

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА *p*-БЕНЗОКИНОНОМ В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Д.С. Захарова¹, ассистент, А.Н. Семеняко¹, студент, О.А. Черткова¹, студент, А.В. Фролкина¹, доцент, Е.А. Кацман², профессор, Л.Г. Брук², заведующий кафедрой, О.Н. Темкин^{1,@}, профессор

¹ Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

²Кафедра общей химической технологии

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

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

*В ходе изучения кинетики окисления циклогексена *p*-бензохиноном до циклогексанона в водно-органических растворах катионных комплексов палладия(II) показано, что начальная скорость реакции R_0 сложным образом зависит от мольной доли воды для трех изученных растворителей: ацетонитрил (АН), диметилформамид и диметилсульфоксид. На примере системы ацетонитрил–вода проведено моделирование фазовых равновесий в исследуемой системе, позволившее выявить наличие областей двух- и трехфазного расслаивания, а также трехкомпонентного гетероазетропа. Методом УФ-спектроскопии установлено, что изменение мольной доли воды в бинарном растворителе существенно меняет состояние исходных катионных комплексов $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$. Для математического описания эффектов влияния среды на величину R_0 предложены три модели, учитывающие такие факторы, как: а) физико-химические свойства бинарного растворителя, б) состав возможных ассоциатов ацетонитрил–вода, в) состав исходных комплексов Pd(II). Адекватное описание бимодальной зависимости получено в рамках модели, рассматривающей изменение состава комплексов $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ с одновременным присутствием ассоциата состава $(\text{АН})_2(\text{H}_2\text{O})$.*

Ключевые слова: окисление циклогексена, циклогексанон, комплексы палладия, ацетонитрил, фазовое равновесие.

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF BINARY SOLVENT $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ ON THE KINETICS OF OXIDATION OF CYCLOHEXENE BY *p*-BENZOQUINONES IN SOLUTIONS OF CATIONIC PALLADIUM(II) COMPLEXES

D.S. Zakharova, A.N. Semenyako, O.A. Chertkova, A.V. Frolova, E.A. Katsman, L.G. Bruk, O.N. Temkin[@]

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

@ Corresponding author e-mail: olegtemkin@mail.ru

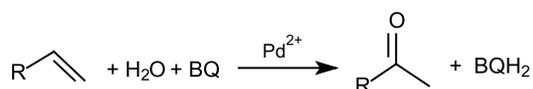
*During the study of cyclohexene oxidation by *p*-benzoquinones into cyclohexanone in water-organic solutions of cationic complexes of palladium(II) it was demonstrated that the initial reaction rate R_0 depends complicatedly on water molar fraction for three studied solvents: acetonitrile (AN), dimethylformamide, and dimethylsulfoxide. In order to explain the obtained bimodal dependence for the example of AN-water system, modeling of phase equilibrium in the studied system was performed. The existence of two- and three-phase immiscibility areas as well as a three-component heteroazeotrope was found. By UV spectroscopy it was stated that varying of water molar fraction in the binary solvent substantially changes the state of starting cationic complexes $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$. For mathematical description of medium effect on R_0 value three models were proposed taking into*

account different factors, such as: a) physico-chemical properties of binary solvent; b) composition of possible associates AN-water; c) composition of starting $[\text{Pd}(\text{AH})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ complexes. The adequate description of bimodal dependency was obtained in the model considering the changes of $[\text{Pd}(\text{AH})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$ complexes composition with simultaneous presence of an associate of $(\text{AH})_2(\text{H}_2\text{O})$ composition.

Keywords: cyclohexene oxidation, cyclohexanone, palladium complexes, acetonitrile, phase equilibrium.

Введение

Процессы окисления олефинов до кетонов и альдегидов в растворах хлоридных комплексов Pd(II) занимают важное место в синтетической и промышленной химии [1–4]. В случае высших α -олефинов и циклических олефинов эффективным оказался процесс их окисления *n*-бензохиноном (BQ) в бинарных водно-органических растворах катионных комплексов Pd(II) [5–7], описываемый следующей схемой:



Изучение кинетики окисления циклогексена (ЦГ) до циклогексанона (ЦГОН) в системе $\text{Pd}(\text{OAc})_2-\text{HClO}_4-\text{BQ}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ [8, 9] показало, что кинетические закономерности процесса в растворах катионных комплексов Pd(II) существенно отличаются от кинетических моделей, полученных в водных растворах хлоридных комплексов [1, 2, 4]. Состав бинарного растворителя ацетонитрил (АН) – вода в работах [5–8] близок к составу азеотропа АН– H_2O . Варьирование состава растворителя свидетельствует о том [9], что он весьма сложным образом влияет на начальную скорость окисления. Это может быть связано с изменением физико-химических свойств системы при варьировании состава, сложностью механизма реакции окисления с возможным участием нескольких форм активных центров на различных стадиях процесса [8, 10], а также изменением состава координационной сферы катионных комплексов Pd(II) при варьировании соотношения АН/ H_2O .

Целью настоящей работы явилось получение информации о фазовых равновесиях в системе растворитель – реагент – продукт и проведение анализа вероятных моделей влияния состава среды на кинетику процесса окисления циклогексена до циклогексанона.

Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{АН}-\text{ЦГ}-\text{ЦГОН}$

Для выбора составов, обеспечивающих изучение процесса в гомогенной области, условий образования и числа жидких фаз, проведено моделиро-

вание фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар в четырехкомпонентной системе с использованием модели локальных составов NRTL и программного комплекса AspenTech®. Выбор данной модели NRTL обусловлен наличием в системе компонентов с ограниченной взаимной растворимостью. Оценку параметров бинарного взаимодействия для составляющих ацетонитрил–циклогексанон, ацетонитрил–циклогексен, а также циклогексен–циклогексанон ввиду отсутствия экспериментальных данных по указанным системам проводили с использованием псевдоэкспериментальных данных о фазовом равновесии, полученных на основе модели UNIFAC. В табл. 1 и 2 представлено сравнение расчетных и экспериментальных азеотропных характеристик, а также данные о растворимости в бинарных составляющих.

Сведений о составах равновесных жидких фаз, отвечающих области трехфазного расслаивания, в литературных источниках не было найдено. На рис. 1 представлена диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы вода (В) – АН – ЦГ при 760 мм рт. ст. (области расслаивания при 20°C), на которой сепаратрисы выделены жирными линиями, а ноды жидкость–жидкость и бинодали – тонкими.

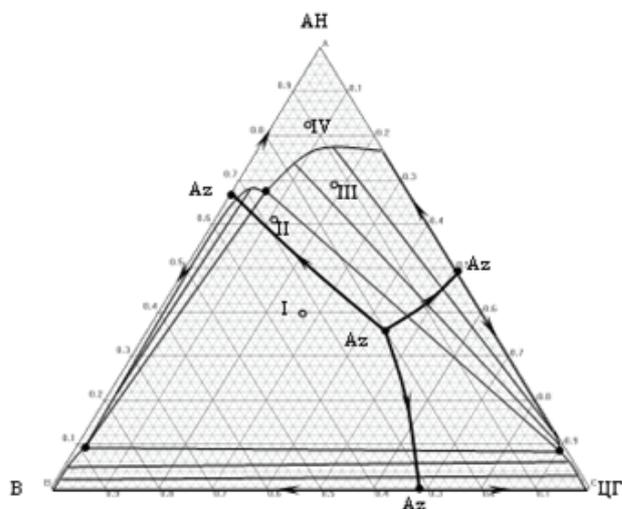


Рис. 1. Диаграмма фазового равновесия тройной системы В–АН–ЦГ и расположение выбранных точек состава, соответствующих области трехфазного (I и II), двухфазного (III) расслаивания и гомогенной (IV) области.

Таблица 1. Температуры кипения чистых компонентов и характеристики азеотропов в системе В (1) – АН (2) – ЦГ (3) – ЦГОН (4)

Компонент, азеотроп	Экспериментальные данные [11]		Расчетные данные по модели NRTL		Примечание
	x_p , мол. доли	$t_{кип}$, °С	x_p , мол. доли	$t_{кип}$, °С	
1	$x_1 = 1$	100.00	$x_1 = 1$	100.02	—
2	$x_2 = 1$	81.60	$x_2 = 1$	81.48	—
3	$x_3 = 1$	82.14	$x_3 = 1$	82.88	—
4	$x_4 = 1$	155.40	$x_4 = 1$	155.42	—
12	$x_1 = 0.319$	76.20	$x_1 = 0.329$	75.33	Гетерогенный
13	$x_1 = 0.309$	70.80	$x_1 = 0.319$	70.78	Гетерогенный $\varphi=2$
14	$x_1 = 0.868$	95.0 – 96.3	$x_1 = 0.851$	95.64	Гетерогенный $\varphi=2$
23	—	—	$x_2 = 0.495$	65.01	Гетерогенный $\varphi=2$
123	—	—	$x_1 = 0.198$ $x_2 = 0.359$	60.81	Гетерогенный $\varphi=3$

Таблица 2. Границы областей расслаивания в бинарных составляющих системы В (1) – АН (2) – ЦГ (3) – ЦГОН (4) при 20°С

Бинарная составляющая i–j	Экспериментальные данные [12,13]		Расчетные данные по модели NRTL	
	x_1' , мол. доли	x_1'' , мол. доли	x_1' , мол. доли	x_1'' , мол. доли
1–3	$5.0 \cdot 10^{-5}$	0.9981	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.9998
1–4	0.254	0.982	0.223	0.967
2–3	—	—	0.7529	0.1467

Для экспериментального подтверждения наличия в системе В – АН – ЦГ областей расслаивания было выбрано несколько составов (I – IV) (рис. 1), из которых два – принадлежат области трехфазного (I и II), один – области двухфазного расслаивания (III) и один – гомогенной области (IV). Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод об адекватности описания фазового равновесия имеющимся набором параметров NRTL.

Из полученных результатов следует, что широкий интервал варьируемой мольной доли H_2O (X_{H_2O}) в гомогенной области диаграммы системы В – АН – ЦГ можно реализовать только при небольших концентрациях ЦГ (до $0.16\text{--}0.2$ моль/л, $X_{ЦГ} \leq 6 \cdot 10^{-3}$) (рис. 1).

Анализ диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных составляющих четырехкомпонентной системы и локализация области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра показал, что при незначительном добавлении циклогексана к исходной трехкомпонентной системе область трехфазного расслаивания исчезает. В то же время при концентрации ЦГОН $\leq 6 \cdot 10^{-3}$ мол. долей (0.15 моль/л) четырехкомпонентная система остается гомогенной и подходящей для кинетических экспериментов.

Влияние состава бинарных водно-органических растворителей на начальные скорости процесса окисления циклогексена

Кинетику расходования ЦГ в системе $Pd(OAc)_2\text{--}$

$HClO_4\text{--}BQ\text{--}CH_3CN\text{--}H_2O$ изучали в выбранной (см. предыдущий раздел) гомогенной области при 25°С по методике, описанной в работе [8]. Мольную долю воды (X_{H_2O}) изменяли в интервале 0.017–0.75. Начальная скорость реакции соответствует условиям существования исходных комплексов состава $[Pd(АН)_x(H_2O)_{4-x}]^{2+}$ и, возможно, комплекса Pd(I) [8]. В результате получили сложную двухпиковую зависимость, представленную на рис. 2. Зависимость такого типа наблюдали ранее при изучении кинетики реакций замещения лигандов и в случае более простых механизмов [14], чем механизм окисления олефинов. Проведение реакции окисления ЦГ в бинарных системах ДМФ– H_2O и ДМСО– H_2O показало похожую картину влияния X_{H_2O} на R_0 (рис. 3).

Для выбора моделей (гипотез), объясняющих наблюдаемую картину, возникла необходимость в получении информации об изменении состояния Pd(II) в исходной бинарной системе $CH_3CN\text{--}H_2O$ (в присутствии $HClO_4$) при увеличении X_{H_2O} .

Влияние мольной доли воды на УФ-спектры системы $Pd(OAc)_2\text{--}HClO_4\text{--}CH_3CN\text{--}H_2O$

Состав комплексов Pd(II) устанавливали методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре Specord M-40. Спектры регистрировали при комнатной температуре в кварцевой кювете толщиной 1 см и обрабатывали при помощи программного пакета SoftSpectra. Диацетат палладия синтезировали, как

описано в [8]. Исследуемые растворы готовили с $[\text{Pd}] = 0.004 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$ и постоянной ионной силой раствора, равной 1 ($[\text{HClO}_4] + [\text{LiClO}_4] = 1 \text{ M}$). Использовали ацетонитрил фирмы LABSCAN марки HPLC(SG) с чистотой 99.9%.

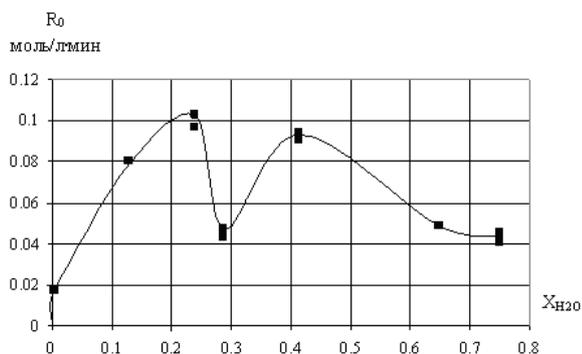


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции R_0 от $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в системе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$. $[\text{HClO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_0 = 0.004 \text{ M}$, $[\text{BQ}] = 0.2 \text{ M}$.

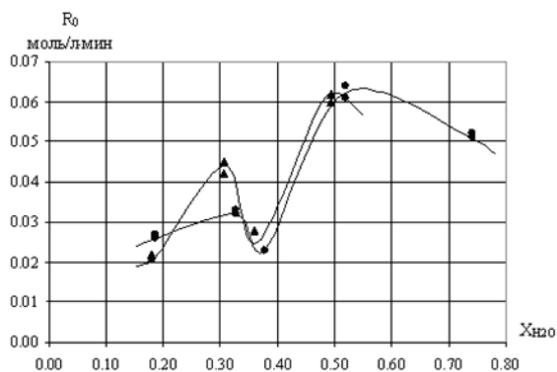


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции R_0 от $X_{\text{H}_2\text{O}}$ в системах $\text{ДМФ}-\text{H}_2\text{O}$ (●), $\text{ДМСО}-\text{H}_2\text{O}$ (▲). $[\text{HClO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $[\text{Pd}]_0 = 0.004 \text{ M}$, $[\text{BQ}] = 0.2 \text{ M}$.

Судя по полученным ранее данным [8], Pd(II) в системе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.288$ присутствует в виде комплексов состава $[\text{Pd}(\text{АН})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}]^{2+}$. Добавление АН к перхлорату палладия приводит к образованию катионов $[\text{Pd}(\text{АН})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ и $[\text{Pd}(\text{АН})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ [15] и, предположительно, $[\text{Pd}(\text{АН})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

Как видно из полученных нами УФ-спектров (рис. 4), состояние Pd(II) существенным образом зависит от мольной доли воды в системе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$. По мере увеличения мольной доли воды от $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017$ до $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.28$ происходит расщепление полосы поглощения при $\lambda = 320 \text{ nm}$ на дублет при $\lambda = 275$ и 320 nm , отвечающий, вероятно, комплексу $[\text{Pd}(\text{АН})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. С дальнейшим увеличением $X_{\text{H}_2\text{O}}$ наблюдается сохранение максимума при $\lambda = 275 \text{ nm}$ и сдвиг полосы поглощения при 320 nm в длинноволновую область к $\lambda = 335-340 \text{ nm}$. Опираясь на ранее полученные данные [15], можно предположить, что указанный сдвиг

полосы соответствует встраиванию в координационную сферу катиона палладия $[\text{Pd}(\text{АН})_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ еще одной молекулы воды с образованием катионного комплекса состава $[\text{Pd}(\text{АН})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Комплекс состава $[\text{Pd}(\text{АН})_4]^{2+}$ в исследуемом интервале $X_{\text{H}_2\text{O}}$ не наблюдался, хотя комплекс состава $[\text{Pd}(\text{АН})_4](\text{BF}_4)_2$ в безводных средах описан в работах [16, 17].

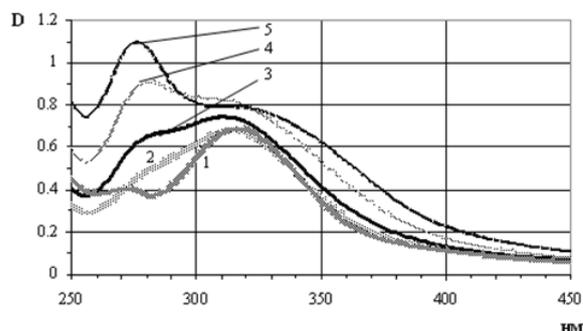


Рис. 4. УФ-спектры $^{[1]}$ Pd(II) в смешанном растворителе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017$ (1), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.13$ (2), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.16$ (3), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.24$ (4), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$ (5), $[\text{Pd}] = 0.004 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$.

Дальнейшее увеличение $X_{\text{H}_2\text{O}}$ вплоть до $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.98$ сопровождается дальнейшим сдвигом полосы при $\lambda = 340 \text{ nm}$ до 360 nm (рис. 5), что свидетельствует, по нашему мнению, об образовании комплекса состава $[\text{Pd}(\text{АН})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ [15]. Интенсивную полосу с максимумом поглощения $\lambda = 275 \text{ nm}$ при $X_{\text{H}_2\text{O}} > 0.6$, зависящую от времени выдерживания раствора, интерпретировать пока не удалось.

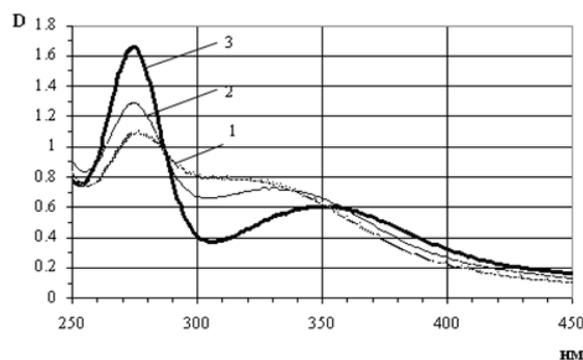


Рис. 5. УФ-спектры $^{[1]}$ Pd(II) в растворителе $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$: $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.34$ (1), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.56$ (2), $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.98$ (3), $[\text{Pd}] = 0.004 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.2 \text{ M}$.

Анализ вероятных моделей влияния состава системы $\text{АН}-\text{H}_2\text{O}$ на кинетику окисления ЦГ

С целью оценки вклада возможных факторов в наблюдаемую скорость реакции – неаддитивных физико-химических свойств бинарного растворителя, таких как сре-

^[1] Спектры регистрировали через 20 мин после приготовления исследуемого раствора (рис. 4 и 5).

ды, состава ассоциатов АН и H₂O и состава исходных комплексов [Pd(АН)_x(H₂O)_{4-x}]²⁺ – использовали различные подходы для описания двухпиковой картины R₀ = φ(X_{H₂O}) (рис. 2).

Модель I. Влияние континуальных неаддитивных свойств системы АН–H₂O описывали регрессионным уравнением (1) [18]:

$$R_0 = \text{Const} + aS_A + bS_B + sS_p \quad (1)$$

где R₀ – начальная скорость реакции окисления, S_p – полярность, S_A – кислотность, S_B – основность среды. Значения этих параметров и методы их определения также приведены в работе [18].

Очевидно (рис. 6), что расчеты по модели I качественно отражают ход экспериментальной кривой и наличие двух максимумов, однако расчетная кривая существенно смещена относительно экспериментальных значений. Эти результаты демонстрируют возможную роль полярности и кислотности среды в появлении экстремумов на зависимости, изображенной на рис. 2. Коэффициенты регрессии a, b и s равны –1.54, –0.10 и 1.05, соответственно, Const = 1.44.

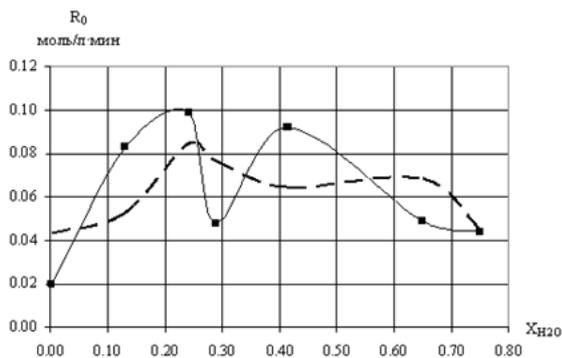


Рис. 6. Зависимость начальной скорости от мольной доли воды: экспериментальные данные (■), расчетные данные по модели I (— —).

В то же время, поскольку вышеуказанные свойства среды сами являются функциями ее брутто-состава, целесообразно перейти к моделям, учитывающим взаимодействия АН и H₂O и зависящим от равновесного состояния компонентов в бинарном растворителе.

Модель II учитывает состояние молекул воды и ацетонитрила в системе АН–H₂O в форме свободных молекул и ассоциатов различного состава (АН)_x(H₂O)_y при постоянных значениях концентраций всех остальных компонентов системы. Целесообразность расчетов по такой модели обусловлена тем, что вода является не только компонентом бинарного растворителя, но и реагентом в изучаемой реакции.

Из литературных данных известно [19–22], что при изменении состава бинарного растворителя АН–H₂O изменяются его физико-химические свойства и

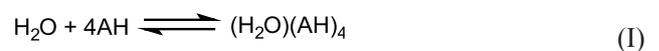
состав кластеров, образующихся в системе. Так, при содержании воды 0.2 < X_{H₂O} < 0.8 бинарный растворитель характеризуется «микронеоднородностью» – наличием больших кластеров (АН)_x(H₂O)_y и (АН)_x(H₂O)_y. При X_{H₂O} > 0.8 кластеры АН, включая смешанные кластеры (АН)_x(H₂O)_y, распадаются. Не исключено, что нуклеофильность молекулы воды как свободной молекулы или входящей в состав ассоциата может быть различной и она будет возрастать при взаимодействии с АН. Такой кластер, концентрация которого зависит от состава бинарного растворителя, может вносить основной вклад в наблюдаемую скорость процесса окисления. Оценка состава смешанного кластера путем оптимизации описания показала, что лучшие результаты получаются с кластером (АН)₄(H₂O) в рамках ниже приведенных уравнений (2-4) и реакции (I) в условиях, когда его концентрация составляет менее 20% от [H₂O]_Σ:

$$R_0 = k[(H_2O)(АН)_4] = kK_1[H_2O][АН]^4, \quad (2)$$

$$[H_2O]_{\Sigma} = [H_2O] + K_1[H_2O][АН]^4, \quad (3)$$

$$[АН]_{\Sigma} = [АН] + 4K_1[H_2O][АН]^4, \quad (4)$$

где K₁ – константа равновесия реакции (I):



Данная модель по-прежнему качественная и формально неадекватна (рис. 7), поскольку дает только мономодальное описание процесса, однако она показывает, что образование смешанных кластеров при варьировании состава растворителя оказывает заметное влияние на начальную скорость реакции окисления.

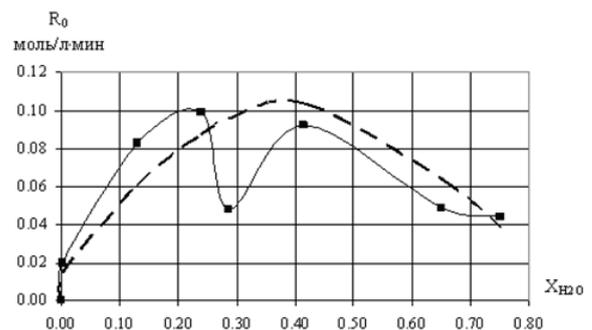
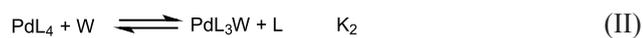


Рис. 7. Зависимость начальной скорости от мольной доли воды: экспериментальные данные (■), расчетные данные по модели II (— —).

Модель III. Как указывалось выше, при изменении X_{H₂O} наблюдается изменение координацион-

ной сферы Pd(II) в исходном катионном комплексе. Логично предположить, что разные по составу катионные комплексы будут проявлять различную каталитическую активность. Поэтому была предпринята попытка проанализировать влияние составов исходного катионного комплекса на начальные скорости реакции окисления ЦГ.

Рассматривали четыре равновесные реакции образования комплексов Pd(II) с компонентами бинарного растворителя ($W-\text{H}_2\text{O}$, $L-\text{АН}$):



Записав скорость реакции окисления уравнением (5) при постоянных концентрациях ЦГ, *n*-бензохинона и H^+ в виде

$$R_0 = \sum R_{0L} = \sum k_L [\text{PdL}_x W_{4-x}], \quad (5)$$

где $x = 4, 3, 2, 1, 0$, и используя материальный баланс по $[\text{Pd}]_\Sigma$

$$[\text{Pd}]_\Sigma = [\text{PdL}_4] \left(1 + \sum_{L=0}^{L=3} K_L \left(\frac{[W]}{[L]} \right)^{4-L} \right), \quad (6)$$

мы установили, что полученная модель также не обеспечивает адекватного описания экспериментальных данных. По-видимому, связывание молекул воды и ацетонитрила в ассоциаты приводит к изменению свободных равновесных концентраций W и L и к смещению вышеуказанных равновесий. В качестве представительного ассоциата бинарной системы был выбран ассоциат L_2W , образующийся по реакции (VI) и близкий по составу к точке минимума на рис. 2.



$$[L]_\Sigma = [L] + 2K_6[L]^2[W], \quad (7)$$

$$[W]_\Sigma = [W] + K_6[L]^2[W], \quad (8)$$

Модель III с учетом стадии (VI) и материальных балансов по $[L]_\Sigma$ и $[W]_\Sigma$ (7, 8) адекватно описывает двухпиковую картину (рис. 8) с константами равновесия $K_2 = 885$, $K_3 = 2 \cdot 10^4$, $K_4 = 1.23 \cdot 10^3$, $K_5 = 1.67 \cdot 10^3$ и $K_6 = 1.86$ и парциальными константами скорости k_L для этих комплексов при $x = 4, 3, 2, 1, 0 - 4.93, 36.3,$

3.67, 177 и 9.30, соответственно. Отметим, что к тому же результату приводит использование других составов ассоциатов, но только с отношением $L/W = 2$, например, L_4W_2 .

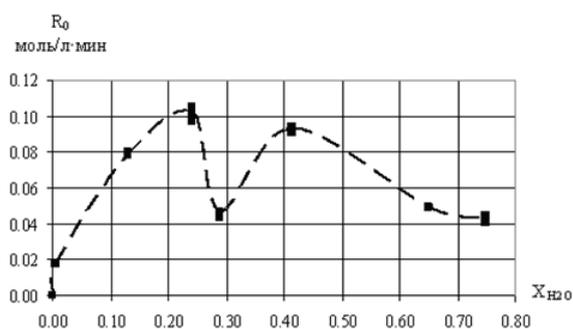


Рис. 8. Зависимость начальной скорости от мольной доли воды: экспериментальные данные (■), расчетные данные по модели III (---).

Набор констант – не единственный, вероятно, из-за большого числа параметров (всего 10) при семи значениях $X_{\text{H}_2\text{O}}$. Исключение равновесия (II), т.е. исключение комплекса PdL_4 , $x = 4$, ухудшает адекватность описания, несмотря на то, что существование комплекса PdL_4 в интервале $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01-0.3$ не подтверждено методом электронной спектроскопии. Максимумы скорости каталитической реакции (рис. 8, левый и правый) в согласии со значениями k_L действительно возникают вблизи максимальных содержаний в растворе комплексов PdL_3W_1 и PdL_1W_3 , соответственно.

Следует отметить, что, несмотря на адекватность описания зависимости начальной скорости реакции окисления от состава бинарного растворителя в рамках модели III, эта модель является весьма упрощенной. Она не учитывает замещение лигандов при образовании π -комплексов с ЦГ, влияние $X_{\text{H}_2\text{O}}$ на изменение свойств H^+ (от концентрации которого растет скорость реакции), связанного с H_2O или АН, а также сольватацию интермедиатов и реагентов (модель I).

Для учета дополнительных эффектов и элементарных стадий и проверки адекватности модифицированной модели (модель IV) необходимы дополнительные экспериментальные данные по R_0 с различными концентрациями ЦГ и H^+ .

Выводы

1. Проведено математическое моделирование фазовых равновесий в трех- и четырехкомпонентных системах, включающих бинарный растворитель АН– H_2O , циклогексен и циклогексанон. Расчетными и натурными экспериментами установлено образова-

ние трехфазной системы АН–Н₂О–ЦГ.

2. Выбрана гомогенная область для проведения кинетических исследований влияния состава бинарного растворителя на скорость реакции окисления циклогексена.

3. Методом УФ-спектроскопии исследовано состояние Pd(II) в системе АН–Н₂О.

4. Проанализированы три модели для описания эффектов влияния среды на скорость реакции окисления циклогексена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 10–03–00326, 13–03–00450).

Список литературы:

1. Моисеев И.И. π -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 242 с.
2. Henry P.M. Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. Dordrecht: Reidel, 1980. 455 p.
3. Jira R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9034–9037.
4. Keith J.A., Henry P.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9038–9049.
5. Tsuji J., Minato M. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 3683–3686.
6. Bäckvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 2885–2888.
7. Miller D.G. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924–2927.
8. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Захарова Д.С., Одинцов К.Ю., Петров И.В., Истомина О.Ю., Кацман Е.А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. С. 715–727.
9. Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Челкин А.А., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Сб. тезисов докладов XIV Международн. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии–2012». Тула, 2012. С. 48.
10. Захарова Д.С., Черткова О.А., Челкин А.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2013. № 3. С. 843–853.
11. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971, 848 с.
12. McBain J.W., Lissant K.J. // J. Phys. Colloid Chem. 1951. V. 65. P. 655–662.
13. Stephenson R.M.J. // Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.
14. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
15. Hellquist B., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3620–3623.
16. Schramm R.F., Wayland B.B. // Chem. Commun. 1968. P. 898–899.
17. Murahashi M., Nagai T., Okuno T., Matsutani T., Kurosawa H. // J. Chem. Comm. 2000. P. 1689–1690.

18. Catalán J., Díaz C, García-Blanco F. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. P. 575–580.

19. Wakisaka A., Abdoul-Carime H., Yamamoto Y., Kiyozumi Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 369–374.

20. Takamuku T., Tabata M., Yamaguchi A. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8880–8888.

21. Bertie J.E., Lan Z. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 4111–4119.

22. Shin D.N., Wijnen Jan W., Engberts Jan B.F.N., Wakisaka A. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6759–6762.

References:

1. Moiseev I.I. π -Komplekсы v zhidkofaznom okislenii olefinov [π -Complexes in liquid phase oxidation of olefines]. Moscow: Nauka. 1970. 242 p.
2. Henry P.M., Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. Dordrecht: Reidel, 1980. 455 p.
3. Jira R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9034 – 9037.
4. Keith J.A., Henry P.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9038–9049.
5. Tsuji J., Minato M. // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 3683–3686.
6. Bäckvall J.-E., Hopkins R.B. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 2885–2888.
7. Miller D.G. Improved // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924–2927.
8. Temkin O.N., Bruk L.G., Zakharova D.S., Odintsov K.Yu., Katsman E.A., Petrov I.V., Istomina O.Yu. // Kinetics & Catalysis. 2010. V. 51. № 5. P. 691–703.
9. Zakharova D.S., Semenyako A.N., Chertkova O.A., Chelkin A.A., Katsman E.A., Bruk L.G., Temkin O.N. // Books of abstracts XIV Int. scientific conference «High-tech in chemical engineering 2012»] Tula. 2012. P. 48.
10. Zakharova D.S., Chertkova O.A., Chelkin A.A., Bruk L.G., Temkin., O.N. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2013. V. 62. № 3. P. 844–846.
11. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropnie smesi. Spravochnik [Azeotropic mixture. Handbook]. Leningrad: Khimiya. 1971, 848 p.
12. McBain J.W., Lissant K.J. // J. Phys. Colloid Chem. 1951. V. 65. 655–662.
13. Stephenson R.M.J. // Chem. Eng. Data. 1992. V. 37. P. 80–95.
14. Burger K. Solvataciya, ionnye reakcii i kompleksoobrazovanie v nevodnyh sredah [Solvation, ionic reactions and complexes formation in non-aquatic media]. M.: Mir, 1984. 256 p.
15. Hellquist B., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 3620–3623.

16. Schramm R.F., Wayland B.B. // Chem. Commun. 1968. P. 898–899.
17. Murahashi M., Nagai T., Okuno T., Matsutani T., Kurosawa H. // J. Chem. Comm. 2000. P.1689–1690.
18. Catalán J., Díaz C., García-Blanco F. // Org. Biomol. Chem. 2003. V. 1. P. 575–580.
19. Wakisaka A., Abdoul-Carime H., Yamamoto Y., Kiyozumi Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 369–374.
20. Takamuku T., Tabata M., Yamaguchi A., et al., // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8880–8888.
21. Bertie J.E., Lan Z. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 4111–4119.
22. Shin D. N., Wijnen Jan W., Engberts Jan B. F. N., Wakisaka A. // J. Phys. Chem. B 2001. V. 105. P. 6759–6762.