

УДК 541.128.5; 546.96

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ  
ЦИКЛОГЕКСЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ХЛОРИДОМ РУТЕНИЯ (III)****MEDIUM EFFECT ON CYCLOHEXENE HYDROCARBOMETHOXYLATION  
CATALYZED BY RUTHENIUM (III) CHLORIDE**

©Севостьянова Н. Т.

канд. хим. наук, Тульский государственный педагогический  
университет им. Л. Н. Толстого  
г. Тула, Россия, [piligrim.tula.ru@gmail.com](mailto:piligrim.tula.ru@gmail.com)

©Sevostyanova N.

Ph.D., Tolstoy Tula State Pedagogical University  
Tula, Russia, [piligrim.tula.ru@gmail.com](mailto:piligrim.tula.ru@gmail.com)

©Баташев С. А.

канд. хим. наук, Тульский государственный педагогический  
университет им. Л. Н. Толстого  
г. Тула, Россия, [piligrim.tula.ru@gmail.com](mailto:piligrim.tula.ru@gmail.com)

©Batashev S.

Ph.D., Tolstoy Tula State Pedagogical University  
Tula, Russia, [piligrim.tula.ru@gmail.com](mailto:piligrim.tula.ru@gmail.com)

*Аннотация.* В работе изучено влияние некоторых растворителей на гидрокарбометоксилирование циклогексена, катализируемое хлоридом рутения (III). Цель работы состояла в определении влияния среды на скорость реакции и выход продукта — метилциклогексанкарбоксилата. В качестве основного метода исследования применялся кинетический метод. Для анализа реакционной массы использовался метод газо–жидкостной хроматографии.

В работе исследовано влияние метанола, толуола, ацетона и воды на скорость гидрокарбометоксилирования и выход эфира. Ограниченный выбор растворителей для исследований обусловлен низкой растворимостью  $\text{RuCl}_3$  в большинстве из них. Установлено, что метанол является наиболее предпочтительной средой для гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого хлоридом рутения (III), с точки зрения скорости реакции и выхода продукта. Скорость реакции линейно возрастала с ростом концентрации метанола. В среде толуола зависимости скорости реакции и выхода эфира от концентрации воды имели слабовыраженные максимумы. Скорость реакции была нечувствительна к концентрации воды. С увеличением концентрации ацетона скорость реакции и выход продукта снижались. Объяснение полученным результатам по влиянию ацетона и воды на гидрокарбометоксилирование дано в рамках представлений о донорно–акцепторных свойствах кислородсодержащих лигандообразующих агентов. Выдвинуто предположение об алкоголятном механизме реакции. Полученные результаты дополняют существующие данные о рутенийкатализируемом гидрокарбалкокислировании алкенов и в практическом аспекте послужат основой для поиска оптимальных условий этих реакций.

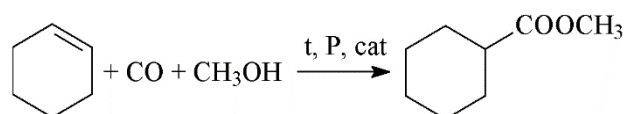
*Abstract.* This paper presents influence of some solvents on cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by ruthenium(III) chloride. The objective of the work was contained in the determination of medium influence on the reaction rate and yield of product — methyl cyclohexanecarboxylate. The kinetic method was used as the main method of investigation. The gas–liquid chromatography method was used to analyze the reaction mass.

Influence of methanol, toluene, acetone and water on the hydrocarbomethoxylation rate and ester yield was studied. Limited choice of the solvents to investigations was dependent on low solubility of  $\text{RuCl}_3$  in the greatest part of them. Methanol was determined to be the most preferable medium to cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by ruthenium(III) chloride in the site of the reaction rate and the product yield. The reaction rate increased linearity with increasing methanol concentration. In the toluene medium the dependences of reaction rate and ester yield on water concentration had slight maximums. The reaction rate was insensibility to water concentration. The reaction rate and product yield were decreased with increase of acetone concentration. Obtained results on the effect of acetone and water are interpreted in terms of donor–acceptor properties of oxygen-containing ligand–formatting agents. Hypothesis about alcoholate mechanism of reaction was moved. The obtained results will complete existing data about ruthenium–catalysed hydrocarbalkoxylation of alkenes and in practice will serve as a basis for search of the optimal conditions of these reactions.

*Ключевые слова:* гидрокарбометоксилирование, циклогексен, хлорид рутения (III), метанол, толуол, ацетон, скорость, выход продукта, влияние среды, растворитель, донорно–акцепторные свойства.

*Keywords:* hydrocarbomethoxylation, cyclohexene, ruthenium(III) chloride, methanol, toluene, acetone, rate, yield of product, medium effect, solvent, donor–acceptor properties.

Гидрокарбалкокислирование алкенов спиртами и CO, осуществляемое в жидкой фазе при гомогенном металлокомплексном катализе, позволяет селективно синтезировать сложные эфиры в мягких условиях. Роль среды в этих процессах могут выполнять сами жидкие реагенты — алкены и спирты. Однако в ряде случаев необходимо разбавление реакционной массы растворителями, что обусловлено рядом причин. Во-первых, многие соединения переходных металлов малорастворимы в спиртах и алкенах. Во-вторых, спирты являются сольватирующими протонными растворителями и характер их влияния на скорость и селективность реакций неоднозначен, как следствие — наблюдаемое в ряде случаев снижение скорости гидрокарбалкокислирования в области высоких концентраций спиртов [1, с. 385; 2, с. 23; 3, с. 437; 4, с. 289]. На сегодняшний день наиболее изученными катализаторами гидрокарбалкокислирования алкенов и родственного ему гидрокарбокислирования, приводящих к образованию карбоновых кислот, являются палладиевые каталитические системы [5; с. 3436]. В качестве среды для этих реакций использовались ароматические углеводороды [1, с. 381; 2, с. 20; 3, с. 436; 4, с. 286; 8, с. 551], спирты [6, с. 9; 7, с. 11], хлоралканы, эфиры, кетоны, диполярные апротонные растворители [8, с. 551]. Было установлено, что наиболее предпочтительными средами для палладийкатализируемого гидрокарбокисли– и гидрокарбалкокислирования ненасыщенных соединений являются арены (бензол, толуол, ксилолы) [8, с. 552]. Влияние среды на гидрокарбокисли– и гидрокарбалкокислирование, катализируемое соединениями других переходных металлов, менее изучено. Данная статья посвящена исследованию влияния некоторых растворителей на скорость и выход продукта реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого хлоридом рутения (III):



Реакция циклогексена выбрана в качестве модельной, поскольку не осложняется образованием изомерных сложных эфиров, хотя исследование влияния среды на

селективность реакций несомненно представляет значительный интерес и должно стать предметом последующих работ.

Выбор растворителей для исследований в данной работе был весьма ограничен в связи с низкой растворимостью  $\text{RuCl}_3$  в большинстве органических растворителей и воде. Хорошей растворимостью  $\text{RuCl}_3$  обладает лишь в спиртах, в частности метаноле [9, с. 108]. Однако использование последних в качестве среды для исследования гидрокарбалкоксилирования ненасыщенных соединений нежелательно в связи с возможностью образования побочных продуктов карбонилирования хлоралканов. Поэтому мы ограничились следующим набором растворителей: метанол, толуол, ацетон и вода. Последние два растворителя использовались лишь в качестве добавок в небольших количествах в толуол–метанольные растворы.

#### Материалы и методика

В работе использованы реактивы следующих марок:

циклогексен, 97,0% Sigma–Aldrich;

метанол — ГОСТ 2222–95;

толуол — ГОСТ 5789–78, ч. д. а.;

ацетон — ГОСТ 2603–79, ч. д. а.;

о–ксилол — ТУ 6–09–3825–88, для хроматографии;

оксид углерода (II) — ТУ 6–02–7–101–85;

хлорид рутения (III), 99,9% absr.

Опыты проводились в стеклянном реакторе, который помещался в реактор из диамагнитной нержавеющей стали. Перемешивание обеспечивалось с помощью магнитной мешалки. В ходе опытов через определенные промежутки времени из реактора отбирались пробы реакционной массы, которые анализировались методом газо–жидкостной хроматографии с использованием о–ксилола в качестве внутреннего стандарта. По тангенсам углов наклона начальных участков кинетических кривых накопления эфира, следующих после индукционного периода, определялись начальные скорости реакции ( $r_0$ ).

Первые серии опытов по гидрокарбометоксилированию циклогексена при катализе  $\text{RuCl}_3$  проводились в среде толуола. В Таблице 1 представлены результаты опытов по исследованию влияния концентрации воды на скорость реакции и выход продукта. В этих опытах концентрация метанола существенно превышала концентрацию циклогексена в связи с малой растворимостью  $\text{RuCl}_3$  в толуоле и хорошей растворимостью в метаноле. Как показывают данные Таблицы 1, скорость реакции и выход эфира слабо менялись с увеличением содержания воды и оставались низкими в исследуемом диапазоне ее концентраций. Незначительный максимум скорости и выхода эфира наблюдались при  $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,0480$  моль/л.

Таблица 1.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В СРЕДЕ ТОЛУОЛА.

$T = 453$  °К,  $P_{\text{CO}} = 4,60 \times 10^6$  Па; концентрации, моль/л:  $C(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0,1000$ ,  $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 4,936$ ,  $C(\text{RuCl}_3) = 4,00 \times 10^{-3}$

№ опыта	$C(\text{H}_2\text{O})$ , моль/л	$r_0 \times 10^5$ , моль/(л×мин.)	Выход эфира за 6 часов, %
1	0,0160	0,63	2,15
2	0,0480	0,78	2,54
3	0,4500	0,61	2,17

С целью определения характера влияния метанола на гидрокарбометоксилирование циклогексена была проведена вторая серия опытов (опыты №4–7), в которых вода вносилась в реакционную массу в концентрации 0,1000 моль/л в связи с установленной закономерностью влияния этого компонента на скорость реакции и выход эфира. Результаты этих опытов представлены на рисунке, выход эфира в опытах №4–7 достигал 14,20% за 7 часов реакции.

Можно видеть, что зависимость скорости реакции от концентрации метанола при разбавлении его толуолом имела линейный характер во всем исследуемом диапазоне содержаний метанола, включая последнюю точку на графике, соответствующую предельной концентрации  $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 24,28$  моль/л, когда весь толуол был замещен метанолом. Таким образом, метанол является более предпочтительной средой для исследуемой реакции по сравнению с толуолом. Этот результат кардинально расходится с большей частью полученных ранее данных для исследуемой реакции при гомогенном катализе палладий–фосфиновыми каталитическими системами в толуоле [1, с. 385; 2, с. 23; 10, с. 148; 11, с. 68; 12, с. 50], когда первый порядок реакции по метанолу наблюдался лишь в области его низких концентраций, а при дальнейшем увеличении концентрации наблюдалось снижение роста скорости гидрокарбометоксилирования [10, с. 148; 11, с. 68] или падение скорости [1, с. 385; 2, с. 23; 12, с. 50]. Такие эффекты влияния высоких концентраций метанола связывались с образованием малоактивных палладиевых форм типа  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{L}_2]$  (где  $\text{L}_2$  — два монодентатных лиганда или один бидентатный лиганд координационной сферы палладия), являющихся результатом специфической сольватации. По-видимому, метанолсодержащие рутениевые комплексы проявляют активность в катализе гидрокарбометоксилирования, как следствие — неизменный первый порядок реакции по метанолу во всем диапазоне его содержаний в реакционной массе. В палладийкатализируемом гидрокарбалкоксилировании циклогексена первый порядок по метанолу наблюдался лишь при разбавлении метанола ацетоном при использовании каталитической системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$  —  $\text{PPh}_3$  —  $\text{TsOH}$  [6, с. 13]. Дезактивации палладиевых каталитических комплексов под действием избытка метанола, видимо, в этом случае не происходило, поскольку ацетон, обладающий более выраженными донорно–акцепторными свойствами, чем метанол, прочнее связывался с палладиевым центром, блокируя действие метанола как лигандообразующего агента.

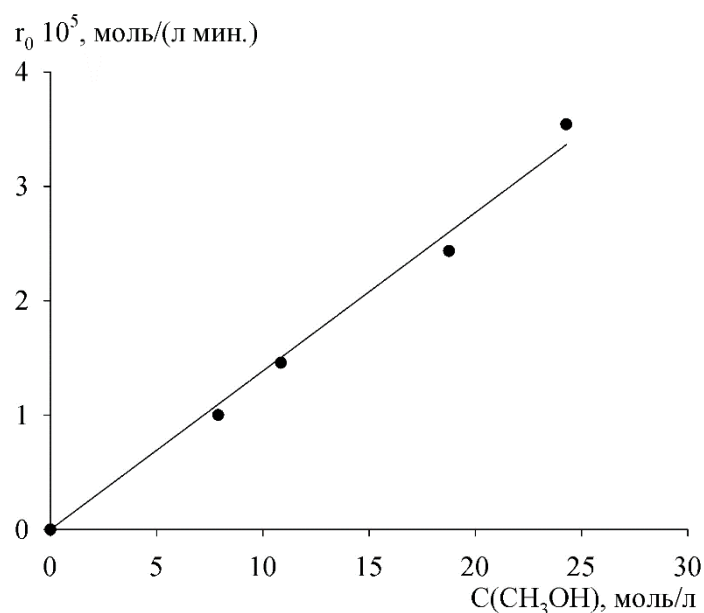


Рисунок. Зависимость начальной скорости гидрокарбометоксилирования циклогексена от концентрации метанола при разбавлении его толуолом.

$T = 453 \text{ K}$ ,  $P_{\text{CO}} = 4,60 \times 10^6 \text{ Па}$ ; концентрации, моль/л:  $C(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0,1000$ ,  $C(\text{RuCl}_3) = 4,00 \times 10^{-3}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}) = 0,1000$ . Коэффициент корреляции  $R=0,9960$ .

В связи с установленным характером влияния метанола скорость исследуемой реакции дальнейшие опыты проводились в среде метанола. В Таблице 2 представлены результаты опытов по влиянию ацетона на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена и выход эфира. Можно видеть, что добавление в реакционную массу ацетона приводило к снижению

выхода эфира, изменение скорости реакции также следовало общей тенденции снижения. Добавление воды в реакционную массу (Таблица 2, опыты 11–14) не оказывало существенного влияния ни на скорость реакции, ни на выход продукта. Эти результаты позволяют предположить образование в реакционной массе ацетонсодержащих рутениевых комплексов, малоактивных в катализе гидрокарбалкокислирования. Вероятно, эти комплексы обладают более высокой стабильностью по сравнению с метанолсодержащими, поскольку снижение скорости реакции и выхода продукта наблюдалось при добавлении небольших количеств ацетона в метанольные растворы циклогексена. В то же время аквакомплексы рутения, видимо, обладают низкой стабильностью в среде метанола и добавление в реакционную массу воды не приводит к изменениям скорости реакции и выхода эфира.

Наблюдаемый характер влияния метанола и воды на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена позволяет также сделать интересное предположение о механизме реакции в исследуемых условиях. По-видимому, имеет место алкоголятный механизм. В этом случае скорость реакции может быть мало чувствительна к концентрации воды как водородного источника. В то же время скорость палладийкатализируемого гидрокарбалкокислирования алкенов, которое, по мнению большинства исследователей, протекает по гидричному механизму, возрастала при добавлении небольших количеств воды [6, с. 11; 7, с. 14; 13, с. 62], а в отсутствие сильных протонных кислот, являющихся наиболее активными донорами водорода, гидрокарбалкокислирование в ряде случаев вообще не протекало [1, с. 385; 2, с. 20; 3, с. 437; 6, с. 11; 7, с. 14; 10, с. 149; 13, с. 62].

Таблица 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ АЦЕТОНА (опыты 8–10) И ВОДЫ (опыты 11–14) НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В СРЕДЕ МЕТАНОЛА.

$T = 453 \text{ K}$ ,  $C(C_6H_{10}) = 0,1000 \text{ моль/л}$ ,  $C(RuCl_3) = 4,00 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$

№ опыта	$P_{CO} \cdot 10^{-6}, \text{ Па}$	$C(H_2O), \text{ моль/л}$	$C((CH_3)_2CO), \text{ моль/л}$	$r_0 \cdot 10^5, \text{ моль/(л \cdot мин.)}$	Выход эфира, %
8	6,00	0	0	1,95	5,84*
9	6,00	0	0,1000	1,98	3,74*
10	6,00	0	5,454	0,78	2,34*
11	4,75	0	0	3,16	11,13**
12	4,75	0,0120	0	2,99	10,70**
13	4,75	0,1000	0	3,02	10,45**
14	4,75	0,2400	0	2,96	10,43**

\*Выход продукта за 5 ч. реакции.

\*\*Выход продукта за 6 ч. реакции.

На сегодняшний день работ, посвященных детальному исследованию рутенийкатализируемого гидрокарбалкокислирования ненасыщенных соединений, крайне мало. Выдвинутое предположение об алкоголятном механизме гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе  $RuCl_3$  расходится с имеющимися немногочисленными литературными данными, в частности с выводами работы [14, с. 37], в которой для реакций карбонилирования, катализируемых гомогенными катализаторами на основе соединений  $Co$ ,  $Ru$ ,  $Pd$ ,  $Rh$ , постулируется гидридный механизм, хотя конкретных сведений о характере интермедиатов в случае каждого из перечисленных металлов не приводится.

*Выводы:*

1. Установлено, что метанол является наиболее предпочтительной средой для гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемого хлоридом рутения (III), с точки зрения скорости реакции и выхода продукта.



2. Получена линейная зависимость начальной скорости гидрокарбометоксилирования от концентрации метанола при разбавлении его толуолом.

3. В среде толуола получены зависимости начальной скорости гидрокарбометоксилирования и выхода эфира от концентрации воды, проходящие через слабовыраженные максимумы.

4. В среде метанола установлена нечувствительность реакции к концентрации воды, снижение скорости реакции и выхода продукта с увеличением концентрации ацетона.

5. Объяснение полученным результатам по влиянию ацетона и воды на гидрокарбометоксилирование циклогексена дано в рамках представлений о донорно–акцепторных свойствах растворителей как лигандообразующих агентов. Ацетонсодержащие рутениевые комплексы, вероятно, менее активны в катализе гидрокарбалкокислирования по сравнению с метанолсодержащими в силу более высокой донорно–акцепторной способности ацетона. Аквакомплексы рутения, по-видимому, нестабильны в среде метанола и поэтому увеличение концентрации воды не приводит к существенным изменениям скорости реакции и выхода эфира.

6. На основании установленных закономерностей выдвинуто предположение об алкоголятном механизме гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе хлоридом рутения (III).

7. Полученные в работе результаты дополняют существующие данные о рутенийкатализируемом гидрокарбалкокислировании алкенов и в практическом аспекте создадут необходимую основу для поиска оптимальных условий этих реакций.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 14–08–00535–а.*

#### *Список литературы:*

1. 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. Т. 47. №3. С. 381–390.

2. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Воробьев А. А., Родионова А. С. Кинетика и механизм гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(OAc)<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — п–толуолсульфокислота // Химическая физика. 2014. Т. 33. №3. С. 19–26.

3. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Несоленая С. В. Механизм каталитического действия системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — п–толуолсульфокислота на реакцию гидрокарбалкокислирования циклогексена в среде циклогексанола // Нефтехимия. 2006. Т. 46. №6. С. 435–445.

4. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. Кинетические закономерности гидрокарбалкокислирования циклогексена циклогексанолам, катализируемого системой Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — п–толуолсульфокислота // Нефтехимия. 2008. Т. 48. №4. С. 286–294.

5. Kiss G. Palladium–Catalyzed Reppe Carbonylation. Chemical Reviews, 2001, v. 101, no. 11, pp. 3435–3456.

6. 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). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, v. 191, pp. 9–21.

7. 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. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, v. 176, pp.11–18.

8. Крон Т. Е., Терехова М. И., Петров Э. С. Гидрокарбобутокселирование фенилацетилен на комплексах палладия. Эффект растворителей // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. №4. С. 551–553.
9. Knoth W. H. Dihydrido(dinitrogen)tris(triphenylphosphine)ruthenium. Dinitrogen bridging ruthenium and boron. J. Amer. Chem. Soc, 1972, v. 94, pp.104–109.
10. Nifantev I. E., Sevostyanova N. T., Averyanov V. A., Batashev S. A., Vorobiev A. A., Toloraya S. A., Bagrov V. V., Tavgorkin A. N. The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)<sub>2</sub> / p-toluenesulfonic acid / trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation // Applied Catalysis A: General, 2012, v. 449, pp. 145–152.
11. Nifantev I. E., Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Vorobiev A. A., Tavgorkin A. N. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and the trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norbornane promoting additive on the hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub> / p-toluenesulfonic acid system. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 2015, v. 116, pp. 63–77.
12. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Родионова А. С. Температурный аспект влияния метанола на скорость гидрокарбобутокселирования циклогексена, катализируемого системой Pd(OAc)<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — p-толуолсульфокислота // Химическая физика. 2016. Т. 35. №3. С. 49–55.
13. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Демерлий А. М. Кинетические аспекты влияния p-толуолсульфокислоты на Pd-катализируемое гидрокарбобутокселирование циклогексена // Ученые записки: электронный научный журнал Курского государственного университета. 2013. Т. 2. №3 (27). С. 60–68. Режим доступа: <http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=32> (дата обращения 24.02.2016).
14. Hidai M., Fukuoka A., Koyasu Yu. et al. Homogeneous multimetallic catalysts. Part 6. Hydroformylation and hydroesterification of olefins by homogeneous cobalt-ruthenium bimetallic catalysts. Journal of Molecular Catalysis, 1986, v. 35, pp. 29–37.

#### References:

1. Averyanov V. A., Batashev S. A., Sevost'yanova N. T., Nosova N. M. Kinetics and mechanism of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by a Pd(II) complex. Kinetics and Catalysis, 2006, v. 47, pp. 375–383.
2. Averyanov V. A., Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Vorobiev A. A., Rodionova A. S. Kinetics and mechanism of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — p-toluenesulfonic acid system. Russian Journal of Physical Chemistry B., 2014, v. 8, pp. 140–147.
3. Averyanov V. A., Sevostyanova 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. Petroleum Chemistry, 2006, v. 46, no. 6, pp. 405–414.
4. Averyanov V. A., Sevostyanova N. T., Batashev S. A. Kinetics of cyclohexene hydrocarbalkoxylation with cyclohexanol catalyzed by the Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — p-toluenesulfonic acid system. Petroleum Chemistry, 2008, v. 48, no. 4, pp. 287–295.
5. Kiss G. Palladium-Catalyzed Reppe Carbonylation. Chemical Reviews, 2001, v. 101, no. 11, pp. 3435–3456.
6. 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). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, v. 191, pp. 9–21.
7. 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 // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. V. 176. Pp. 11–18.

8. Kron T. E., Terekhova M. I., Petrov E. S. Hydrocarbobotoxylation of phenylacetylene on palladium complexes: A Solvent effect. *Kinetics and catalysis*, 2004, v. 45, no. 4, pp. 519–521.
9. Knoth W. H. Dihydrido(dinitrogen)tris(triphenylphosphine)ruthenium. Dinitrogen bridging ruthenium and boron. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, pp.104–109.
10. Nifantev 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(diphenylphosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation. *Applied Catalysis A: General*, 2012, v. 449, pp. 145–152.
11. Nifantev I. E., Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Vorobiev A. A., Tavtorkin A. N. Kinetic aspects of the influence of concentrations of methanol and the *trans*-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)norbornane promoting additive on the hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub> / p-toluenesulfonic acid system. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, v. 116, pp. 63–77.
12. Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Rodionova A. S. Temperature aspect of CH<sub>3</sub>OH effect on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation catalyzed by the Pd(OAc)<sub>2</sub> — PPh<sub>3</sub> — p-toluenesulfonic acid system. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, v. 10, no. 2, pp. 231–237.
13. Averyanov V. A., Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Demerliy A. M. Kinetic aspects of p-toluenesulfonic acid effect on Pd-catalyzed cyclohexene hydrocarbomethoxylation. *Uchen. Zapiski: Elektron. Nauch. Zh. Kursk. Gos. Univer*, 2013, v. 2, no. 3 (27), pp. 60–68. Available at: <http://www.scientific-notes.ru/en/index.php?page=6&new=32>, accessed 24.02.2016.
14. Hidai M., Fukuoka A., Koyasu Yu. et al. Homogeneous multimetallic catalysts. Part 6. Hydroformylation and hydroesterification of olefins by homogeneous cobalt-ruthenium bimetallic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 1986, v. 35, pp. 29–37.

Работа поступила  
в редакцию 19.10.2016 г.

Принята к публикации  
21.10.2016 г.