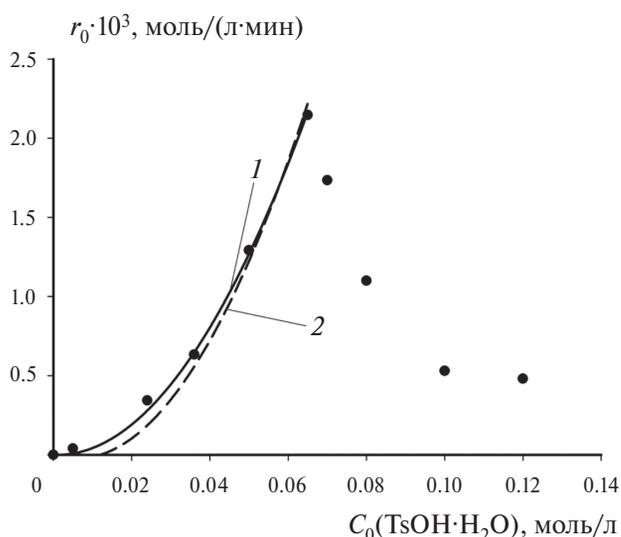
Кинетические эксперименты проводили в реакторе, представляющем собой автоклав, изготовленный из диамагнитной нержавеющей стали и снабженный стеклянной вставкой, пробоотборником и рубашкой с электрообогревом. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной

мешалки. Кинетический эксперимент включал следующую последовательность операций. В автоклав загружали раствор циклогексена, метанола и о-ксилола (внутренний стандарт для газофазной хроматографии (ГЖХ)) в толуоле. Компоненты каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  вносили в стеклянную корзинку, которую помещали на подставку, закрепленную под крышкой реактора. В опытах с добавками воды и  $\text{AcOH}$  эти компоненты вносили в реакционный раствор. Автоклав закрывали и трижды продували  $\text{CO}$ , затем давление  $\text{CO}$  доводили до 1.2–1.5 МПа и нагревали до температуры 378 К при перемешивании реакционной массы. При достижении заданной температуры давление доводили до установленного значения в 2.1 МПа в реакционную массу с помощью штока опускали корзинку, обеспечивая ввод каталитической системы в реакционное пространство. Момент ввода каталитической системы в раствор реагентов принимали за время начала реакции. Через определенные промежутки времени производили отбор проб, которые анализировали методом ГЖХ. По окончании опыта автоклав охлаждали, сбрасывали давление и извлекали реакционную массу.

Пробы реакционной массы опытов по изучению влияния добавок воды и  $\text{AcOH}$  анализировали на хроматографе “Кристаллюкс 4000М” производства ООО “НПФ” Мета-Хром (Йошкар-Ола, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и газомносителем аргоном. Скорость потока газа-носителя составляла 1.0 мл/мин, деление потока – 1 : 60. Температуры испарителя и детектора составляли 300 и 320 °С соответственно. Разделение компонентов реакционной массы проводили в капиллярной колонке Optima-5 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 0.35 мкм в режиме программирования температуры: изотермический режим при 120 °С в течение 5 мин, затем нагревание до 220 °С со скоростью 8 °С/мин. Расчеты площадей пиков осуществляли с помощью программы NetChrom. Хроматографические пики реагентов и продуктов идентифицировали по временам удерживания, содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта (в качестве которого использовали о-ксилол) с калибровочными коэффициентами, которые рассчитывали по результатам хроматографирования искусственных смесей с известным содержанием компонентов. Точность хроматографического анализа составляла ±3%.

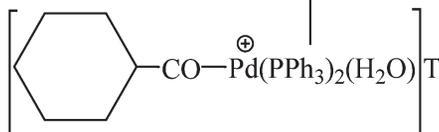
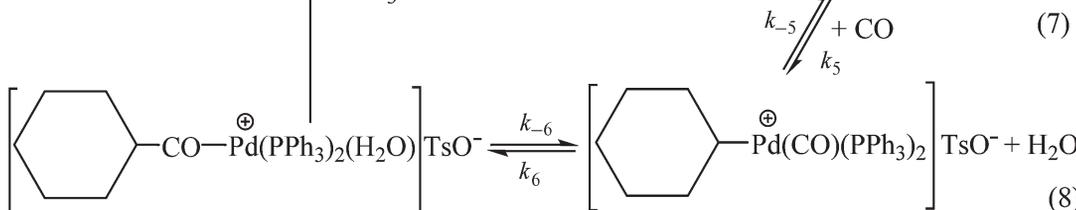
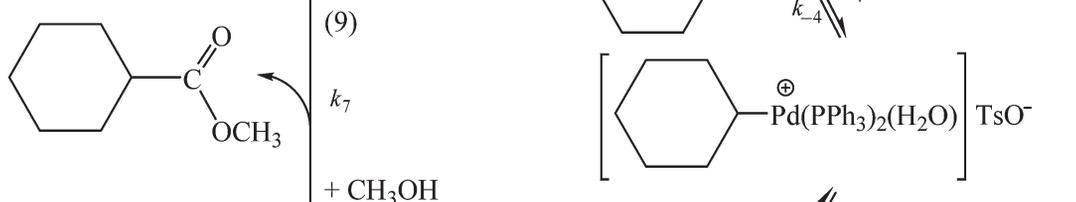
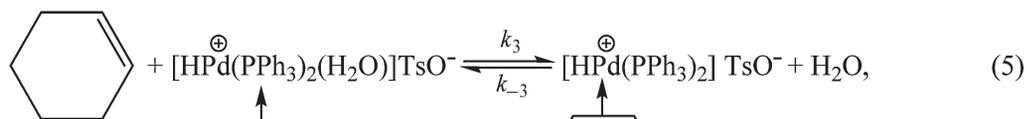
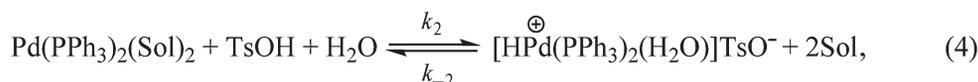
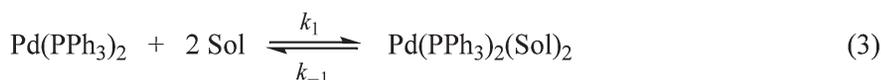
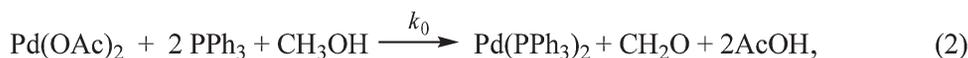
Начальные скорости метоксикарбонилирования определяли по начальным участкам кинетических кривых, располагающихся после индукционного периода. Эти участки, включающие от 3 до 5 точек, что соответствовало числу отобранных проб реакционной массы, аппроксимировали прямыми линиями (коэффициент корреляции составлял не менее 0.985). Значения тангенсов углов наклона прямых принимали за начальные скорости реакции.

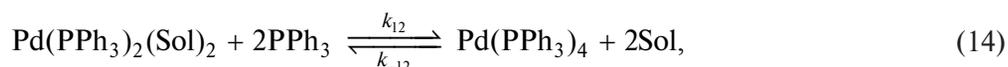
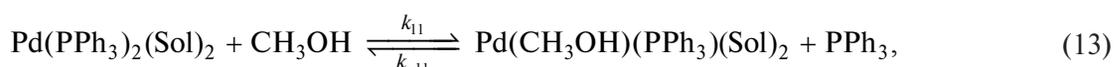
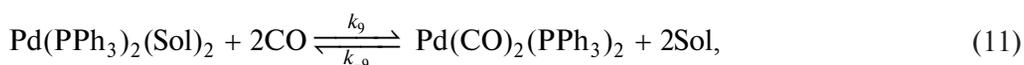
На рис. 1 точками представлены экспериментально полученные в работе [12] данные по скоростям реакции (1) в зависимости от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ранее для интерпретации характера влияния различных участников реакции метоксикарбонилирования циклогексена, катализируемой системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на ее скорость были предложены схема гидридного механизма (см. ниже уравнения (2)–(9), где Sol – молекула растворителя (толуола)), дополненного реакциями лигандного обмена с участием различных комплексов  $\text{Pd}(0)$  – см. ниже уравнения (10)–(14) и кинетическое уравнение реакции (1) – уравнение (15) [12] (см. схему 1):



**Рис. 1.** Влияние концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  на начальную скорость метоксикарбонилирования циклогексена, катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при  $T = 378 \text{ K}$ ,  $P_{\text{CO}} = 2.10 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ; концентрации, моль/л:  $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0.100$ ,  $C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.450$ ,  $C_0(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 1.00 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_0(\text{PPh}_3) = 8.00 \cdot 10^{-3}$ . Точки – экспериментальные данные; линии – данные, рассчитанные по уравнению (19): 1 – результат расчета по уравнению (19) при  $n = 1$ ; 2 – результат расчета по уравнению (19) при  $n = 6$ .

Схема 1





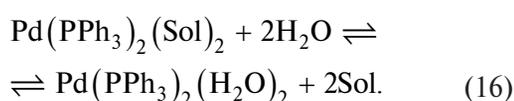
$$r = \left\{ k C_M P_{\text{CO}} [\text{C}_6\text{H}_{10}] [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{TsOH}]^2 \right\} / \left\{ 1 + a [\text{CH}_3\text{OH}]^2 + b P_{\text{CO}}^2 + c \frac{P_{\text{CO}}}{[\text{PPh}_3]} + d \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{PPh}_3]} + e [\text{PPh}_3]^2 \right\}, \quad (15)$$

где  $C_M$  – аналитическая концентрация всех мономерных форм палладия;  $[\text{PPh}_3]$  – концентрация свободного  $\text{PPh}_3$ , определяемая как разность его аналитической концентрации и удвоенной концентрации  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в соответствии со стехиометрией Pd-фосфиновых комплексов;

$$a = \frac{K_1 K_8}{1 + K_1}, \quad b = \frac{K_1 K_9}{1 + K_1}, \quad c = \frac{K_1 K_{10}}{1 + K_1},$$

$$d = \frac{K_1 K_{11}}{1 + K_1}, \quad e = \frac{K_1 K_{12}}{1 + K_1}, \quad k = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7}{1 + K_1}.$$

С учетом ускоряющего действия малых количеств воды на скорость алкоксикарбонилирования [11] для интерпретации параболического характера восходящей “ветви” зависимости скорости реакции (1) от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в уравнение реакции образования гидридного палладиевого комплекса под действием одной молекулы  $\text{TsOH}$  была введена одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  (реакция (4)) [12]. Поскольку единственным источником  $\text{TsOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в системе являлся  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , реакция (1) имеет порядок по  $\text{TsOH}$ , близкий ко второму [12]. Было показано соответствие предложенному кинетическому уравнению полученных данных по влиянию различных участников реакции на ее скорость [12–15]. Для реакции (1) в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  кинетическое уравнение включало  $[\text{TsOH}]^2$  не только в числителе, но и в знаменателе в связи с возможностью образования “балластных” аквакомплексов палладия с участием молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [11]:



Это кинетическое уравнение соответствовало полученным зависимостям скорости реакции (1) от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , близким к S-образным. Однако в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  вид восходящей “ветви” зависимости скорости реакции (1) от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1) близок к параболическому, что исключает наличие  $[\text{TsOH}]$  в знаменателе кинетического уравнения. В этой связи в данном исследовании была выдвинута гипотеза о сопряженном влиянии  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и уксусной кислоты, источником которой является  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (реакция (2)), на скорость метоксикарбонилирования циклогексена. Как известно, в изучении комплексообразования в растворах, в частности при исследовании механизмов реакций, существенную роль играют квантовохимические расчеты, которые зачастую хорошо согласуются с результатами экспериментальных исследований, в том числе кинетических [16–20]. В работах [16, 17] с использованием квантовохимических расчетов была установлена возможность образования стабильных гидратов  $\text{AcOH}$  в растворах  $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{O}$ . В частности, наиболее устойчивыми оказались гидраты  $\text{AcOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  и  $\text{AcOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$  [17].

В области начальных скоростей концентрации реагентов, циклогексена и метанола, можно принять равными их начальным концентрациям, а суммарная концентрация мономерных форм палладия,  $C_M$ , равна исходной концентрации каталитического предшественника  $C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2}$ . В то же время для проверки гипотезы об образовании гидратов уксусной кислоты  $[\text{TsOH}]^2$  в уравнении (15) можно представить в виде  $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{H}_2\text{O}]$ . С учетом этих рассуждений для интерпретации данных, представленных в виде точек на восходящей “ветви” зависимости (рис. 1), кинетическое уравнение

тическое уравнение (15) метоксикарбонилирования циклогексена в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  было преобразовано к уравнению начальной скорости исследуемой реакции:

$$r_0 = \left\{ k C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} P_{\text{CO}} C_0 (\text{C}_6\text{H}_{10}) C_0 (\text{CH}_3\text{OH}) \times \right. \\ \left. \times C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) [\text{H}_2\text{O}] \right\} / \\ \left/ \left\{ 1 + a C_0^2 (\text{CH}_3\text{OH}) + b P_{\text{CO}}^2 + c \frac{P_{\text{CO}}}{[\text{PPh}_3]} + \right. \right. \\ \left. \left. + d \frac{C_0 (\text{CH}_3\text{OH})}{[\text{PPh}_3]} + e [\text{PPh}_3]^2 \right\} \right. \quad (17)$$

В соответствии с предположением об образовании стабильных гидратов  $\text{AcOH}$  на основании данных работы [17] можно записать:



С учетом (18) и  $C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2}$  получаем

$$[\text{H}_2\text{O}] = C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) - 2n C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} = \\ = C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) - 0.002n.$$

Тогда уравнение (17) принимает вид

$$r_0 = A C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) (C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) - \\ - 0.002n), \quad (19)$$

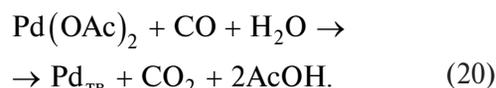
где

$$A = \left\{ k C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} P_{\text{CO}} C_0 (\text{C}_6\text{H}_{10}) C_0 (\text{CH}_3\text{OH}) \right\} / \\ \left/ \left\{ 1 + a C_0^2 (\text{CH}_3\text{OH}) + b P_{\text{CO}}^2 + c \frac{P_{\text{CO}}}{[\text{PPh}_3]} + \right. \right. \\ \left. \left. + d \frac{C_0 (\text{CH}_3\text{OH})}{[\text{PPh}_3]} + e [\text{PPh}_3]^2 \right\} \right.$$

С помощью программы SigmaPlot 11.0 была проведена оценка параметра  $A$  и соответствия экспериментальных значений  $r_0$  в области  $C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$  до 0.065 М уравнению (19) при различных значениях  $n$  (табл. 1). Наилучшее соответствие установлено в диапазоне  $n$  от 0 до 5, что подтверждается значениями коэффициента регрессии  $R^2 > 0.99$ . На рис. 1 функция (19) представлена в виде сплошной линии при  $n = 1$  и в виде штриховой при  $n = 6$ . При  $n > 5$  наблюдаются заметные отклонения функции (19) от экспериментальных данных (точки), главным образом в области значений  $C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$  до 0.036 М. При этом, как показывают данные табл. 1, изменение величины  $n$  в диапазоне от 0 до 5 не оказывает существенного влияния на величину пара-

метра  $A$  и коэффициента регрессии  $R^2$ . Следует отметить, что при  $n = 0$  также получен высокий коэффициент регрессии, а значение параметра  $A$  близко к значению при  $n = 1$ . Величина  $R^2$  понижается при увеличении значения  $n$ , однако значения  $R^2 > 0.95$  считаются удовлетворительными с точки зрения статистики.

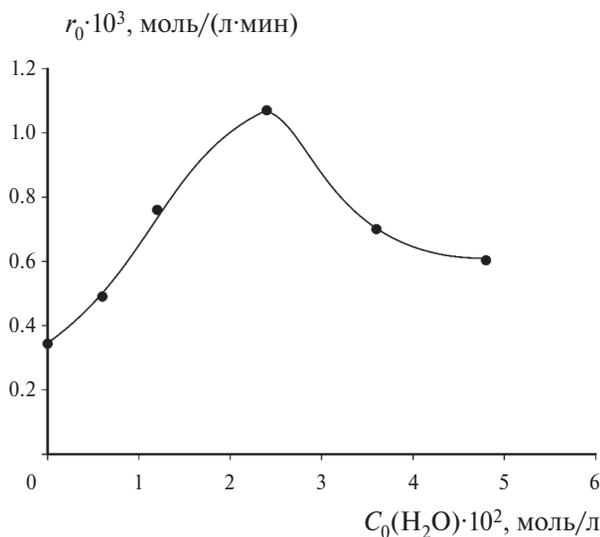
Представленную выше интерпретацию параболы характера восходящей “ветви” зависимости на рис. 1 в области  $C_0 (\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$  до 0.065 М можно дополнить предложенным ранее [12] качественным объяснением хода нисходящей “ветви” этой зависимости. Каталитический предшественник  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  по сравнению с  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  более склонен к образованию палладиевой черни под действием смеси  $\text{CO}$  и воды:



что также нашло подтверждение в недавнем исследовании совмещенного в одном реакторе процесса дегидратации циклогексанола и последующего алкоксикарбонилирования циклогексена [6].

По-видимому, при низких концентрациях воды реакция образования палладиевой черни протекает с низкими скоростями, и суммарная концентрация гомогенных форм палладия остается практически равной начальной концентрации  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . По мере увеличения в системе концентрации свободной воды возрастает скорость образования палладиевой черни, и суммарная концентрация гомогенных форм палладия снижается, что приводит к падению скорости алкоксикарбонилирования (нисходящая “ветвь” зависимости на рис. 1).

С целью экспериментального подтверждения выдвинутой гипотезы о возможности существования устойчивых гидратов уксусной кислоты в исследуемой системе были проведены две серии экспериментов. Первая серия включала опыты с варьированием добавок воды при постоянстве остальных условий реакции. Полученная экстремальная зависимость скорости метоксикарбонилирования циклогексена от концентрации добавленной воды (рис. 2) согласуется с полученными ранее данными для этой реакции, катализируемой системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [11]. Вид восходящей “ветви” зависимости на рис. 2, по-видимому, обусловлен участием воды в реак-



**Рис. 2.** Влияние концентрации свободной  $\text{H}_2\text{O}$  на начальную скорость метоксикарбонилирования циклогексена, катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при  $T = 378 \text{ K}$ ,  $P_{\text{CO}} = 2.10 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ; концентрации, моль/л:  $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0.100$ ,  $C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.450$ ,  $C_0(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 1.00 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_0(\text{PPh}_3) = 8.00 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.40 \cdot 10^{-2}$ .

ции образования каталитических гидридных комплексов (реакция (4)). В то же время в области относительно высоких концентраций воды может прогрессировать необратимое образование палладиевой черни (реакция (20)).

Вторая серия опытов была проведена при варьировании добавок  $\text{AcOH}$  (табл. 2, опыты №№ 2–6). Сложность в осуществлении этих опытов была связана с выбором величины добавок  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AcOH}$ , поскольку, как следует из рис. 2, вода оказывает влияние на скорость метоксикарбонилирования в узком диапазоне малых концентраций. Значения  $r_0$ , полученные в опытах №№ 2–6, отличались от значения  $r_0$ , полученного в опыте № 1 (без использования добавки свободной  $\text{AcOH}$ ), что свидетельствует о влиянии небольших добавок  $\text{AcOH}$  на скорость исследуемой реакции. Определение значений  $n_1$  и  $n_2$  проводилось на основании гипотезы о связывании молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в устойчивые гидраты  $\text{AcOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . Например, в опыте № 2 с добавлением  $0.60 \cdot 10^{-2} \text{ M}$   $\text{AcOH}$  полученное значение  $r_0 = 6.71 \cdot 10^{-4}$  моль/(л·мин) соответствует двум точкам на рис. 2, в которых  $C_0(\text{H}_2\text{O}) \approx 1.1 \cdot 10^{-2}$  и  $\approx 3.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . В рамках выдвинутой гипотезы эти значения можно считать концентрациями свободной воды, оставшейся в реакционной массе после образования гидратов  $\text{AcOH}$ . В первом случае концентрация связанной

в гидраты воды составляет  $(4.8 - 1.1) \cdot 10^{-2} = 3.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; во втором случае она равна  $(4.8 - 3.8) \cdot 10^{-2} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ . С учетом  $C_0(\text{AcOH}) = 0.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  получаем  $n_1 = 0.037/0.006 = 6.2$  и  $n_2 = 0.010/0.006 = 1.7$ . Аналогичным образом были рассчитаны значения  $n_1$  на основании полученных значений скоростей  $r_0 = (5.00 - 5.24) \cdot 10^{-4}$  моль/(л·мин) в опытах №№ 3–6 с использованием лишь восходящей “ветви” зависимости на рис. 2, поскольку нисходящая “ветвь” соответствует диапазону  $r_0$  от  $0.60 \cdot 10^{-2}$  до  $1.07 \cdot 10^{-2}$  моль/(л·мин). Результаты опытов №№ 2–6 неоднозначны. При росте концентрации  $\text{AcOH}$  выше  $0.96 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (опыты №№ 4–6)  $r_0$  практически не меняется, однако в этой области концентраций  $\text{AcOH}$  рассчитанное значение  $n_1$  изменяется от 0.9 до 2.6. В связи с различными значениями  $n_1$  и  $n_2$ , рассчитанными по результатам опыта № 2, был проведен опыт № 7 (табл. 2) с использованием концентрации  $C_0(\text{H}_2\text{O}) = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , при которой была получена наибольшая скорость метоксикарбонилирования (рис. 2). В целом по мере увеличения  $C_0(\text{AcOH})$  и уменьшения соотношения  $C_0(\text{H}_2\text{O})/C_0(\text{AcOH})$  происходит снижение значений  $n$ .

Следует отметить, что найденные из кинетических данных значения  $n$  являются формальными величинами, по которым нельзя определить истинный состав гидратов. По-видимому, в условиях метоксикарбонилирования возможно образование гидратов  $\text{AcOH}$  различного состава, в частности возможно присутствие в системе различных гидратов одновременно, что соответствует термодинамическому критерию возможности существования гидратов  $\text{AcOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 1 - 10$  [17]. Ключевой вопрос, возникающий при рассмотрении исследуемой системы, заключается в объяснении причин различия знаменателей кинетических уравнений метоксикарбонилирования циклогексена при замене каталитического предшественника  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  [11] на  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  [12]. Напомним, что в знаменателе кинетического уравнения метоксикарбонилирования в присутствии ацетатсодержащего предшественника отсутствует слагаемое, включающее квадрат концентрации воды (уравнения (15) и (17)), а в случае использования  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  кинетическое уравнение содержит это слагаемое в знаменателе. По-видимому, причиной этого является образование устойчивых гидратов  $\text{AcOH}$  и более низкие количества свободной воды в сис-

**Таблица 1. Значения эффективной константы  $A$  и коэффициента регрессии  $R^2$  функции (18), описывающей зависимость экспериментальных значений  $r_0$  от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  при различных  $n$  в диапазоне концентраций  $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = (0.50 \div 6.50) \cdot 10^{-2}$  моль/л**

$n$	$A$ , (л·мин)/моль	$R^2$
0	$0.51 \pm 0.02$	0.999
1	$0.53 \pm 0.02$	0.998
2	$0.55 \pm 0.03$	0.997
3	$0.57 \pm 0.04$	0.996
4	$0.59 \pm 0.05$	0.994
5	$0.62 \pm 0.06$	0.991
6	$0.64 \pm 0.07$	0.987
7	$0.67 \pm 0.09$	0.982
8	$0.70 \pm 0.11$	0.976
9	$0.74 \pm 0.14$	0.968
10	$0.77 \pm 0.16$	0.958
11	$0.81 \pm 0.20$	0.945

теме с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . В то же время, как было показано выше (табл. 1), при значениях  $n = 1-5$  эффективная константа  $A$  кинетического уравнения (19) существенно не меняется.

Необходимо отметить, что в исследуемой системе метоксикарбонилирования возможно образование не только гидратов уксусной кислоты, но и других ассоциатов. Однако в статье проводится сравнение влияния концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  на скорость метоксикарбонилирования циклогексена в двух системах, различающихся лишь анионом каталитического предшественника. Очевидно, что образование кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_m$ , самоассоциатов метанола и водородно-связанных ассоциатов, включающих  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и продукт реакции –

сложный эфир  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOCH}_3$ , может иметь место в обеих системах и, следовательно, не является причиной различия в зависимостях скорости метоксикарбонилирования от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В опытах с варьированием концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (рис. 1), по-видимому, можно исключить какое-либо заметное влияние образования ассоциатов  $\text{AcOH}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  на скорость метоксикарбонилирования, поскольку использовались 4.5-кратный избыток  $\text{CH}_3\text{OH}$  по отношению к циклогексену и соотношение концентраций  $C_0(\text{CH}_3\text{OH})/C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} = 450$ . Сложный эфир (продукт реакции) может вовлекаться в образование ассоциатов с  $\text{AcOH}$ , однако метоксикарбонилирование циклогексена – реакция необратимая, и вовлечение продукта в образование ассоциатов не может влиять на ее скорость. Гидрат  $\text{AcOH}$  не фигурирует в механизме и кинетическом уравнении метоксикарбонилирования. Образование ассоциатов  $\text{AcOH}$  с продуктом реакции, как и образование димеров  $\text{AcOH}$ , может влиять на скорость метоксикарбонилирования только в том случае, если имеют место какие-либо взаимодействия  $\text{AcOH}$  с другими компонентами системы, фигурирующими в механизме и кинетическом уравнении метоксикарбонилирования. При этом заметное влияние образования ассоциатов  $\text{AcOH}$  с продуктом реакции на начальные скорости метоксикарбонилирования вряд ли возможно.

Таким образом, выдвинутая гипотеза об образовании устойчивых гидратов  $\text{AcOH}$  представляется наиболее вероятной причиной наблюдаемого характера зависимости скорости метоксикарбонилирования циклогексена от концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  при использовании каталитического

**Таблица 2. Влияние концентрации добавленной  $\text{AcOH}$  на метоксикарбонилирование циклогексена, катализируемое системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при  $T = 378$  К,  $P_{\text{CO}} = 2.10 \cdot 10^6$  Па.**

№ опыта	$C_0(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^2$ , моль/л	$C_0(\text{AcOH}) \cdot 10^2$ , моль/л	$\frac{C_0(\text{H}_2\text{O})}{C_0(\text{AcOH})}$	$r_0 \cdot 10^4$ , моль/(л·мин)	$n_1$	$n_2$
1	4.80	0	–	6.03	–	–
2	4.80	0.60	8.0	6.71	6.2	1.7
3	4.80	0.96	5.0	5.10	4.3	–
4	4.80	1.60	3.0	5.24	2.6	–
5	4.80	2.40	2.0	5.00	1.8	–
6	4.80	4.80	1.0	5.06	0.9	–
7	2.40	0.20	12.0	8.54	3.8	–

*Примечание.* Концентрации моль/л:  $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0.100$ ,  $C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.450$ ,  $C_0(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 1.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_0(\text{PPh}_3) = 8.0 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.40 \cdot 10^{-2}$ ;  $C_0(\text{H}_2\text{O})$  – концентрация свободной воды, добавленной в реакционную массу;  $n_1$  и  $n_2$  – количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в гидратах  $\text{AcOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанные с использованием данных по скоростям метоксикарбонилирования на восходящей и нисходящей “ветвях” зависимости  $r_0$  от  $C_0(\text{H}_2\text{O})$  соответственно.

предшественника  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . Образование гидратов  $\text{AcOH}$  в реакционной массе метоксикарбонилирования приводит к снижению концентрации свободной воды, участвующей, с одной стороны, в образовании каталитических палладиевых комплексов (реакция (4)), а с другой – в реакции образования палладиевой черни (реакция (20)). Образование димеров  $\text{AcOH}$  и ее ассоциатов с  $\text{CH}_3\text{OH}$ , по-видимому, может быть причиной уменьшения концентрации гидратов  $\text{AcOH}$  и изменения их состава, в частности, обнаруженного изменения значений  $n$  с увеличением  $C_0(\text{AcOH})$ , см. табл. 2.

В представленной работе исследования были ограничены областью начальных скоростей метоксикарбонилирования циклогексена, поскольку в области его высоких конверсий могут прогрессировать как реакции лигандного обмена (10)–(14), приводящие к образованию малоактивных палладиевых комплексов, так и процессы образования различных ассоциатов с участием метанола, воды и продукта реакции (1). Всестороннее исследование этих процессов на всем протяжении реакции заслуживает отдельного рассмотрения.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С учетом квантовохимических данных о связывании воды в стабильные гидраты уксусной кислоты, согласующихся с результатами экспериментов, предложена интерпретация зависимости скорости реакции метоксикарбонилирования циклогексена, катализируемой системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{моногидрат п-толуолсульфо-кислоты}$ , от концентрации последнего компонента. Схема механизма этой реакции дополнена реакцией образования устойчивых гидратов уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 1-10$ . Оценена эффективная константа скорости метоксикарбонилирования циклогексена. Установлено, что выдвинутая гипотеза об образовании стабильных гидратов уксусной кислоты в системе метоксикарбонилирования циклогексена, катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , не противоречит полученным кинетическим данным. По-видимому, стабильные гидраты уксусной кислоты могут существовать не только в разбавленных водных растворах при комнатной температуре и нормальном давлении, но и в среде толуола при повышенных значениях температуры и давления  $\text{CO}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong K., Sang R., Fang X. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 5267. <https://doi.org/10.1002/anie.201700317>
2. Yee G.M., Hillmyer M.A., Tonks I.A. // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2018. V. 6. Issue, 8. P. 9579. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02359>
3. Yang J., Liu J., Ge Y. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 9527. <https://doi.org/10.1002/anie.202015329>
4. Biermann U., Bornscheuer U., Feussner I., Meier M. A. R., Metzger J. O. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 2. <https://doi.org/10.1002/anie.202100778>
5. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. // *Катализ в промышленности.* 2024. Т. 23. № 1. С. 37. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-1-37-55>
6. Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S., Kozlenko D.K. // *Tetrahedron.* 2023. V. 146. 133653. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2023.133653>
7. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. Вып. 8. С. 947. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080011>
8. Дорофеев С. О., Полианчик Е. В. // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 29. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
9. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Родионова А. С. // *Изв. АН. Серия хим.* 2023. Т. 72. № 8. С. 1936. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3980-1>
10. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Родионова А. С. // *Тонкие химические технологии.* 2023. Т. 18. № 1. С. 29. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>
11. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Демерлий А. М. // *Учен. зап.: электронный научный журнал Курского государственного университета.* 2013. № 3 (27). Т. 2. С. 60. <http://scientific-notes.ru/magazine/archive/number/32>
12. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Воробьев А. А., Родионова А. С. // *Хим. физика.* 2014. Т. 33. № 3. С. 19. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14030030>
13. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Воробьев А. А., Родионова А. С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 4. С. 837.
14. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Родионова А. С. // *Хим. физика.* 2016. Т. 35. № 3. С. 49. <https://doi.org/10.7868/S0207401X16030079>
15. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Родионова А. С. // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S1990793119020076>
16. Pu L., Sun Y. M., Zhang Z.B. // *Sci China Ser B-Chem.* 2009. V. 52. № 12. P. 2219. <https://doi.org/10.1007/s11426-009-0288-4>

17. *Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.* // ЖСХ. 2017. Т. 58. № 7. С. 1395.  
<https://doi.org/10.26902/JSC20170712>
18. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И., Набатова А.В., Шастин А.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48.
19. *Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 16.  
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22040069>
20. *Заиков Г.Е., Арцис М.И., Бабкин В.А. и др.* // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 3. С. 35.

***p*-TOLUENESULFONIC ACID MONOHYDRATE CONCENTRATION EFFECT ON THE CYCLOHEXENE METHOXYCARBONYLATION REACTION****N. T. Sevostyanova***Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russia**E-mail: sevostyanova.nt@gmail.com*

Taking into account the data on water binding to stable acetic acid hydrates, an interpretation of the dependence of the rate of the cyclohexene methoxycarbonylation reaction catalyzed by the system  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-toluenesulfonic acid monohydrate}$ , depending on the last component concentration is proposed. This reaction mechanism scheme is supplemented by the reaction of formation of stable acetic acid hydrates  $\text{AcOH} \times (\text{H}_2\text{O})_n$ , where  $n = 1-10$ . The effective rate constant of cyclohexene methoxycarbonylation has been estimated. It is concluded that the stable acetic acid hydrates formation in the presence of small water amounts in toluene medium is possible.

**Keywords:** methoxycarbonylation, cyclohexene, palladium(II) acetate, *p*-toluenesulfonic acid monohydrate, acetic acid hydrates.

**REFERENCES**

1. K. Dong, R. Sang, X. Fang et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **56**, 5267 (2017).  
<https://doi.org/10.1002/anie.201700317>
2. G.M. Yee, M.A. Hillmyer, I.A. Tonks. *ACS Sust. Chem. Eng.* **6** (8), 9579 (2018).  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02359>
3. J. Yang, J. Liu, Y. Ge et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **60**, 9527 (2021).  
<https://doi.org/10.1002/anie.202015329>
4. U. Biermann, U. Bornscheuer, I. Feussner, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, *Ibid.* **60**, 2 (2021).  
<https://doi.org/10.1002/anie.202100778>
5. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev. *Catalysis in Industry.* **15** (4), 333 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S2070050423040104>
6. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova, D.K. Kozlenko. *Tetrahedron.* **146**, 133653 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2023.133653>
7. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev. *Russ. J. Appl. Chem.* **95** (8), 1087 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S107042722208002>
8. S.O. Dorofeenko, E.V. Pollanezyk. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (2), 242 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312202004X>
9. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova. *Russ. Chem. Bull.* **72** (8), 1936 (2023).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3980-1>
10. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova. *Fine Chem. Technol.* **18** (1), 29 (2023).  
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>
11. V.A. Averyanov, N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.M. Demerliy. *Ucheniye zapiski: elektronniy nauchniy zhurnal Kurskogo gosudarstvennogo universiteta.* **2** (3), 60 (2013).  
<http://scientific-notes.ru/magazine/archive/number/32>
12. V.A. Aver'yanov, N.T. Sevost'yanova, S.A. Batashev, A.A. Vorob'ev, A.S. Rodionova. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **8** (2), 140 (2014).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793114020031>
13. N.T. Sevostyanova, V.A. Averyanov, S.A. Batashev, A.S. Rodionova, A. A. Vorob'ev. *Rus. Chem. Bul.* **63** (4), 837 (2014).  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0518-6>
14. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova. *Rus. J. Phys. Chem. B.* **10**, 231 (2016).  
<https://doi.org/10.1134/S199079311602007X>
15. N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev. *Rus. J. Phys. Chem. B.* **13**, 245 (2019).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793119020076>
16. L. Pu, Y.M. Sun, Z.B. Zhang. *Sci China Ser B-Chem.* **52** (12), 2219 (2009).  
<https://doi.org/10.1007/s11426-009-0288-4>
17. E.G. Tarakanova, G.V. Yukhnevich // *J. Struct. Chem.* **58**, 1357 (2017).  
<https://doi.org/10.1134/S0022476617070125>
18. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, A.I. Kazakov, A.V. Nabatova, A.V. Shastin. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (1), 72 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010122>
19. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, A.I. Kazakov et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (2), 308 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020208>
20. G.E. Zaikov, M.I. Artsis, V.A. Babkin et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **18** (2), 425 (2024).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793124020180>