

На правах рукописи



Воробьев Андрей Александрович

**Промотирующее действие дифосфиновых лигандов
на каталитическую систему ацетат палладия –
п-толуолсульфокислота в реакции
гидрокарбометоксилирования циклогексена**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Тула – 2013

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Аверьянов Вячеслав Александрович
Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого;
профессор кафедры химии;

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Брук Лев Григорьевич
Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова;
заведующий кафедрой общей химической технологии;

доктор химических наук
Тарханова Ирина Геннадиевна
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;
старший научный сотрудник кафедры химической кинетики.

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Защита состоится «29» ноября 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д212.204.02 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., 9), в 443 аудитории (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре Российского химико-технологического университета.

Автореферат разослан «29» октября 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д212.204.02

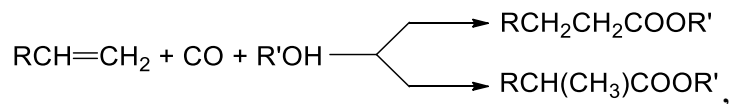


кандидат химических наук
Д.В. Староверов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Среди широкого разнообразия реакций на основе CO заметное место занимает гидрокарбалкоксилирование алкенов:

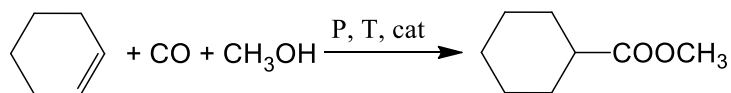


представляющее собой одностадийный путь от доступных алкенов к разнообразным сложным эфирам. Достоинства этой реакции – количественное превращение реагентов, благоприятная стехиометрия, мягкие условия синтеза, возможность достижения высокой селективности по любому из эфиров путём варьирования структуры и состава каталитических систем.

Среди этих систем наиболее эффективными являются комплексы палладия, промотированные протонными кислотами и свободными органофосфинами. В ряду последних всё большее значение приобретают дифосфины. Выступая в роли хелатирующих агентов по отношению к палладиевому центру, они образуют более устойчивые комплексы по сравнению с монофосфинами, что должно оказывать заметное влияние на скорость и региоселективность подобных реакций. С другой стороны, высокая стабильность палладий-дифосфиновых комплексов открывает возможность многократного использования каталитических систем на их основе.

Несмотря на очевидную актуальность исследования влияния структуры дифосфиновых лигандов на каталитические свойства комплексов переходных металлов в реакциях гидрокарбалкоксилирования алкенов, имеющиеся данные по этому вопросу имеют фрагментарный и противоречивый характер и не дают оснований для получения строгих количественных корреляций между каталитическими свойствами (активность и селективность) металлдифосфиновых комплексов и структурными характеристиками дифосфинов.

В этой связи в диссертации поставлена задача систематического исследования влияния структуры органофосфинов и концентрации участников реакции на скорость модельной реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена:



В качестве каталитической системы использовали композицию «ацетат палладия – органоdifосфин – п-толуолсульфоkислота (TsOH)».

Цель работы. Выявление количественных аспектов влияния концентрации и структуры дифосфиновых лигандов на скорость модельной реакции и выбор на основе полученных данных наиболее эффективных из них. Установление кинетических закономерностей, определяющих влияние концентрации участников реакции на гидрокарбометоксилирование циклогексена с использованием в качестве компонента каталитической системы одного из эффективных лигандов с точки зрения частоты оборотов катализатора (TOF) и низкого соотношения [P]/[Pd]. Обоснование маршрута протекания реакции и на его основе – кинетической модели процесса.

Научная новизна. Впервые протестированы 25 органоdifосфиновых лигандов с различной структурой мостика на промотирующую активность в реакции гидрокарбометоксилирования при катализе дифосфинпалладиевыми комплексами. Впервые проведено полное кинетическое исследование реакции гидрокарбометоксилирования при катализе системой «Pd(OAc)₂ – TsOH – дифосфин». Получена кинетическая модель реакции, отражающая влияние концентраций реагентов и компонентов каталитической системы на ее скорость. Разработан каталитический синтез метилциклогексанкарбоксилата, отличающийся от известных аналогов более высокой производительностью и отсутствием побочной реакции образования поликетонов. Установлена зависимость между кинетической характеристикой реакции $r_{\max}/[P_2]$ и натуральным углом захвата (bite angle) β_n дифосфиновых комплексов.

Практическая значимость. Полученная кинетическая модель является основой для расчёта и оптимизации узла синтеза метилциклогексанкарбоксилата. Установлена зависимость между кинетической характеристикой реакции и натуральным углом захвата дифосфиновых комплексов может рассматриваться как прогнозная модель, позволяющая осуществлять обоснованный выбор эффективных дифосфиновых промоторов Pd-содержащих катализаторов карбонилирования.

Исследования проводились при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (государственный контракт № 02.740.11.0266) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-08-00890а).

Личный вклад автора. Все кинетические исследования и квантово-механические расчёты выполнены непосредственно автором. Диссертанту также принадлежит решающая роль в разработке методических подходов, обобщении и обработке результатов эксперимента в процессе работы над диссертацией.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоёмкие химические технологии – 2012» (Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле, 2012); Международной научно-практической конференции «Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии» (Тула, 2011) и других международных, всероссийских и региональных научных конференциях.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 9 работ, включая 3 публикации в ведущих рецензируемых научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и двух приложений. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 7 таблиц, 2 схемы. Библиографический список включает 189 наименований.

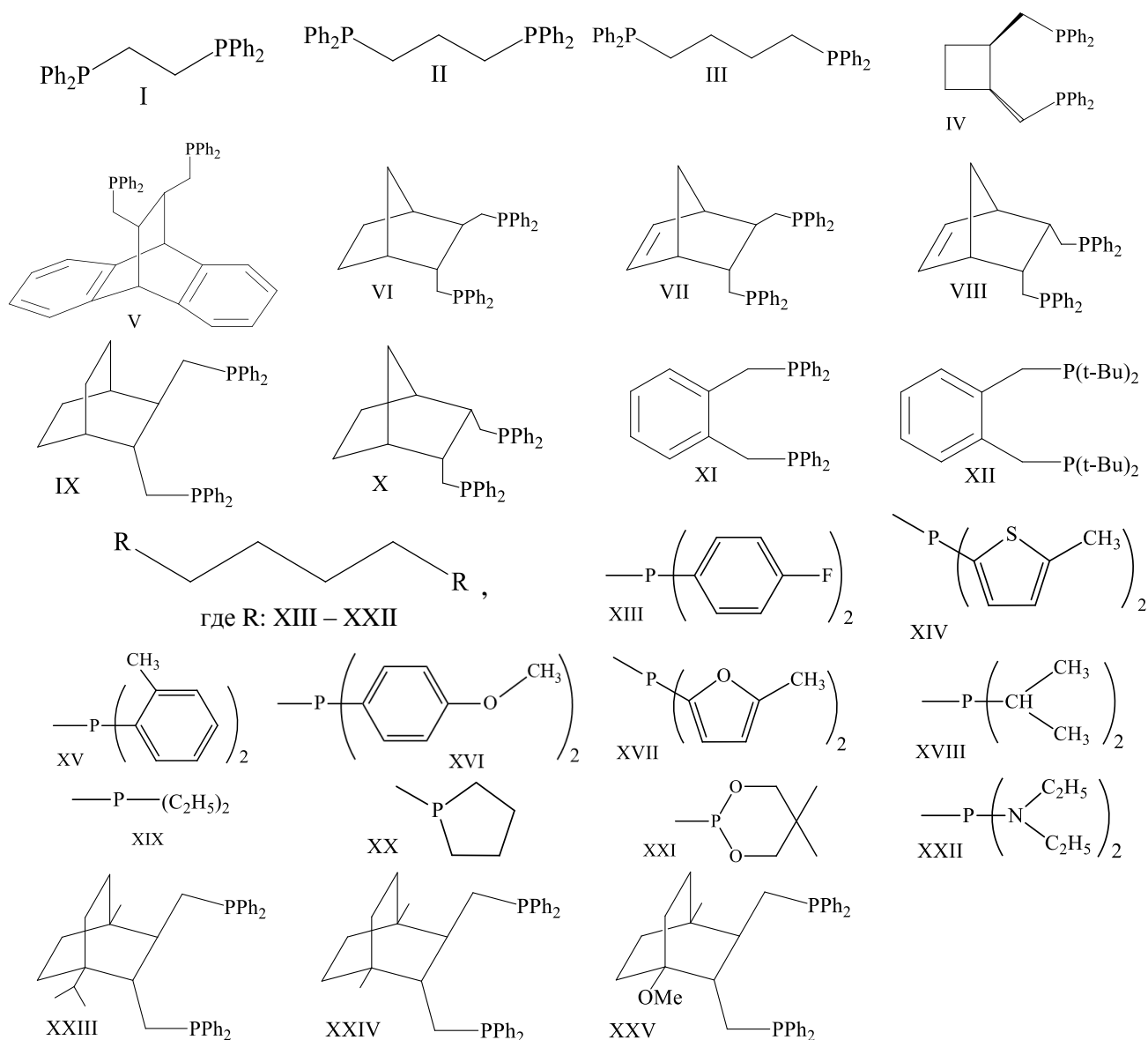
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование темы диссертационной работы, показана её актуальность, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведённых исследований.

В **главе 1** дан критический анализ современных представлений о механизме реакций карбонилирования алкенов, катализируемых комплексами переходных металлов с органофосфиновыми лигандами. Рассмотрено преимущество дифосфиновых лигандов по сравнению с монофосфиновыми с позиции структурных и электронных факторов. Показана перспективность каталитических систем на основе комплексов палладия, промотированных свободными дифосфинами с относительно жёстким объёмным мостиком, характеризующимися транс-ориентацией по отношению к Pd-центру.

В **главе 2** представлены данные об использованных в работе реагентах и хроматографических образцах, их синтезе, методах очистки и критериях чистоты. Описана схема лабораторной установки по изучению кинетики гидрокарбалкоксилирования под давлением, приведены методики проведения экспериментов и анализа реакционной массы.

В **главе 3** приведены результаты систематического исследования влияния структуры и концентрации 25 дифосфинов на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой «Pd(OAc)₂ – органофосфин (P)¹ – TsOH».



¹ Все дифосфиновые лиганды, апробированные в модельной реакции, получены сотрудниками лаборатории кафедры органической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством д.х.н., профессора Нифантьева И.Э.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1 (а – в) в виде зависимостей начальных скоростей гидрокарбометоксилирования от концентрации фосфора дифосфиновых лигандов **III–IX**, **XIII–XIX**, **XXIII–XXV**. Показано, что для всех активных лигандов эти зависимости имеют экстремальный характер. В то же время каталитические системы с остальными лигандами (**I**, **II**, **X–XII**, **XX–XXII**) продемонстрировали практическую инертность во всем диапазоне концентраций последних.

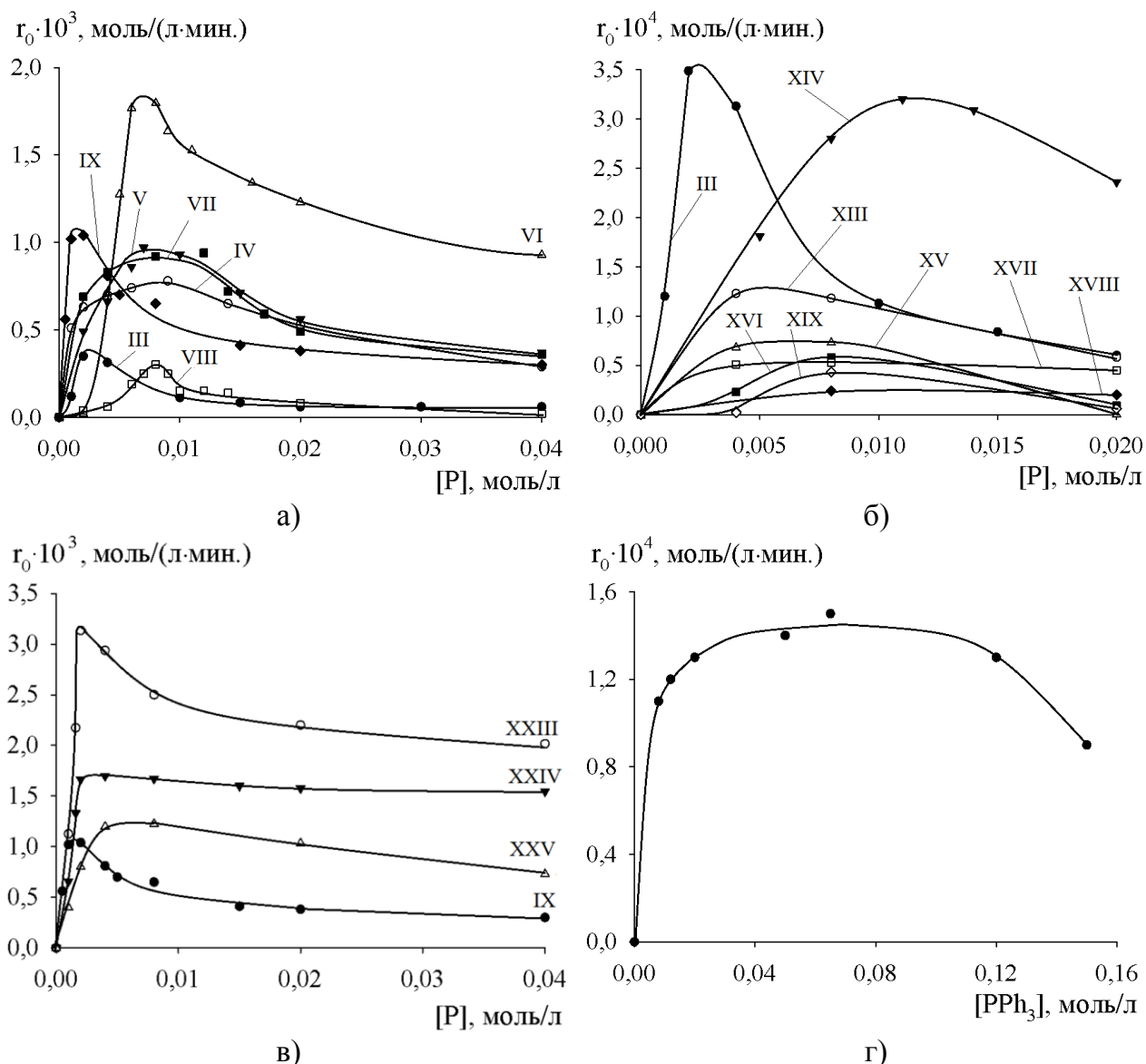


Рис 1. Влияние концентрации и структуры органофосфинов на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.
 $T=378$ К, $P_{CO} = 2,1 \cdot 10^6$ Па; концентрации, моль/л: $[C_6H_{10}] = 0,1$;
 $[CH_3OH] = 0,45$; $[Pd(OAc)_2] = 1,0 \cdot 10^{-3}$; $[TsOH] = 1,2 \cdot 10^{-2}$.

Сравнение поведения дифосфиновых лигандов с трифенилфосфином (рис. 1(г)) показало, что положение максимума скорости для монофосфина характеризуется значительно большим соотношением P/Pd (~65) по сравнению с дифосфинами. Так, дифосфины **III** и **IX** демонстрируют максимум скорости при соотношении P/Pd, близком к 1, **XXIII** и **XXIV** – к 2, а остальные дают максимум активности при больших соотношениях P/Pd (~8). При этом сами значения максимумов скорости для них превышают это значение, полученное для PPh₃.

Представленные данные охарактеризованы частотой оборотов катализатора (TOF) для системы «Pd(OAc)₂ – органофосфин – TsOH» при максимуме начальной скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена (Таблица).

Таблица

Частота оборотов катализатора (TOF) «Pd(OAc)₂ – органофосфин – TsOH» при максимуме начальной скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена

Лиганд	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
TOF, ч ⁻¹	0	0	21,0	46,8	58,2	150,0	56,4	18,0	62,4
Лиганд	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
TOF, ч ⁻¹	0	0	0	7,5	19,2	4,5	3,5	3,3	1,5
Лиганд	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	PPh₃	
TOF, ч ⁻¹	2,6	0	0	0	188,1	102,0	73,8	9,0	

Систематизация полученных данных показывает, что наиболее высокой промотирующей способностью обладают дифосфины с относительно жёстким мостиком большого размера, характеризующиеся транс-ориентацией по отношению к Pd-центру. Отмеченная повышенная активность этих лигандов является следствием оказываемого ими транс-эффекта, обуславливающего подвижность участвующих в стадиях каталитического цикла гидридных, карбонильных и алкильных групп.

Для ряда активных органофосфиновых лигандов установлена зависимость (рис. 2) между кинетическим отношением $r_{\max}/[P_2]$ и их натуральным углом захвата β_n Pd-дифосфинового комплекса².

² Расчёты натуральных углов захвата β_n Pd-дифосфиновых комплексов выполнены неэмпирическим методом ab initio в расширенном базисном наборе STO-3G с помощью программы HYPERCHEM 8.0.8.

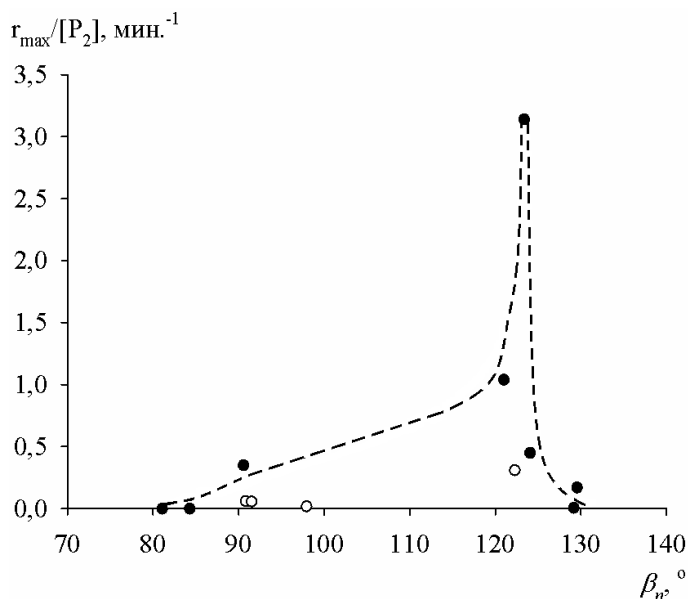


Рис. 2. Зависимость между отношением $r_{\max}/[P_2]$ и натуральным углом захвата (β_n) Pd-дифосфинового комплекса.

В зависимости прослеживается экстремальный характер, что согласуется с общими представлениями относительно влияния углов захвата на скорость химической реакции. При этом часть лигандов (производные лиганда **III** и лиганд **XXV**) выпадают из этой зависимости (белые точки). По-видимому, это связано с тем, что активность этих лигандов в первую очередь определяют электронные эффекты, а не стерические.

По результатам проведённого исследования дифосфиновые лиганды **VI**, **IX**, **XXIII**, **XIV** и **XV** проявили себя как наиболее эффективные компоненты каталитической системы при гидрокарбометоксилировании циклогексена

С целью выявления механизма реакций, катализируемых системами $Pd(OAc)_2$ – органофосфин – $TsOH$ на следующем этапе было изучено влияние реагентов и компонентов каталитической системы на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. В качестве дифосфинового промотора использовали лиганд **VI** – транс-2,3-бис(дифенилфосфинметил)норборнан (TBDPN) как типичный дифосфин с транс-ориентацией, обеспечивающей его эффективность. Результаты этого исследования представлены в **главе 3** диссертационной работы.

Выявлено, что зависимости r_0 от $[C_6H_{10}]$ и $[Pd(OAc)_2]$ имеют линейный характер, свидетельствующий о первом порядке реакции по этим компонентам. Исследование влияния концентрации метанола на скорость реакции (рис. 3) выявило дробный порядок по этому реагенту. Данные по влиянию давления CO на скорость реакции (рис. 4) продемонстрировали экстремальный характер зависимости r_0 от P_{CO} с максимумом при $P_{CO} \approx 3$ МПа. Аналогичная зависимость установлена по влиянию концентрации дифосфина **VI** на скорость реакции с максимумом при $[TBDPN] \sim 0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 1 (а)). При этом действие дифосфина **VI** как промотора начинает проявляться с некоторой пороговой концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л.

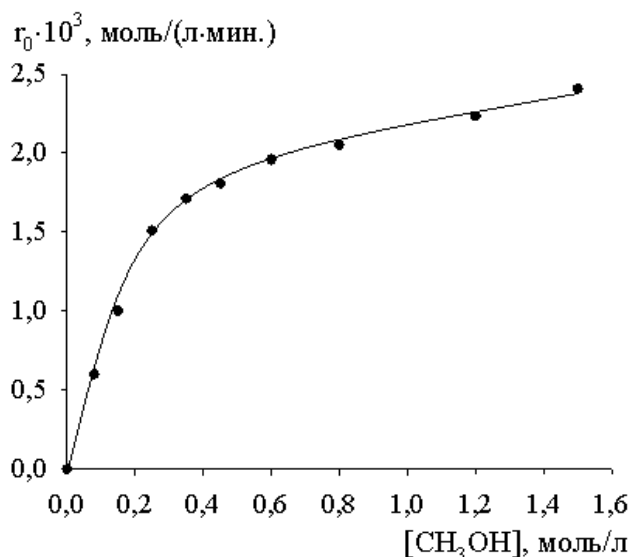


Рис. 3. Влияние концентрации метанола на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

$T=378$ К, $P_{CO}=2,1 \cdot 10^6$ Па;
концентрации, моль/л: $[C_6H_{10}] = 0,1$;
 $[Pd(OAc)_2] = 2,0 \cdot 10^{-3}$; $[TBDPN] = 6,0 \cdot 10^{-3}$;
 $[TsOH] = 2,4 \cdot 10^{-2}$.

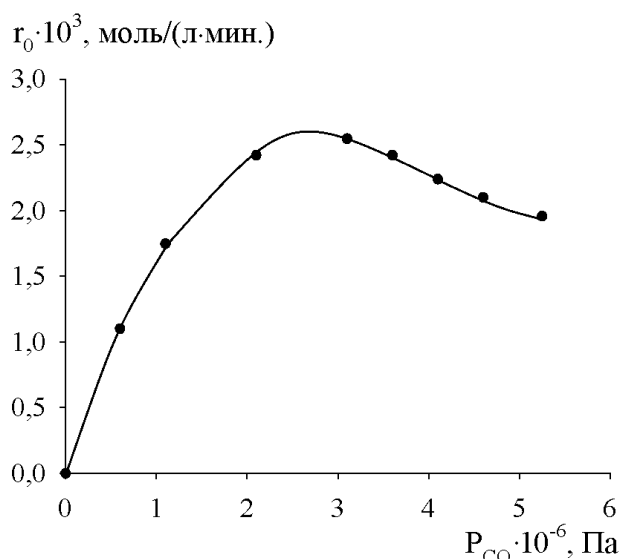


Рис. 4. Влияние давления оксида углерода (II) на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

$T=378$ К; концентрации, моль/л:
 $[C_6H_{10}] = 0,1$; $[Pd(OAc)_2] = 2,0 \cdot 10^{-3}$;
 $[TBDPN] = 6,0 \cdot 10^{-3}$; $[CH_3OH] = 0,45$;
 $[TsOH] = 2,4 \cdot 10^{-2}$.

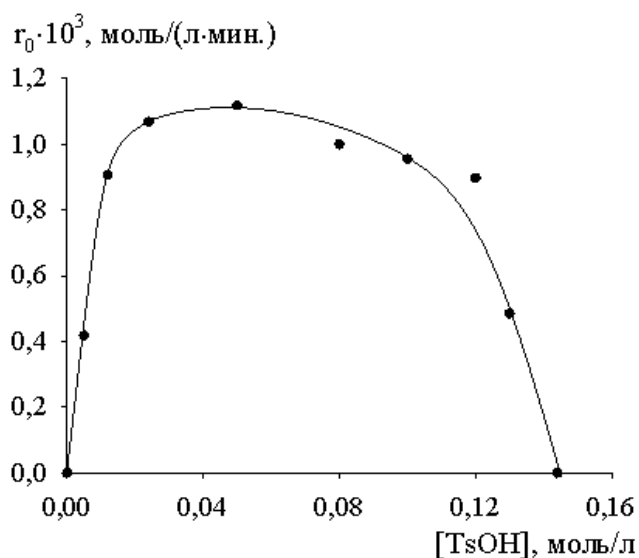


Рис. 5. Влияние концентрации TsOH на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена.

$T=378$ К, $P_{CO}=2,1 \cdot 10^6$ Па;
концентрации, моль/л: $[C_6H_{10}] = 0,1$;
 $[CH_3OH] = 0,45$; $[Pd(OAc)_2] = 1,0 \cdot 10^{-3}$;
 $[TBDPN] = 4,0 \cdot 10^{-3}$.

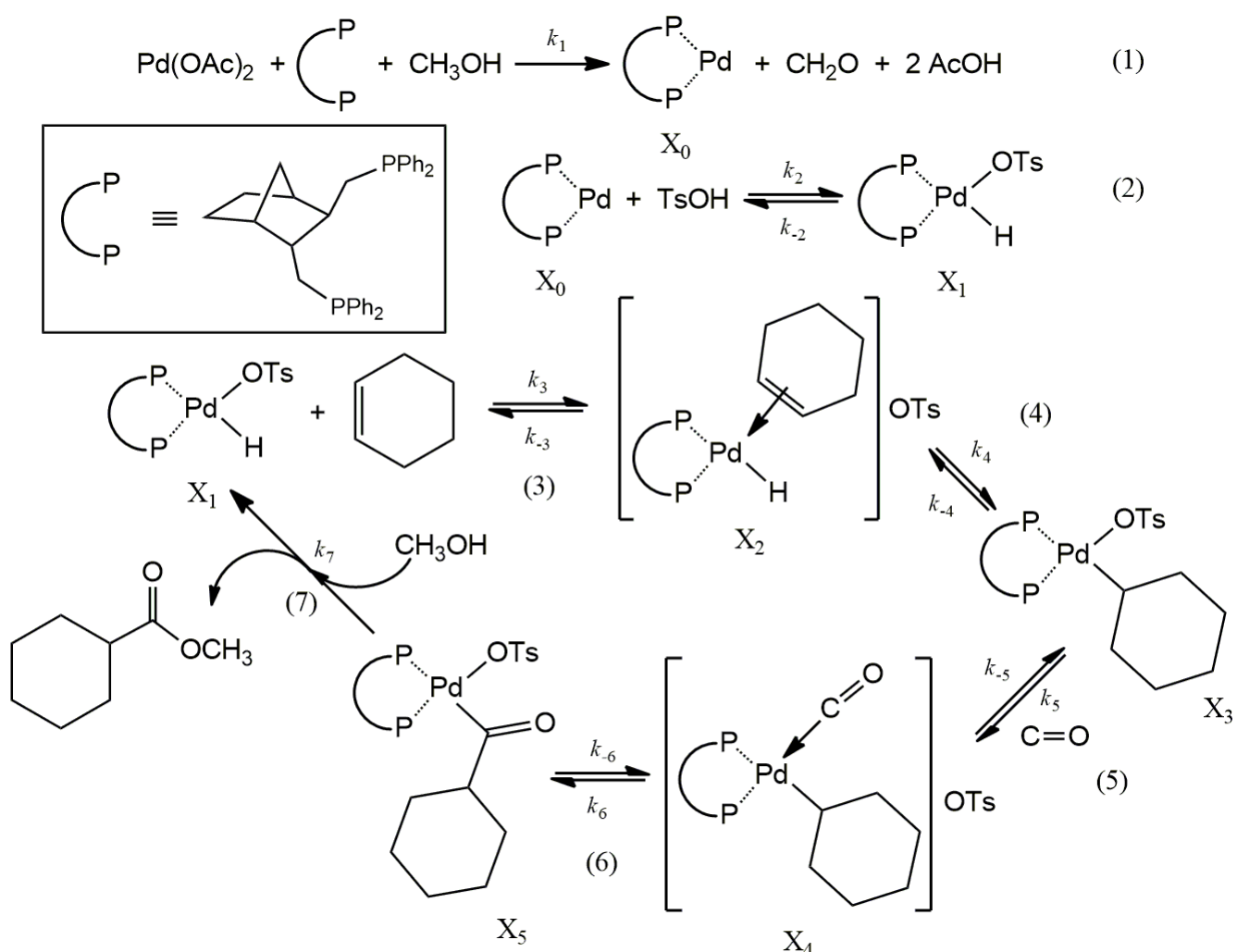
Показано, что зависимость скорости реакции от концентрации TsOH также носит экстремальный характер (рис. 5), причем максимум имеет характер плато, свидетельствующий о примерном постоянстве скорости в области концентраций кислоты 0,025–0,12 моль/л. Однако после достижения верхней границы плато скорость реакции резко снижается до нулевого значения.

В **главе 4** представлена интерпретация механизма исследуемой реакции и приведены результаты экспериментов, подтверждающие его справедливость. Получена кинетическая модель процесса. Продемонстрировано ее соответствие экспериментальным данным.

Маршрут реакции, основанный на современных представлениях о механизме гидрокарбалкоксилирования и результатах собственных исследований, представлен Схемой, предполагающей ключевую роль в каталитическом цикле гидридных Pd-фосфиновых интермедиатов катионного типа. Аналоги фигурирующих в представленной схеме интермедиатов с монофосфиновыми лигандами были ранее выделены группами различных исследователей, охарактеризованы спектрально и протестированы на их участие в подобных каталитических циклах.

Схема.

Механизм реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемой Pd-дифосфиновым комплексом



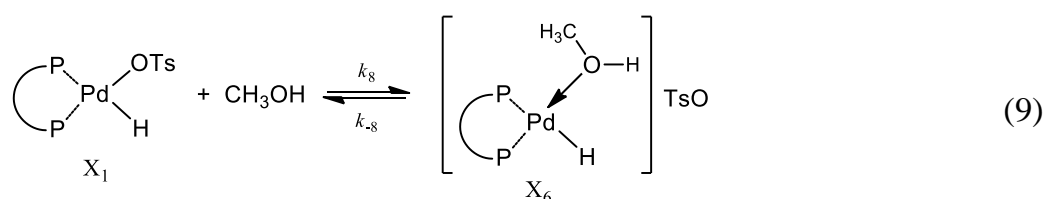
При кинетическом анализе исследуемой системы мы полагали, что скорость-определяющей стадией в приведённой схеме реакции является стадия (7). Основаниями в пользу этого служат чувствительность скорости реакции к структуре

и концентрации спирта-нуклеофила и возможность выделения в измеримых количествах из реакционной массы ацилпалладиевых комплексов типа X_5 . В этой связи все другие стадии можно считать находящимися в равновесии.

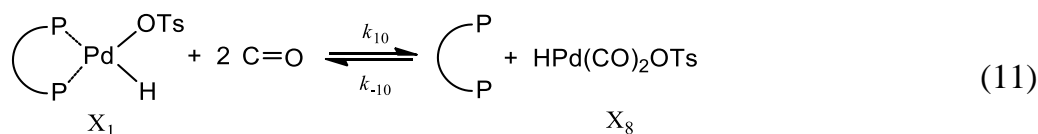
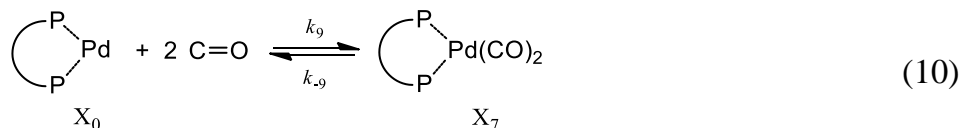
Тогда скорость реакции выразится уравнением:

$$r = k_7 \cdot [X_5] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (8)$$

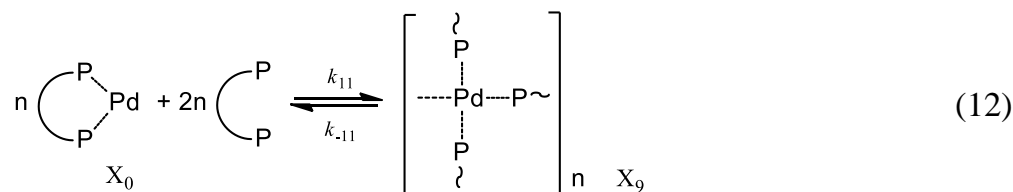
Нелинейный характер зависимости скорости реакции от концентрации метанола отражает двойственную функцию CH_3OH – как реагента и как участника лигандного обмена с интермедиатами каталитического цикла, приводящими к образованию менее активных форм палладиевых комплексов, например:



Экстремальный характер зависимости начальной скорости гидрокарбонметоксилирования от P_{CO} также отражает двойственную функцию CO : как реагента, вовлекающегося в каталитический цикл, и участника лигандного обмена с активными интермедиатами с переводом их в неактивные или малоактивные формы (реакции (10) и (11)):

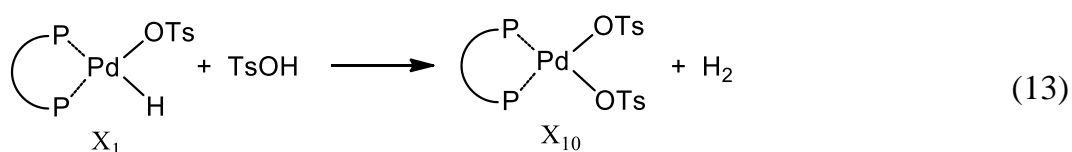


Экстремальный характер зависимости r_0 от концентрации дифосфина TBDPN отражает разнонаправленность реакций генерирования активных интермедиатов с его участием (реакция (1)) и реакций дезактивации последних (реакция 12):



Экстремальный характер зависимости скорости гидрокарбонметоксилирования от концентрации TsOH отражает противоборство двух факторов. Восходящая часть

зависимости связана с функцией кислоты как гидридного источника, обуславливающего образование ключевого интермедиата каталитического цикла X_1 (реакция (2)). Постоянство скорости в области плато связано, по-видимому, с достижением предела растворимости *p*-толуолсульфо кислоты в реакционной массе. В то же время резкое снижение скорости, начиная с концентрации TsOH 0,12 моль/л, вплоть до полного подавления реакции происходит, по нашему мнению, за счет количественного и необратимого связывания протонов кислоты и гидридных частиц комплексов X_1 в молекулярный водород с образованием малоактивного комплекса X_{10} (реакция (13)):



В дальнейшем при разработке кинетической модели реакции мы ограничились диапазоном концентраций TsOH до $2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, в котором достигается скорость реакции, близкая к максимальной, а зависимость r_0 от концентрации TsOH можно аппроксимировать реакцией первого порядка.

Применение к Схеме принципа квазиравновесных концентраций с учетом установившихся равновесий (2)–(6), (9)–(12), наблюдаемых первых порядков реакции по циклогексену и Pd(OAc)₂ приводит к следующему кинетическому уравнению:

$$r_0 = \frac{k \cdot C_{\text{cat}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot [\text{ol}] \cdot [\text{TsOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]}{1 + a \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{TsOH}] + b \cdot P_{\text{CO}}^2 + c \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot \frac{[\text{TsOH}]}{[\text{P}_2]} + d \cdot [\text{P}_2]^2 + e \cdot [\text{TsOH}]} \quad (14)$$

где P_{CO} – давление CO; концентрации: $[\text{ol}]$ – циклогексена;

$[\text{P}_2]$ – свободного дифосфина; C_{cat} – исходного катализатора Pd(OAc)₂;

k – эффективная константа скорости реакции: $k = k_7 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6$;

a, b, c, d, e – параметры, отражающие вклад в баланс всех форм катализатора реакций лигандного обмена, переводящих часть катализатора в неактивные формы: $a = K_2 \cdot K_8$, $b = K_9$, $c = K_2 \cdot K_{10}$, $d = K_{11}$, $e = K_2$.

Соответствие уравнения (14) экспериментальным данным продемонстрировано на примерах зависимостей функции скорости реакции от концентрации метанола, дифосфина TBDPN и давления оксида углерода (II). Так, в условиях однофакторного

эксперимента по влиянию концентрации метанола на скорость модельной реакции уравнение (14) приводится к виду:

$$r_0 = \frac{k_{\text{эф.1}} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]}{A + a^* \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]}, \quad (15)$$

где $k_{\text{эф.1}} = k \cdot C_{\text{cat}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot [\text{ol}] \cdot [\text{TsOH}]$, $a^* = a \cdot [\text{TsOH}]$

$$A = 1 + b \cdot P_{\text{CO}}^2 + c \cdot P_{\text{CO}}^2 \cdot \frac{[\text{TsOH}]}{[\text{P}_2]} + d \cdot [\text{P}_2]^2 + e \cdot [\text{TsOH}]$$

Уравнение (15) легко преобразуется в форму:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{r_0} = \frac{A}{k_{\text{эф.1}}} + \frac{a^*}{k_{\text{эф.1}}} \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (16)$$

В условиях однофакторного эксперимента по влиянию давления CO на гидрокарбометоксилирование циклогексена уравнение (14) приводится к виду:

$$r_0 = \frac{k_{\text{эф.2}} \cdot P_{\text{CO}}}{B + b^* \cdot P_{\text{CO}}^2}, \quad (17)$$

где $k_{\text{эф.2}} = k \cdot C_{\text{cat}} \cdot [\text{ol}] \cdot [\text{TsOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$

$$B = 1 + a \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{TsOH}] + d \cdot [\text{P}_2]^2 + e \cdot [\text{TsOH}], \quad b^* = b + c \cdot \frac{[\text{TsOH}]}{[\text{P}_2]}$$

Уравнение (17) может быть преобразовано в форму:

$$\frac{P_{\text{CO}}}{r_0} = \frac{B}{k_{\text{эф.2}}} + \frac{b^*}{k_{\text{эф.2}}} \cdot P_{\text{CO}}^2 \quad (18)$$

Линейный характер зависимостей $[\text{CH}_3\text{OH}]/r_0$ от $[\text{CH}_3\text{OH}]$ (рис. 6) и P_{CO}/r_0 от P_{CO}^2 (рис. 7) свидетельствует о соответствии уравнения (14) экспериментальным данным в части влияния концентрации метанола и давления CO на скорость реакции.

При обработке данных по влиянию дифосфина TBDPN за концентрацию его свободной формы принимали разность между концентрациями исходного дифосфина и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с учетом образования стехиометрических комплексов $\text{Pd}-\text{P}_2$ (X_0, X_1, X_2 и др.): $[\text{P}_2] = [\text{P}_2]_0 - C_{\text{cat}}$. В условиях однофакторного эксперимента по влиянию дифосфина на скорость реакции уравнение (14) приводится к форме:

$$r_0 = \frac{k_{\text{эф.3}}}{C + \frac{c^*}{[\text{P}_2]} + d \cdot [\text{P}_2]^2} \quad (19)$$

где $k_{эф.3} = k \cdot C_{cat} \cdot P_{CO} \cdot [ol] \cdot [TsOH] \cdot [CH_3OH]$

$$C = 1 + a \cdot [CH_3OH] \cdot [TsOH] + b \cdot P_{CO}^2 + e \cdot [TsOH] \quad , \quad c^* = c \cdot P_{CO}^2 \cdot [TsOH]$$

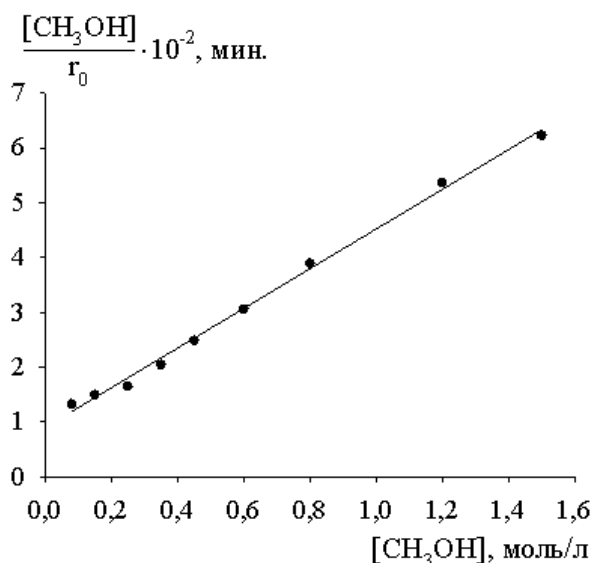


Рис. 6. К определению соответствия экспериментальных данных по влиянию концентрации метанола на скорость реакции уравнению (14).

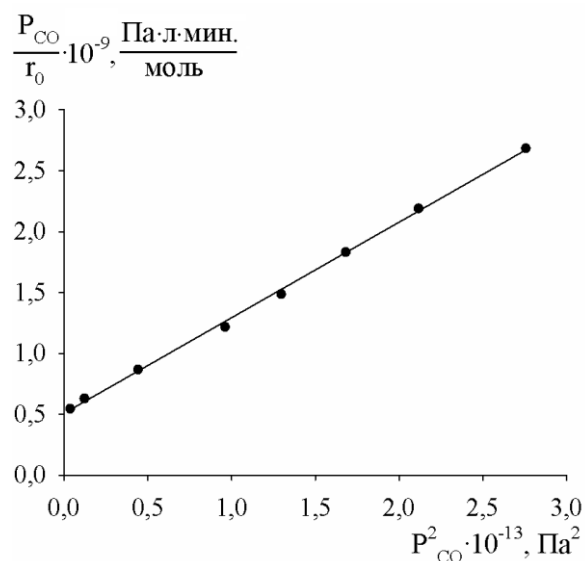


Рис. 7. К определению соответствия экспериментальных данных по влиянию давления CO на скорость реакции уравнению (14).

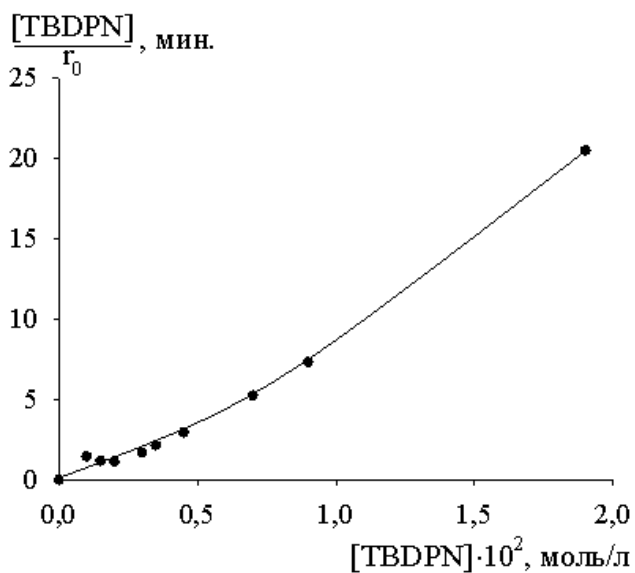


Рис. 8. К определению соответствия экспериментальных данных по влиянию концентрации дифосфина TBDPN на скорость реакции уравнению (14).

Последнее легко приводится к виду:

$$\frac{[P_2]}{r_0} = \frac{c^*}{k_{эф.3}} + \frac{C}{k_{эф.3}} [P_2] + \frac{d}{k_{эф.3}} [P_2]^3 \quad (20)$$

Зависимость на рис. 8 свидетельствует о хорошем соответствии расчетных и экспериментальных данных. Нулевое значение функции $[TBDPN]/r_0$ в начале координат подтверждает статистическую незначимость коэффициента $c^*/k_{эф.3}$.

Используя метод наименьших квадратов, была проведена оценка параметров уравнений (16), (18) и (20).

Предложенный маршрут с интермедиатами, включающими дифосфины с транс-ориентацией, согласуется с высказанными предположениями относительно роли угла захвата как фактора, обуславливающего достаточно высокую активность интермедиатов каталитического цикла в исследуемой реакции. В частности, при реализации стадии внедрения двойной связи и СО по связи Pd-H и Pd-циклогексил имеется стерическое препятствие в металлоцикле, что даёт энергетический выигрыш при образовании продуктов реакции. С другой стороны, следует ожидать ускорение скорость-определяющей стадии нуклеофильной атаки (7) ацилпалладиевого комплекса молекулой метанола при переходе к большим углам захвата, т.к. образование на этой стадии гидридного комплекса способствует снятию стерических напряжений в металлоцикле дифосфина с палладиевым центром.

ВЫВОДЫ

1. Впервые апробирован ряд дифосфиновых лигандов с различной структурой мостика в качестве промоторов палладиевой каталитической системы в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена и выявлены наиболее эффективные из них. Показано, что варьирование структуры мостика и взаимного расположения фосфиновых групп в дифосфиновых лигандах является фактором управления активностью палладий-фосфиновых катализаторов в модельной реакции. Так, на их эффективность благоприятно влияет длина мостика лиганда, насыщенность углеродных связей, транс-расположение фосфиновых групп в лиганде, а также наличие групп при атомах фосфора, способных снижать электронодонорные свойства лигандов.

2. Продемонстрирована эффективность использования дифосфиновых лигандов с транс-ориентацией по сравнению с монофосфинами как с точки зрения концентрационного (низкие соотношения $[P]/[Pd]$), так и кинетического (высокие скорости реакции) факторов. Результат интерпретирован транс-эффектом дифосфиновых лигандов.

3. Установлена зависимость между $\gamma_{\max}/[P_2]$ и натуральным углом захвата β_n Pd-дифосфинового комплекса в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена.

4. Впервые изучена кинетика гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{TsOH}$ в присутствии дифосфинового промотора. Установлены первый порядок реакции по $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и циклогексену, дробный – по метанолу и экстремальные зависимости скорости от концентрации дифосфина, TsOH и давления оксида углерода (II).

5. Полученные результаты интерпретированы каталитическим циклом, включающим в качестве интермедиатов гидридные, циклоалкильные и циклоацильные палладиевые комплексы, и реакциями лигандного обмена, ответственными за перелом в зависимостях скорости реакции от концентрации спирта, дифосфина и давления оксида углерода (II). На основе приложения принципа квазиравновесных концентраций к представленному механизму получено кинетическое уравнение реакции, согласующееся с экспериментальными данными. Показано, что кинетические данные согласуются с зависимостью $r_{\text{max}}/[\text{P}_2]$ от натурального угла захвата палладий-дифосфинового комплекса.

6. Полученная кинетическая модель является основой для расчета и оптимизации реакционного узла синтеза метилциклогексанкарбоксилата.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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 структурных факторов на промотирующую активность дифосфиновых лигандов в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе ацетатом палладия // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 483–490.

2. 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 // Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical. 2011. V. 350. P. 64–68.

3. 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 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / p-toluenesulfonic acid / trans-2,3-bis(diphenylphosphino-methyl)norborene catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 449. P. 145–152.

4. Нифантьев И.Э., Баташев С.А., Толорая С.А., Тавторкин А.Н., Севостьянова Н.Т., Воробьев А.А., Аверьянов В.А. Влияние дифосфиновых лигандов на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого Pd-содержащими комплексами / Рос. конгресс по катализу «Роскатализ»: Сборник тез. 3-7 октября. Т.2. Москва, 2011. С. 275.

5. Севостьянова Н.Т., Воробьев А.А., Аверьянов В.А., Баташев С.А. Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой « $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}$ / трифенилфосфин/ п-толуолсульфоукислота» / Тез. докл. XIV Междунар. научно-техн. конф. «Наукоёмкие химические технологии – 2012» (21-25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле). М.: 2012. С. 92.

6. Баташев С.А., Воробьев А.А., Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Нифантьев И.Э. Кинетическая модель гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого системой «ацетат палладия – транс-2,3-бис(дифенилфосфинметил)-бисцикло[2.2.1]гептан – п-толуолсульфоукислота» / Многомасштабное моделирование структур и нанотехнологии: Мат-лы междунар. научно-практ. конф. Тула, 2011. С. 194–195.

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

8. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Аверьянов В.А., Воробьев А.А. Влияние концентрации дифосфина на скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена в присутствии соединений палладия / Исследовательский потенциал молодых учёных: взгляд в будущее: Сб. мат. VII регион. научно-практ. конф. аспирантов, соискателей и молодых учёных. Тула, 2011. С. 282–285.

9. Севостьянова Н.Т., Воробьев А.А., Аверьянов В.А., Баташев С.А. Влияние природы заместителей при атоме фосфора на промотирующие свойства дифосфиновых лигандов в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена / Исследовательский потенциал молодых учёных: взгляд в будущее: Сб. мат. VIII всерос. научно-практ. конф. аспирантов, соискателей, молодых учёных и магистрантов. Тула, 2012. С. 143–147.