

УДК 66.095.62+547.295.3+544.47+544.478.1

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-192-201>

EDN SYTFBD



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние гексанола-2 и метанола на совмещенный процесс дегидратации и алкоксикарбонилирования для синтеза сложных эфиров

Н.Т. Севостьянова✉, С.А. Баташев, А.С. Родионова, Д.К. Козленко

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, 300026 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: sevastyanova.nt@gmail.com

Аннотация

Цели. Изучить возможности совмещения в одном реакторе процессов: 1) дегидратации гексанола-2 и изомеризующего алкоксикарбонилирования образующегося гексена-2 для получения 2-гексилгептаноата; 2) дегидратации гексанола-2 и изомеризующего метоксикарбонилирования образующегося гексена-2 для получения метиловых эфиров карбоновых кислот C_7 . Исследовать закономерности влияния концентрации гексанола-2 и метанола на скорость совмещенного процесса.

Методы. Совмещенный процесс изучали в среде толуола в периодическом стальном реакторе, рассчитанном на работу при повышенном давлении, снабженном стеклянной вставкой, магнитной мешалкой, пробоотборником, устройствами ввода и сброса газов. Отбираемые в ходе совмещенного процесса пробы реакционной массы анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты. Показана возможность совмещения в одном реакторе дегидратации гексанола-2, катализируемой метансульфокислотой, и изомеризующего алкоксикарбонилирования образующегося гексена-2 гексанола-2 и CO, катализируемого системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -XANTPHOS-метансульфокислота. Установлены экстремальные зависимости скоростей дегидратации гексанола-2 и образования сложных эфиров карбоновых кислот C_7 от концентрации гексанола-2. Показана возможность реализации совмещенного в одном реакторе процесса синтеза сложных эфиров из гексанола-2, метанола и CO с преимущественным образованием сложных эфиров гептановой кислоты в присутствии указанной каталитической системы. Обнаружено снижение скоростей дегидратации гексанола-2 и образования 2-гексильных эфиров карбоновых кислот C_7 с увеличением концентрации метанола в реакционной массе. В мягких условиях (температура 115°C, давление CO 3 МПа) в присутствии добавок метанола определена суммарная доля 2-гексильного и метилового эфиров гептановой кислоты среди сложных эфиров карбоновых кислот C_7 , которая составила 85.5%.

Выводы. Реакции внутримолекулярной кислотнo-каталитической дегидратации гексанола-2 и изомеризующего алкоксикарбонилирования образующегося гексена-2, катализируемого системой $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -XANTPHOS-метансульфокислота, могут быть совмещены в одном реакторе. Метансульфокислота одновременно выполняет функции катализатора дегидратации гексанола-2 и сокатализатора палладий-фосфиновой системы алкоксикарбонилирования гексенов. В присутствии каталитической системы $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ -XANTPHOS-метансульфокислота могут быть реализованы в одном реакторе процессы синтеза сложных эфиров гептановой кислоты из гексанола-2, метанола и CO. Увеличение концентрации метанола негативно влияет на скорости дегидратации гексанола-2 и образование 2-гексильных эфиров карбоновых кислот C_7 . Небольшие количества метанола в реакционной массе приводят к увеличению доли сложных эфиров гептановой кислоты среди сложных эфиров карбоновых кислот C_7 .

Ключевые слова

совмещенный процесс, синтез сложного эфира, дегидратация спирта, изомеризующее алкоксикарбонилирование, гексанола-2, метанол, палладиевый катализатор, дифосфин XANTPHOS, метансульфокислота

Поступила: 07.09.2023
Доработана: 30.01.2024
Принята в печать: 17.04.2024

Для цитирования

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С., Козленко Д.К. Влияние гексанола-2 и метанола на совмещенный процесс дегидратации и алкоксикарбонилирования для синтеза сложных эфиров. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(3):192–201. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-192-201>

RESEARCH ARTICLE

Effect of 2-hexanol and methanol on the *one-pot* process of dehydration and alkoxy carbonylation for the synthesis of esters

Nadezhda T. Sevostyanova✉, Sergey A. Batashev, Anastasia S. Rodionova, Dar'ya K. Kozlenko

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, 300026 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: sevostyanova.nt@gmail.com

Abstract

Objectives. To study the possibility of *one-pot* synthesis (combination of two processes in one reactor) for the following pairs of processes: (1) dehydration of 2-hexanol and isomerizing alkoxy carbonylation of the resulting 2-hexene, in order to obtain 2-hexyl heptanoate, and (2) dehydration of 2-hexanol and isomerizing methoxy carbonylation of the resulting 2-hexene, in order to obtain methyl esters of C₇ carboxylic acids. To investigate the effect of the concentrations of 2-hexanol and methanol on the rate of the *one-pot* synthesis.

Methods. *One-pot* synthesis was studied in a toluene medium in a steel batch reactor designed to operate at elevated pressure and equipped with a glass insert, a magnetic stirrer, a sampler, and gas input and discharge devices. Samples of the reaction mass were taken during the combined process and were analyzed by means of gas–liquid chromatography with a flame ionization detector.

Results. The possibility of *one-pot* combination was demonstrated for 2-hexanol dehydration catalyzed by methanesulfonic acid, as well as for the isomerizing alkoxy carbonylation of the resulting 2-hexene with 2-hexanol and CO, catalyzed by the Pd(PPh₃)₂Cl₂–XANTPHOS–methanesulfonic acid system. The dependencies of the rates of the dehydration of 2-hexanol and the formation of esters of C₇ carboxylic acids on the concentration of 2-hexanol were shown to pass through a maximum. The possibility of the *one-pot* process was proved for the synthesis of esters from 2-hexanol, methanol, and CO with the predominant formation of heptanoic acid esters in the presence of the above catalytic system. The rates of dehydration of 2-hexanol and the formation of 2-hexyl esters of C₇ carboxylic acids were found to decrease with increasing the concentration of methanol in the reaction mass. Under mild conditions (temperature 115°C, CO pressure 3 MPa) with the addition of methanol, the total fraction of 2-hexyl and methyl heptanoic acid esters among C₇ carboxylic acid esters was determined to be 85.5%.

Conclusions. The reactions of intramolecular acid–catalytic dehydration of 2-hexanol and isomerizing alkoxy carbonylation of the resulting 2-hexene, catalyzed by the Pd(PPh₃)₂Cl₂–XANTPHOS–methanesulfonic acid system, can be performed as a *one-pot* process. Methanesulfonic acid simultaneously functions as a catalyst for the dehydration of 2-hexanol and a cocatalyst for the palladium–phosphine system for the alkoxy carbonylation of hexenes. In the presence of the Pd(PPh₃)₂Cl₂–XANTPHOS–methanesulfonic acid catalytic system, processes for the synthesis of heptanoic acid esters from 2-hexanol, methanol, and CO can be combined within one reactor. An increase in the methanol concentration negatively affects the rate of the dehydration of 2-hexanol and the formation of 2-hexyl esters of C₇ carboxylic acids. A small amount of methanol in the reaction mass leads to an increase in the fraction of heptanoic acid esters among C₇ carboxylic acid esters.

Keywords

one-pot synthesis, ester synthesis, alcohol dehydration, isomerizing alkoxy carbonylation, 2-hexanol, methanol, palladium catalyst, XANTPHOS diphosphine, methanesulfonic acid

Submitted: 07.09.2023

Revised: 30.01.2024

Accepted: 17.04.2024

For citation

Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S., Kozlenko D.K. Effect of 2-hexanol and methanol on the *one-pot* process of dehydration and alkoxy carbonylation for the synthesis of esters. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(3):192–201. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-3-192-201>

ВВЕДЕНИЕ

Синтезы на основе СО используют для получения широкого спектра органических продуктов. Так, путем карбонилирования спиртов и алкоксикарбонилирования ненасыщенных соединений синтезируют сложные эфиры. В первом случае используют в основном гомогенные катализаторы на основе соединений родия и иридия с добавками иодидов, поскольку непосредственно карбонилированию подвергаются не спирты, а алкилиодиды [1, 2]. В этих процессах применяют главным образом метанол и этанол, в качестве основных продуктов образуются карбоновые кислоты и сложные эфиры, в качестве побочных продуктов — углеводороды и простые эфиры. Во втором случае наиболее активными катализаторами считаются гомогенные системы на основе палладиевых соединений с органофосфиновыми и Н-кислотными промоторами. В присутствии таких систем алкоксикарбонилирование приводит к образованию лишь изомерных сложных эфиров [3, 4]. Процесс алкоксикарбонилирования алкенов, протекающий с разрывом π -связи С–С, энергетически более предпочтителен, чем карбонилирование спирта, для реализации которого необходим разрыв σ -связи С–О, однако некоторые спирты доступнее алкенов. Ранее была установлена возможность реализации совмещенных в одном реакторе процессов дегидратации спиртов (первичных и вторичных) и карбонилирования образующихся алкенов с образованием сложных эфиров и карбоновых кислот в присутствии гомогенных

палладиевых катализаторов и *n*-толуолсульфокислоты (TsOH) [5–8]. В частности, был осуществлен совмещенный процесс на основе циклогексанола и СО в присутствии гомогенных каталитических систем на основе $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [6], PdCl_2 [7] и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [8] в сочетании с промотирующей добавкой PPh_3 и TsOH. TsOH являлась катализатором дегидратации циклогексанола и сокатализатором алкоксикарбонилирования циклогексена. Однако практический интерес представляет синтез сложных эфиров алифатических кислот, в первую очередь линейного строения, представляющих, как правило, наибольшую ценность. Например, гептаноаты и деканоаты являются компонентами гормональных лекарственных средств (препараты тестостерона) [9]. Высокие селективности по сложным эфирам линейных карбоновых кислот достигаются в алкоксикарбонилировании, катализируемом палладиевыми системами с некоторыми дифосфинами, главным образом *трет*-бутил-замещенными дифосфинами [10–16] и дифосфинами группы XANTPHOS¹ [17, 18], в том числе и в случае алкенов с интернальным положением связи С=C (изомеризирующее алкоксикарбонилирование). Изомеризирующее алкоксикарбонилирование включает две стадии — миграцию кратной связи из интернального положения в терминальное и последующее алкоксикарбонилирование с образованием сложного эфира главным образом линейного строения.

Целью данной работы было изучение возможности совмещения в одном реакторе процессов (рис. 1): 1) дегидратации гексанола-2 (1) и изомеризирующего

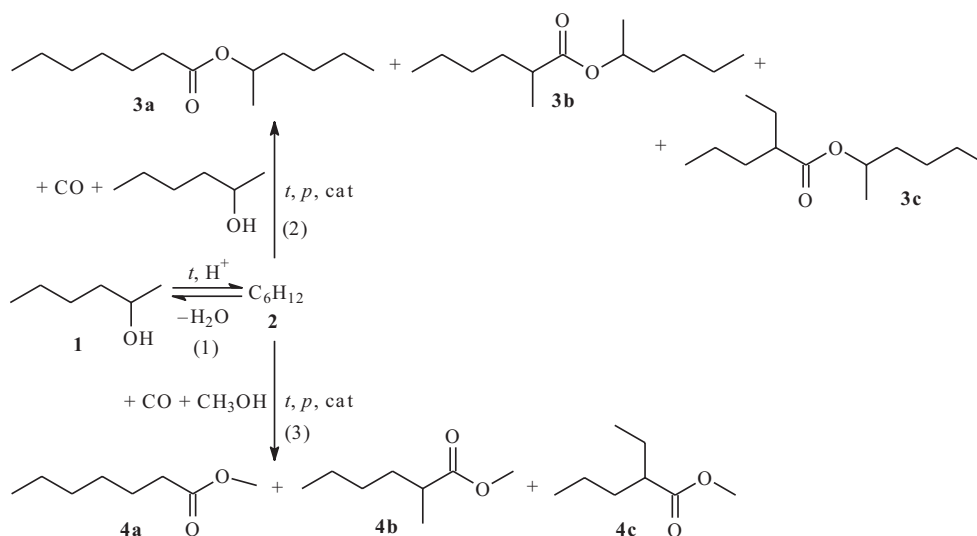


Рис. 1. Схема одnoreакторного синтеза сложных эфиров из гексанола-2, метанола и СО

Fig. 1. Scheme of the *one-pot* synthesis of esters from 2-hexanol, methanol, and CO

¹ XANTPHOS — фосфорорганическое соединение, полученное из гетероциклического ксантагена; $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{OP}_2$. / XANTPHOS is an organophosphorus compound $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{OP}_2$ obtained from heterocyclic xanthene.

алкоксикарбонилирования образующегося гексана-2 (**2**) для получения 2-гексилгептаноата (продукт **3a**, реакции (1), (2)); 2) дегидратации спирта **1** и изомеризующего метоксикарбонилирования алкена **2**, приводящего к образованию метиловых эфиров карбоновых кислот C_7 (продукты **4a–c**, реакции (1), (3)) с целью повышения скорости процесса получения сложных эфиров; а также исследование закономерностей влияния концентрации спирта **1** и метанола на скорость совмещенного процесса синтеза сложных эфиров.

В качестве катализатора в исследуемых совмещенных процессах применяли систему $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ –XANTPHOS–метансульфо-кислота (MsOH). Выбор указанного каталитического предшественника обусловлен его наиболее высокой активностью в совмещенном модельном процессе на основе циклогексанола и CO по сравнению с $PdCl_2$ и $Pd(OAc)_2$ [6–8]. XANTPHOS и MsOH использовались в составе каталитических систем изомеризующего алкоксикарбонилирования [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совмещенный процесс изучали в среде толуола (Компонент–Реактив, Россия) в периодическом стальном реакторе (Россия) согласно методике, представленной в работе [8]. В ходе опытов поддерживали температуру 115°C и давление смеси CO–Ar (1 : 1) 6.1 МПа (CO (БК Групп, Россия), Ar (Артон, Россия)). Концентрации компонентов каталитической системы составляли (моль/л): $C(Pd(PPh_3)_2Cl_2) = 2.0 \cdot 10^{-3}$ (TCL, Япония), $C(XANTPHOS) = 2.5 \cdot 10^{-3}$ (BIOSYNTH CARBOSYNTH, США), $C(MsOH) = 0.16$ (Sigma-Aldrich, Франция).

Отбираемые в ходе каждого опыта пробы реакционной массы анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» (Мета-хром, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и газом-носителем аргоном. Скорость потока газа-носителя 1.0 мл/мин, деление потока 1 : 60. Температура испарителя и детектора составляла 300 и 320°C соответственно. Разделение компонентов реакционной массы проводилось в капиллярной колонке Optima-5 (MACHEREY–NAGEL, Германия) размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 0.35 мкм в режиме программирования температуры: изотермический режим 80°C в течение 5 мин., в диапазоне 80–220°C скорость нагрева 20°/мин., в диапазоне 220–280°C скорость нагрева 8°/мин., изотермический режим

280°C в течение 2.5 мин. Расчеты площадей пиков осуществляли с помощью программы NetChrom². Идентификацию пиков на хроматограммах проводили по времени удерживания путем сопоставления с временами удерживания стандартных образцов веществ. Концентрации веществ **1–4** рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали декан (ЭКОС-1, Россия). Внутренний стандарт вводили в постоянной концентрации в реакционный раствор в толуоле до начала опыта. Толуол был выбран в качестве среды для осуществления совмещенных процессов как наиболее часто используемый растворитель для реализации процессов алкоксикарбонилирования [6–8, 15, 19–22]. В качестве побочных продуктов было зафиксировано незначительное (суммарный выход не более 8%) образование простых эфиров, гептановой и 2-метилгексановой кислот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения возможности совмещения в одном реакторе дегидратации спирта **1** и алкоксикарбонилирования образующегося алкена **2** были проведены опыты 1 и 2 (табл. 1). Как известно, из всех спиртов метанол проявляет наиболее высокую реакционную способность в алкоксикарбонилировании [23]. В этой связи были проведены совмещенные процессы с использованием одновременно спирта **1** и метанола (табл. 1, опыты 3 и 4). Выходы продуктов **3a–c** рассчитывали по формуле (A):

$$\eta(3a-c) = \frac{C(3a-c)}{0.5C(1)} \cdot 100\%, \quad (A)$$

где $C(1)$ — начальная концентрация спирта **1**, моль/л; $C(3a-c)$ — концентрации сложных эфиров по окончании процесса, моль/л.

Выходы продуктов **4a–c** рассчитывали по формуле (B):

$$\eta(4a-c) = \frac{C(4a-c)}{C(CH_3OH)} \cdot 100\%, \quad (B)$$

где $C(CH_3OH)$ — начальная концентрация метанола, моль/л; $C(4a-c)$ — концентрации сложных эфиров по окончании процесса, моль/л.

Конверсии спирта **1** и метанола рассчитывали по формуле (C):

$$\eta(1, CH_3OH) = \frac{C'(1, CH_3OH)}{C(1, CH_3OH)} \cdot 100\%, \quad (C)$$

где $C'(1, CH_3OH)$ — концентрации спиртов по окончании процесса, моль/л.

² <https://www.meta-chrom.ru/catalog/soft/netchrom/>. Дата обращения 28.02.2024. / Accessed February 28, 2024.

Таблица 1. Результаты исследования совмещенных процессов на основе спирта **1** и СО (опыты 1 и 2), а также спирта **1**, метанола и СО (опыты 3 и 4); время осуществления процессов составляло 7 ч**Table 1.** Results of the study of *one-pot* processes based on alcohol **1** and CO (experiments 1 and 2), as well as alcohol **1**, methanol, and CO (experiments 3 and 4); the time of the processes was 7 h

№ опыта Exp. No.	C(1), М	C(CH ₃ OH), М	Выходы продуктов, % Product yields, %				Конверсия спирта 1 , % Conversion of alcohol 1 , %
			3a	3(a+b+c)	4a	4(a+b+c)	1
1	0.500	–	36.1	60.3	–	–	94.7
2	1.000	–	10.4	20.0	–	–	39.5
3	0.250	0.250	10.7	13.7	13.9	15.6	66.4
4	0.500	0.500	5.4	7.2	5.1	6.1	42.3

Как показывают данные табл. 1, в присутствии метанола снизились выходы продуктов **3(a+b+c)**, суммарный выход метиловых и 2-гексиловых сложных эфиров тоже был ниже по сравнению с опытами 1 и 2. В качестве промежуточных продуктов во всех опытах были обнаружены гексен-1 и гексен-2. Побочными продуктами являлись гептановая и 2-метилгексановая кислоты, а также простые эфиры.

С целью исследования закономерностей влияния концентрации спирта **1** на скорость совмещенного процесса синтеза сложных продуктов **3a–c** была проведена серия однофакторных экспериментов (опыты 1, 2, 5–7, табл. 2) с варьированием концентрации спирта **1** в среде толуола при постоянстве прочих условий реакции (в отсутствие метанола). В табл. 2 представлены значения начальной скорости дегидратации спирта **1** (r_1), образования продукта **3a** (r_{3a}) и суммы продуктов **3a+3b+3c** ($r_{3a+3b+3c}$) в совмещенном процессе. Скорость r_1 рассчитывали по тангенсу угла наклона начального участка кривой суммарного образования свободных гексенов, сложных эфиров, гептановой и 2-метилгексановой кислот. Скорости образования сложных

эфиров рассчитывали по тангенсам углов наклона начальных участков кривых их накопления.

Как показывают данные табл. 2, наибольшего значения скорость дегидратации достигла при концентрации спирта **1** 0.500 моль/л. Наибольшие значения скоростей образования сложных эфиров были получены при C(**1**) = 0.300 моль/л. Доля продукта **3a** среди образующихся эфиров **3a–c** варьировала от 57.5% при C(**1**) = 0.300 М до 74.7% при C(**1**) = 0.15 М. Конверсия спирта **1** в последнем случае достигла 89.7%.

На следующем этапе исследований с целью изучения закономерностей влияния метанола на совмещенный процесс была проведена серия однофакторных экспериментов по реализации совмещенных процессов с одновременным участием спирта **1**, метанола и СО. В этих опытах (опыты 4, 8–11, табл. 3) варьировали концентрацию метанола, начальная концентрация спирта **1** составляла 0.500 М. В табл. 3 представлены данные по изменению начальной скорости дегидратации спирта **1**. Зависимости начальных скоростей образования продуктов **3a–c** и **4a–c** представлены на рис. 2.

Таблица 2. Начальные скорости дегидратации спирта **1** (r_1), образования продукта **3a** (r_{3a}) и суммы продуктов **3a+3b+3c** ($r_{3a+3b+3c}$) в опытах 1, 2, 5–7**Table 2.** Initial rates of alcohol **1** dehydration (r_1), formation of product **3a** (r_{3a}), and formation of the sum of products **3a+3b+3c** ($r_{3a+3b+3c}$) in experiments 1, 2, and 5–7

№ опыта Exp. No.	C(1), моль/л C(1), mol/L	$r_1 \cdot 10^2$, моль/(л·мин) $r_1 \cdot 10^2$, mol/(L·min)	$r_{3a} \cdot 10^4$, моль/(л·мин) $r_{3a} \cdot 10^4$, mol/(L·min)	$r_{3a+3b+3c} \cdot 10^4$, моль/(л·мин) $r_{3a+3b+3c} \cdot 10^4$, mol/(L·min)
1	0.500	1.70	2.2	3.0
2	1.000	0.85	0.9	1.3
5	0.150	0.26	0.6	0.7
6	0.300	1.21	2.5	3.5
7	0.750	1.01	1.6	2.2

Таблица 3. Начальные скорости дегидратации гексанола-2 в опытах 4, 8–11 с добавлением метанола; во всех опытах $C(1) = 0.500$ М

Table 3. Initial rates of alcohol 1 dehydration in experiments 4 and 8–11 with the addition of methanol; in all experiments, $C(1) = 0.500$ M

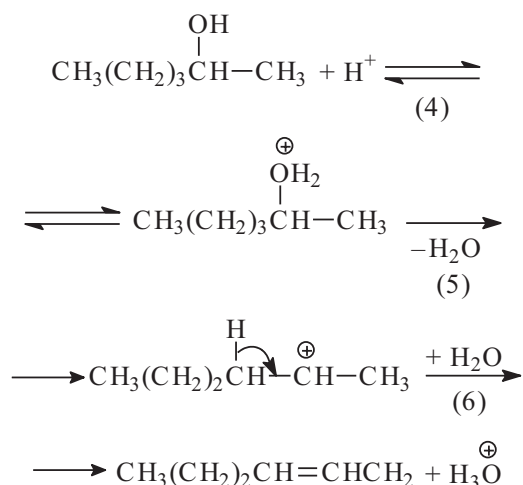
№ опыта Exp. No.	$C(\text{CH}_3\text{OH})$, моль/л $C(\text{CH}_3\text{OH})$, mol/L	$r_1 \cdot 10^2$, моль/(л·мин) $r_1 \cdot 10^2$, mol/(L·min)
8	0.025	1.48
9	0.050	1.29
10	0.150	1.10
11	0.300	0.90
4	0.500	0.78

Примечание: опыты указаны в порядке увеличения концентрации метанола.

Note: experiments are listed in order of increasing methanol concentration.

Как показывают данные табл. 3 (в сопоставлении с опытом 1, табл. 2) и рис. 2, увеличение концентрации метанола привело к снижению скоростей дегидратации спирта **1**, образования продукта **3a** и суммы продуктов **3a+3b+3c**, в то время как зависимости скоростей образования продуктов **4a**, **4b** и **4c** проходили через максимумы. Суммарная доля продуктов **3a** и **4a** среди образующихся сложных эфиров варьировала от 53.7% при $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.025$ М до 80.3% при $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.50$ М, однако конверсия спирта **1** в последнем случае составила лишь 42.3%. В проведенных экспериментах 1–11 наибольшая доля 85.5% продуктов **3a+4a** среди различных сложных эфиров была получена в опыте 3.

Жидкофазная дегидратация вторичных спиртов в условиях кислотного катализа протекает по механизму E1 [24]:



Как известно, дегидратация спиртов осложняется побочными реакциями образования простых

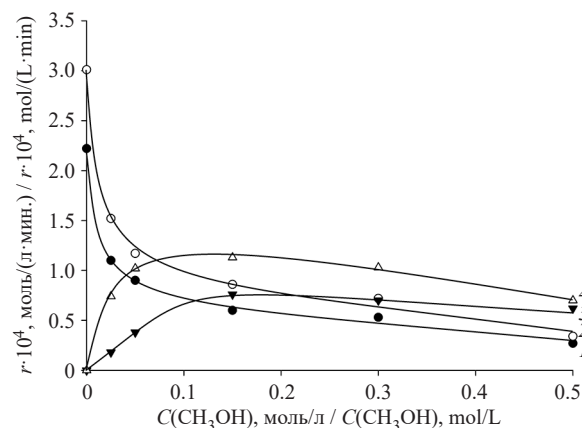


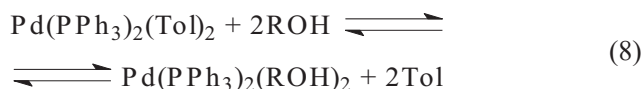
Рис. 2. Зависимости скоростей образования продуктов **3a** (1), **3a+3b+3c** (2), **4a** (3) и **4a+4b+4c** (4) в совмещенном процессе на основе спирта **1**, метанола и CO

Fig. 2. Dependencies of the rates of the formation of products (1) **3a**, (2) **3a+3b+3c**, (3) **4a**, and (4) **4a+4b+4c** in the one-pot process based on alcohol **1**, methanol, and CO

эфиров. В наших исследованиях увеличение концентрации спирта **1** до 0.500 М привело к увеличению скорости дегидратации. При дальнейшем повышении концентрации спирта **1**, по-видимому, прогрессировала сольватация карбокатиона, образующегося в реакции (5), молекулами спирта **1**, следствием которой являлось образование побочных продуктов — простых эфиров — и снижение скорости внутримолекулярной дегидратации. Под действием метанола эти негативные процессы, вероятно, протекают активнее, следствием чего является снижение скорости образования гексенов по мере увеличения концентрации метанола.

Образование побочных продуктов гептановой и 2-метилгексановой кислот возможно двумя путями — в результате гидролиза сложных эфиров **3a**, **3b**, **4a**, **4b** и гидроксикарбонилирования гексена-1 и гексена-2 аналогично описанному ранее для совмещенного процесса на основе циклогексанола и CO [7, 8].

Полученные зависимости скоростей образования продуктов **3a–c** в совмещенном процессе на основе гексанола-2 и CO, а также продуктов **4a–c** в совмещенном процессе на основе гексанола-2, метанола и CO проходят через максимумы, что согласуется с данными по алкоксикарбонилированию циклогексена с использованием циклогексанола и метанола, катализируемом системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{–PPh}_3\text{–TsOH}$ [21, 22]. Восходящие ветви таких зависимостей обусловлены участием спиртов как сореагентов в алкоксикарбонилировании, в то время как нисходящие, по-видимому, связаны с вовлечением этих компонентов в реакции лигандного обмена, приводящие к образованию каталитически неактивных комплексов палладия (реакции (7), (8)) [21, 22].



Снижение скоростей образования продуктов **3a**, **3a+3b+3c** и общей скорости образования сложных эфиров **3a+3b+3c+4a+4b+4c** в присутствии метанола, предположительно, является следствием снижения скорости внутримолекулярной дегидратации спирта **1**, в то же время добавление метанола приводит к повышению доли сложных эфиров линейного строения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность совмещения в одном реакторе внутримолекулярной кислотокаталитической дегидратации спирта **1** и изомеризующего алкоксикарбонилирования образующегося гексена-2, катализируемого системой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{--XANTPHOS--MsOH}$. MsOH одновременно выполняла функции катализатора дегидратации гексанола-2 и сокатализатора палладий-фосфиновой системы алкоксикарбонилирования гексенов. Получены экстремальные зависимости скоростей дегидратации спирта **1** и образования 2-гексильных эфиров карбоновых кислот C_7 от концентрации спирта **1**. Основным продуктом совмещенного процесса являлся 2-гексилгептанат. Установлено снижение скорости дегидратации спирта **1** и образования 2-гексильных эфиров карбоновых кислот C_7 с увеличением концентрации метанола. Получены экстремальные зависимости скоростей образования метильных эфиров карбоновых кислот C_7 от концентрации метанола. Наибольшие селективности по сложным эфирам гептановой кислоты (до 85.5%) были получены при мольном соотношении гексанол-2 : CH_3OH = 1 : 1. Таким образом, дальнейшие исследования совмещенного процесса на основе гексанола-2 и СО с использованием добавок метанола необходимо направить на поиск оптимальных условий, обеспечивающих достижение высоких выходов сложных эфиров гептановой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalck P., Le C., Serp B.P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid. *Coord. Chem. Rev.* 2020;402:213078. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078>
2. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Катализаторы карбонилирования спиртов для получения карбоновых кислот и сложных эфиров (обзор). *Журн. прикладной химии.* 2022;95(8):947–970. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080011>

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 22-23-00102), <https://rscf.ru/project/22-23-00102/>.

Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-23-00102), <https://rscf.ru/project/22-23-00102/>.

Вклад авторов

Н.Т. Севостьянова — разработка идеи организации совмещенного процесса, анализ и интерпретация полученных данных, написание статьи.

С.А. Баташев — хроматографический анализ реакционной массы, анализ и интерпретация полученных данных, написание статьи.

А.С. Родионова — экспериментальные исследования совмещенного процесса с отбором проб реакционной массы, проведение расчетов по результатам опытов, написание статьи.

Д.К. Козленко — экспериментальные исследования совмещенного процесса с отбором проб реакционной массы, проведение расчетов по результатам опытов, написание статьи.

Authors' contributions

N.T. Sevostyanova — the idea of organizing the *one-pot* process, analysis and interpretation of the received data, and writing the text of the article.

S.A. Batashev — chromatographic analysis of the reaction mass, analysis and interpretation of the received data, and participation in writing the article.

A.S. Rodionova — experimental studies of the *one-pot* process with sampling of the reaction mass, calculations based on the experimental results, and participation in writing the article.

D.K. Kozlenko — experimental studies of the *one-pot* process with sampling of the reaction mass, calculations based on the experimental results, and participation in writing the article.

Авторы Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, А.С. Родионова, Д.К. Козленко подтверждают, что в отношении данной статьи отсутствует реальный или потенциальный конфликт интересов.

The authors N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova, and D.K. Kozlenko confirm that there is no real or potential conflict of interest in relation to this article.

REFERENCES

1. Kalck P., Le C., Serp B.P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid. *Coord. Chem. Rev.* 2020;402:213078. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078>
2. Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Catalysts for Carbonylation of Alcohols to Obtain Carboxylic Acids and Esters. *Russ. J. Appl. Chem.* 2022;95(8):1085–1106. <https://doi.org/10.1134/S107042722208002X>

- Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Алкоксикарбонилирование ненасыщенных субстратов растительного происхождения с использованием палладиевых катализаторов как путь к получению сложноэфирных продуктов. *Катализ в промышленности*. 2023;23(1):37–55. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-1-37-55>
- Liang W.-Y., Liu L., Zhou Q., Yang D., Lu Y., Liu Y. Pd-catalyzed alkoxy carbonylation of alkenes promoted by H₂O free of auxiliary acid additive. *Mol. Catal.* 2020;482:110221. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.016>
- Eliseev O.L., Bondarenko T.N., Stepin N.N., Lapidus A.L. Carbonylation of alcohols in the Pd(OAc)₂/TsOH/molten salt system. *Mendeleev Commun.* 2006;16(2):107–109. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n02ABEH002232>
- Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Влияние концентрации *n*-толуолсульфокислоты и температуры на совмещенный процесс дегидратации и гидрокарбалкоксилирования. *Бюллетень науки и практики*. 2016;7:8–13. <https://www.bulletennauki.ru/gallery/%D0%91%D0%9D%D0%9F%20%E2%84%967%202016.pdf>
- Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. Одно-реакторный совмещенный процесс дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования циклогексена в присутствии каталитической системы PdCl₂-PPh₃-*n*-толуолсульфокислота. *Изв. АН. Сер. хим.* 2023;72(8):1936–1939.
- Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. Совмещенный процесс синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата из циклогексанола и СО, катализируемый системой Pd(OAc)₂-PPh₃-*n*-толуолсульфокислота. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(1):29–37. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>
- Elks J., Ganellin C.R. (Eds.). *Dictionary of Drugs*. Boston: Springer; 1990. 2062 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2085-3>
- Herrmann N., Köhnke K., Seidensticker T. Selective product crystallization for concurrent product separation and catalyst recycling in the isomerizing methoxycarbonylation of methyl oleate. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020;8(29):10633–10638. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03432>
- Roesle P., Stempfle F., Hess S.K., Zimmerer J., Río Bártulos C., Lepetit B., Eckert A., Kroth P.G., Mecking S. Synthetic polyester from algae oil. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014;53(26):6800–6804. <https://doi.org/10.1002/anie.201403991>
- Quinzler D., Mecking S. Linear semicrystalline polyesters from fatty acids by complete feedstock molecule utilization. *Angew. Chem.* 2010;122(25):4402–4404. <https://doi.org/10.1002/ange.201001510>
- Stempfle F., Ritter B.S., Mülhaupt R., Mecking S. Long-chain aliphatic polyesters from plant oils for injection molding, film extrusion and electrospinning. *Green Chem.* 2014;16(4):2008–2014. <https://doi.org/10.1039/C4GC00114A>
- Dong K., Sang R., Wei Z., Liu J., Dühren R., Spannenberg A., Jiao H., Neumann H., Jackstell R., Franke R., Beller M. Cooperative catalytic methoxycarbonylation of alkenes: uncovering the role of palladium complexes with hemilabile ligands. *Chem. Sci.* 2018;9(9):2510–2516. <https://doi.org/10.1039/C7SC02964K>
- Yang J., Liu J., Ge Y., Huang W., Ferretti F., Neumann H., Jiao H., Franke R., Jackstell R., Beller M. Efficient palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes: selective synthesis of adipates and other aliphatic diesters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021;60(17):9527–9533. <https://doi.org/10.1002/anie.202015329>
- [Original Russian Text: Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Catalysts for Carbonylation of Alcohols to Obtain Carboxylic Acids and Esters. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2022;95(8):947–970 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044461822080011>]
- Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Alkoxy carbonylation of unsaturated phytogenic substrates using palladium catalysts as a way for obtaining ester products. *Kataliz v Promyshlennosti*. 2023;23(1):37–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-1-37-55>
- Liang W.-Y., Liu L., Zhou Q., Yang D., Lu Y., Liu Y. Pd-catalyzed alkoxy carbonylation of alkenes promoted by H₂O free of auxiliary acid additive. *Mol. Catal.* 2020;482:110221. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.016>
- Eliseev O.L., Bondarenko T.N., Stepin N.N., Lapidus A.L. Carbonylation of alcohols in the Pd(OAc)₂/TsOH/molten salt system. *Mendeleev Commun.* 2006;16(2):107–109. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n02ABEH002232>
- Sevostyanova N.T., Batashev S.A. Effects of the *p*-toluenesulfonic acid concentration and temperature on the combined process of dehydration and hydrocarbalcoxylation. *Byulleten 'nauki i praktiki = Bulletin of Science and Practice*. 2016;7:8–13 (in Russ.). <https://www.bulletennauki.ru/gallery/%D0%91%D0%9D%D0%9F%20%E2%84%967%202016.pdf>
- Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. *One-pot* process involving dehydration of cyclohexanol and alkoxy carbonylation of cyclohexene in the presence of catalytic system PdCl₂-PPh₃-*p*-toluenesulfonic acid. *Russ. Chem. Bull.* 2023;72(8):1936–1939. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3980-1> [Original Russian Text: Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. *One-pot* process involving dehydration of cyclohexanol and alkoxy carbonylation of cyclohexene in the presence of catalytic system PdCl₂-PPh₃-*p*-toluenesulfonic acid. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2023;72(8):1936–1939 (in Russ.).]
- Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Combined process of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis from cyclohexanol and CO catalyzed by the Pd(OAc)₂-PPh₃-*p*-toluenesulfonic acid system. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):29–37 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>
- Elks J., Ganellin C.R. (Eds.). *Dictionary of Drugs*. Boston: Springer; 1990. 2062 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2085-3>
- Herrmann N., Köhnke K., Seidensticker T. Selective product crystallization for concurrent product separation and catalyst recycling in the isomerizing methoxycarbonylation of methyl oleate. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020;8(29):10633–10638. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03432>
- Roesle P., Stempfle F., Hess S.K., Zimmerer J., Río Bártulos C., Lepetit B., Eckert A., Kroth P.G., Mecking S. Synthetic Polyester from Algae Oil. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014;53(26):6800–6804. <https://doi.org/10.1002/anie.201403991>
- Quinzler D., Mecking S. Linear semicrystalline polyesters from fatty acids by complete feedstock molecule utilization. *Angew. Chem.* 2010;122(25):4402–4404. <https://doi.org/10.1002/ange.201001510>
- Stempfle F., Ritter B.S., Mülhaupt R., Mecking S. Long-chain aliphatic polyesters from plant oils for injection molding, film extrusion and electrospinning. *Green Chem.* 2014;16(4):2008–2014. <https://doi.org/10.1039/C4GC00114A>
- Dong K., Sang R., Wei Z., Liu J., Dühren R., Spannenberg A., Jiao H., Neumann H., Jackstell R., Franke R., Beller M. Cooperative catalytic methoxycarbonylation of alkenes: uncovering the role of palladium complexes with hemilabile ligands. *Chem. Sci.* 2018;9(9):2510–2516. <https://doi.org/10.1039/C7SC02964K>
- Yang J., Liu J., Ge Y., Huang W., Ferretti F., Neumann H., Jiao H., Franke R., Jackstell R., Beller M. Efficient palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes: selective synthesis of adipates and other aliphatic diesters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021;60(17):9527–9533. <https://doi.org/10.1002/anie.202015329>

16. Stempfle F., Quinzler D., Heckler I., Mecking S. Long-chain linear C₁₉ and C₂₃ monomers and polycondensates from unsaturated fatty acid esters. *Macromolecules*. 2011;44(11):4159–4166. <https://doi.org/10.1021/ma200627e>
17. Illner M., Schmidt M., Pogrzeba T., Urban C., Esche E., Schomaecker R., Repke J.-U. Palladium-catalyzed methoxycarbonylation of 1-dodecene in a two phase system: the path towards a continuous process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018;57(27):8884–8894. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01537>
18. Behr A., Vorholt A.J., Rentmeister N. Recyclable homogeneous catalyst for the hydroesterification of methyl oleate in thermomorphic solvent systems. *Chem. Eng. Sci.* 2013;99:38–43. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.040>
19. 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. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)₂/*p*-toluenesulfonic acid/trans-2,3-bis(diphenyl-phosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012;449:145–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.020>
20. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ as catalyst precursor. Effect of a hydrogen source (TsOH, H₂O) on the TOF and a kinetic study (TsOH: *p*-toluenesulfonic acid). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003;191(1):9–21. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00358-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00358-8)
21. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Кинетические закономерности гидрокарбоалкоксилирования циклогексена циклогексанолам, катализируемого системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – *n*-толуолсульфокислота. *Нефтехимия*. 2008;48(4):286–294.
22. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Носова Н.М. Кинетика и механизм катализируемого комплексом Pd(II) гидрокарбометоксилирования циклогексена. *Кинетика и катализ*. 2006;47(3):381–390.
23. Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов. *Журн. физ. химии*. 1988;62(10):2858–2868.
24. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. *Органическая химия*. М.: ГЭОТАР-Медиа; 2019. Кн. 1. 640 с.
15. Yang J., Liu J., Ge Y., Huang W., Ferretti F., Neumann H., Jiao H., Franke R., Jackstell R., Beller M. Efficient palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes: selective synthesis of adipates and other aliphatic diesters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021;60(17):9527–9533. <https://doi.org/10.1002/anie.202015329>
16. Stempfle F., Quinzler D., Heckler I., Mecking S. Long-chain linear C₁₉ and C₂₃ monomers and polycondensates from unsaturated fatty acid esters. *Macromolecules*. 2011;44(11):4159–4166. <https://doi.org/10.1021/ma200627e>
17. Illner M., Schmidt M., Pogrzeba T., Urban C., Esche E., Schomaecker R., Repke J.-U. Palladium-catalyzed methoxycarbonylation of 1-dodecene in a two phase system: the path towards a continuous process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018;57(27):8884–8894. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01537>
18. Behr A., Vorholt A.J., Rentmeister N. Recyclable homogeneous catalyst for the hydroesterification of methyl oleate in thermomorphic solvent systems. *Chem. Eng. Sci.* 2013;99:38–43. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.040>
19. 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. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)₂/*p*-toluenesulfonic acid/trans-2,3-bis(diphenyl-phosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2012;449:145–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.020>
20. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ as catalyst precursor. Effect of a hydrogen source (TsOH, H₂O) on the TOF and a kinetic study (TsOH: *p*-toluenesulfonic acid). *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003;191(1):9–21. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00358-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00358-8)
21. Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A. Kinetics of cyclohexene hydrocarbalkoxylation with cyclohexanol catalyzed by the Pd(PPh₃)₂Cl₂–PPh₃–*p*-toluenesulfonic acid system. *Pet. Chem.* 2008;48(4):287–295. <https://doi.org/10.1134/S0965544108040063>
[Original Russian Text: Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A. Kinetics of cyclohexene hydrocarbalkoxylation with cyclohexanol catalyzed by the Pd(PPh₃)₂Cl₂–PPh₃–*p*-toluenesulfonic acid system. *Нефтехимия*. 2008;48(4):286–294 (in Russ.).]
22. Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Nosova N.M. Kinetics and mechanism of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by a Pd(II) complex. *Kinet. Catal.* 2006;47(3):375–383. <https://doi.org/10.1134/S0023158406030086>
[Original Russian Text: Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Nosova N.M. Kinetics and mechanism of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by a Pd(II) complex. *Кинетика и Катализ*. 2006;47(3):381–390 (in Russ.).]
23. Petrov E.S. Phosphine complexes of palladium in the catalysis of olefin carbonylation reactions. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 1988;62(10):2858–2868 (in Russ.).
24. Beloborodov V.L., Zurabyan S.E., Luzin A.P., Tyukavkina N.A. *Organicheskaya khimiya (Organic Chemistry)*. Moscow: GEOTAR-Media; 2019. V. 1. 640 p. (in Russ.).

Об авторах

Севостьянова Надежда Тенгизовна, к.х.н., доцент, старший научный сотрудник, руководитель научно-производственного центра «Химреактивдиагностика», ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (300026, Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д. 125). E-mail: sevastyanova.nt@gmail.com. Scopus Author ID 25643582900, ResearcherID M-8567-2014, SPIN-код РИНЦ 9239-7136, <https://orcid.org/0000-0002-3499-2226>

Баташев Сергей Александрович, к.х.н., доцент, старший научный сотрудник научно-производственного центра «Химреактив-диагностика», ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (300026, Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д. 125). E-mail: tulapharma@gmail.com. Scopus Author ID 14071256200, ResearcherID N-1405-2018, SPIN-код РИНЦ 8241-9789, <https://orcid.org/0000-0001-7537-7740>

Родионова Анастасия Сергеевна, исполнитель по гражданско-правовому договору реализации гранта Российского научно-го фонда, ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (300026, Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д. 125). E-mail: rodionova.nastia@ya.ru. Scopus Author ID 57189375048, <https://orcid.org/0000-0002-0896-5208>

Козленко Дарья Константиновна, исполнитель по гражданско-правовому договору реализации гранта Российского научно-го фонда, ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (300026, Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д. 125). E-mail: dk.reshetnikova@yandex.ru. Scopus Author ID 58600613300, <https://orcid.org/0009-0009-7166-8415>

About the authors

Nadezhda T. Sevostyanova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Senior Researcher, Head, Research and Production Center Himreaktivdiagnostika, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (125, Lenina pr., Tula, 300026, Russia). E-mail: sevastyanova.nt@gmail.com. Scopus Author ID 25643582900, ResearcherID M-8567-2014, RSCI SPIN-code 9239-7136, <https://orcid.org/0000-0002-3499-2226>

Sergey A. Batashev, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Senior Researcher, Research and Production Center Himreaktivdiagnostika, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (125, Lenina pr., Tula, 300026, Russia). E-mail: tulapharma@gmail.com. Scopus Author ID 14071256200, ResearcherID N-1405-2018, RSCI SPIN-code 8241-9789, <https://orcid.org/0000-0001-7537-7740>

Anastasia S. Rodionova, Researcher, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (125, Lenina pr., Tula, 300026, Russia). E-mail: rodionova.nastia@ya.ru. Scopus Author ID 57189375048, <https://orcid.org/0000-0002-0896-5208>

Dar'ya K. Kozlenko, Researcher, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (125, Lenina pr., Tula, 300026, Russia). E-mail: dk.reshetnikova@yandex.ru. Scopus Author ID 58600613300, <https://orcid.org/0009-0009-7166-8415>