

## СОПРЯЖЕННЫЙ ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВУЮ КИСЛОТУ

Е.А. Тимашова<sup>1</sup>, аспирант, А.Ю. Путин<sup>2,\*</sup>, аспирант,  
Е.Ю. Бычкова<sup>1</sup>, аспирант, Л.Г. Брук<sup>2</sup>, заведующий кафедрой,  
О.Н. Темкин<sup>1</sup>, профессор, И.В. Ошанина<sup>1</sup>, доцент

<sup>1</sup>кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

<sup>2</sup>кафедра Общей химической технологии

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия,

\*Автор для переписки, e-mail: putinalekse@yandex.ru

**И**зучены кинетические закономерности сопряженного процесса окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования циклогексена в циклогексанкарбоную кислоту. Методами электронной и инфракрасной спектроскопии исследовано состояние комплексов палладия и меди в системе  $PdBr_2 - CuBr_2 - ТГФ - H_2O$  в процессе синтеза циклогексанкарбоневой кислоты. В условиях сопряженного процесса медь существует в виде соединений  $Cu(I)$ , палладий присутствует в форме карбонильного комплекса  $Pd(II)$ . Выдвинуты гипотезы о механизме процесса.

**Ключевые слова:** сопряженный процесс, гидрокарбоксилирование циклогексена, циклогексанкарбонвая кислота, электронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, гидридный комплекс палладия, гипотезы о механизме.

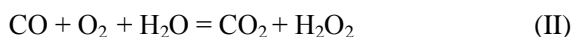
### Введение

Сопряженными принято называть реакции, связанные явлением химической индукции [1, 2], суть которого заключается в том, что протекание одной реакции, имеющей термодинамические или кинетические ограничения, стимулируется протеканием другой, не имеющей ограничений. Сопряженный процесс с химической индукцией можно организовать целенаправленно для получения необходимых продуктов в мягких условиях из доступного сырья. Для этого необходимо найти базовую реакцию, не имеющую термодинамических и кинетических ограничений в используемом диапазоне условий, которая будет источником ключевого интермедиата (или катализатора) реакции получения целевого продукта [3–6].

Одна из наиболее часто используемых (вольню или невольню) базовых реакций, которая может служить источником разнообразных интермедиатов, участвующих в реакциях различного типа, это – окисление  $CO$  в  $CO_2$  (реакция I):



Эта реакция была использована ранее для сопряжения с реакцией окисления воды до пероксида водорода (реакция II) [7]:



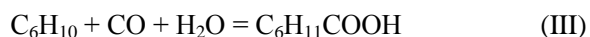
и с реакцией окисления этилена до ацетальдегида в растворах фосфиновых комплексов палладия состава  $Pd_2X_2$  [8].

Дальнейшие исследования показали, что реакция II эффективно катализируется фенантролиновыми комплексами  $PdX_2$  в двухфазных системах [9] и в гомогенных воднооргани-

ческих средах, содержащих только  $PdX_2$  ( $X - Br, I$ ), при  $30^\circ C$  [3–5, 10–12]. Наиболее эффективными растворителями являются простые циклические эфиры (1,4-диоксан и тетрагидрофуран), а из ряда галогенидов палладия лучшим для этой реакции является дибромид палладия [5].

В системах  $PdX_2 - ТГФ - H_2O$ , кроме образования пероксида водорода по реакции II, в сопряжении с реакцией I тетрагидрофуран окисляется в  $\gamma$ -бутиролактон [12]. Сопряженное с окислением  $CO$  окисление  $ТГФ$  кислородом наблюдалось и в системе  $PdCl_2 - CuCl_2 - ТГФ$  при  $25^\circ C$  и 24 атм [13].

Возможность проведения сопряженного процесса окисления монооксида углерода и карбоксилирования циклогексена в циклогексанкарбоную кислоту (I, III) установлена в системе  $PdBr_2 - ТГФ - H_2O$  при  $30^\circ C$  и атмосферном давлении смеси кислорода и монооксида углерода [3–6]:



Указанный процесс может представлять непосредственный практический интерес как стадия технологии получения капролактама [14], а также для получения ряда лекарственных препаратов и косметических средств [15]. Висмутовая соль циклогексанкарбонвой кислоты используется для лечения спирохетовой инфекции [16].

Система  $PdBr_2 - ТГФ - H_2O$  недостаточно устойчива, и, к сожалению, воспроизводимые результаты для нее получить трудно. В то же время добавка бромида меди(II) позволила стабилизировать систему и понизить скорость побочных реакций [17].

Цель настоящей работы – обобщить и проанализировать результаты изучения кинетических закономерностей сопряженного процесса (I, III) в системе  $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{TГФ}$ , выбрать условия проведения процесса для дальнейших кинетических исследований и выдвинуть гипотезы о механизме сопряженного процесса с последующей их проверкой.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали:  $\text{PdBr}_2$  – дибромид палладия, квалификации «ч.», ТУ 6–09–05–905–83;  $\text{CuBr}_2$  – дибромид меди, квалификации «ч.», ТУ 6–09–02–428–87; тетрагидрофуран: производитель – «Химмед» (Россия), партия №04455824U0; циклогексен: квалификации «ч.» («Acros Organics», США).

Монооксид углерода получали разложением муравьиной кислоты в концентрированной серной кислоте. В колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, наливали 100 мл серной кислоты и нагревали ее до 80–100°C. Затем с помощью капельной воронки в разогретую серную кислоту приливали по каплям муравьиную кислоту. Скорость образования монооксида углерода регулировали скоростью добавления муравьиной кислоты. Образующийся монооксид углерода пропускали через две склянки Дрекселя, соединенные навстречу друг другу и заполненные раствором щелочи, для удаления из газа примеси  $\text{CO}_2$ . Объемная концентрация монооксида углерода составляла не менее 99.5%.

Кислород – газообразный технический, 99.7% об., ГОСТ 5583–78, производитель: «НИИ КМ» (Россия).

Азот – квалификация «о.с.ч.», 99.999% об., ГОСТ 5583–78, производитель: «НИИ КМ» (Россия).

Диоксид углерода – газ высокой чистоты, 99.99% об., ТУ 2114–011–45905715–2012, производитель: «НИИ КМ» (Россия).

Модельные и каталитические растворы готовили на воздухе (кроме растворов, содержащих бромид меди(I), которые готовили в атмосфере азота). Эксперименты, в которых изучаемые растворы обрабатывали  $\text{CO}$ , смесью  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , диоксидом углерода, проводили в проточном по газу термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. В ходе экспериментов отбирали несколько проб жидкой фазы для регистрации электронных и инфракрасных спектров поглощения [18]. В том же реакторе проводили и кинетические эксперименты. Интенсивное перемешивание обеспечивало протекание реакции в

кинетической области, что подтвердили специальные опыты с варьированием объема каталитического раствора. Продукты превращения исходных реагентов и растворителей идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии [17]. Контактный раствор и газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии [5]. По результатам хроматографического анализа жидких проб реакционной смеси, отобранных в ходе опыта, строили графики «концентрация продуктов – время». По тангенсу угла наклона таких зависимостей на стационарном участке определяли скорости (R) образования соответствующих продуктов.

Скорости поглощения  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  и образования  $\text{CO}_2$  рассчитывали на основе результатов анализа состава исходного газа и газа на выходе из реактора после установления квазистационарного режима процесса.

#### Результаты и их обсуждение

##### *Выбор условий проведения процесса.*

Каталитические системы для окисления алкенов на основе  $\text{PdX}_2 - \text{CuX}_2$  хорошо известны: галогениды меди способствуют окислению восстановленной формы палладия до исходного соединения палладия(II) и сами окисляются молекулярным кислородом. Варьирование концентрации бромида меди показало, что скорости образования  $\text{CO}_2$  и циклогексанкарбоновой кислоты (ЦГКК) практически не зависят от концентрации меди в исследованном диапазоне концентраций (рис. 1а,1б). Зато скорости образования побочных продуктов заметно снизились. Скорость образования продукта окисления тетрагидрофурана –  $\gamma$ -бутиролактона (ГБЛ) снизилась почти на порядок уже при концентрации дибромида меди в системе, равной 0.005 моль/л (рис. 1в). Продукты окисления циклогексена: циклогексанон и циклогексанол в системе, модифицированной бромидом меди(II), не образовывались.

Зависимость скорости образования  $\text{CO}_2$  от концентрации воды описывается кривой с переменным порядком (от первого к нулевому) (рис. 2а), а вид кинетической зависимости скорости образования целевого продукта от концентрации воды имеет вид кривой с максимумом (рис. 2б). Дальнейшее увеличение концентрации воды в системе приводило к прекращению протекания реакции гидрокарбоксилирования циклогексена и способствовало росту скорости образования побочного продукта  $\gamma$ -бутиролактона. Система теряла стабильность и активность.

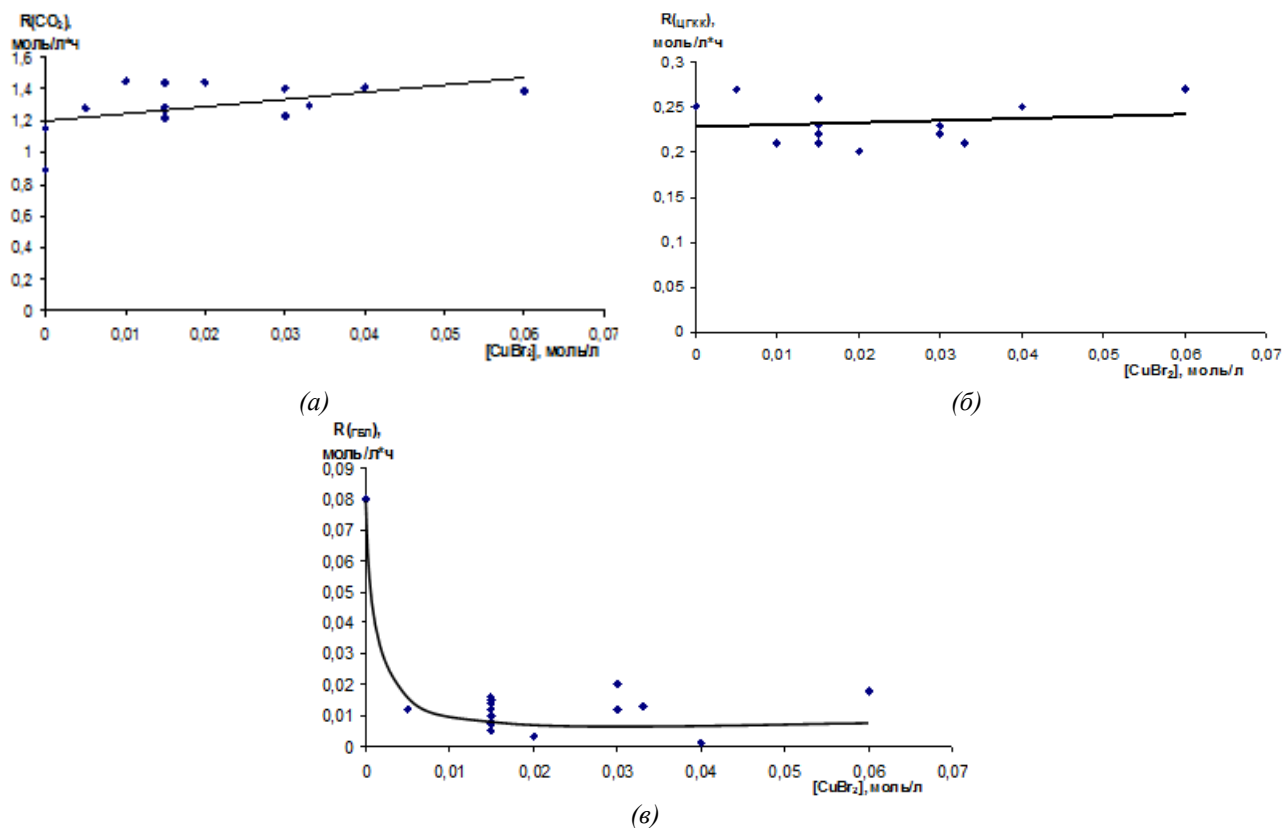


Рис. 1. Зависимость скорости образования диоксида углерода (а), ЦГКК (б) и ГБЛ (в) от концентрации дибромид меди. Условия: ТГФ,  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PdBr}_2] = 0.045$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}] =$  моль/л,  $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0.9$  моль/л; исх. соотн. CO и O<sub>2</sub> ~ 1:1.

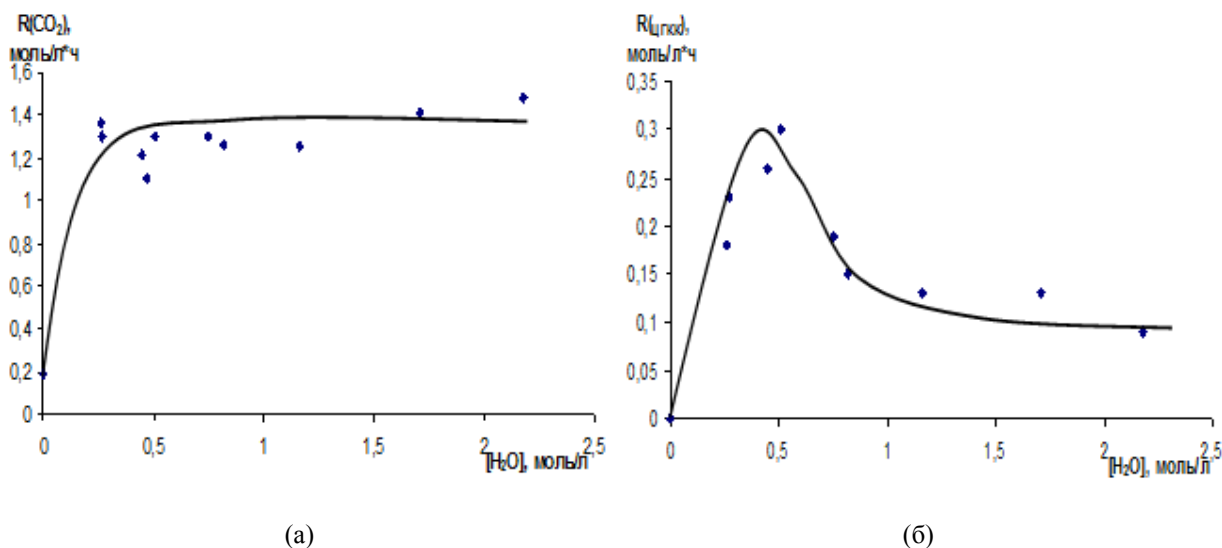


Рис. 2. Зависимость скорости образования диоксида углерода (а) и ЦГКК (б) от концентрации воды. Условия: ТГФ,  $t = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PdBr}_2] = 0.045$  моль/л,  $[\text{CuBr}_2] = 0.015$  моль/л,  $[\text{C}_6\text{H}_{10}] = 0.9$  моль/л, исх. соотн. CO и O<sub>2</sub> ~ 1:1.

В дальнейших исследованиях исходная концентрация воды составляла 0.6 моль/л. В ходе одного эксперимента концентрация воды менялась незначительно и составляла  $0.65 \pm 0.05$  моль/л.

Для оптимизации условий процесса и дальнейшего исследования кинетических закономерностей следовало установить оптимальное соотношение реакционных газов в системе. В результате проведенных исследований выявлено, что оптимальным соотношением кисло-

рода и монооксида углерода в исходной газовой смеси является соотношение  $\text{P}_{\text{O}_2}:\text{P}_{\text{CO}}$ , равное ~1:1. При этом наблюдаются высокие скорости образования продуктов, что облегчает анализ и обработку полученных результатов.

Зависимости скорости образования продуктов от концентрации палладия показаны на рис. 3. Скорость образования диоксида углерода от концентрации палладия описывается кривой с переменным порядком от первого (на началь-

ном участке при  $[PdBr_2] < 0.02$  моль/л она близка к линейной) до нулевого порядка. Скорость образования циклогексанкарбонической кислоты от концентрации палладия описывается уравнением первого порядка. С увеличением концент-

рации палладия в системе практически линейно растет селективность образования целевого продукта, и при концентрации  $[PdBr_2] = 0.05$  моль/л она достигает значений показателя, близких к 100%.

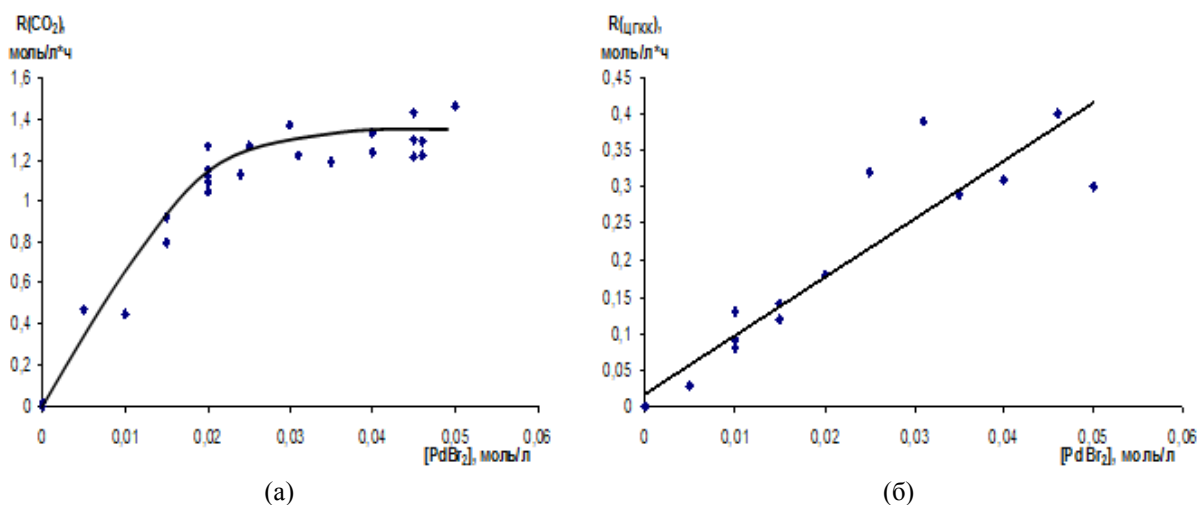


Рис. 3. Зависимость скорости образования диоксида углерода (а) и ЦГКК (б) от концентрации  $PdBr_2$ . Условия: ТГФ,  $t = 30$  °С,  $[CuBr_2] = 0.015$  моль/л,  $[H_2O] = 0.6$  моль/л,  $[C_6H_{10}] = 0.9$  моль/л, исх. соотн.  $CO$  и  $O_2 \sim 1:1$ .

Чтобы достичь оптимальную скорость и селективность процесса образования циклогексанкарбонической кислоты, целесообразно использовать концентрацию дибромид палладия 0.05 моль/л; для изучения кинетических закономерностей при условии стабильной работы системы и хорошей воспроизводимости результатов достаточна на порядок меньшая концентрация  $PdBr_2$ .

Изучение влияния концентрации циклогексена на протекание исследуемого процесса показало, что оптимальной является  $[C_6H_{10}] = 0.9$  моль/л. При более низких значениях концентрации затруднен количественный анализ содержания циклогексена в контактном растворе, а при более высоких, хотя скорость образования  $CO_2$ .

Построение адекватной кинетической модели и дискриминации гипотез о механизмах реакций потребовало получение дополнительной информации о состоянии компонентов каталитической системы методами УФ- и ИК-спектроскопии.

Методами электронной и инфракрасной спектроскопии ранее [18] было изучено состояние комплексов палладия и меди в модельных растворах. В системе  $CuBr_2 - LiBr - ТГФ$  зафиксировано образование нескольких комплексов меди(II) (преобладающие химические формы –  $[CuBr_2]$ ,  $[CuBr_3]^-$ ,  $[CuBr_4]^{2-}$ , свободные координационные места, по-видимому, заполняются растворителем). Оценены значения констант равновесия стадий комплексообразования и коэффициентов экстинкции соответствующих комплексов [18]. В табл. 1. представлено отношение полос поглощения в УФ- и видимой об-

ласти к различным комплексам палладия и меди. Следует подчеркнуть, что при воздействии монооксида углерода на раствор бромид меди(II) в тетрагидрофуране (в присутствии воды) образуются комплексы меди(I). ЭСП раствора бромид меди(I) в тетрагидрофуране содержит одну полосу поглощения при 237 – 240 нм [18]. Образование карбонильных комплексов меди при атмосферном давлении монооксида углерода методом ИК-спектроскопии не зафиксировано.

В случае системы  $PdBr_2 - LiBr - ТГФ$  увеличение концентрации бромид-ионов, начиная с  $[LiBr]/[PdBr_2] = 10$ , не приводит к смещению полос поглощения в электронных спектрах [18]. Это обстоятельство позволило авторам сделать вывод, что в указанной системе в изученном диапазоне присутствуют одни и те же комплексы Pd(II), независимо от концентрации бромид-ионов (вероятно,  $[(ТГФ)PdBr_3]$  и  $[PdBr_4]^{2-}$ ). Проведено исследование той системы при воздействии на нее монооксида углерода. Методом ИК-спектроскопии зафиксировано образование только карбонилбромидных комплексов палладия с терминальными  $CO$  группами (полоса при  $2104\text{ см}^{-1}$ ).

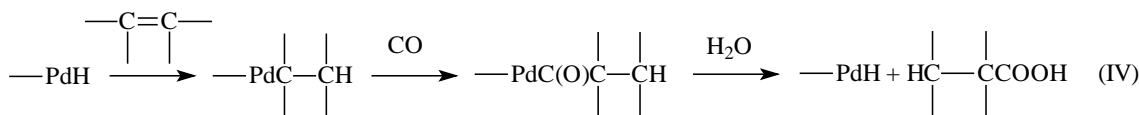
Установлено [18], что в реакционном растворе в условиях сопряженного процесса гидрокарбонилирования циклогексена присутствует карбонильный комплекс палладия (II), возможно, координирующий и циклогексен. Медь в этих условиях находится, в основном, в виде соединений меди(I).

Таблица 1. Отнесение полос поглощения в УФ- и видимой области к различным комплексам палладия и меди (по данным [18])

Комплексы палладия		Комплексы меди	
Максимумы полос поглощения	Комплекс	Максимумы полос поглощения	Комплекс
287, 424 нм	$[\text{PdBr}_3]^-$	280 нм	$[\text{CuBr}]^+$
253, 340 нм	$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	339, 370-380 нм	$[\text{CuBr}_2]$
244, 400 нм	Карбонильный комплекс палладия(II) Комплекс палладия с циклогексеном	287, 371, 446, 658 нм	$[\text{CuBr}_3]^-$
280 нм		277 нм	$[\text{CuBr}_4]^{2-}$
		315 нм	комплекс меди(II) с циклогексеном
		237 – 240 нм	комплекс меди(I)
		280 нм	комплекс меди(I) с циклогексеном

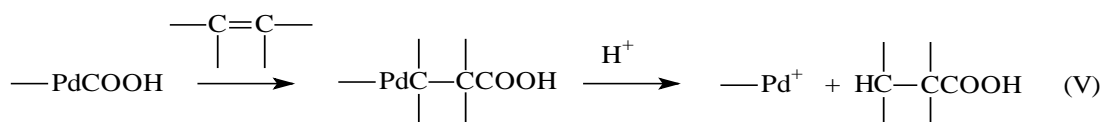
На основании литературных данных о возможных механизмах окисления СО и гидрокарбокислирования алкенов [6, 8, 19–25] нами сформулированы гипотезы о механизме превращения СО в СО<sub>2</sub> с различной последовательностью взаимодействия СО и воды с активным центром катализатора (четыре варианта) и возможные механизмы синтеза ЦГКК (шесть вариантов). Гипотетические механизмы сопряженного процесса получали сочетанием каждого механизма

окисления СО с каждым механизмом превращения циклогексена в ЦГКК. Из этой информации следует, что в образовании диоксида углерода непосредственное участие принимает вода и процесс протекает через образование и превращение гидроксикарбонильного комплекса палладия, содержащего фрагмент –PdCOOH. Наиболее вероятные механизмы гидрокарбокислирования алкенов включают участие гидридных комплексов металлов, в частности, палладия (IV):



В качестве альтернативных вариантов можно представить механизм, ключевым интермедиатом которого является гидроксикарбонильный

комплекс («алкоголятный» механизм) (V) и механизмы с участием палладия(I) (см. ниже).



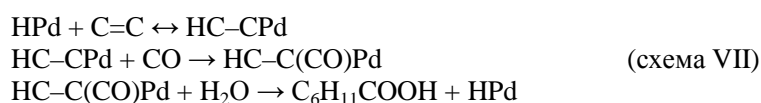
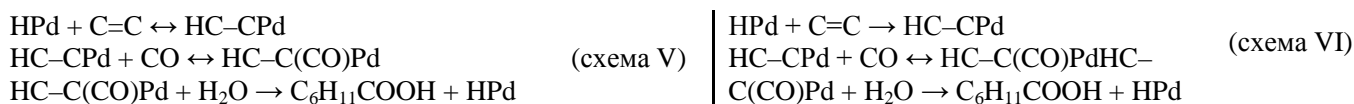
Получено 24 двухмаршрутных механизмов синтеза СО<sub>2</sub> и ЦГКК. Каждая из 24 гипотез порождала от одного до трех гипотетических механизмов, отличающихся обратимостью стадий, количеством и составом интермедиатов, учитываемых в материальном балансе по катализатору. Полученные механизмы будут исполь-

зованы для вывода кинетических уравнений и оценки констант с использованием экспериментальных кинетических данных. Ниже приведены использованные схемы образования диоксида углерода (схемы I–IV) и возможные схемы образования ЦГКК (схемы V–X) (символ ↔ означает обратимую стадию).

Возможные варианты окисления СО:

$\text{PdX} + \text{CO} \leftrightarrow \text{XPd}(\text{CO})$	(схема I)	$\text{PdX} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Pd}(\text{CO})\text{X}$	(схема II)
$\text{XPd}(\text{CO}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdCOOH} + \text{HX}$		$\text{Pd}(\text{CO})\text{X} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdCO}(\text{OH}) + \text{HX}$	
$\text{PdCOOH} \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2$		$\text{PdCO}(\text{OH}) \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2$	
$\text{PdX} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PdOH} + \text{HX}$	(схема III)	$\text{PdX} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Pd}(\text{CO})\text{X}$	(схема IV)
$\text{PdOH} + \text{CO} \leftrightarrow \text{PdCOOH}$		$\text{Pd}(\text{CO})\text{X} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HPd}(\text{COOH})\text{X}$	
$\text{PdCOOH} \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2$		$\text{HPd}(\text{COOH})\text{X} \rightarrow \text{PdH} + \text{CO}_2 + \text{HX}$	

Варианты гидридного механизма гидрокарбокислирования циклогексена, различающиеся обратимостью стадий:



Гидроксидный («алкоголятный») механизм синтеза ЦГКК:



Варианты механизма синтеза ЦГКК с участием комплексов Pd(I):



Все полученные варианты механизмов можно подразделить на гидридные и негидридные, отличающиеся друг от друга участием или неучастием гидридного комплекса палладия, образующегося при окислении CO в CO<sub>2</sub>, в механизме синтеза ЦГКК.

### Выводы

1. Изучены кинетические закономерности сопряженного процесса окисления монооксида углерода и гидрокарбокислирования циклогексена в циклогексанкарбоную кислоту. Для исследования кинетических закономерностей этого процесса выбраны следующие условия: [PdBr<sub>2</sub>] = 0.005 М, [CuBr<sub>2</sub>] = 0.015 М, [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>] = 0.9 М, [H<sub>2</sub>O] = 0.6 М, CO:O<sub>2</sub> ~1:1. Добавка бромида меди(II) приводит к стабилизации

системы и увеличению селективности процесса за счет подавления побочных реакций превращения циклогексена и тетрагидрофурана.

2. Выдвинуты гипотезы о механизме сопряженного процесса. Все приведенные варианты механизмов можно подразделить на гидридные и негидридные, отличающиеся друг от друга участием или неучастием гидридного комплекса палладия, образующегося при окислении CO в CO<sub>2</sub>, в механизме синтеза ЦГКК. Следующим этапом исследования явится экспериментальная проверка этих гипотез, дискриминация гипотез о механизме данного процесса, построение адекватной кинетической модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00052).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М.: Тип. Мамонтова, 1905. 304 с.
2. Химическая энциклопедия. М.: Большая рос. энциклопедия, 1995. Т. 4. 767 с.
3. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 103–114.
4. Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Сопряженные процессы на основе реакции окисления оксида углерода (II) // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 63–69.
5. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. Сопряженные процессы, протекающие при окислении монооксида углерода: кинетика и механизм окисления CO кислородом в системах PdX<sub>2</sub>-органический растворитель-вода // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702–714.
6. Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester: Wiley, 2012. Ch. 3. P. 239–333.
7. Зудин В.П., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Исследование механизма каталитического окисления окиси углерода в присутствии фосфиновых комплексов палладия методом меченых атомов // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 4. С. 921–926.
8. Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. О некоторых аспектах подбора металлокомплексных каталитических систем // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 4. С. 904–914.

9. Bianchi D., Bortolo R., D'Aloisio R., Ricci M. A novel palladium catalyst for the synthesis of hydrogen peroxide from carbon monoxide, water and oxygen // J. Mol. Cat. A: Chem. 1999. V. 150. P. 87–94.
10. Абдуллаева А.С., Грива Е.А., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Гехман А.Е., Темкин О.Н. Выбор катализатора сопряженного окисления оксида углерода и воды на основе принципа кинетического сопряжения // Тезисы докл. VI Рос. конф. «Механизмы каталитических реакций». 1–5 октября 2002 г. М., 2002. Т. 2. С. 44.
11. Bruk L.G., Abdullaeva A.S., Vyrodov A.V., Oshanina I.V., Temkin O.N. New catalytic systems for conjugated oxidation carbon monoxide, water and solvent // Abstr. of 14th Int. Symp. on Homogeneous Catalysis. Munich, Germany, July 2004. P. 141.
12. Абдуллаева А.С. Принцип кинетического сопряжения и его использование для подбора каталитических систем для окислительных процессов: дис. ... канд. хим. наук, М.: МИТХТ, 2005. 120 с.
13. Эльман А.Р., Сливинский Е.В., Локтев С.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2188.
14. Делогу П., Донати И. Способ получения капролактама : пат. 2125556 Российская Федерация. Заявка № 95116368/04, заявл. 26.09.1995, опубл. 27.01.1999.
15. Караханов Э.А., Неймеровец Е.Б., Пшежецкий В.С., Егазьянц С.В., Цхай Л.Э., Дедов А.Г. Способ получения циклогексанкарбоновых кислот : а.с. 1387354 СССР. Заявка № 4120369/31-04, заявл. 03.07.1986, опубл. 15.05.1989. Бюл. № 18. 4 с.
16. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
17. Тимашова Е.А. Научные основы технологии сопряженного каталитического синтеза цикло-гексанкарбоновой кислоты гидрокарбокислированием циклогексена : дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 2008. 177 с.
18. Путин А.Ю., Букина Е.Ю., Кацман, Е.А. Трунилина К.В., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Состояние бромидов палладия и меди в системе  $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{ТГФ} - \text{H}_2\text{O}$ , используемой в сопряженном процессе получения циклогексанкарбоновой кислоты // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 480–487.
19. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 206–243.
20. Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Жижина Е.Г. Окисление оксида углерода дикислородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакций // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 5. С. 1029–1043.
21. Петров Э.С. Фосфиновые комплексы палладия в катализе реакций карбонилирования олефинов // Журн. физ. химии. 1988. Т. 52. № 10. С. 2858–2868.
22. Петров Э.С., Носков Ю.Г. Механизм и региоселективность гидрокарбокислирования олефинов при катализе фосфиновыми комплексами хлорида палладия // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 4. С. 149–157.
23. Temkin O.N., Bruk L.G. Oxidative Carbonylation-Homogeneous. In: Encyclopedia of Catalysis. New York: J. Wiley&Sons, Inc., 2003. V. 5. P. 394–424.
24. Gabriele B., Salerno G. Costa M. Oxidative carbonylations // Top Organomet. Chem. 2006. V. 18. P. 239–272.

## THE CONJUGATED PROCESS OF CARBON MONOXIDE OXIDATION AND CYCLOHEXENE HYDROCARBOXYLATION TO CYCLOHEXANECARBOXYLIC ACID

**E.A. Timashova, A.Yu. Putin<sup>®</sup>, E.Yu. Bychkova, L.G. Bruk, O.N. Temkin, I.V. Oshanina**

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia*

*<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: putinalekse@yandex.ru*

*The kinetic regularities of the conjugated process of the oxidation of carbon monoxide and the hydrocarboxylation of cyclohexene to cyclohexanecarboxylic acid have been studied. The copper(II) bromide addition allowed to stabilize the system and to increase selectivity due to the suppression of side reactions of the cyclohexene conversion and tetrahydrofuran. To achieve the acceptable rate and the selectivity of the transformation to cyclohexanecarboxylic acid it is advisable to use the palladium bromide concentration of 0.05 mol/L. To study the kinetic regularities the lower concentration of palladium bromide of 0.005 mol/L is required to ensure the system stability and the good reproducibility of results. The state of bromide complexes of palladium and copper under the conditions of conjugated catalytic synthesis of cyclohexanecarboxylic acid by the hydrocarboxylation of cyclohexene was studied by electron and infrared spectroscopy. It was found that during the conjugated process, copper exists in the form of copper(I) compounds, and palladium is present in the form of palladium(II) carbonyl complex. Hypotheses about the mechanism of this process were suggested. 24 two-route mechanisms of the carbon dioxide and the cyclohexanecarboxylic acid synthesis were obtained. Each of the 24 hypotheses spawned from one to three hypothetical mechanisms differing in the reversibility of the stages, the amount and the composition of intermediates accounted for in the material balance for the catalyst.*

**Keywords:** *conjugated process, cyclohexene hydrocarboxylation, cyclohexanecarboxylic acid, electron spectroscopy, infrared spectroscopy, hypotheses about the mechanism.*