

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>



УДК 66.095.62+544.47+547.326+544.478.1

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Совмещенный процесс синтеза  
циклогексилциклогексанкарбоксилата из циклогексанола и СО,  
катализируемый системой Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*n*-толуолсульфокислота**

**Н.Т. Севостьянова<sup>✉</sup>, С.А. Баташев, А.С. Родионова**

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

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [sevostyanova.nt@gmail.com](mailto:sevostyanova.nt@gmail.com)

**Аннотация**

**Цели.** Изучение возможности совмещения в одном реакторе реакций кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена циклогексанолом и оксидом углерода (II). Установление возможности достижения высоких выходов целевого продукта – циклогексилциклогексанкарбоксилата – в мягких условиях при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*n*-толуолсульфокислота.

**Методы.** Совмещенный процесс изучался в среде толуола в периодическом стальном реакторе, рассчитанном на работу при повышенном давлении, снабженном стеклянной вставкой, магнитной мешалкой, пробоотборником, устройствами ввода и сброса газов. Реакционная масса с компонентами каталитической системы помещалась в стеклянный реактор внутри стального автоклава. 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 циклогексанола, катализируемой моногидратом *n*-толуолсульфокислоты, и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена циклогексанолом и СО при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*n*-толуолсульфокислота. В мягких условиях (температура 110 °С, давление СО 2.1 МПа) выход целевого продукта достигал 64.8% за 5 ч. Установлено, что совмещенный процесс осложняется образованием побочного продукта – циклогексанкарбоновой кислоты – в результате гидролиза циклогексильного эфира циклогексанкарбоновой кислоты и гидроксикарбонилирования циклогексена.

**Выводы.** Реакции внутримолекулярной кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена, катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-толуолсульфокислота}$ , могут быть совмещены в одном реакторе.  $n\text{-Толуолсульфокислота}$  может одновременно выполнять функции катализатора дегидратации циклогексанола и сокатализатора палладий-фосфиновой системы алкоксикарбонилирования циклогексена. Вовлечение циклогексена – продукта обратимой реакции дегидратации циклогексанола – в реакцию алкоксикарбонилирования является фактором смещения равновесия реакции дегидратации в сторону образования циклогексена. Побочным продуктом предлагаемого совмещенного процесса является циклогексанкарбоновая кислота. Вода, образующаяся в результате дегидратации циклогексанола, является фактором снижения выхода целевого продукта, что обусловлено вовлечением последнего в реакцию гидролиза и протеканием реакции гидроксикарбонилирования циклогексена.

**Ключевые слова:** совмещенный процесс, дегидратация спирта, алкоксикарбонилирование алкена, палладий-фосфиновая система, сильная протонная кислота

**Для цитирования:** Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. Совмещенный процесс синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата из циклогексанола и CO, катализируемый системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-толуолсульфокислота}$ . *Тонкие химические технологии*. 2023;18(1):29–37. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>

## RESEARCH ARTICLE

# Combined process of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis from cyclohexanol and CO catalyzed by the $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-toluenesulfonic acid}$ system

Nadezhda T. Sevostyanova✉, Sergey A. Batashev, Anastasia S. Rodionova

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, 300026 Russia

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

### Abstract

**Objectives.** To study the possibility of combining acid-catalytic cyclohexanol dehydration and alkoxy-carbonylation of the formed cyclohexene with cyclohexanol and carbon(II) oxide in a single reactor in order to achieve high yields of the target cyclohexyl cyclohexanecarboxylate product under mild conditions using the  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-toluenesulfonic acid}$  catalytic system.

**Methods.** The combined process took place in a toluene medium in a periodic steel reactor designed to operate at elevated pressure, equipped with a glass insert, a magnetic stirrer, and a sampler, as well as gas input and discharge devices. The reaction mass with the components of the catalytic system was placed in a glass reactor inside a steel autoclave. The reaction mass samples obtained during the combined process were analyzed by gas-liquid chromatography with a flame ionization detector.

**Results.** The possibility of combining cyclohexanol dehydration catalyzed by  $p\text{-toluenesulfonic acid monohydrate}$  and formed cyclohexene alkoxy-carbonylation with cyclohexanol and CO during catalysis by the  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-toluenesulfonic acid}$  system in a single reactor was demonstrated. Under mild conditions (temperature 110°C; CO pressure 2.1 MPa), the target product yield reached 64.8% in 5 h. However, the combined process is complicated by the formation of a cyclohexanecarboxylic acid by-product formed as a result of the cyclohexyl cyclohexanecarboxylate hydrolysis and the cyclohexene hydroxycarbonylation.

**Conclusions.** The reactions of intramolecular acid-catalytic cyclohexanol dehydration and formed cyclohexene alkoxyacylation catalyzed by the  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-toluenesulfonic acid}$  system can be combined in a single reactor. *p*-Toluenesulfonic acid can simultaneously act as a catalyst for the cyclohexanol dehydration and a co-catalyst of the palladium–phosphine system of cyclohexene alkoxyacylation. The involvement of cyclohexene, representing a product of reversible cyclohexanol dehydration, in the alkoxyacylation reaction is a factor in shifting the dehydration reaction equilibrium towards the formation of cyclohexene. Cyclohexanecarboxylic acid is a by-product of the proposed combined process. A factor in the reduction of target product yield is water formed as a result of cyclohexanol dehydration due to the involvement of the latter in the hydrolysis reaction and the course of the cyclohexene hydroxyacylation.

**Keywords:** combined process, alcohol dehydration, alkene alkoxyacylation, palladium–phosphine system, strong protonic acid

**For citation:** Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. Combined process of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis from cyclohexanol and CO catalyzed by the  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}p\text{-toluenesulfonic acid}$  system. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(1):29–37 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-1-29-37>

## ВВЕДЕНИЕ

Алкоксикарбонилирование алкенов спиртами и СО – одностадийный способ получения сложных эфиров из доступного сырья, альтернативный традиционно реализуемой этерификации карбоновых кислот спиртами. СО выделяют из синтез-газа, который может быть получен не только из нефти и природного газа, но и каменного угля, а также отходов биомассы – возобновляемого сырьевого источника. В алкоксикарбонилировании алкенов гомогенные палладий-фосфиновые каталитические системы считаются наиболее активными и селективными, поскольку позволяют получать целевые продукты – сложные эфиры – в мягких условиях с высокими выходами [1–9]. Побочными продуктами в этих реакциях являются, как правило, лишь изомерные сложные эфиры. Таким образом, в алкоксикарбонилировании алкенов, катализируемом соединениями палладия, соблюдается принцип экономии атомов, лежащий в основе разработки ресурсосберегающих малоотходных химических технологий с высоким уровнем экологической безопасности.

Однако в ряде случаев алкены являются менее доступными реагентами по сравнению с соответствующими спиртами. Следует отметить, что спирты могут использоваться как субстраты

карбонилирования для получения карбоновых кислот и сложных эфиров, однако в более жестких условиях, чем алкоксикарбонилирование алкенов. Так, в промышленности метоксикарбонилирование этилена – первая стадия в синтезе метилметакрилата по технологии Alpha компании *Lucite* – реализуется при катализе палладий-фосфиновой системой при температуре 80 °С и давлении смеси СО и этилена 1.0 МПа [2, 3]. В то же время карбонилирование метанола в промышленных процессах Monsanto и Cativa, осуществляемых при катализе родиевыми и иридиевыми катализаторами соответственно, требует поддержания температуры 150–200 °С и давления СО 3–6 МПа [10].

Цели данной работы:

1) изучение возможности совмещения в одном реакторе (рис. 1) кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола (соединение **1**, реакция (1)) и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена (соединение **2**) циклогексанолом и СО (реакция (2)) при катализе системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-толуолсульфо}$ кислота (TsOH);

2) установление возможности достижения высоких выходов целевого продукта – циклогексилциклогексанкарбоксилата (ЦГЦГК, соединение **3**) – в мягких условиях (рис. 1) при катализе указанной каталитической системой.

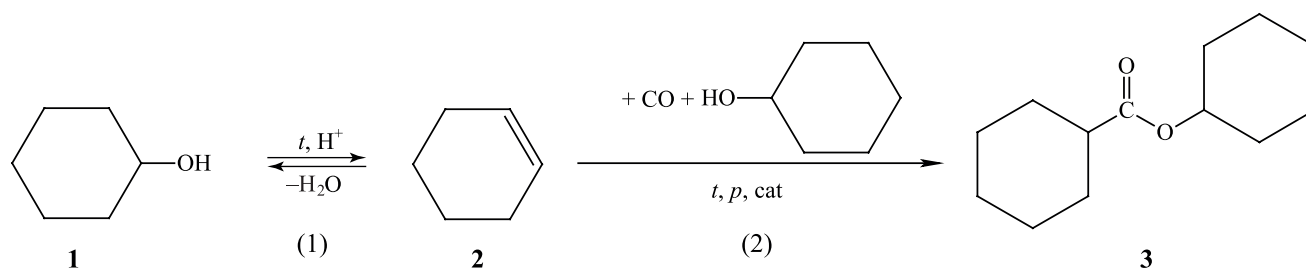


Рис. 1. Схема синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата.

Fig. 1. Scheme for the synthesis of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate.

Организация процессов, основанная на совмещении в одном реакторе двух реакций, нацелена на использование дешевого и доступного сырья, не требует выделения и очистки промежуточного продукта и является фактором снижения капитальных и энергозатрат при последующем внедрении. Как следствие, разрабатываемые процессы характеризуются высоким уровнем экономичности, ресурсосбережения и экологической безопасности.

Исследуемый процесс (реакции (1), (2)) является модельным, поскольку алкоксикарбонилирование циклогексена, катализируемое палладий-фосфиновыми системами, не осложняется образованием каких-либо побочных продуктов, в том числе изомерных сложных эфиров. Целевой продукт этого процесса – ЦГЦГК – и другие сложные эфиры циклогексанкарбоновой кислоты могут применяться в качестве добавки к различным видам топлив [11], полупродукта в синтезе лекарственных субстанций [11, 12], пластификаторов [13, 14] и компонентов косметических средств [15].

В качестве каталитических предшественников в алкоксикарбонилировании алкенов наиболее часто используются  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  [4, 16],  $\text{PdCl}_2$  [6, 7] и  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  [17]. Ранее с использованием  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  в сочетании с промотирующими добавками  $\text{PPh}_3$  и  $\text{TsOH}$  нами в исследуемом совмещенном процессе был получен продукт 3 с выходом 86.8% за 320 мин при соотношении количеств циклогексанола и  $\text{TsOH}$  2.5 : 1.0 (мол.). При дополнении указанной каталитической системы добавкой *n*-тозилата натрия как возможного агента для связывания воды и генерирования *in situ* дополнительных количеств  $\text{TsOH}$  выход целевого продукта составлял более 99% за то же время при соотношении количества циклогексанола и суммарного количества  $\text{TsOH}$  и  $\text{TsONa}$  1.6 : 1.0 (мол.) [18, 19]. Однако для промышленно важного процесса желательное достижение высоких выходов целевого продукта за более короткое время при минимальном использовании различных добавок, а по возможности, без них. Как было показано

ранее [17],  $\text{Cl}^-$ -анионы каталитического предшественника негативно влияют на скорость алкоксикарбонилирования. В этой связи на данном этапе исследований возможности реализации совмещенного процесса дегидратации и алкоксикарбонилирования использовался  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  в сочетании с добавками промоторов:  $\text{PPh}_3$  – как одного из наиболее активных монофосфинов и  $\text{TsOH}$  – одной из сильных органических кислот, используемой ранее в алкоксикарбонилировании циклогексена [16–21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совмещенный процесс изучался в среде толуола в периодическом стальном реакторе, рассчитанном на работу при повышенном давлении, снабженном магнитной мешалкой, пробоотборником, устройствами ввода и сброса газов. Реакционная масса с компонентами каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$  и моногидрат *n*-толуолсульфокислоты – ( $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) помещалась в стеклянный реактор внутри стального автоклава. В ходе опытов температура поддерживалась на уровне 110 °С, давление  $\text{CO}$  составляло 2.1 МПа, начальные концентрации циклогексанола и компонентов каталитической системы составили:  $C_0(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}) = 0.50 \text{ M}$ ,  $C_0(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C_0(\text{PPh}_3) = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = (0.14\text{--}0.28) \text{ M}$ . Подробная методика эксперимента описана в работе [16].

Отбираемые в ходе совмещенного процесса пробы реакционной массы анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» (НПФ Метакром, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и газомносителем аргоном. Скорость потока газа-носителя 1.0 мл/мин, деление потока 1:60. Температура испарителя и детектора составляла 300 °С и 320 °С 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: в

диапазоне 120–220 °С скорость нагрева 20 град/мин, в диапазоне 220–280 °С скорость нагрева 8 град/мин, изотермический режим 280 °С в течение 2.5 мин. Расчеты площадей пиков осуществлялись с помощью программы NetChrom V 2.1 (НПФ Мета-хром, Россия). Идентификацию пиков на хроматограммах проводили по времени удерживания путем сопоставления с временами удерживания стандартных

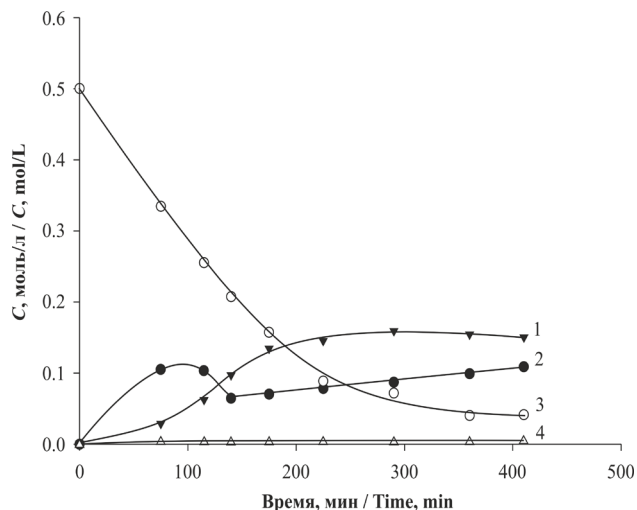
образцов веществ. Концентрации веществ 1–3 и циклогексанкарбоновой кислоты (побочный продукт 4) рассчитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали *o*-ксилол. Внутренний стандарт вводили в постоянной концентрации в раствор циклогексанола в толуоле до начала опыта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам анализа проб реакционной массы, было установлено, что в качестве промежуточного продукта исследуемого совмещенного процесса образуется циклогексен. Наряду с основным продуктом было зафиксировано образование побочного продукта 4.

Типичные кривые расхода циклогексанола (исходного соединения 1) и накопления циклогексена (промежуточного продукта 2), циклогексанкарбоксилата (целевого продукта 3) и циклогексанкарбоновой кислоты (побочного продукта 4) представлены на рис. 2.

В таблице представлены результаты проведенных опытов при варьировании концентрации TsOH и постоянстве остальных параметров системы. Можно видеть, что увеличение концентрации TsOH с 0.140 до 0.200 М сопровождалось увеличением выхода целевого продукта 3 с 17.2% (0.043 М) до 64.0% (0.160 М). Повышение начальной концентрации TsOH до 0.28 М привело к сокращению времени достижения максимального выхода продукта 3 64.8% до 5 ч. Суммарная концентрация свободного циклогексена и вступившего в реакции карбонилирования с образованием продуктов 3 и 4 увеличивалась с увеличением концентрации TsOH.



**Рис. 2.** Кривые расходования реагента и накопления промежуточного, целевого и побочного продуктов в совмещенном модельном процессе при  $C(\text{TsOH}) = 0.280 \text{ M}$ : 1 – накопление продукта 3; 2 – накопление полупродукта 2; 3 – расходование реагента 1; 4 – накопление продукта 4.

**Fig. 2.** Curves of reagent consumption and accumulation of intermediate, target and by-products in the combined model process at  $C(\text{TsOH}) = 0.280 \text{ M}$ : 1 – product 3 accumulation; 2 – intermediate product 2 accumulation; 3 – reagent 1 consumption; 4 – product 4 accumulation.

**Таблица.** Результаты опытов по варьированию концентрации TsOH как компонента каталитической системы  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  совмещенного модельного процесса дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена

**Table.** Results of experiments on varying the concentration of TsOH as a component of the  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-TsOH}$  catalytic system of the combined model process of the cyclohexanol dehydration and the resulting cyclohexene alkoxy-carbonylation

Номер опыта Experiment number	$C(\text{TsOH}), \text{ M}$	Время*, мин Time*, min	$C(1), \text{ M}$	$C(2)**, \text{ M}$	$C(3), \text{ M}$	$C(4), \text{ M}$	$C(2)***, \text{ M}$
1	0.140	450	0.355	0.045	0.043	0.004	0.092
2	0.200	450	0.143	0.034	0.160	0.003	0.197
3	0.250	420	0.112	0.058	0.160	0.004	0.222
4	0.280	290	0.073	0.091	0.162	0.004	0.257

\*Время достижения наибольшей концентрации продукта 3. / Time to reach the highest concentration of the product 3.

\*\*Концентрация свободного циклогексена. / Concentration of free cyclohexene.

\*\*\*Суммарная концентрация свободного циклогексена и вступившего в реакции карбонилирования с образованием продуктов 3 и 4. / Total concentrations of free cyclohexene and cyclohexene entered in carbonylation reactions with the formation of products 3 and 4.

Причинами образования циклогексанкарбоновой кислоты, по-видимому, является наличие в реакционной массе воды, выделяющейся в реакции (1) и вступающей в реакции гидроксикарбонилирования циклогексена (рис. 3, реакция (3)) и гидролиза ЦГЦГК (рис. 4, реакция (4)).

Катализатором реакции (4) может выступать сильная протонная кислота TsOH. Реакции гидроксикарбонилирования и алкоксикарбонилирования могут катализироваться одними и теми же системами, включающими палладиевый предшественник, органофосфин и сильную протонную кислоту [23, 24]. При этом большинство исследователей придерживаются гидридного механизма для обеих реакций [4–9, 16, 17, 20–24].

На основании известных представлений о кислотном катализе дегидратации спиртов и гидридном механизме алкоксикарбонилирования можно ожидать, что дальнейшее повышение  $C_0(\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$  должно приводить к увеличению скорости совмещенного процесса синтеза ЦГЦГК [16]. Однако дальнейшее увеличение концентрации  $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  представляется нецелесообразным, поскольку с точки зрения промышленной реализации процесса высокие концентрации сильных протонных кислот в реакционной массе нежелательны в связи с коррозией стального оборудования. По-видимому, исследования должны продолжаться в направлении поиска оптимальных условий совмещенного процесса, обеспечивающих достижение

высоких выходов ЦГЦГК без увеличения концентрации сильной протонной кислоты. Одним из таких путей является использование органофосфинов – более активных промоторов для палладиевых катализаторов алкоксикарбонилирования по сравнению с монофосфинами [1, 16].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность совмещения в одном реакторе внутримолекулярной кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола и алкоксикарбонилирования образующегося циклогексена при катализе системой  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3\text{-}n\text{-толуолсульфокислота}$ . В осуществленном совмещенном процессе  $n\text{-толуолсульфокислота}$  одновременно выполняла функции катализатора дегидратации циклогексанола и сокатализатора палладийфосфиновой системы алкоксикарбонилирования циклогексена. Благодаря вовлечению циклогексена – продукта обратимой реакции дегидратации циклогексанола – в реакцию алкоксикарбонилирования равновесие реакции дегидратации было смещено в сторону образования циклогексена, и общая конверсия циклогексанола достигала 85%. Дальнейшие исследования совмещенного процесса должны проводиться в направлении поиска оптимальных условий, обеспечивающих достижение высоких выходов ЦГЦГК без увеличения концентрации сильной протонной кислоты.

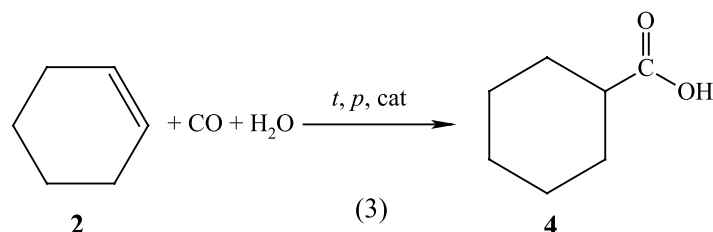


Рис. 3. Схема гидроксикарбонилирования циклогексена.  
Fig. 3. Scheme for hydroxycarbonylation of cyclohexene.

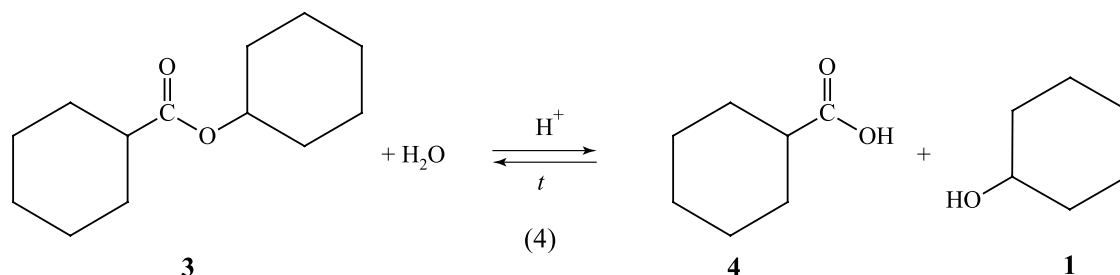


Рис. 4. Схема гидролиза циклогексилциклогексанкарбоксилата.  
Fig. 4. Scheme for the hydrolysis of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate.

**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** – концепция работы, идея организации совмещенного процесса, анализ и интерпретация полученных данных, написание текста статьи.

**С.А. Баташев** – хроматографический анализ реакционной массы, анализ и интерпретация полученных данных, участие в написании текста статьи.

**А.С. Родионова** – экспериментальные исследования совмещенного процесса с отбором проб реакционной массы, расчеты по результатам опытов, участие в написании текста статьи.

**Authors' contributions**

**N.T. Sevostyanova** – concept of the study, the idea of organizing the combined process, the analysis and interpretation of the data obtained, and writing of the text of the article.

**S.A. Batashev** – chromatographic analysis of the reaction mass, analysis and interpretation of the data obtained, and participation in writing the text of the article.

**A.S. Rodionova** – experimental studies of the combined process with sampling the reaction mass, calculation on the results of experiments, and participation in writing the text of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES**

1. Biermann U., Bornscheuer U., Feussner I., Meier M.A.R., Metzger J.O. Fatty Acids and their Derivatives as Renewable Platform Molecules for the Chemical Industry. *Ang. Chem. Int. Ed.* 2021;60(37):20144–20165. <https://doi.org/10.1002/anie.202100778>

2. Tullo A.H. A unique methyl methacrylate plant in Singapore owes its success to a handful of British chemists. *Chemical & Engineering News*. 2009;87(42). URL: <https://cen.acs.org/articles/87/i42/New.html> (Accessed November 30, 2022).

3. Nomura K., Awang N.W.B. Synthesis of bio-based aliphatic polyesters from plant oils by efficient molecular catalysis: a selected survey from recent reports. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2021;9(16):5486–5505. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00493>

4. Liu Y., Mecking S. A synthetic polyester from plant oil feedstock by functionalizing polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019;58(11):3346–3350. <https://doi.org/10.1002/anie.201810914>

5. 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>

6. Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Churakov A.V., Ivchenko P.V. Synthesis of methyl  $\beta$ -alkylcarboxylates by Pd/diphosphine-catalyzed methoxycarbonylation of methylenealkanes  $RCH_2CH_2C(R)=CH_2$ . *Appl. Catal. A: Gen.* 2019;581:123–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.030>

7. Nifant'ev I., Bagrov V., Vinogradov A., Vinogradov A., Ilyin S., Sevostyanova N., Batashev S., Ivchenko P. Methylenealkane-based low-viscosity ester oils: synthesis and outlook. *Lubricants*. 2020;8(5):50–59. <https://doi.org/10.3390/lubricants8050050>

8. Liang W.-Y., Liu L., Zhou Q., Yang D., Lu Y., Liu Y. Pd-catalyzed alkoxy carbonylation of alkenes promoted by  $H_2O$  free of auxiliary acid additive. *Mol. Catal.* 2020;482:110221. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.016>

9. Akiri S.O., Ojwach S.O. Methoxycarbonylation of olefins catalysed by homogeneous palladium(II) complexes of (phenoxy)imine ligands bearing alkoxy silane groups. *Inorganica Chim. Acta.* 2019;489:236–243. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.02.025>

10. 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>

11. Лapidус А.Л., Пирожков С.Д. Каталитический синтез органических соединений карбонилированием непредельных углеводородов и спиртов. *Успехи химии*. 1989;58(2):197–233. URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR3430pdf>

Lapidus A.L., Pirozhkov S.D. Catalytic synthesis of organic compounds by the carbonylation of unsaturated hydrocarbons and alcohols. *Russ. Chem. Rev.* 1989;58(2):117–138. <https://doi.org/10.1070/RC1989v058n02ABEH003430>

[Original Russian Text: Lapidus A.L., Pirozhkov S.D. Catalytic synthesis of organic compounds by the carbonylation of unsaturated hydrocarbons and alcohols. *Uspekhi Khimii*. 1989;58(2):197–233 (in Russ.). URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR3430pdf>]

12. Hoffmann U., Jansen M., Reents R., Stahr H. *Process for cyclohexanecarboxylic acid derivatives*: US Pat. 20090253927 A1. Publ. 08.10.2009.
13. Colle K., Stanat J.E., Reinoso J.J., Godwin A.D. *C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> Secondary alcohol esters of cyclohexanoic acid*: WO Pat. 2009/070398 A1. Publ. 04.06.2009.
14. Godwin A.D. *Co-plasticizer systems*: WO Pat. 2009/085453 A2. Publ. 09.07.2009.
15. Jenni K., Springer O. *Cosmetic and dermatological formulations including phenoxyalkyl esters*: US Pat. 20100068160 A1. Publ. 18.03.2010.
16. 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)<sub>2</sub> / *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>
17. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Несолена С.В. Механизм каталитического действия системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*n*-толуолсульфокислота на гидрокарбалкокислирование циклогексена в среде циклогексанола. *Нефтехимия*. 2006;46(6):435–445. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9466418>
- Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Nesolenaya S.V. Mechanism of the catalytic effect of the Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*p*-toluenesulfonic acid system on cyclohexene hydrocarbalkoxylation in cyclohexanol. *Pet. Chem.* 2006;46(6):405–414. <https://doi.org/10.1134/S0965544106060053>
- [Original Russian Text: Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Nesolenaya S.V. Mechanism of the catalytic effect of the Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-*p*-toluenesulfonic acid system on cyclohexene hydrocarbalkoxylation in cyclohexanol. *Нефтехимия*. 2006;46(6):435–445 (in Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9466418>]
18. Sevostyanova N.T., Batashev S.A. One-pot cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis from cyclohexanol and CO at catalysis by Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / PPh<sub>3</sub> / *p*-toluenesulfonic acid system. *Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019: Proceedings of the International Conference*. 2019. P. 239. URL: <http://irbiscorp.sppl.nsc.ru/fulltext/WORKS/2019/Abstracts.pdf>
19. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С., Козленко Д.К. Совмещенный процесс синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата из циклогексанола и CO. *Современная химическая физика: Сборник тезисов XXXIV симпозиума*. 2022. P. 170. URL: [http://www.chemicalphysics.ru/?page\\_id=1360](http://www.chemicalphysics.ru/?page_id=1360)
- [Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S., Kozlenko D.K. Combined process of cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis from cyclohexanol and CO. In: *Sovremennaya Khimicheskaya Fizika: Sbornik Tezisev 34 Simpoziuma (Modern Chemical Physics: Collection of Abstracts of the 34th Symposium)*. 2022. P. 170 (in Russ.). URL: [http://www.chemicalphysics.ru/?page\\_id=1360](http://www.chemicalphysics.ru/?page_id=1360)]
20. Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> (TsO = *p*-toluenesulfonate anion) catalyst precursor. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2001;176(1–2):11–18. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00235-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00235-7)
21. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TsO)<sub>2</sub> as catalyst precursor: Effect of a hydrogen source (TsOH, H<sub>2</sub>O) on the TOF and a kinetic study (TsOH: *p*-toluenesulfonic acid). *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 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)
22. Li J., Ren W., Dai J., Shi Y. Palladium-catalyzed regio- and enantioselective hydroesterification of aryl olefins with CO gas. *Org. Chem. Front.* 2018;5(1):75–79. <https://doi.org/10.1039/C7QO00622E>
23. Brennfürer A., Neumann H., Beller M. Palladium-catalyzed carbonylation reactions of alkenes and alkynes. *ChemCatChem*. 2009;1(1):28–41. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900062>
24. Neumann H., Brennfürer A., Beller M. An efficient and practical sequential one-pot synthesis of suprofen, ketoprofen and other 2-arylpropionic acids. *Adv. Synth. Catal.* 2008;350(14–15):2437–2442. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800415>

#### 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: [sevostyanova.nt@gmail.com](mailto:sevostyanova.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 «Химреактивдиагностика», ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого» (300026, Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д. 125). E-mail: [tulapharma@gmail.com](mailto:tulapharma@gmail.com). SPIN-код РИНЦ 8241-9789, Scopus Author ID 14071256200, ResearcherID N-1405-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7537-7740>

**Родионова Анастасия Сергеевна**, исполнитель по гражданско-правовому договору реализации гранта Российского научного 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](mailto:rodionova.nastia@ya.ru). Scopus Author ID 57189375048, <https://orcid.org/0000-0002-0896-5208>



**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: sevostyanova.nt@gmail.com. RSCI SPIN-code 9239-7136, Scopus Author ID 25643582900, ResearcherID M-8567-2014, <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. RSCI SPIN-code 8241-9789, Scopus Author ID 14071256200, ResearcherID N-1405-2018, <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>

*Поступила: 12.10.2022; получена после доработки: 30.11.2022; принята к опубликованию: 24.01.2023.  
The article was submitted: October 12, 2022; approved after reviewing: November 30, 2022; accepted for publication: January 24, 2023.*