

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.128:544.421.032.4:547.515.711

ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА,
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ СИСТЕМОЙ
 $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--PPh}_3\text{--}p\text{-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА}$.
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ И ТЕРМОДИНАМИКИ
ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ПАЛЛАДИЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

© 2019 г. Н. Т. Севостьянова^{1*}, С. А. Баташев^{1*}, А. С. Родионова¹

¹Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия

*E-mail: pilgrim.tula.ru@gmail.com

Поступила в редакцию 13.07.2018;

после доработки 13.07.2018;

принята в печать 20.09.2018

В диапазоне температур 368–383 К установлены количественные закономерности влияния концентрации промотирующей добавки PPh_3 на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--PPh}_3\text{--}p\text{-толуолсульфокислота}$. Показано, что в исследуемом температурном диапазоне зависимости скорости реакции от концентрации PPh_3 проходят через максимумы. Полученные результаты интерпретированы в рамках предложенного ранее гидридного механизма гидрокарбометоксилирования. Оценены значения некоторых эффективных констант кинетического уравнения реакции. С использованием температурной зависимости одной из эффективных констант скорости оценена эффективная энергия активации и на ее основе – изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса в реакции лигандного обмена между комплексами $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Установлено, что при 373 К эта реакция близка к состоянию равновесия. С использованием полученных ранее данных при температурах 363, 368, 373, 378 и 383 К разработаны кинетические модели гидрокарбометоксилирования циклогексена, отражающие совокупное влияние различных участников реакции на ее скорость и работающие на всем протяжении реакции.

Ключевые слова: гидрокарбометоксилирование, циклогексен, метилциклогексанкарбоксилат, ацетат палладия(II), трифенилфосфин, кинетическая модель, лигандный обмен.

DOI: 10.1134/S0207401X19030075

ВВЕДЕНИЕ

Гидрокарбалкоксилирование ненасыщенных соединений спиртами и СО открывает возможности одностадийного синтеза разнообразных сложных эфиров. Интерес к этим реакциям не утихает. В последние годы в качестве субстратов гидрокарбалкоксилирования использовались: гексен-1 [1, 2], циклогексен [3], октен-1 [1], терминальные алкены $\text{C}_8\text{--C}_{14}$ разной структурной сложности (линейные незамещенные, циклогексил- и арилзамещенные, содержащие кето- и сложноэфирную группы) [4], метиловый эфир 10-ундеценовой кислоты [5], стирол, фенилацетилен и их производные [3, 6, 7], аллены и 1,2-бутадиен [8]. Во всех перечисленных случаях применялись гомогенные каталитические системы на основе соединений палладия, позволяющие осуществлять синтезы в мягких условиях с высокими выходами целевых продуктов.

Наиболее эффективными промоторами гомогенных палладиевых катализаторов гидрокарбал-

коксилирования являются свободные органофосфины. Однако влияние концентрации органофосфинов на скорость гидрокарбалкоксилирования неоднозначно. В средах, проявляющих восстановительные свойства, добавки органофосфинов способствуют поддержанию нульвалентных комплексов палладия в растворенном состоянии [9]. Как правило, с увеличением концентрации этих промоторов до определенного верхнего предела скорость реакции возрастает, после чего наблюдается перелом и при дальнейшем увеличении концентрации фосфинов скорость реакции снижается [10–15]. Объяснение такому снижению скорости было дано в рамках представлений об образовании стабильных и каталитически малоактивных комплексов палладия, в которых моноили бидентатные фосфины занимают три или четыре координационных места [3, 11, 14–17]. Таким образом, процессы, протекающие в системах гидрокарбалкоксилирования алкенов, чрезвычайно сложны и включают множество реакций

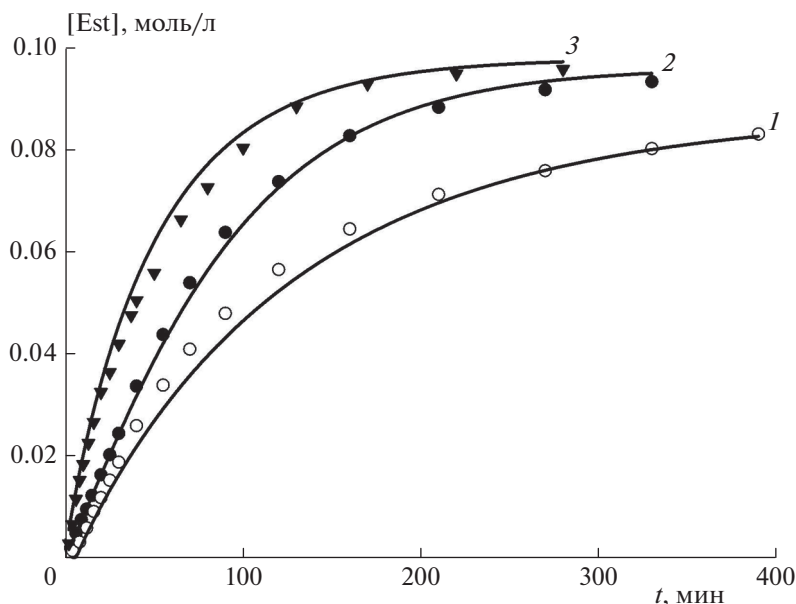
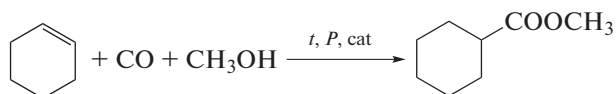


Рис. 1. Кинетические кривые накопления метилциклогексанкарбоксилата (Est). Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные, полученные с использованием моделей (32) и (34). $P_{\text{CO}} = 2.1 \cdot 10^6$ Па; концентрации, моль/л: $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0.10$, $C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.45$, $C_0(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 2.0 \cdot 10^{-3}$, $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.4 \cdot 10^{-2}$. 1 – $T = 373$ К, $C_0(\text{PPh}_3) = 0.10$ моль/л; 2 – $T = 373$ К, $C_0(\text{PPh}_3) = 3.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 – $T = 383$ К, $C_0(\text{PPh}_3) = 4.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

лигандного обмена, имеющих обратимый характер и приводящих к образованию “балластных” комплексов. Интерес, по нашему мнению, представляет вопрос об относительной стабильности этих комплексов в условиях реакции гидрокарбалкокислирования и влиянии на нее спиртов как сольватирующих компонентов среды. Другим актуальным направлением является разработка кинетических моделей процессов гидрокарбалкокислирования как основы для проектирования реакторов синтеза сложных эфиров.

Удобным модельным алкеном для исследования закономерностей гидрокарбалкокислирования является циклогексен, реакция с которым не осложняется образованием побочных продуктов [3, 10–12, 16, 18]. В данной работе нами в качестве объекта исследования была выбрана реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена:



Ранее нами было изучено влияние концентрации метанола и давления СО на скорость этой реакции при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-толуолсульфокислота}$ (TsOH) в широком температурном диапазоне [16, 18], а также влияние концентрации циклогексена, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PPh_3 и TsOH при 378 К [11, 19]. Были оценены значения эффективных констант кинетического уравнения реакции, некоторые эффективные энергии активации и на их основе – изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса

в реакции лигандного обмена между “балластными”, каталитически неактивными комплексами $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{Pd}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. Было установлено, что при 373 К реакция лигандного обмена между указанными комплексами близка к состоянию равновесия [16]. В продолжение перечисленных выше работ в данной статье нами было выполнено исследование влияния концентрации промотирующей добавки трифенилфосфина и температуры на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{PPh}_3 - \text{TsOH}$, и разработаны кинетические модели этой реакции в температурном диапазоне 363–383 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов

Каждый эксперимент проводили в условиях постоянства температуры и давления СО в среде толуола. Пробы реакционной массы анализировали методом газожидкостной хроматографии. Содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта, используя в качестве последнего о-ксилол в концентрации $5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Описание методики кинетических экспериментов и анализа реакционной массы изложено в работе [15].

Результаты экспериментов

С целью исследования влияния концентрации промотирующей добавки трифенилфосфина и температуры на скорость гидрокарбометоксили-

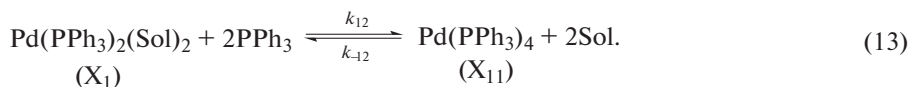
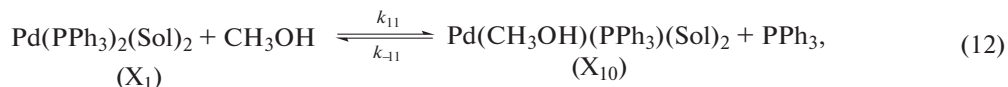
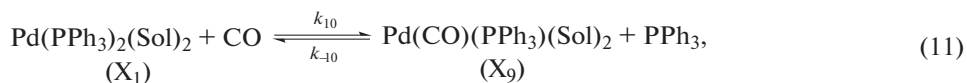
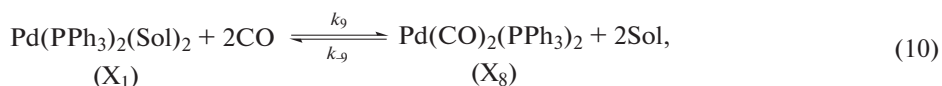
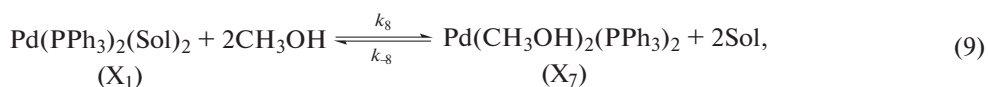
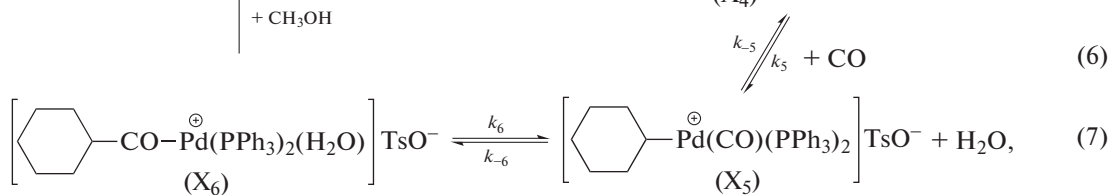
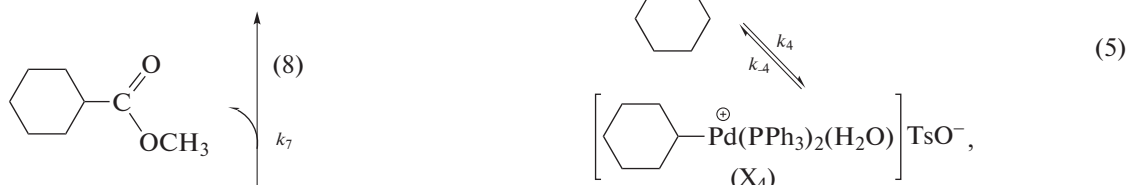
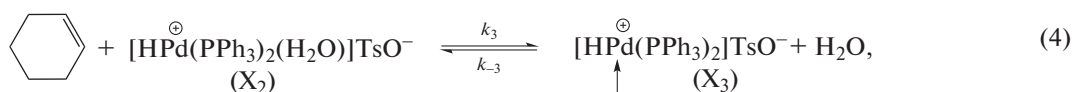
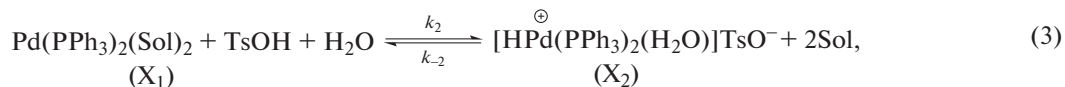
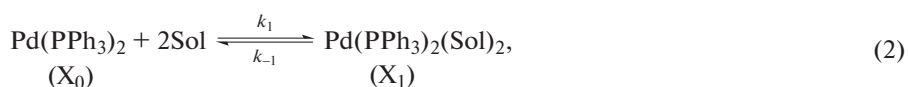
рования циклогексена были проведены три серии экспериментов при температуре 368, 373 и 383 К с варьированием концентрации PPh_3 при постоянстве давления CO и концентраций остальных участников реакции. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые накопления продукта реакции – сложного эфира метилциклогексанкарбоксилата (Est). Начальные скорости реакции определялись дифференцированием начальных участков кинетических кривых, следующих после автокаталитических участков (в случае их наличия), или начиная с нулевого момента времени. Полученные зависимости начальной скорости реакции r_0 от концентрации трифенилфосфина в температур-

ном диапазоне 368–383 К, дополненные кривой, полученной ранее в работе [11] при 378 К, представлены на рис. 2. Все зависимости имеют экстремальный характер с максимумами при концентрации PPh_3 $(2.0 \div 3.0) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Обсуждение результатов

Объяснение полученным результатам может быть дано в рамках гидридного механизма [11, 16, 18] (см. ниже *Схему*, дополненную реакциями лигандного обмена (9)–(13), где Sol – молекулы растворителя).

Схема



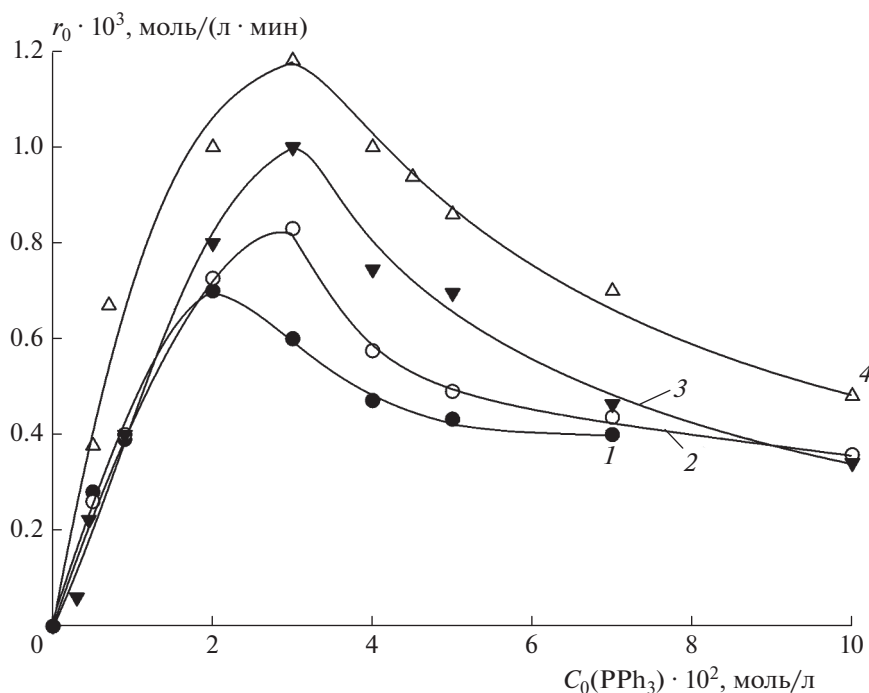


Рис. 2. Влияние концентрации PPh_3 на начальную скорость r_0 гидрокарбометоксилирования циклогексена. $P_{\text{CO}} = 2.1 \cdot 10^6$ Па; концентрации, моль/л: $C_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0.10$, $C_0(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.45$, $C_0(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 2.0 \cdot 10^{-3}$, $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2.4 \cdot 10^{-2}$; температура, К: 1 – 368; 2 – 373; 3 – 378; 4 – 383.

Как указывалось в работе [11], экстремальный характер зависимостей скорости реакции от концентрации трифенилфосфина можно объяснить действием двух факторов. С увеличением концентрации трифенилфосфина до $(2.0 \div 3.0) \cdot 10^{-2}$ моль/л прогрессируют обратимые реакции образования активного комплекса X_1 с участием одной молекулы PPh_3 (реакции (11) и (12)), что вызывает рост скорости гидрокарбометоксилирования. Дальнейшее повышение концентрации PPh_3 ведет к существенно-

му увеличению концентрации комплекса X_1 и, как следствие, к смещению равновесия реакции (13) в сторону образования “балластной” формы X_{11} . Это, по-видимому, приводит к перелому в ходе зависимости скорости гидрокарбометоксилирования от концентрации PPh_3 и дальнейшему снижению скорости реакции.

Ранее нами было получено кинетическое уравнение гидрокарбометоксилирования циклогексена [11]:

$$r_0 = \frac{kC_{\text{Pd}}[\text{CO}]C_0(\text{C}_6\text{H}_{10})C_0^2(\text{TsOH})C_0(\text{CH}_3\text{OH})}{1 + aC_0^2(\text{CH}_3\text{OH}) + b[\text{CO}]^2 + c \frac{[\text{CO}]}{[\text{PPh}_3]} + d \frac{C_0(\text{CH}_3\text{OH})}{[\text{PPh}_3]} + e[\text{PPh}_3]^2}, \quad (14)$$

где C_{Pd} – аналитическая концентрация всех номерных форм палладия; $[\text{PPh}_3]$ – концентрация свободного PPh_3 , определяемая как разность его аналитической концентрации $C_0(\text{PPh}_3)$ и удвоенной концентрации $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в соответствии со стехиометрией Pd-фосфиновых комплексов;

$$a = \frac{K_1K_8}{1 + K_1}, \quad b = \frac{K_1K_9}{1 + K_1}, \quad c = \frac{K_1K_{10}}{1 + K_1},$$

$$d = \frac{K_1K_{11}}{1 + K_1}, \quad e = \frac{K_1K_{12}}{1 + K_1}, \quad k = \frac{K_1K_2K_3K_4K_5K_6k_7}{1 + K_1}.$$

Как было показано в работе [11], в условиях однофакторного эксперимента по влиянию концентрации PPh_3 уравнение (14) приводится к виду:

$$\frac{[\text{PPh}_3]}{r_0} = \frac{A}{k_{ef1}} [\text{PPh}_3] + \frac{d^*}{k_{ef1}} + \frac{e}{k_{ef1}} [\text{PPh}_3]^3, \quad (15)$$

где

$$A = 1 + aC_0^2(\text{CH}_3\text{OH}) + b[\text{CO}]^2,$$

$$d^* = c[\text{CO}] + dC_0(\text{CH}_3\text{OH}),$$

$$k_{ef1} = kC_{\text{Pd}}[\text{CO}]C_0(\text{C}_6\text{H}_{10})C_0^2(\text{TsOH})C_0(\text{CH}_3\text{OH}).$$

Таблица 1. Значения эффективных констант A/k_{ef1} , d^*/k_{ef1} , e/k_{ef1} и e'/k'_{ef1}

T, K	$\frac{A}{k_{ef1}} \cdot 10^{-3}, \frac{л \cdot мин}{моль}$	$\frac{d^*}{k_{ef1}}, мин$	$\frac{e}{k_{ef1}} \cdot 10^{-5}, \frac{л^3 \cdot мин}{моль^3}$	$\frac{e'}{k'_{ef1}} \cdot 10^{-12}, \frac{моль^2 \cdot Па \cdot с}{м^6}$
368	0.99 ± 0.08	4.6 ± 1.6	3.31 ± 0.18	2.16 ± 0.12
373	1.12 ± 0.11	2.8 ± 2.4	2.39 ± 0.10	1.56 ± 0.07
378	1.1 ± 0.2	—	2.0 ± 0.2	1.32 ± 0.12
383	0.80 ± 0.03	1.6 ± 0.9	1.38 ± 0.03	0.90 ± 0.02

Обработка полученных данных в координатах уравнения (15) позволила оценить его параметры. Значения этих параметров при температурах 368, 373 и 383 К, дополненные полученными ранее значениями при 378 К [11], приведены в табл. 1. Статистически незначимым оказался параметр d^*/k_{ef1} при 378 К. Соответствующие уравнению (15) зависимости $[PPh_3]/r_0$ от $[PPh_3]$ при температурах 368, 373 и 383 К, а также полученная ранее при 378 К зависимость, описываемая функцией [11]

$$\frac{[PPh_3]}{r_0} = \frac{A}{k_{ef1}} [PPh_3] + \frac{\bar{e}}{k_{ef1}} [PPh_3]^3, \quad (16)$$

представлены на рис. 3 и демонстрируют хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

Выражения для эффективных констант A/k_{ef1} и d^*/k_{ef1} содержат сумму нескольких слагаемых:

$$\frac{A}{k_{ef1}} = \frac{1 + K_1 + K_1 K_8 C_0^2(CH_3OH) + K_1 K_9 [CO]^2}{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7 C_{Pd} [CO] C_0(C_6H_{10}) C_0^2(TsOH) C_0(CH_3OH)}, \quad (17)$$

$$\frac{d^*}{k_{ef1}} = \frac{K_{10} [CO] + K_{11} C_0(CH_3OH)}{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7 C_{Pd} [CO] C_0(C_6H_{10}) C_0^2(TsOH) C_0(CH_3OH)}. \quad (18)$$

Значения константы A/k_{ef1} не подчиняются уравнению Аррениуса (см. табл. 1), в то время как

значения d^*/k_{ef1} удовлетворительно описываются уравнением

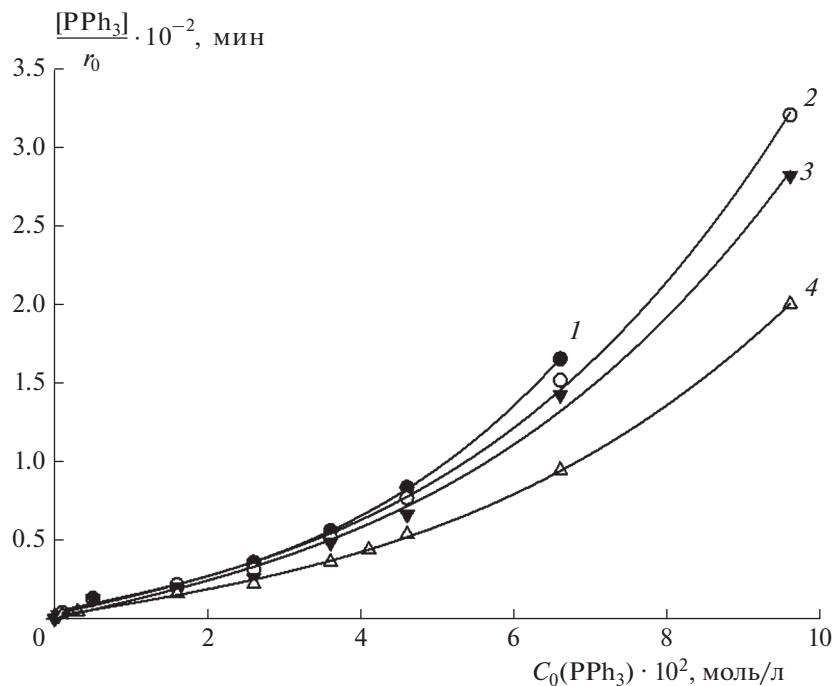


Рис. 3. К определению соответствия экспериментальных данных по влиянию концентрации PPh_3 на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена уравнениям (15) и (16). Обозначения те же, что и для рис. 2.

$$\frac{d^*}{k_{ef1}} = 10^{-8.990} \exp\left(\frac{80 \pm 3}{RT}\right), \text{ с.} \quad (19)$$

В то же время эффективная константа e/k_{ef1} представляет собой комбинацию ряда констант и концентраций участников реакции:

$$\begin{aligned} \frac{e}{k_{ef1}} &= \frac{K_{12}}{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7 C_{Pd} [CO] C_0 (C_6 H_{10}) C_0^2 (TsOH) C_0 (CH_3 OH)} = \\ &= \frac{K_{12} H_{CO}}{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7 C_{Pd} P_{CO} C_0 (C_6 H_{10}) C_0^2 (TsOH) C_0 (CH_3 OH)}, \end{aligned} \quad (20)$$

где H_{CO} – константа Генри для CO.

Введем новый параметр:

$$\frac{e'}{k'_{ef1}} = \frac{e}{k_{ef1}} C_{Pd} P_{CO} C_0 (C_6 H_{10}) C_0^2 (TsOH) C_0 (CH_3 OH).$$

Тогда

$$\frac{e'}{k'_{ef1}} = \frac{K_{12} H_{CO}}{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7}. \quad (21)$$

Величины давления CO и концентраций различных участников реакции указаны в подписи к рис. 2. С использованием этих величин были рассчитаны значения e'/k'_{ef1} (см. табл. 1), которые подчиняются уравнению Аррениуса

$$\frac{e'}{k'_{ef1}} = 10^{3.048} \exp\left(\frac{65 \pm 2}{RT}\right), \frac{\text{моль}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{с}}{\text{м}^6}. \quad (22)$$

Ранее для реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)₂ – PPh₃ – TsOH в среде толуола нами были оценены значения эффективной константы b'/k'_{ef2} , представляющей собой следующую комбинацию констант различных стадий процесса [16]:

$$\frac{b'}{k'_{ef2}} = \frac{K_9}{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 k_7 H_{CO}}, \quad (23)$$

и уравнение Аррениуса [16]

$$\frac{b'}{k'_{ef2}} = 10^{-6.684} \exp\left(\frac{69 \pm 1}{RT}\right), \frac{\text{моль}^4 \cdot \text{с}}{\text{Па} \cdot \text{м}^{12}}.$$

Из выражений (21) и (23) следует

$$\begin{aligned} \ln \frac{e'}{k'_{ef1}} - \ln \frac{b'}{k'_{ef2}} &= \frac{\Delta S_{12} - \Delta S_9}{R} - \\ &- \frac{\Delta H_{12} - \Delta H_9}{RT} + 2 \ln H_{CO}. \end{aligned} \quad (24)$$

Следовательно, разность значений двух эффективных энергий активации будет равна

$$E\left(\frac{e'}{k'_{ef1}}\right) - E\left(\frac{b'}{k'_{ef2}}\right) = \Delta H_{12} - \Delta H_9 + 2\Delta H_H.$$

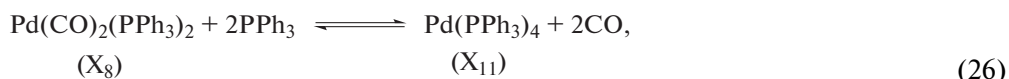
Воспользовавшись значением теплоты $\Delta H_H = -6$ кДж/моль из данных работы [20], получим

$$\begin{aligned} \Delta H_{12} - \Delta H_9 &= -65 - (-69) - \\ &- 2(-6) = 16 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (25)$$

Подставив в уравнение (24) значения разности изменения энтальпий из уравнения (25), значения эффективных констант e'/k'_{ef1} (табл. 1), b'/k'_{ef2} [16] при 373 К и значение $H_{CO} = 8.77 \cdot 10^3$ Па · м³/моль [20], получим

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} - \Delta S_9 &= 8.314(\ln(1.56 \cdot 10^{12}) - \\ &- \ln(1.026 \cdot 10^3) + \frac{16 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 373} - 2 \ln(8.77 \cdot 10^3)) = \\ &= 8.314(28.076 - 6.933 + 5.159 - 18.158) = \\ &= 68 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Значения разностей $\Delta H_{12} - \Delta H_9$ и $\Delta S_{12} - \Delta S_9$ отражают изменение энтальпии и энтропии в реакции лигандного обмена между комплексами:



$$\Delta H_{26} = 16 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S_{26} = 68 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

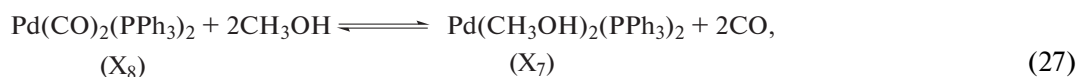
Изменение свободной энергии Гиббса в этой реакции при 373 К есть

$$\Delta G_{26} = 16 - 373 \cdot 68 \cdot 10^{-3} = -9 \text{ кДж/моль}.$$

Как показывает найденное значение ΔH_{26} , реакция (26) слабоэндотермична. Энергия связывания молекулы СО с атомом палладия в комплексе X_8 на 8 кДж/моль превышает энергию связывания молекулы PPh_3 в комплексе X_{11} . Это позволяет сделать вывод о том, что в условиях реакции комплекс X_8 несколько стабильнее комплекса X_{11} . Увеличение энтропии в реакции (26) соответствует общим закономерностям изменения энтропии при переходе от молекулы с меньшим числом

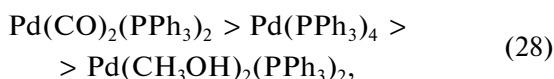
атомов (комплекс X_8) к молекуле с большим числом атомов (комплекс X_{11}) и газообразному продукту (СО). Полученное значение ΔG позволяет заключить, что в условиях гидрокарбометоксилирования циклогексена реакция (26) близка к состоянию равновесия.

Ранее путем аналогичных расчетов нами были оценены изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в реакции (27) [16].

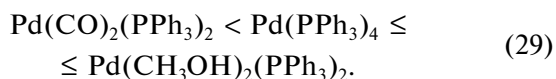


$$\Delta H_{27} = 29 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{27} = 72 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \Delta G_{27} = 2 \text{ кДж/моль}.$$

На основании полученных термодинамических параметров реакций (26) и (27) можно составить ряд относительной стабильности “балластных” палладиевых комплексов –



и ряд увеличения энтропии образования этих комплексов в условиях гидрокарбометоксилирования циклогексена –



Сопоставляя ряд (28) с рядом увеличения координирующей способности лигандов $CH_3OH < CO < PPh_3$, следует отметить, что более высокая стабильность комплекса X_8 по сравнению с комплексом X_{11} , по-видимому, обусловлена более высокой степенью сольватации комплекса X_8 , содержащего полярные молекулы СО, молекулами метанола как компонента среды по сравнению с сольватацией стерически более объемного комплекса X_{11} с малополярными лигандами PPh_3 . В то же время увеличение энтропии образования комплексов в ряду (29) обусловлено не только

усложнением молекул (в этом случае комплекс X_{11} должен иметь самую высокую энтропию образования в указанном ряду), но и эффектом сольватации комплекса $Pd(CH_3OH)_2(PPh_3)_2$ молекулами метанола как компонента среды.

Представленные в этой работе и полученные ранее [11, 16, 18] экспериментальные данные по влиянию различных участников реакции на ее скорость позволили получить кинетические модели гидрокарбометоксилирования циклогексена. Наиболее полный массив данных был получен при 378 К [11]. При 363 К было изучено влияние давления СО [18] и концентрации метанола [16], при 368 К – концентрации PPh_3 и метанола [16], а при 373 и 383 К – влияние давления СО [18] и концентрации PPh_3 на скорость реакции. С целью оценки эффективных констант при указанных температурах на основании массивов данных уравнение (14) было приведено к линейной форме по отношению к эффективным константам. Оценка констант в программе MS Excel 2010 на основании массивов данных выявила статистическую незначимость некоторых констант. В результате были получены следующие кинетические модели:

$$r_{363 \text{ К}} = \frac{C_{Pd} P_{CO} [C_6H_{10}] [CH_3OH] C_0^2 (TsOH)}{\left[(3.6 \pm 1.1) \cdot 10^2 [CH_3OH]^2 + (6.0 \pm 3.8) \cdot 10^{-12} P_{CO}^2 \right]} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right], \quad (30)$$

$$r_{368 \text{ К}} = \frac{C_{Pd} P_{CO} [C_6H_{10}] [CH_3OH] C_0^2 (TsOH) [PPh_3]}{\left[(7.7 \pm 0.8) \cdot 10^2 [CH_3OH]^2 [PPh_3] + (7.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-8} P_{CO} + (1.6 \pm 1.3) \cdot 10^4 [PPh_3]^3 \right]} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right], \quad (31)$$

$$r_{373 \text{ К}} = \frac{C_{Pd} P_{CO} [C_6H_{10}] [CH_3OH] C_0^2 (TsOH) [PPh_3]}{\left[(1.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} P_{CO}^2 [PPh_3] + (1.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-7} P_{CO} + (3.1 \pm 0.7) \cdot 10^4 [PPh_3]^3 \right]} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right], \quad (32)$$

$$r_{378\text{ K}} = \frac{C_{\text{Pd}} P_{\text{CO}} [C_6H_{10}] [CH_3OH] C_0^2(TsOH) [PPh_3]}{\left[(4.6 \pm 0.5) \cdot 10^2 [CH_3OH]^2 [PPh_3] + (2.0 \pm 1.6) \cdot 10^{-12} P_{\text{CO}}^2 [PPh_3] + (6.0 \pm 1.3) \cdot 10^{-8} P_{\text{CO}} \right]} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right], \quad (33)$$

$$r_{383\text{ K}} = \frac{C_{\text{Pd}} P_{\text{CO}} [C_6H_{10}] [CH_3OH] C_0^2(TsOH) [PPh_3]}{\left[(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-11} P_{\text{CO}}^2 [PPh_3] + (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-7} P_{\text{CO}} + (2.0 \pm 0.6) \cdot 10^4 [PPh_3]^3 \right]} \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right]. \quad (34)$$

Модель (30) получена в условиях: $T = 363\text{ K}$, $P_{\text{CO}} = (0.35-4.1) \cdot 10^6\text{ Па}$, концентрации (моль/л): $C_0(C_6H_{10}) = 0.10$, $C_0(CH_3OH) = 0.05-1.0$, $C_{\text{Pd}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$, $[PPh_3] = 8.0 \cdot 10^{-3}$, $C_0(TsOH) = 2.4 \cdot 10^{-2}$. Модель (31) получена при 368 K , $[PPh_3] = (0.1-6.6) \cdot 10^{-2}$ моль/л, $P_{\text{CO}} = 2.0 \cdot 10^6\text{ Па}$, концентрации циклогексена, метанола, $Pd(OAc)_2$ и $TsOH$ использовались те же, что и в случае модели (30). Модели (32) и (34) были получены при 373 и 383 K соответственно, $C_0(CH_3OH) = 0.45$ моль/л, $[PPh_3] = (0.1-9.6) \cdot 10^{-2}$ моль/л, диапазон давлений CO , концентрации циклогексена, $Pd(OAc)_2$ и $TsOH$ были те же, что и в случае модели (30). Модель (33) получена при 378 K в диапазонах давлений $P_{\text{CO}} = (0.6-6.1) \cdot 10^6\text{ Па}$ и концентрации (моль/л): $C_0(C_6H_{10}) = 0.02-0.11$, $C_{\text{Pd}} = (1.0-6.0) \cdot 10^{-3}$, $[PPh_3] = (0.05-9.6) \cdot 10^{-2}$, $C_0(TsOH) = (0.5-6.5) \cdot 10^{-2}$, концентрация CH_3OH варьировалась в том же диапазоне, что и в случае модели (30).

С использованием интегральной формы уравнений (30)–(34) были получены кинетические кривые накопления эфира, которые продемонстрировали удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных. Некоторые из этих кривых представлены на рис. 1. Таким образом, разработанные кинетические модели работают не только в области начальных скоростей, но и на всем протяжении реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диапазоне температур $368-383\text{ K}$ установлены количественные закономерности влияния концентрации трифенилфосфина на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. Показано, что в исследуемом температурном диапазоне зависимости скорости реакции от концентрации PPh_3 проходят через максимумы. Полученные результаты интерпретированы в рамках гидридного механизма гидрокарбалкокислирования, дополненного реакциями лигандного обмена, обуславливающими вывод части катализатора из активной формы. В исследуемом температурном диапазоне проведена оценка значений некоторых эффективных констант полученного ранее кинетического уравнения реакции. С использованием теории активированного комплекса на основании

новых данных по влиянию концентрации трифенилфосфина и полученных ранее в диапазоне $363-383\text{ K}$ данных по влиянию давления CO на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена оценены эффективные энергии активации, изменение энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса в реакции лигандного обмена между комплексами $Pd(PPh_3)_4$ и $Pd(CO)_2(PPh_3)_2$. Установлено, что при 373 K эта реакция близка к состоянию равновесия. Получены ряды изменения относительной стабильности и энтропии образования “балластных” палладиевых комплексов в условиях гидрокарбометоксилирования в среде толуол–метанол. При температурах 363 , 368 , 373 , 378 и 383 K получены кинетические модели гидрокарбометоксилирования циклогексена, отражающие совокупное влияние различных участников реакции на ее скорость и работающие на всем протяжении реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суербаяев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Вавасори А. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 4. С. 574.
2. Суербаяев Х.А., Кудайбергенов Н.Ж., Курманситова А.К. // Ibid. 2016. Т. 86. № 9. С. 1562.
3. Rosales M., Pacheco I., Medira J., Fernandez J., Gonzalez A. et al. // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 1717; doi: 10.1007/s10562-014-1335-0
4. Amézquita-Valencia M., Achonduh G., Alper H. // J. Org. Chem. 2015. V. 80. № 12. P. 6419; doi: 10.1021/acs.joc.5b00851
5. Lemberg M., Sadowski G. // J. Chem. and Eng. Data. 2016. V. 61. № 9. P. 3317; doi: 10.1021/acs.jced.6b00360
6. Pongrácz P., Abu Seni A., Mika L.T., Kollár L. // Mol. Catal. 2017. V. 438. P. 15; doi: 10.1016/j.mcat.2017.05.010
7. Queirolo M., Vezzani A., Mancuso R., Gabriele B., Costa M., Ca' N.D. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 398. P. 115; doi: 10.1016/j.molcata.2014.11.028
8. Liu J., Liu Q., Franke R., Jackstell R., Beller M. // J. American Chem. Soc. 2015. V. 137. № 26. P. 8556; doi: 10.1021/jacs.5b04052
9. Kiss G. // Chemical Reviews. 2001. V. 101. № 11. P. 3435; doi: 10.1021/cr010328q
10. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 191. P. 9; doi: 10.1016/S1381-1169(02)00358-8
11. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Воробьев А.А., Родионова А.С. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 3. С. 19; doi: 10.7868/S0207401X14030030

12. *Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Averyanov V.A. et al.* // Appl. Catal., A: General. 2012. V. 449. P. 145; doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.020
13. *Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 176. P. 11; doi: 10.1016/S1381-1169(01)00235-7
14. *Nifant'ev I., Sevostyanova N., Batashev S., Vorobiev A., Tavtorkin A.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2015. V. 116. P. 63; doi: 10.1007/s11144-015-0888-2
15. *Nifant'ev I.E., Batashev S.A., Toloraya S.A. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2011. V. 350. P. 64; doi: 10.1016/j.molcata.2011.09.005
16. *Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 3. С. 49; doi: 10.7868/S0207401X16030079
17. *Seayad A., Jayasree S., Damodaran K., Toniolo L., Chaudhari R.V.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 601. P. 100; doi: 10.1016/S0022-328X(00)00041-3
18. *Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Баташев С.А., Родионова А.С., Воробьев А.А.* // Известия АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 837.
19. *Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 111.
20. *Yoshida H., Sugita N., Kudo K., Takezaki Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1976. V. 49. № 8. P. 2245; doi: 10.1246/bcsj.49.2245