

УДК 541.128.5; 547.1-326; 547.593.211

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ  
И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОВМЕЩЕННЫЙ ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ  
И ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ****EFFECTS OF THE *p*-TOLUENESULFONIC ACID CONCENTRATION  
AND TEMPERATURE ON THE COMBINED PROCESS OF DEHYDRATION  
AND HYDROCARBALCOXYLATION**

©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.

PhD

Tula State Lev Tolstoy 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

©Batashev S.

PhD, Tolstoy Tula State Pedagogical University  
Tula, Russia

*Аннотация.* В работе рассмотрена возможность синтеза циклогексилциклогексанкарбоксилата на основе совмещенных процессов кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола и гидрокарбалкоксилирования образующегося циклогексена при катализе системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{моногидрат } p\text{-толуолсульфокислоты}$ . Цель работы состояла в определении оптимальных значений концентрации моногидрата *p*-толуолсульфокислоты и температуры для достижения наибольшего выхода циклогексилциклогексанкарбоксилата. В качестве основного метода исследования применялся кинетический метод. Анализ реакционной массы осуществлялся методом газо-жидкостной хроматографии по разработанной ранее методике.

Установлено, что оптимальное соотношение концентраций циклогексанола и кислоты составляет 2,5:1, оптимальная температура — 383 °К. В результате совмещения процессов дегидратации циклогексанола и гидрокарбалкоксилирования циклогексена удалось достичь выхода эфира 86,8% при степени конверсии циклогексанола 93,6%. Изменение концентрации кислоты и температуры вызывало снижение выхода эфира и конверсии циклогексанола. Полученные результаты могут стать основой для разработки совмещенных процессов синтеза насыщенных сложных эфиров состава  $\text{C}_n\text{H}_m\text{COOC}_n\text{H}_m$ .

*Abstract.* This paper presents a possibility of the cyclohexyl cyclohexanecarboxylate synthesis on the base of the combined processes of acid-catalyzed dehydration of cyclohexanol and the hydrocarbalkoxylation of the formed cyclohexene at catalysis by the  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - p\text{-toluenesulfonic acid monohydrate}$  system. The objective of the work was contained in the determination of the optimal values of *p*-toluenesulfonic acid concentration and the temperature to receive the maximum yield of the cyclohexyl cyclohexanecarboxylate. The kinetic method was

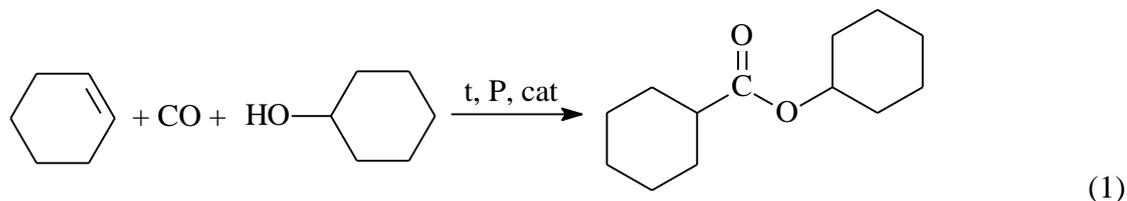
used as the general method of investigation. The analysis of the reaction mass was realized by the gas–liquid chromatography method with the developed earlier procedure.

It was ascertained that the optimal relation of the cyclohexanol and acid was 2.5/1, the optimal temperature was 383 °K. As a result of combination of the cyclohexanol dehydration and cyclohexene hydrocarbalkoxylation processes it was a success to reach the ester yield of 86.8% at the cyclohexanol conversion of 93.6%. The changes of the acid concentration and the temperature caused the decrease of the ester yield and the cyclohexanol conversion. The obtained results may be the base of the formation of the processes of the saturated esters  $C_nH_mCOOC_nH_m$  syntheses.

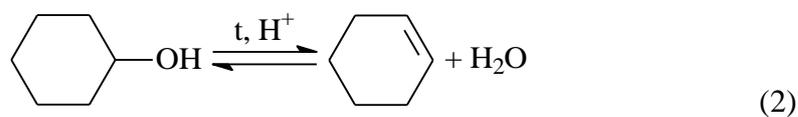
*Ключевые слова:* циклогексанол, циклогексен, циклогексилциклогексанкарбоксилат, дегидратация, гидрокарбалкокислирование, совмещенный процесс, п–толуолсульфоукислота, оксид углерода (II), палладиевый катализатор.

*Keywords:* cyclohexanol, cyclohexene, cyclohexyl cyclohexanecarboxylate, dehydration, hydrocarbalkoxylation, combined process, p–toluenesulfonic acid, carbon monoxide, palladium catalyst.

Синтезы на основе CO открывают альтернативные пути получения разнообразных органических продуктов из дешевого и доступного сырья. Одной из наиболее перспективных реакций является гидрокарбалкокислирование алкенов спиртами и CO, ведущее к образованию сложных эфиров. В частности, ранее [1, с. 435; 2, с. 286] нами было изучено гидрокарбалкокислирование циклогексена циклогексанолом и CO, протекающее в соответствии с реакцией (1):



Циклогексилциклогексанкарбоксилат — единственный продукт реакции, представляющий потенциальный интерес как добавка к различным видам топлив и полимерам. Предлагаемый способ имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом кислотнокаталитической этерификации карбоновых кислот спиртами. Реакция протекает необратимо в одну стадию, что открывает возможности достижения высоких выходов продукта. Проведение процесса в мягких условиях обеспечивается применением гомогенных палладиевых каталитических систем. Однако практическое использование этой реакции для получения циклогексилциклогексанкарбоксилата осложняется тем, что циклогексен не является крупнотоннажным продуктом и его цена достаточно высока, хотя способ получения циклогексена из циклогексанола прост в исполнении. В этой связи данная работа посвящена исследованию процессов кислотнокаталитической дегидратации циклогексанола (реакция (2)) и гидрокарбалкокислирования образующегося циклогексена при металлокомплексном катализе (реакция (1)), совмещенных в одном реакторе.



Кислотнокаталитическая дегидратация циклогексанола протекает обратимо и поэтому, как правило, дает не очень высокие выходы циклогексена даже при проведении процесса в режиме отгонки образующихся продуктов. Полученную смесь циклогексена и воды далее разделяют, циклогексен осушают и подвергают дистилляции. Совмещение в одном реакторе процесса дегидратации и гидрокарбалкоксилирования может обеспечить практически необратимое протекание дегидратации за счет вовлечения образующегося продукта — циклогексена — в реакцию гидрокарбалкоксилирования. Это позволит существенно упростить схему получения циклогексилциклогексанкарбоксилата при использовании только дешевого и доступного сырья — СО и циклогексанола, причем последний из них является крупнотоннажным продуктом одного из предприятий Тульской области.

Разработка предлагаемого совмещенного процесса осложняется присутствием в системе воды, источниками которой служат кристаллогидрат п-толуолсульфокислоты ( $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), традиционно используемый как сильнокислотный сокатализатор соединений палладия в реакциях гидрокарбалкоксилирования [1, с. 435; 2, с. 286; 3, с. 9; 4, с. 11; 5, с. 60], и реакция дегидратации циклогексанола. Как было установлено ранее [3, с. 11; 4, с. 14; 5, с. 62], в небольших количествах вода способна ускорять гидрокарбалкоксилирование, однако ее высокие концентрации вызывают снижение скорости образования сложных эфиров. В этой связи основной задачей данного исследования стало определение оптимальных значений концентрации  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и температуры с точки зрения наибольшего выхода целевого продукта — циклогексилциклогексанкарбоксилата. В качестве каталитической системы реакции гидрокарбалкоксилирования выбрана уже использовавшаяся ранее система  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  —  $\text{PPh}_3$  —  $\text{TsOH}$  [1, с. 435; 2, с. 286].

#### *Материалы и методика*

В работе применялся кинетический метод исследований. Опыты проводились в среде толуола в периодическом реакторе из диамагнитной нержавеющей стали. В ходе опытов через определенные промежутки времени отбирались пробы реакционной массы, которые анализировались методом газо-жидкостной хроматографии. Более подробная методика кинетических экспериментов изложена в работе [1, с. 436], разработке методики анализа реакционной массы была посвящена работа [6, с. 35]. Точность хроматографического определения циклогексена, циклогексанола и эфира составляла 98,89; 99,28 и 99,24% соответственно [6, с. 39].

#### *Результаты и обсуждение*

С целью исследования влияния температуры и концентрации моногидрата  $\text{TsOH}$  на образование эфира в результате совмещения двух реакций была проведена серия экспериментов с варьированием концентрации  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  в диапазоне температур 378–398 °К, выбранного с учетом предыдущих исследований [1, с. 436; 2, с. 286]. Результаты проведенных экспериментов представлены в Таблице. Указанное в Таблице время реакции соответствует достижению постоянного уровня концентрации эфира в реакционной массе. Конверсия циклогексанола рассчитана с учетом его вовлечения в реакции (1) и (2). Концентрация воды рассчитана как сумма кристаллизационной воды из моногидрата  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и воды, образовавшейся в результате дегидратации циклогексанола к указанному времени.

Как показывает Таблица, оптимальными являются температура 383 К и  $C(\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O})=0,20$  моль/л (опыт 1). Увеличение концентрации кислоты при той же температуре вызывает снижение выхода эфира, хотя степень конверсии циклогексанола при этом немного возрастает (опыт 2). Снижение выхода эфира можно объяснить негативным влиянием воды на реакцию гидрокарбалкоксилирования, установленным ранее для области повышенных концентраций воды и интерпретированным образованием малоактивных аквакомплексов палладия [5, с. 64]. В то же время на реакцию (2) увеличение концентрации  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  влияет неоднозначно. С одной стороны, увеличение концентрации кислоты должно ускорять

реакцию дегидратации, с другой — одновременное увеличение концентрации воды является фактором смещения равновесия реакции (2) в сторону циклогексанола. По-видимому, первый эффект все же преобладает, вызывая увеличение конверсии циклогексанола.

Таблица.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОНОГИДРАТА TSON НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭФИРА  
В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ (1) И (2).

Постоянные условия опытов:  $P_{CO}=2,10$  МПа, концентрации (моль/л):  $[C_6H_{11}OH]=0,500$ ;  
 $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]=2,00 \cdot 10^{-3}$ ;  $[PPh_3]=8,00 \cdot 10^{-3}$

№ опыта	$C(TsOH)$ , моль/л	$T$ , К	Время, мин.	Выход эфира, %	Конверсия $C_6H_{11}OH$ , %	$C(H_2O)$ , моль/л
1	0,20	383	320	86,8	93,6	0,417
2	0,30	383	360	53,8	97,1	0,434
3	0,20	388	360	79,2	93,2	0,398
4	0,20	393	310	68,0	88,0	0,370
5	0,20	378	340	66,4	78,4	0,366
6	0,20	398	140	26,4	74,3	0,266
7	0,10	393	360	9,6	31,9	0,124

Повышение температуры до 388, 393 и 398 °К при постоянстве  $C(TsOH \cdot H_2O) = 0,20$  моль/л (опыты 3, 4 и 6 соответственно) вызывало падение выхода эфира до 79,2%, 68,0% и 26,4% соответственно. Конверсия циклогексанола при этом также снижалась, хотя и менее резко (от 93,2% при 388 °К до 74,3% при 398 °К). Эти закономерности трудно объяснить в рамках традиционных термодинамических и кинетических представлений. Известно, что реакции дегидратации спиртов являются слабо экзотермичными и, следовательно, повышение температуры должно положительно влиять на образование циклогексена. Повышение температуры до 393 °К ранее вызывало увеличение скорости гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексаноном [2, с. 288]. Вероятно, в данном случае с увеличением температуры в условиях высоких концентраций воды в системе снижается активность палладиевой каталитической системы, приводя к снижению скорости образования и выхода эфира. В свою очередь, замедленный по сравнению с опытом 1 расход циклогексена вызывает снижение конверсии циклогексанола по реакции (2).

Снижение температуры от 383 до 378 °К (опыт 5) привело к снижению выхода эфира на 20,4%, а конверсии циклогексанола — на 15,2%, что можно объяснить снижением скоростей реакций (1) и (2).

Попытка снизить концентрацию  $TsOH \cdot H_2O$  до 0,1 моль/л при повышении температуры до 393 °К привела к резкому падению как выхода эфира, так и конверсии циклогексанола, что согласуется с представлениями о каталитической функции кислоты в реакциях дегидратации и ключевой роли кислоты–сокатализатора в образовании активных палладиевых комплексов в гидрокарбалкоксилировании [3, с. 9; 4, с. 12]. Следствием снижения концентраций  $TsOH$  и образующегося циклогексена является снижение выхода эфира.

*Выводы*

1. В результате совмещения процессов дегидратации циклогексанола и гидрокарбалкоксилирования циклогексена удалось достичь выхода сложного эфира 86,8% при степени конверсии циклогексанола 93,6%.

2. Концентрация *p*-толуолсульфокислоты играет решающую роль как в реакции дегидратации циклогексанола, так и в реакции гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексаноном.

3. По результатам проведенных экспериментов оптимальным значением концентрации  $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  является 0,2 моль/л (соотношение концентраций циклогексанола и кислоты составляет 2,5:1).

3. Установлено оптимальное значение температуры 383 °К для обеспечения успешного протекания одновременно реакций дегидратации и гидрокарбалкокислирования.

4. Полученные результаты могут стать основой для разработки совмещенных процессов синтеза насыщенных сложных эфиров состава  $\text{C}_n\text{H}_m\text{COOC}_n\text{H}_m$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области (договор № ДС/93 от 26.08.15).*

#### Список литературы:

1. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Несолёная С. В. Механизм каталитического действия системы  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  —  $\text{PPh}_3$  — *p*-толуолсульфокислота на реакцию гидрокарбалкокислирования циклогексена в среде циклогексанола // Нефтехимия. 2006. Т. 46. №6. С. 435–445.

2. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А. Кинетические закономерности гидрокарбалкокислирования циклогексена циклогексанолам, катализируемого системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  —  $\text{PPh}_3$  — *p*-толуолсульфокислота // Нефтехимия. 2008. Т. 48. №4. С. 286–294.

3. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$  as catalyst precursor. Effect of a hydrogen source ( $\text{TsOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) on the TOF and a kinetic study ( $\text{TsOH}$ : *p*-toluenesulfonic acid). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, v. 191, pp. 9–21.

4. 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  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$  ( $\text{TsO}$  = *p*-toluenesulfonate anion) catalyst precursor. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, v. 176, pp. 11–18.

5. Аверьянов В. А., Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Демерлий А. М. Кинетические аспекты влияния *p*-толуолсульфокислоты на  $\text{Pd}$ -катализируемое гидрокарбометоксилирование 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).

6. Севостьянова Н. Т., Баташев С. А., Юрьева А. Г. Разработка методики хроматографического анализа реакционной массы гидрокарбалкокислирования циклогексена циклогексанолам и  $\text{CO}$  // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2016. №6 (7). С. 35–39. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/#!sevojtanova/13vmo> (дата обращения 15.06.2016). DOI: 10.5281/zenodo.55872

#### References:

1. Averyanov V. A., Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Nesolenaya S. V. Mechanism of the catalytic effect of the  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  —  $\text{PPh}_3$  — *p*-toluenesulfonic acid system on cyclohexene hydrocarbalkoxylation in cyclohexanol. Petrol. Chem, 2006, v. 46, no. 6, pp. 405–414.

2. Averyanov V. A., Sevostyanova N. T., Batashev S. A. Kinetics of cyclohexene hydrocarbalkoxylation with cyclohexanol catalyzed by the  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  —  $\text{PPh}_3$  — *p*-toluenesulfonic acid system. Petrol. Chem, 2008, v. 48, no. 4, pp. 287–295.

3. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$  as catalyst precursor. Effect of a hydrogen source ( $\text{TsOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) on the TOF and a kinetic study ( $\text{TsOH}$ : *p*-toluenesulfonic acid). Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, v. 191, pp. 9–21.

4. 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.

5. 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.

6. Sevostyanova N. T., Batashev S. A., Yurieva A. G. The treatment of procedure of the chromatographic analysis of the reaction mass of cyclohexene hydrocarbomethoxylation by cyclohexanol and CO. Bulletin of science and practice, Electronic Journal, 2016, no. 6 (7), pp. 35–39. Available at: <http://www.bulletennauki.com/#!sevojtanova/l3vmo>, accessed 15.06.2016. DOI: 10.5281/zenodo.55872

*Работа поступила  
в редакцию 17.06.2016 г.*

*Принята к публикации  
21.06.2016 г.*