

**О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
В ОКИСЛЕНИИ ОЛЕФИНОВ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II)
В СРЕДЕ ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА**

**Д.С. Захарова¹, ассистент, И.В. Мартынов¹, студент, В.М. Носова²,
научный сотрудник, О.Н. Темкин^{1,@}, профессор**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,
Москва, 119571 Россия

²ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС», Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений, Москва, 105118 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: olegtemkin@mail.ru

*В результате исследования системы Pd(OAc)₂-HClO₄-CH₃CN (AN)-H₂O, проявляющей ката-
литическую активность в реакции окисления олефинов, получена информация о путях
формирования каталитически активных катионных комплексов палладия. Методом элек-
тронной спектроскопии показано, что с большой вероятностью в системе существуют
комплексы состава [Pd(AN)(H₂O)₃]²⁺ (λ_{max} = 360–365 нм), [Pd(AN)₂(H₂O)₂]²⁺ (λ_{max} = 335–345 нм).
Предложена методика приготовления стабильной и достаточно активной исходной ка-
талитической системы для получения воспроизводимых кинетических данных.*

Ключевые слова: ацетат палладия, смешанные акваацетонитрильные комплексы
палладия(II), окисление олефинов, активный катализатор.

**CATIONIC Pd(II) COMPLEXES CATALYTICALLY ACTIVE IN THE OXIDATION
OF OLEFINS: MECHANISMS OF THE FORMATION
IN WATER-ACETONITRILE-CHLORIC ACID MEDIUM**

D.S. Zakharova¹, I.V. Martynov¹, V.M. Nosova², O.N. Temkin^{1,@}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
Moscow, 105118 Russia

@ Corresponding author e-mail: bykov@igic.ras.ru

*The catalytic system Pd (OAc)₂-HClO₄-CH₃CN (AN)-H₂O of olefins oxidation was studied. Information
about the ways of forming catalytic active cationic palladium complexes was detected. Analysis of the
electron spectroscopy data shows the probability of existence complexes [Pd(AN)(H₂O)₃]²⁺ (λ_{max} = 360–365
nm), [Pd(AN)₂(H₂O)₂]²⁺ (λ_{max} = 335–345 nm) in catalytic system. The preparation method of stable
and sufficient active catalytic system for obtaining reproducible kinetic data was designed.*

Keywords: oxidation of olefins, water – acetonitrile, complexes of palladium (II), the active catalyst.

Введение

Катионные комплексы Pd(II) (и других пере-
ходных металлов) давно привлекают внимание ис-
следователей как активные и суперэлектрофильные
катализаторы и реагенты превращений олефинов и
алкинов [1–15]. Кроме повышенной и специфической

реакционной способности по отношению к олефи-
нам, катионные комплексы палладия в водно-органи-
ческих средах проявляют и особое «неклассическое»
кинетическое поведение [1, 8, 12, 13] в реакции
окисления олефинов до карбонильных соединений.
Оно заметно отличается от закономерностей реакции
окисления в растворах анионных хлоридных ком-

плексов палладия(II) (Вакер-окисление) [16]. Выявлено [8], что в среде вода–ацетонитрил (и в других водно-органических средах) в присутствии сильных кислот, ацидолиганды HSO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- , OAc^- не оказывают влияния на скорость процесса. В свою очередь, этот факт является свидетельством участия в процессе катионных комплексов Pd^{2+} , содержащих в качестве лигандов ацетонитрил (AN) и воду.

Наиболее удачной формой прекурсора катализаторов для водно-органических сред является тример $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, который в кислой среде образует катионные комплексы. Так, система $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--HClO}_4\text{--CH}_3\text{CN (AN)--H}_2\text{O}$ исследована в реакции окисления циклогексена *n*-бензохиноном при 25°C с попыткой построения кинетической модели для описания полученных кинетических закономерностей в рамках определенной стандартизированной процедуры приготовления контактных растворов [12].

Вместе с тем, поведение тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в органических средах является весьма сложным [17]. В метаноле наблюдается замещение мостиковых лигандов $\mu_2\text{--OAc}$ на $\mu_2\text{--OMe}$ с сохранением тримерной структуры диацетата палладия [18]. При взаимодействии с координирующими растворителями (L) тример претерпевает ряд превращений с образованием димерных и мономерных комплексов с растворителем состава $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{L})_2$. Изучено образование катионных комплексов палладия(II) с ацетонитрилом в кислых водных растворах [19]. Ранее нами показано, что на электронные спектры поглощения и кинетическое поведение каталитической системы в реакции окисления олефинов *n*-бензохиноном влияет время выдерживания системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{--AN}$ [14].

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилось установление путей формирования активной и воспроизводимой в окислении циклогексена и этилена каталитической системы и выявления зависимости состояния комплексов в растворах от концентрации H_2O , HClO_4 , палладия и времени формирования активных в катализе прекурсоров методами УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реагенты: ацетонитрил, CH_3CN , марки Lab-scan HPLC (SG) CAS: 75–05–8, с содержанием основного вещества $\geq 99.9\%$; хлорная кислота, HClO_4 , квалификации «хч», ТУ 6–09–2878–84, 11 М; литий хлорнокислый б/в, LiClO_4 , квалификации «ч», ТУ 6–09–3360–73; этилен, C_2H_4 , ГОСТ 25070–87; *n*-бензохинон, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, чистотой 99%, $t_{\text{пл}} = 116^\circ\text{C}$ (дополнительно очищали возгонкой); дихлорид палладия квалификации «ч» ТУ 2625–048–00205067–2003.

Тример диацетата палладия $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ получали согласно методике [20] и идентифицировали

методом ^1H -ЯМР-спектроскопии [21]. Дополнительным подтверждением тримерной кристаллической структуры полученного продукта является хорошая растворимость в органических растворителях [17].

Комплекс состава $[\text{Pd}(\text{AN})_4](\text{NO}_3)_2$ получали растворением дихлорида палладия в ацетонитриле с последующим добавлением нитрата серебра в количестве, необходимом для прекращения выпадения осадка хлорида серебра. Отфильтрованный раствор комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 380\text{--}385$ нм далее использовали в опытах.

Перхлорат Pd(II) в водном растворе получали по методике [22], усовершенствованной нами для получения воспроизводимых результатов. Навеску хлорида палладия(II) растворяли в соляной кислоте при температуре 40–50°C, полученный прозрачный коричневый раствор разбавляли в 8–10 раз и добавляли к нему по каплям, тщательно перемешивая, 0.2 М раствор гидроксида натрия до полной нейтрализации, сопровождающейся образованием коричневого хлопьеобразного осадка гидроксида палладия. При этом раствор обесцвечивается*. Осадок отмывали от ионов хлора многократным декантированием и затем растворяли, добавляя концентрированную хлорную кислоту и воду в таком количестве, чтобы полученный раствор имел концентрацию $[\text{H}^+] = 1.2$ М. Указанная кислотность необходима, чтобы исключить возможность процесса гидролиза аквакомплекса палладия(II). После добавления кислоты осадок гидроксида быстро растворяется, и раствор вновь приобретает темно-коричневый цвет. Через сутки цвет раствора меняется на желтый, и УФ-спектры желтого раствора совпадают с литературными данными для перхлората Pd(II) [22]. Катионный комплекс палладия в кислых водных растворах перхлората находится в форме $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Количество образующегося комплекса определяли по количеству палладия(II) в растворе с использованием калибровочных прямых (УФ-спектры) при переводе палладия(II) в хлоридные комплексы PdCl_4^{2-} . Потери синтеза составляют около 15–20% от начального количества палладия.

ЭСП растворов записывали на спектрофотометре Spесord M-40 в закрытой кварцевой кювете толщиной 0.5 см при комнатной температуре. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре AVANCE600 на рабочих частотах 600 и 150 МГц, соответственно. В качестве стандарта использовали сигналы растворителей: CD_3CN (1.93 м.д. для ^1H и 1.28 м.д. для ^{13}C); CDCl_3 (7.25 м.д. для ^1H и 77.00 м.д. для ^{13}C). Измерения проводили при температуре 30°C.

Для измерения кинетических зависимостей использовали закрытую волюмометрическую установку с реактором объемом 100 мл и объемом раствора

*Если добавляется избыток щелочи, осадок гидроксида начинает растворяться, и раствор окрашивается в коричневый цвет.

10 мл. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой. Температуру 300°C поддерживали постоянной с помощью термостатированного шкафа, в котором располагался реактор, бюретка и большинство соединительных шлангов.

Результаты и их обсуждение

В системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4$ возможно образование комплексов Pd(II) различного состава, поэтому предстояло выявить:

- возможные превращения тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в растворах AN;
- условия существования дикатионных комплексов палладия при отсутствии моно- и диацетатных комплексов в кислых средах, а именно: $\text{Pd}(\text{OAc})^+$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$;
- условия прекращения гидролиза катионных комплексов палладия;
- наличие многоядерных комплексов;
- условия образования катионных комплексов предполагаемого состава $[\text{Pd}(\text{AN})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ с различными значениями x .

Взаимодействие тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ с ацетонитрилом. Анализ изменения УФ-спектров растворов $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-AN}$ во времени (рис. 1) показал, что в течение первых 30 мин после смешения наблюдается максимум поглощения при 393 нм, который совпадает со спектрами $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в ТГФ и хлороформе [20]. Однако указанная полоса практически исчезает в течение одного дня. Через 7 дней появляется слабый перегиб в области 370 нм.

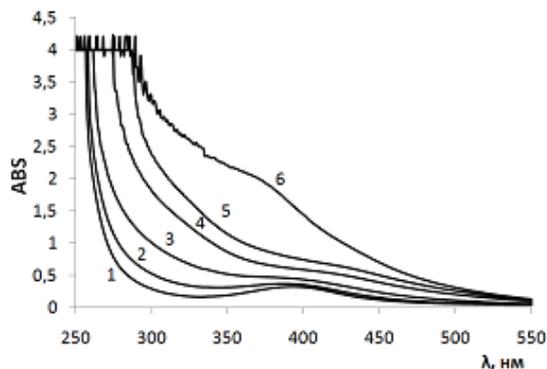


Рис. 1. Изменение УФ-спектров системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-AN}$ ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2]=0.005$ моль/л) во времени: 3 мин (1), 21 мин (2), 45 мин (3), 150 мин (4), один день (5), семь дней (6).

Более полная информация о превращениях в растворе тримера диацетата палладия в ацетонитриле во времени получена при исследовании спектров ЯМР ^1H и ^{13}C насыщенного раствора тримера диацетата палладия в CD_3CN . Регистрацию спектров ЯМР ^1H проводили в течение 6 ч. Затем в течение двух недель периодически проводилась регистрация спектров ЯМР- ^1H и ^{13}C .

В спектре ЯМР ^1H , снятом сразу же после приготовления образца, наблюдались следующие сигналы:

- 1) квинтет остаточных протонов ацетонитрила при 1.93 м.д.;
- 2) сигнал тримера ацетата палладия при 1.89 м.д.; в дальнейшем интенсивность этого сигнала постоянно уменьшалась, и через две недели он практически исчез;
- 3) сигнал уксусной кислоты при 1.95 м.д., интенсивность которого постоянно увеличивалась во времени;
- 4) шесть сигналов разной интенсивности при 1.75; 1.83; 1.87; 1.88; 1.91 и 2.00 м.д., предположительно относящихся к ацетатным лигандам в комплексах палладия: их интенсивность во времени уменьшалась, но в той же области (1.6÷2.2 м.д.) возникали другие сигналы, интенсивность которых росла;
- 5) широкий сигнал при 8.88 м.д. кислотного протона уксусной кислоты, интенсивность которого во времени увеличивалась, и он смещался в слабое поле (через две недели – 9.29 м.д.);

6) широкий сигнал при 0.75 м.д., вероятно, координированной палладием воды, интенсивность которого постепенно уменьшалась, и через сутки он практически исчез (его можно было увидеть только при длительном накоплении с числом импульсов $\text{NS}=160$);

7) широкий сигнал при 2.13÷2.15 м.д., скорее всего, воды, находящейся в обмене с координированной водой и кислотным протоном, интенсивность которого во времени также уменьшалась, и через сутки практически не наблюдался даже при длительном накоплении.

Наличие воды можно объяснить присутствием следов воды в растворителе. При содержании воды не более 0.1% в использованном ацетонитриле количество моль H_2O на моль $[\text{Pd}]_3$ примерно равно 10.

8) широкий сигнал при -2.12 м.д. впервые зарегистрирован (число импульсов $\text{NS}=64$) через 1.5 ч после смешивания ацетата палладия с ацетонитрилом. В течение суток интенсивность сигнала достигла максимума и держалась на этом уровне два дня, а затем стала уменьшаться, и через две недели сигнал почти исчез (длительное накопление, число импульсов $\text{NS}=160$). Этот сигнал можно предположительно отнести к мостиковому $\mu\text{-OH}$ лиганду в образующемся комплексе палладия, который затем подвергается дальнейшим превращениям.

Такая же картина изменений, аналогичная протонным спектрам, наблюдалась в спектрах ЯМР ^{13}C : интенсивность сигналов уксусной кислоты увеличивались, а сигналов ацетатных групп тримера уменьшались. Следовательно, во всех имеющихся в растворе комплексах общее количество ацетатных

лигандов снижается, что, в свою очередь, означает возможную координацию палладием ацетонитрила. К сожалению, ни в одном из зарегистрированных в двухнедельный период углеродных спектров, не удалось наблюдать дополнительные сигналы в ацетонитрильной области (0–4 м.д.), подтверждающие координацию ацетонитрила палладием, что не исключает наличие ацетонитрильных лигандов, т.к. сигналы углеродных ядер координированного CD_3CN в спектре ЯМР ^{13}C должны наблюдаться в виде квинтетов (аналогично сигналам ^{13}C растворителя CD_3CN), и из-за низкой концентрации они могли не накопиться.

В целом, превращение циклического тримера в отсутствие добавок воды и кислоты можно объяснить его постепенной трансформацией в различные комплексы палладия, среди которых могут быть и циклические комплексы, и линейные – тример, димер или мономер, содержащие ацетатные лиганды (по спектрам ЯМР), и, возможно, ацетонитрил. Вода в растворе $Pd_3(OAc)_6-AN$, присутствующая в небольшом количестве в растворителе, по нашему мнению, также может координироваться палладием(II).

Определение условий достижения равновесий в системе $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$. Поскольку УФ-спектры каталитической системы после внесения воды и кислоты, а также скорость реакции окисления этилена зависят от времени предварительного выдерживания растворов диацетата палладия в ацетонитриле, следовало проследить, как влияет выдерживание растворов до внесения воды и кислоты на положения максимумов в электронных спектрах поглощения через 20 мин после внесения кислоты, воды и $LiClO_4$ и после длительного выдерживания кислых водно-ацетонитрильных растворов.

Оказалось, что УФ-спектры растворов, полученных из двух исходных растворов $Pd(OAc)_2-AN$ (свежеприготовленный **ИР I** и выдержанный неделю **ИР II**), через 20 мин после внесения кислоты, воды и $LiClO_4$ (системы **III** и **IV**, соответственно) сильно различаются. Так, система **III**, полученная из раствора **I**, характеризуется максимумами при 275 и 345–350 нм (рис. 2, спектр 1), а раствор **IV** (из выдержанного раствора **II**) – максимумом при 360–365 нм (рис. 2, спектр 6). При этом состояние комплексов палладия в системах **III** и **IV** при выдерживании в течение недели становится одинаковым, поскольку в УФ-спектрах этих растворов наблюдается одна полоса при 305–310 нм (система **V**). Отметим, что в такое же конечное состояние приходит и система, полученная на основе перхлората палладия(II), т.е. при отсутствии ацетатных лигандов (см. ниже).

С целью установления влияния времени выдерживания исходного раствора (**ИР**) на состояние каталитической системы нами поставлен эксперимент, в ходе которого каждый день в течение недели после приго-

товления исходного раствора $Pd_3(OAc)_6-AN$ (**I**) готовили системы на его основе с добавлением воды, кислоты и $LiClO_4$ (для поддержания постоянной ионной силы). Спектры полученных растворов также представлены на рис. 2. Наблюдается тенденция постепенного изменения спектральных полос исследуемых растворов от состояния **III** до **IV** по мере использования исходных растворов при переходе от **ИР I** к **ИР II**. Полоса с максимумом 275 нм при увеличении времени выдержки **ИР** исчезает, а полоса при 347 нм сдвигается в область 360 нм (система **IV**).

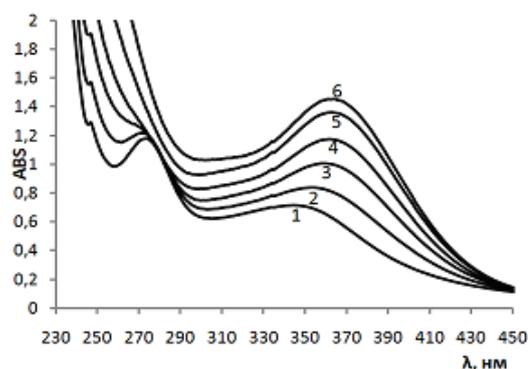


Рис. 2. Влияние времени предварительного выдерживания исходного раствора **ИР** на спектры каталитической системы $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$ (**I**): ($[H^+] = 0.2$ M, $I = 0.5$ M, $[H_2O] = 0.74$ (мол. д. в системе $AN-H_2O$), $[Pd(OAc)_2] = 0.005$ M): свежеприготовленный (1), один день (2), два дня (3), три дня (4), четыре дня (5), шесть дней (6).

Следующий эксперимент проводили с использованием раствора системы $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$, полученного путем предварительного выдерживания **ИР** три дня (спектр 3 на рис. 2). Этот раствор (условно обозначим его как раствор **3**) перед регистрацией УФ-спектров выдерживали от 1 до 8 дней. Электронные спектры раствора **3** приведены на рис. 3.

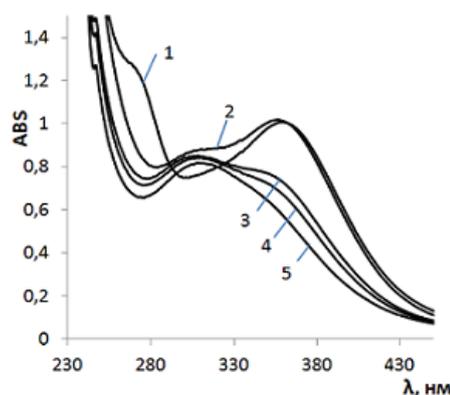


Рис. 3. Влияние времени выдерживания раствора **3** системы $Pd(OAc)_2-AN-H_2O-HClO_4-LiClO_4$ ($[H^+] = 0.2$ M, $I = 0.5$ M, $[H_2O] = 0.74$ (мол. д.), $[Pd(OAc)_2] = 0.005$ M): 20 мин (1), один день (2), пять дней (3), шесть дней (4), восемь дней (5).

Из рис. 3 видно, что уже на второй день пропадает полоса при 275 нм и появляется максимум при 305 нм, который в последующие дни незначительно уменьшается, в то время как полоса при 360 нм монотонно убывает и полностью переходит в состояние с максимумом в области 305–307 нм.

Систему $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CH}_3\text{CN-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ исследовали методом ЯМР. Готовили раствор $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в CDCl_3 (5 мг (0.029 М) диацетата палладия в 0.75 мл хлороформа) с добавлением 30 мкл CH_3CN (0.71 М) (мольное соотношение $\text{MeCN} : \text{Pd} = 25 : 1$), к которому затем добавляли 10 мкл 65%-ной HClO_4 (0.145 М) в воде (0.396 М). По спектрам ^1H и ^{13}C ЯМР обнаружено, что в течение недели тример ацетата палладия в среде хлороформа не взаимодействует с ацетонитри-

лом. После добавления кислоты и воды в растворе по всему объему появились белые хлопья, и через час желто-коричневый раствор обесцветился. Первый же зарегистрированный спектр ^1H ЯМР (через 5 мин после добавления кислоты) показал существенные изменения:

(а) сигналы ацетатных групп тримера ацетата палладия, тримера гидроксо-комплекса и примесей исчезли (см. [18] о составе ацетата палладия в хлороформе), а интенсивность сигнала уксусной кислоты (2.05 м.д.) увеличилась, что свидетельствует о разрушении структуры кластера палладия;

(б) интенсивность сигнала свободного ацетонитрила (1.97 м.д.) уменьшилась, и в спектре появились широкие сигналы при 2.27; 2.35; 2.37 и 2.74 м.д., а также более узкий сигнал при 2.65 м.д. (рис. 4).

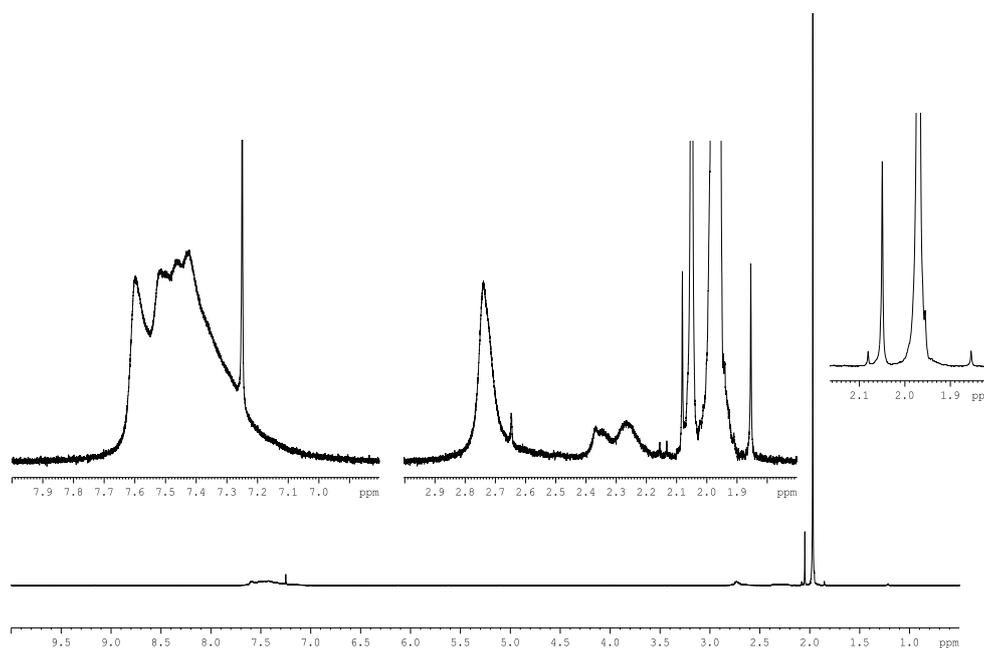


Рис. 4. Спектр ^1H ЯМР через 5 мин после добавления HClO_4 (65%-ный водный раствор) к раствору смеси $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и CH_3CN в CDCl_3 : $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0.029 \text{ М}$, $[\text{CH}_3\text{CN}] = 0.71 \text{ М}$, $[\text{HClO}_4] = 0.145 \text{ М}$.

В течение часа зарегистрировано 7 спектров ^1H ЯМР. За это время в области 2.1÷3.0 м.д. наблюдались изменения сигналов по химическим сдвигам, соотношению интенсивностей, а также по ширине сигналов. Измерения проводили периодически в течение 20 дней. Сложная суперпозиция сигналов хлорной кислоты и воды наблюдалась в области 7.0 ÷ 7.7 м.д. Эти сигналы также со временем изменяли химические сдвиги и соотношение интенсивностей. Полученные данные говорят о непрерывных, протекающих в течение длительного времени обменных процессах в исследуемой системе ($\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CDCl}_3\text{-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O-HClO}_4$).

Через пять дней после добавления хлорной кислоты зарегистрирован спектр ^{13}C ЯМР (накопление в течение 16 ч, NS = 7627), в котором, помимо сигналов уксусной кислоты и ацетонитрила, наблюдались ши-

рокие сигналы в ацетонитрильной области 0.8÷4 м.д. (метильные группы) и 115÷126 м.д. (CN-группы), а также широкие сигналы ацетатных групп в области 18÷30 м.д. (метильные группы) и 175÷183 м.д. (карбонильные группы) (рис. 5).

На основании данных ^1H и ^{13}C ЯМР можно предполагать, что в растворе, содержащем $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-CDCl}_3\text{-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O-HClO}_4$, присутствуют различные комплексы палладия, находящиеся в сложном обменном взаимодействии и содержащие как ацетатные, так и ацетонитрильные лиганды. Ацетатные лиганды, как будет показано ниже, не сохраняются в более кислых растворах при больших концентрациях ацетонитрила.

Сравнение свойств растворов, полученных на основе $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. Сопоставление УФ-спектров систем $\text{Pd}^{2+}\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ на основе перхлората и диацетата палладия и последующие кинетиче-

ские исследования проводили при постоянной ионной силе растворов ($I = 1.0$ М), которую поддерживали введением LiClO_4 , при различном времени выдерживания растворов. Из УФ-спектров видно (рис. 6), что во време-

ни эти системы приходят в некоторое одинаковое конечное состояние с характеристической полосой поглощения в диапазоне 305–310 нм.

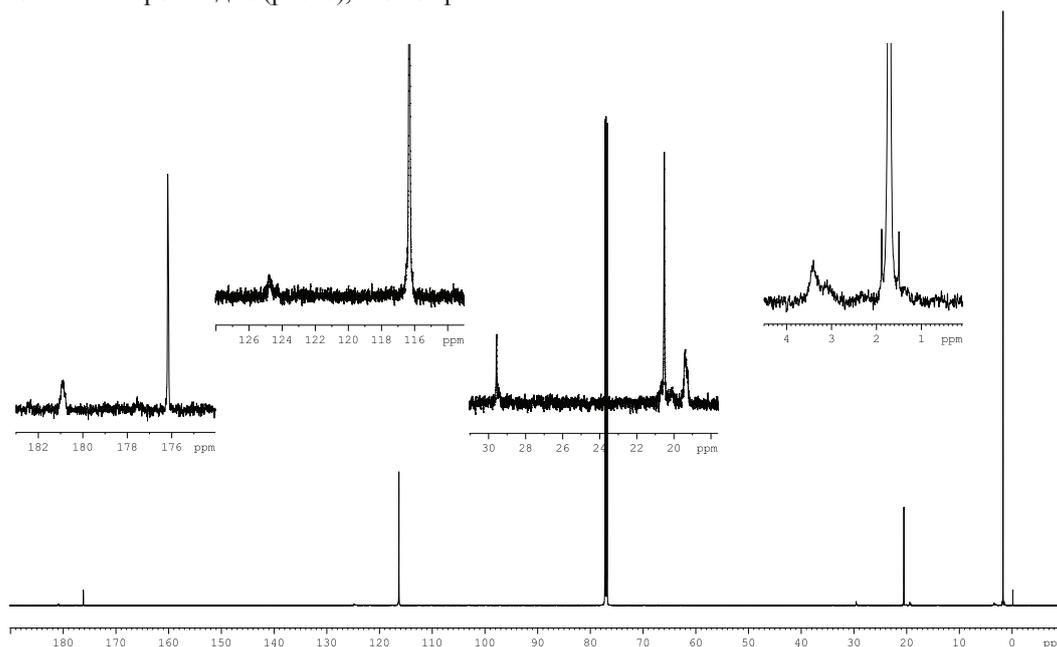


Рис. 5. Спектр ^{13}C ЯМР через 5 дней после добавления кислоты к раствору смеси $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и CH_3CN в CDCl_3 : $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]=0.029$ М, $[\text{CH}_3\text{CN}]=0.71$ М, $[\text{HClO}_4]=0.145$ М.

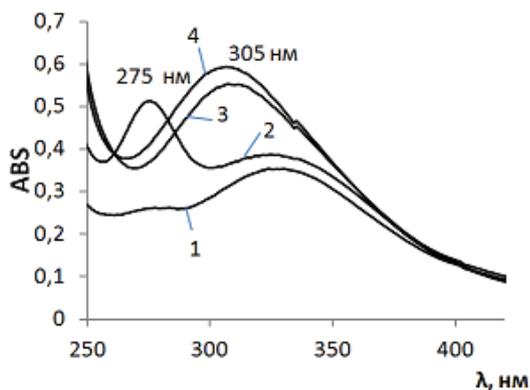


Рис. 6. УФ-спектры систем $\text{Pd}(\text{II})\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ в зависимости от времени выдержки ($[\text{Pd}]_0 = 0.005$ М, $I = 1.0$ М, $[\text{H}^+] = 0.2$ М, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.74$ (мол.д.)):

Перхлоратная система: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (1), 20 мин;

$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, неделя (3);

Ацетатная система: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 20 мин (2);

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, неделя (4).

Различие между свежеприготовленными растворами на основе диацетата и перхлората палладия(II) заключается в присутствии интенсивного максимума при 275 нм в ацетатной системе и очень слабого перегиба в этой области – в перхлоратной. Для выяснения природы максимума при 275 нм провели следующие опыты.

1. Добавление уксусной кислоты (0.016 М) или ацетата натрия (0.016 М) в перхлоратную систему $\text{Pd}^{2+}\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ ($[\text{Pd}]_0 = 0.004$ М, $I = 1.0$

М, $[\text{H}^+] = 0.5$ М) показало отсутствие изменений в спектре. Вероятнее всего, это указывает на необратимое замещение ацетатного лиганда в кислых средах при растворении тримера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ в растворах, имеющих значительные (более 7 М) концентрации ацетонитрила.

2. Добавление ацетонитрила в водный раствор перхлората палладия ($[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\text{-H}_2\text{O-HClO}_4$ при $[\text{H}^+] = 0.2$ М привело к появлению заметного максимума при $\lambda = 275\text{--}280$ нм, исчезающего со временем (рис. 7).

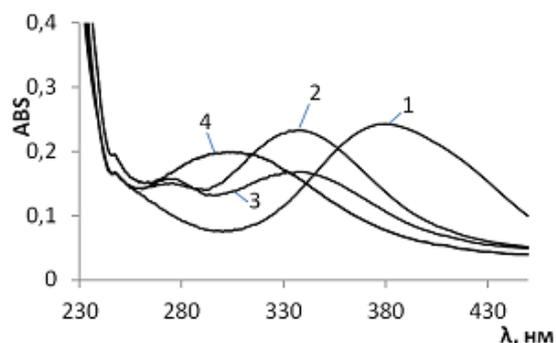


Рис. 7. УФ-спектры перхлоратной системы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}\text{-H}_2\text{O-HClO}_4$ через один день в зависимости от концентрации AN:

($[\text{Pd}^{2+}] = 0.005$ М, $I = 0.5$ М, $[\text{H}^+] = 0.2$ М):

в отсутствие AN (1),

$[\text{AN}] = 3.7$ М (0.11 мол.д.) (2),

$[\text{AN}] = 7.5$ М (0.26 мол.д.) (3),

$[\text{AN}] = 7.5$ М (0.26 мол. д.) (4).

Совокупность результатов, приведенных на рис. 6 и 7, позволяют высказать предположение, что максимум в УФ-спектрах при $\lambda = 275$ нм в кислых средах не относится к комплексу Pd(II) с ацетатными лигандами. Равенство скоростей окисления этилена в перхлоратной и ацетатной системах также свидетельствует о малом вкладе в скорость реакции комплекса, содержащего ацетатные лиганды, даже в случае его присутствия в растворе.

Влияние концентрации HClO_4 на спектры системы $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$. К исходному раствору $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN}$ сразу после приготовления добавляли LiClO_4 , H_2O и кислоту. Спектры снимали через 20 мин после смешения компонентов. Из спектров на рис. 8 следует, что увеличение концентрации кислоты влияет на интенсивность полосы при 275 нм. При концентрации кислоты 1.0 М полоса 275 нм практически отсутствует, и полученный спектр данного раствора совпадает со спектром системы на основе перхлората палладия(II) (спектр 1 на рис. 6). Указанное обстоятельство объясняет факт совпадения кинетических зависимостей процесса окисления этилена при использовании в качестве исходного раствора для каталитической смеси ацетата и перхлората палладия(II) в кислой среде.

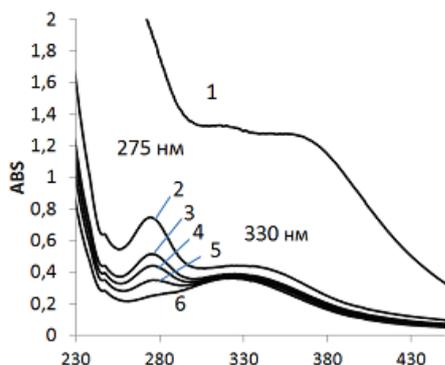


Рис. 8. УФ-спектры в зависимости от концентрации кислоты в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ ($[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0.005$ М, $I = 1.0$ М; $[\text{H}_2\text{O}] = 0.74$ (мол.д.)): $[\text{H}^+] = 0$ М (1), $[\text{H}^+] = 0.1$ М (2), $[\text{H}^+] = 0.2$ М (3), $[\text{H}^+] = 0.3$ М (4), $[\text{H}^+] = 0.5$ М (5), $[\text{H}^+] = 1.0$ М (6).

Если вывод об отсутствии комплексов, содержащих ацетатные лиганды, в кислой среде справедлив, влияние $[\text{H}^+]$ на величину оптической плотности полосы $\lambda_{\text{max}} = 275\text{--}280$ нм можно было бы объяснить разрушением гидроксокомплексов предполагаемого состава $[\text{Pd}(\text{OH})(\text{AN})_x(\text{H}_2\text{O})_{3-x}]^+$ в области $0.5\text{--}1.0$ М HClO_4 или ускорением (каталитическим) кислотой процессов замещения лигандов в координационной сфере Pd(II): полоса при 275 нм исчезает со временем уже при концентрации $[\text{H}^+] = 0.2$ (рис. 6). Добавление воды в раствор нитрата палладия(II) в AN при $[\text{H}^+] = 1.0$ М приводит к появлению полосы поглощения при 275 нм так же, как и добавление AN

в раствор $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2$ в воде при $[\text{H}^+] = 1.0$ М. Поэтому объяснение влияния кислоты ускорением процессов замещения лигандов или *цис-транс*-изомеризацией комплексов $[\text{Pd}(\text{AN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ является более правдоподобным.

Проверка выполнения закона Бугера – Ламберта – Бера. Обращает на себя внимание факт, что в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-AN-H}_2\text{O-HClO}_4\text{-LiClO}_4$ при различных временах выдержки (от 1 до 7 дней) ИР наблюдается линейная зависимость интенсивности поглощения от концентрации палладия в интервале $2.5\text{--}10$ ммоль/л ($[\text{H}^+] = 0.2$ М, $I = 0.5$ М, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.74$ мол. д.) при $\lambda = 273$ нм и $\lambda = 344$ нм. Аналогичные линейные зависимости наблюдаются также после выдержки растворов в течение недели. Отклонения от линейности не превышают 5%. Эти результаты можно трактовать как отсутствие полиядерных комплексов палладия в наблюдаемых условиях.

Полученные результаты позволяют обсудить процессы, происходящие на различных этапах формирования каталитической системы.

1. На первом этапе (растворы в ацетонитриле без добавления H^+ и H_2O) происходит очень медленное превращение кластера $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$, предположительно, в смесь нейтральных комплексов $\text{Pd}_n(\text{OAc})_{2n}(\text{AN})_x$ [23], дающих сплошную полосу в области $200\text{--}400$ нм без выраженных максимумов поглощения (рис. 1). Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР системы $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-CD}_3\text{CN}$ показали, что в результате постепенного замещения $\mu\text{-OAc}$ -лигандов образуется CH_3COOH , вероятно, за счет примесей H_2O в растворителе.

2. По нашему предположению, разрушение циклического тримера (и продуктов его превращения в реакции с ацетонитрилом) при добавлении HClO_4 и H_2O сопровождается полным замещением ацетатных лигандов у палладия при высоких концентрациях AN и кислоты. В среде хлороформа в системе $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6\text{-CDCl}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ после добавления HClO_4 и H_2O также происходит разрушение циклического тримера, но при этом образуются комплексы палладия, имеющие как ацетатные, так и ацетонитрильные лиганды, находящиеся в обмене (по данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектров). Причиной неполного замещения ацетатных лигандов могут быть не только низкие концентрации кислоты (0.145 М) и ацетонитрила (0.71 М), но и среда хлороформа, в которой ацетат палладия ведет себя особым образом.

3. Если судить по данным, полученным для водных растворов [19], полоса при $360\text{--}365$ нм может принадлежать комплексу $[\text{Pd}(\text{AN})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Полоса при $335\text{--}345$ нм (рис. 2, 7, 8, система III), согласно данным работы [19], может принадлежать диацетонитрильному комплексу состава $[\text{Pd}(\text{AN})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Судя по динамике превращений в изученных системах, переход *транс*-изомеров в возможные *цис*-изомеры

динитрильного комплекса является очень медленным процессом, что было также отмечено авторами [19]. Полоса при 275 нм, возможно, также относится к одному из изомеров диацетонитрильных комплексов. Максимум при 380–385 нм в спектре, который получен в системе Pd(AN)₄(NO₃)₂ в ацетонитриле, не обнаружен в спектрах водных и водно-ацетонитрильных систем. Полосу с λ_{max} = 305–310 нм в системе V, в которую при длительном выдерживании переходят все растворы, можно отнести к комплексу [Pd(AN)₃(H₂O)]²⁺.

Стандартизованная методика приготовления каталитической системы

- Готовится исходный раствор путем растворения 0.0114 г Pd(OAc)₂ в 10 мл AN, ([Pd(OAc)₂] = 0.005 М), который выдерживается в течение недели.
- В реакторе, перед началом процесса окисления находится раствор AN–H₂O–LiClO₄–C₆H₄O₂(Q) (8 мл) под атмосферой этилена. (V_{AN}/V_{H₂O} = 5:3, [LiClO₄] = 0.3 М, [Q] = 0.2 М).
- Каталитический раствор, полученный смешением 1 мл исходного прекурсора Pd(OAc)₂–AN ([Pd²⁺] = 0.005 М), 1 мл воды и 0.192 мл 65%-ной кислоты HClO₄ ([H⁺] = 11 М) выдерживается в течение 10 мин и затем с помощью шприца вводится в реактор.

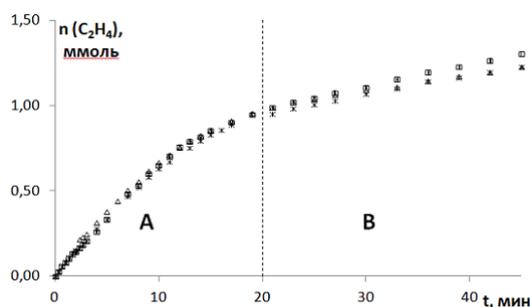


Рис. 9. Кинетические зависимости поглощения этилена с использованием каталитической системы Pd(OAc)₂–AN–H₂O–HClO₄–LiClO₄; [Pd(OAc)₂] = 0.0005 М, I = 0.5 М; H₂O = 0.74 (мол.д.).

С этим каталитическим раствором было изменено пять воспроизводимых кинетических зависимостей процесса окисления этилена *n*-бензохиноном (рис. 9). На кинетических кривых наблюдаются два участка, которые ранее были обнаружены и описаны кинетической моделью при исследовании окисления циклогексена [12]. На начальном участке хорошо воспроизводится скорость реакции со средней ошибкой не более 3% для 5 параллельных опытов. Второй участок начинает формироваться при расходовании 1 ммоль этилена, что соответствует половине от стехиометрического количества. При этом отличие в скоростях увеличивается и достигает 10%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00450).

Авторы выражают благодарности О.Н. Шишилову за предоставление образцов ацетата палладия, синтезированных в ИОХХ им. Н.С. Курнакова РАН, проф. Л.Г. Бруку за полезные обсуждения результатов.

Список литературы

1. Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 893–902.
2. Sen A., Lai Ta-Wang // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4627–4629.
3. Sen A., Lai Ta-Wang // Organometallics. 1982. V. 1. P. 415–417.
4. Lai Ta-Wang, Sen A. // Organometallics. 1984. V. 3. P. 866–870.
5. Hegedus L.S., Mulbern T.A., Asada H. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6224–6228.
6. Tsuji J., Minato M. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. № 32. P. 3683–3686.
7. Backvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 23. P. 2885–2888.
8. Miller D.G., Wayner D.D.M. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924–2927.
9. Hahn C., Morvillo P., Vitagliano A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. № 2. P. 419–429.
10. Cucciolo M., D'Amora A., Vitagliano A. // Organometallics. 2005. V. 24. P. 3359–3361.
11. Cochran B.M., Michael F.E. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 2786–2792.
12. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702–714.
13. Захарова Д.С., Черткова О.А., Челкин А.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2013. № 3. С. 843–853.
14. Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Фролова А.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 77–84.
15. Темкин О. Н. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 181–221
16. Моисеев И.И. π-Комплексы олефинов в жидкофазном окислении. М.: Наука, 1970. 270 с.
17. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., Головнёв Н.Н. // J. Siberian Federal University. Chemistry 3. 2008. № 1. P. 249–259.
18. Nosova V.M., Ustynyuk Y.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Kisin A.V., Storozhenko P.A. // Inorg. Chem. 2011. V. 50(19). P. 9300–9310.
19. Hellquist B., Elding L.I., Ducommun Y. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3620–3623.
20. Загородников В.П., Рябов А.Д., Яцимирский А.К. // Кинетика и катализ. 1981. Т. XXII. № 1. С. 131–138.
21. Столяров И.П., Демина Л.И., Черкашина

Н.В. // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1611–1616.

22. Набиванец Б.И., Калабина Л.В. // Журн. неорг. химии. 1970. Т. 15. № 6. С. 1595–1600.

23. Бирюков А.А. Комплексообразование двухвалентного палладия с некоторыми неорганическими лигандами в водных растворах : дис. . . . канд. хим. наук. М.: МГУ, 1965.