Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 544.473

На правах рукописи

БӘКІРОВА БОТАГӨЗ САНАТҚЫЗЫ

Каталитические превращения олефинов

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные руководители:
доктор химических наук,
ассоциированный
профессор Акбаева Д.Н.

PhD, профессор
Технического Университета
г. Кайзерслаутерн, Германия
Хельмут Зитцманн

Республика Казахстан
Алматы 2019

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ……		3
ВВЕДЕНИЕ……..		4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……		8
1.1	Каталитическое окисление ненасыщенных соединений в присутствии полимерметаллических комплексов……..	8
1.2	Каталитические реакции, ускоряемые смешанными системами...	18
1.3	Примение полимерметаллических комплексов в катализе…….	25
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ……		35
2.1	Методика приготовления комплексов ПВП-$PdCl_2$, ПВП-$CuCl_2$ и ПВП-$FeCl_3$……	35
2.2	Реактивы и растворы……...	36
2.3	Методы исследования состава полимерметаллических комплексов……...	37
2.3.1	Потенциометрическое титрование……	37
2.3.2	Кондуктометрическое титрование	40
2.4	Методика исследования реакции окисления октена-1 в водно-органических растворах в присутствии смешанных катализаторов……..	40
2.5	Анализ продуктов……	42
2.6	Методы ЭПР-, ИК-спектроскопии и оптической микроскопии….	42
2.7	Методика обработки экспериментальных данных……..……	42
2.8	Ошибки эксперимента……	44
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ……		45
3.1	Физико-химическое исследование состава и структуры комплексов палладия, меди и железа с ПВП…….....	45
3.2	Окисление октена-1 неорганическими окислителями в присутствии катализатора Pd(II)(ПВП) в инертной атмосфере….	54
3.3	Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в ДМСО……...……	62
3.4	Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в ДМФА…..……	74
3.5	Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Fe(III)(ПВП)…..…	84
3.6	Ключевые реакции……	87
3.7	Кинетические и активационные параметры…..……	88
3.8	Оценка термодинамической вероятности протекания реакции….	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..		92
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ……..		93

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

τ – время, мин
P_{O2} – парциальное давление кислорода в газовой фазе, Па
V – скорость поглощения кислорода, л/мин
W – скорость реакции, моль/мин
k – константа скорости реакции
T – температура, ^{o}C
ИК – инфракрасная спектроскопия
СЕМ – сканирующая электронная микроскопия
ПМК – полимерметаллический комплекс
ПВП – поливинилпирролидон
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА – диметилформамид
Кат – катализатор
TON – turnover number или продуктивность катализатора, число каталитических циклов, моль продуктов/(моль Кт)
TOF – turnover frequency, или число оборотов в единицу времени, осуществляемых одной молекулой катализатора, моль продуктов/(моль Кт·ч)

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена каталитическому превращению октена-1 в присутствии полимерметаллических катализаторов.

Актуальность темы исследования. В настоящее время в нефтехимии в основном используются гетерогенные катализаторы, причем их активность и селективность зачастую невысока, а условия проведения реакций требуют значительных энергозатрат. Высокая активность и селективность, мягкие условия проведения реакции являются основными достоинствами гомогенных металлокомплексных каталитических систем. Они нашли применение в таких крупнотоннажных процессах, как производство уксусной кислоты, карбонилирование метанола, ацетальдегида из этилена, пропиленоксида эпоксидированием, бутаналя и высших альдегидов гидроформилированием алкенов. Открытие каталитических систем, основанных на комплексах палладия, и процесса окисления олефинов до альдегидов и кетонов (Вакер процесс) и до ацеталей, кеталей и енольных эфиров в растворах $PdCl_2$ и $CuCl_2$ стимулируют исследования, направленные на модифицирование каталитических систем и условий окисления для повышения скорости и селективности реакций по синтезу кетонов из высших α-олефинов и циклоолефинов. Недостатками известных по литературе процессов являются их высокая энергоёмкость и использование дорогостоящих реагентов.

Широкое использование гомогенных металлокомплексных катализаторов в промышленности ограничено прежде всего существующими дорогостоящими процедурами отделения катализаторов от продуктов реакции, что затрудняет их повторное использование. Использование двухфазного катализа является возможным путём решения указанной проблемы. Идея была предложена еще в начале 70-х годов прошлого века для водорастворимых катализаторов и металлокомплексного катализа в расплавах солей. Двухфазный катализ предполагает минимизировать применение вспомогательных веществ и он ориентирован прежде всего на экологически приемлемые растворители.

Систематическое изучение кинетики и механизма, выявление природы каталитически активных интермедиатов в каталитическом режиме окисления непредельных соединений с целью получения ценных кислородсодержащих соединений в растворах диметилсульфоксид-вода и диметилформамид-вода в кислородной среде в присутствии полимерметаллических комплексов, ранее не проводилось.

Казахстан является крупнейшим сырьевым поставщиком углеводородов. Но в Республике отсутствуют отечественные технологии по глубокой переработке углеводородного сырья. Развитие исследований в области двухфазного гомогенного катализа инициируется необходимостью поиска и разработки новых катализаторов для процессов органического и тонкого органического синтеза, изучения кинетических закономерностей и механизмов формирования и функционирования активных в окислении непредельных

соединений с участием новых палладий-полимер комплексов в качестве катализаторов и со-катализаторов.

Целью исследования является разработка эффективных смешанных каталитических систем на основе полимерметаллических комплексов $PdCl_2$-ПВП, со-катализаторов ($CuCl_2$-ПВП, $FeCl_3$-ПВП) (где ПВП – поливинилпирролидон) и неорганических окислителей (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в бифазных водно-органических средах в инертной и кислородной атмосфере для окисления октена-1 в мягких условиях; изучение кинетики и установление ключевых стадий, оптимальных условий и расчёт кинетических и активационных параметров процесса.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- разработать полимерметаллические катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ряда неорганических окислителей, изучить их состав и структуру;

- исследовать реакцию окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O, идентифицировать основные продукты реакции;

- изучить кинетику реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O;

- рассмотреть влияние температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен-1, кислород) на стабильность каталитических систем;

- исследовать стабильность разработанных каталитических систем.

Объект исследования – полимерметаллические комплексы палладия(II), меди(II), железа(III), поливинилпирролидон, окислители, октен-1, катализ.

Предмет исследования – реакция окисления октена-1 в присутствии смешанных каталитических систем на основе полимерметаллических комплексов палладия(II), меди(II), железа(III) и неорганических окислителей.

Методы исследования. В работе использованы методы кондуктометрии, потенциометрии, инфракрасной спектроскопии, электронной спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии, химического моделирования, химической кинетики для решения поставленных задач. Эксперименты проводили на термостатированной установке с интенсивно встряхиваемым непроточным стеклянным безградиентным термостатированным реактором типа «каталитическая утка», снабжённым потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической бюреткой.

Новизна работы. Наиболее существенными являются следующие результаты:

- разработаны полимерметаллические катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ряда неорганических окислителей, изучены их состав и структура;

- выявлены закономерности реакций окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом, в присутствии смешанных катализаторов в водно-

органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O, идентифицированы основные продукты реакции;

- впервые изучена кинетика реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O;

- рассмотрено влияние температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен-1, кислород) на стабильность каталитических систем;

- впервые исследована стабильность разработанных каталитических систем.

Были изучены новые и селективные реакции окисления октена-1 в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O в присутствии смешанных биметаллических катализаторов $PdCl_2$(ПВП)-со-катализатор ($CuCl_2$-ПВП, $FeCl_3$-ПВП) и неорганических окислителей (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в аэробных и анаэробных условиях. Определены кинетические и активационные параметры реакции, найдены оптимальные условия окисления октена-1 кислородом. Реакции окисления октена-1 в водно-органических растворах протекают по стадийным редокс-механизмам.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Работа выполнялась в рамках проектов, финансируемых МОН РК: 3662/ГФ4 «Разработка каталитических процессов окисления и гидрогенизации с целью получения органических соединений из жёлтого фосфора, спиртов и ненасыщенных углеводородов» (№ госрегистрации 0115РК01013, 2015-2017 гг.); 3444/ГФ4 «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья» (№ госрегистрации 0115РК00515, 2015-2017 гг.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработка полимерметаллических катализаторов на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ПВП, ряда неорганических окислителей, изучение их состава и структуры, расчёт термодинамических характеристик (энергия Гиббса, изменения энтальпии, изменения энтропии).

2. Исследование реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O, идентифицирование основных продуктов реакции.

3. Изучение кинетики реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O.

4. Изучение влияния температуры и концентрации компонентов (катализатор, со-катализатор, октен-1, кислород) на стабильность каталитических систем.

5. Исследование стабильности разработанных каталитических систем.

Теоретическая и практическая значимость темы работы. Синтезированы и исследованы комплексы на основе хлоридов палладия(II) меди(II), железа(III), модифицированные ПВП, и ряда неорганических

окислителей. Полученные комплексы протестированы в реакции окисления октена-1 кислородом и неорганическими окислителями в водно-органических растворах. Определены кинетические и активационные параметры реакции, найдены оптимальные условия окисления октена-1 кислородом. Изученные реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии разработанных смешанных каталитических систем $PdCl_2$(ПВП)-со-катализатор, благодаря высокой скорости и селективности, могут быть использованы для синтеза кислородсодержащих соединений в мягких условиях.

Апробация практических результатов работы. Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях, семинарах и форумах: Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі-2016», «Фараби әлемі-2017», «Фараби әлемі-2018» (г. Алматы); 3-я Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов» (27-29 апреля 2017 г., г. Новосибирск); 4-ая Международная Российско-Казахстанская школа-конференция «Химические технологии функциональных материалов», проходивших в КазНУ им. аль-Фараби (12-13 апреля 2018 г., г. Алматы); VI Межвузовский конкурс-конференция научных работ им. А.А. Яковкина «Физическая химия - основа новых технологий и материалов» (21 ноября 2017 г., Санкт-Петербург); Международная научно-техническая конференция «Экология и ресурсосбережение в нефтехимии и нефтепереработке» (15 декабря 2017 г., г. Салават).

Публикации. По результатам проведённых исследований по теме диссертационной работы было опубликовано в соавторстве 13 научных трудов, в том числе: 3 статьи, из списка, рекомендованного Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; 1 статья в международном научном издании, входящем в базу данных компаний Scopus и Thomson Reuters; 1 патент РК; 8 материалов и тезисов в международных, республиканских научных симпозиумов и конференций (из них 7 – в материалах зарубежных конференций).

Личный вклад автора заключается в анализе литературы и проведении патентных исследований, выполнении большей части экспериментальной работы, выполнении физико-химических исследований, участии в анализе, обработке и интерпретации опытных данных, обобщении выводов.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 100 страницах, состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованных источников из 100 наименований и включает 16 таблицы и 72 рисунка.

Благодарности. Автор выражает искреннюю признательность научным руководителям: д.х.н., ассоц.профессору Акбаевой Дине Наурызбаевне и профессору Зитцману Хельмуту за постоянную поддержку, помощь в работе, полезные советы и консультации. Автор также благодарит сотрудников Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (г. Алматы) и аналитической лаборатории Технического университета г. Кайзерслаутерн (Германия) за помощь в проведениии экспериментов и анализов.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Каталитическое окисление ненасыщенных соединений в присутствии полимерметаллических комплексов

Реакция окисления этилена кислородом или же воздухом до ацетальдегида в присутствии хлорида палладия(II) и со-катализатора хлорида меди(II), называемая Вакер-процессом, является одним из ранних примеров промышленного гомогенно–каталитического процесса, внедрённым в производство немецкой компанией «Wacker Chemie». Данный процесс состоит из следующих стадий:

- поскольку хлорид палладия(II) плохо растворим воде, то для его полного растворения в реакционную среду добавляют соляную кислоту для образования комплексного иона $[PdCl_4]^{2-}$;
- далее образовавшийся комплексный ион взаимодействует с этиленом до образования комплексного аниона $[Pd(C_2H_4)Cl_3]^-$;
- благодаря транс–эффекту этилена во внутренней сфере идет замещение хлоридных лигандов на воду;
- координированный этилен проявляет электрофильные свойства и это делает его более доступным к атаке нуклеофильными реагентами, что приводит к образованию гидроксипалладированного комплекса $[Pd(H_2O)Cl_2(CH_2CH_2OH)]^-$ (данный продукт был выделен и охарактеризован Д.А.Вайтом);
- в конце процесса протекает 1,2–перенос водорода в интермедиате и удаление из β–гидроксиэтильного лиганда водорода с образованием гидридного комплексного аниона $[Cl_2(H_2O)PdH]^-$ и продукта реакций;
- образовавшийся металлический Pd(0) окисляется *in situ* хлоридом меди(II) до двухвалентного состояния (открытие Шмидтом и его сотрудниками), далее восстановленная медь окисляется воздухом или кислородом.

Внимание ученых привлекло расположение этилена во внутренней сфере π–комплекса и его склонность взаимодействовать с реагентами нуклеофильного характера, влияние других лигандов, металла-комплексообразователя на подвижность олефинового лиганда.

В 1951 г. М.Д. Дьюар предложил идею, согласно которой связь металла с непредельными соединениями осуществляется одновременно за счет связывающей и разрыхляющей орбиталей. Основываясь на эту теорию, Дж. Чатт и Л.А. Данканcон объяснили связь между ионом платины(II) и этиленом в соли Цейзе и расположение олефина в координационной сфере. По мнению ученых σ–связь в металл–этилен фрагменте образуется при перекрывании заполненной электронами π–связывающей орбитали олефина с вакантной dsp^2–гибридной обриталью иона металла. Обратная π–связь образуется за счет перекрывания заполненной гибридной 5d6p–орбитали иона металла–комплексообразователя с разрыхляющей π–обриталью непредельного соединения. Из этого следует, что молекула этилена расположена

перпендикулярно плоскости комплекса, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

При координации непредельного лиганда к положительно заряженному иону металла–комплексообразователя должна снижаться их склонность к электрофильному присоединению. Это происходит вследствии смещения электронной плотности с π–связывающих орбиталей на вакантную орбиталь Me^{n+}. Образование обратной π–дативной связи не компенсирует это смещение электронной плотностью. В результате чего атом углерода при двойной связи становится более положительным и координированные олефины могут реагировать с нуклеофильными реагентами. Р. Хоффман и О. Эйнштейн данное теоретическое предположение доказали, выполнив квантово–химические расчеты и пришли к выводу, что активация непредельного соединения в координационной сфера возможна, но при условии асиммитричного расположения последнего. Здесь уместно акцентировать внимание на заряд других лигандов во внутренней сфере π-комплекса, так как положительный заряд центрального атома внесет свой вклад в нуклефильное взаимодействие олефинового лиганда, он его усиливает или же понижает. Поэтому на практике отрицательно заряженные лиганды заменяют на нейтральные [1,2 - 65 стр].

Стадия замещения хлорид-ионов на воду по причине сильного транс-влияния координированного этилена требует дополнительного обсуждения. С другой стороны, внедрение требует лиганд по цис–положению. Из работ Шмидта, Моисеева, Генри следует [3 - 249 стр], что значительная концентрация цис–молекул в реакционной среде обеспечивается вследствии обратимой изомеризации, которая протекает через образование промежуточного пентакоординиционного соединения по схеме, представленной на рисунке 1:

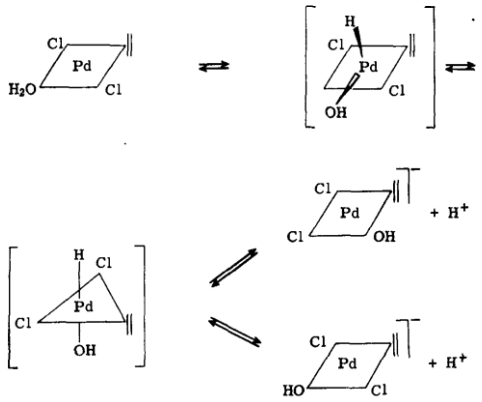


Рисунок 1 – Механизм образования промежуточного пентакоординационного соединения

На первый взгляд, кажется, что Вакер процесс соответствует требованиям «зеленой химии», но подробное изучение выявляет некоторые противоречия:

- неосторожное использование кислорода может привести к взрыву;

- хлорид палладия(II) – труднорастворимая соль, для полного растворения которой нужно применять соляную кислоту; в этом случае, коррозия оборудования неизбежна;

- важно минимизировать эксплуатацию органических растворителей, заменив их водой, но система $PdCl_2/CuCl_2$ мало растворима в воде;

- употребление хлоридсодержащих соединений вовлечет собой образование экологически небезопасных, вредных веществ;

- иногда не хватает стехиометрического количества хлорида меди(II) для полного окисления палладия(0) до двухвалентного состояния последнего, в реакционной среде вследствие этого формируются неактивный металл палладия из переходного атома Pd^0; с другой стороны, ионы меди очень ядовитые для жизнедеятельности живых организмов в воде, так как все производственные отходы разливаются на водные источники, нужно отметить, в данном случае вредность определяется не количеством, а природой вещества;

- повторное использование системы невозможно;

- селективное проведение Вакер-окисления высших алкенов трудно, при этом, параллельно идет процесс изомеризации.

В последнее время в мировой науке бурно развиваются технологии, связанные с созданием новых полимерных композитов, так как комплексы металлов с высокомолекулярными соединениями обладают совокупностью заданных физико-химических и биологических свойств, имеющих практическое применение в разных отраслях жизни. Они используются в биоорганической индустрии, очистке сточных вод, гидрометаллургии, концентрировании. Более того, полимерметаллические комплексы имеют ряд важных свойств, такие как каталитические, магнитные, пористость, хиральность [4], биоразлагаемость, нетоксичность, соответственно, их негативное воздействие на окружающую среду невелико. Последний параметр является важным условием и основной движущей силой развития метода синтеза полимерметаллических комплексов.

Координационные соединения представляют собой высокоорганизованные структуры, в которых центральный атом переходного металла может быть стабилизирован органическими и элементорганическими лигандами, содержащими гетероатомы (O, S, N, P и др.) в качестве структурных элементов для связи с d–металлами [5 – 13 стр]. Имеется ряд причин, из-за которых координационные соединения широко применяются в гомогенном катализе. Это легкоотделяемость громоздных гомогенных катализаторов от продуктов реакций в отличие от низкомолекулярных аналогов; возможность контроля электрофильных свойств алкенов, координированных в π–комплексы; активация молекулы в координационной сфере за счет обмена электронной плотности по σ–связи от алкена к иону переходного металла или же наоборот, по π–связи от металла на π^*–антисвязывающую орбиталь олефина (об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [3 – 135 стр]; растворимость многих ПМК позволяет обеспечивать легкий контакт катализатора и субстратов; исследовать механизм и закономерности каталитических процессов намного проще в растворимых системах. Два самых

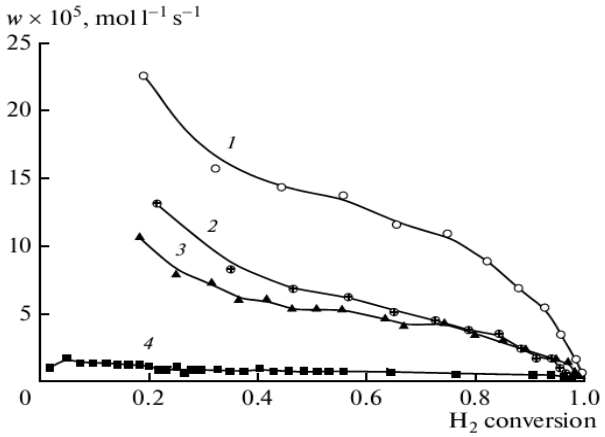
главных достоинства высокомолекулярных соединений переходных металлов это мягкие условия процесса и избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакций, селективность катализаторов, полученных на основе этих соединений (матричный эффект лигандов [5 - 8 стр, 3 – 204 стр]).

Иммобилизация каталитически активных металлов по функциональным группам полимеров имеют ряд преимуществ как легкая отделимость полимера и связанного с ним компонента из реакционной смеси; простота выполнения технологического процесса; возможность многократного использования [6-8]. Так авторы работы [9] подробно изучили полимерметаллический катализатор с одним, тремя и пятью метиленовыми группами. Катализатор с пятью метиленовыми группами проявляет большую каталитическую активность. Данный результат объясняется тем, что реагирующие функциональные группы расположены далеко от полимерной матрицы и огромная часть этих групп в растворе, а незначительная часть оказывает стерический эффект на матрицу. Это явление наилучшим образом влияет на взаимодействие между субстратом и полистирол – дикетоновым комплексом палладия. Было исследовано влияние структурных характеристик β-дикетоновых лигандов, имеющих в своем составе $–C_6H_5$, $–C_6H_4Me$, $–C_6H_4OMe$, $–C_6H_4Br$, $–C_6H_4NO_2$ группы, на активность иммобилизированных на полистироле металлокомплексов. Из окислительных процессов, протекающих в присутствии вышеуказанных катализаторов, следует, чем легче лиганд отдает свои электроны, тем сильнее выражается каталитическая активность β-дикетонов. Электроны, отдающие метокси- и метильную группы, увеличивают электронную плотность лиганда, тем самым делают электроны доступными в координационной сфере. За счет повышения основности хелатного кольца, усиливается π–связь между металлом и олефином. Последняя связь образуется из-за перехода электронов от dπ-орбитали металла на π^*-анти–связи, расположенные в орбиталях олефина. С другой стороны, по природе электроноакцепторные (electron–withdrawing) бромо- и нитро - группы, уменьшают электронную плотность в координационной сфере, соответственно, эффективность катализатора.

Нольвалентный палладий и его комплексы, наноразмерные соединения, известны как эффективные и селективные катализаторы для многих органических реакций, например, арилирование алкенов [10,11], гидрирование диенов, олефинов [12], ненасыщенных спиртов [13]. Наночастицам металла свойственны агрегатная нестабильность и склонность к агломерации. Поэтому наночастицы иммобилизируют на поверхности носителей (оксиды металлов, цеолит, углерод) или же стабилизируют лигандами.

Так, авторы [14] синтезировали полимер-иммобилизированные наночастицы палладия на поверхности неорганических носителей методом фронтальной полимеризации и протестировали каталитические свойства последних в реакции гидрирования ряда ненасыщенных соединений. Каталитические свойства протестированных композиционных материалов зависели от условий формирования наночастиц Pd, например, использование разных условий фронтальной полимеризации в инертной атмосфере или пост-

термальная обработка при 100-150 °С в восстановительной атмосфере водорода (рисунок 2). С увеличением температуры восстановительной пропитки нанокомпозитов скорость гидрирования циклогексена уменьшается. Это объясняется тем, что при высоких температурах агломерация наночастиц палладия увеличивается.



(1) фронтальная полимеризация в самогенерируемой атмосфере; (2) фронтальная полимеризация в восстановительной атмосфере при 118-120 °С; (3) фронтальная полимеризация в восстановительной атмосфере при 104-106 °С; (4) фронтальная полимеризация в восстановительной атмосфере при 150 °С

Рисунок 2 – Зависимость скорости гидрирования циклогексена водородом в присутствии поли-PdAAm/SiO_2, приготовленных в разных условиях

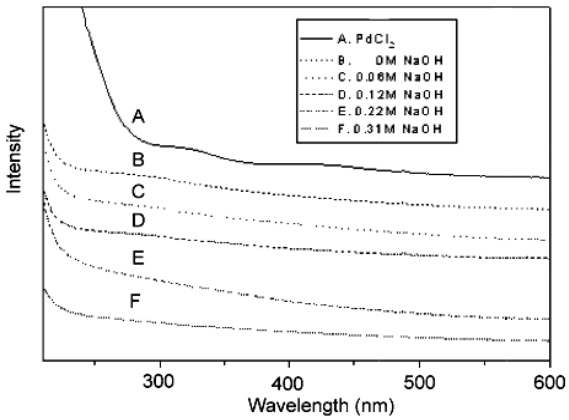
Побочной реакцией при гидрировании аллиловых спиртов служит изомеризация субстратов, иногда даже оказывая доминирующий эффект над основным процессом. При использовании поли-PdAAm/SiO_2, поли-PdAAm/Al_2O_3 главным продуктом гидрирования аллилового спирта оказался – пропанол-1, также был идентифицирован пропинальдегид, но в малых количествах (около 2 % в присутствии поли-PdAAm/Al_2O_3, 5 % в присутствии поли-PdAAm/SiO_2). Высокая скорость реакций в присутствии поли-PdAAm/ SiO_2 достигается за счет более развитой поверхности катализатора и специфической особенности адсорбции субстрата. И здесь необходимо отметить, что каталитическая автивность данного катализатора сохранялась до десяти циклов. Для изучения влияния стерического фактора на селективность катализатора был выбран пространственно затрудненный C_{20} ацетиленовый спирт. Как показали результаты проведенных экспериментов, реакция гидрирования здесь проходит намного медленнее, по сравнению с аллиловыми спиртами. Этот факт можно растолковать на основании диффузионного ограничения, которое в свою очередь, затрудняет попадание реагентов на автивные части катализатора.

Многие исследования показывают, что каталитическая активность и селективность катализаторов на основе наночастиц связаны с их размерами и дисперсностью [15,16]. Наночастицы палладия используются как катализатор в

индустрии печатной платы, где они инициируют электролиз медной ванны. В ходе активации коллоидных частиц на основе палладия на изолирующие, субстраты адсорбируют эпокси- или полиимидную группы для активации осаждения химически легированной меди. Обычно используют активатор на основе Pd/Sn [17], который стабилизируется за счет Sn^{2+} слоев и их противоионы предотвращают объединение Pd. Однако, данной системе свойственна нестабильность, так как Sn^{2+} легко окисляется воздухом до Sn^{4+} и не позволяет сохранить коллоидную структуру. Химические препаративные методы для синтеза наночастиц, включающие химическое восстановление ионов металла в присутствии стабилизаторов, таких как полимеры, лиганд, поверхностно-активные вещества, растворители, которые защищают от агломерации и предоставляют возможность изолирования наночастиц [18].

Среди существующих методов, система на основе ПВП (поливинилпирролидон)–Pd очень практична, так как возникает возможность легко варьировать условия синтеза (восстановливающий агент, температура, молекулярная масса полимера, pH, время реакции) [19]. Авторы работы [20] усовершенствовали метод синтеза наночастиц палладия. Стабильные и единообразные наночастицы Pd защищены ПВП и просинтезированы в чистом этиленгликоле (ЭГ) при комнатной температуре добавлением восстанавливающего агента в виде гидроксида натрия. Модифицированный метод очень прост, он устраняет расход токсичного восстанавливающего агента. Как видно из рисунка 3, процесс абсорбции зависит от концентрации NaOH, растворенного в ЭГ. На образцах A и B раствор имеет желтый цвет; C и D, где концентрация гидроксида натрия соответственно 0,06 M и 0,12 M, показали слабую абсорбцию, сответствующая невосстановленному Pd(II); когда концентрация NaOH увеличилась на 0,22 и 0,31 M, раствор почернел. Результаты ИК-спектроскопии и Толленс теста (Tollens test) показали, что при добавлении растворенного в этиленгликоле гидроксида натрия, в вышеупомянутых системах образуется соединение с группой –CHO. Таким образом, в данных условиях Pd(II) легко восстанавливается до металлического палладия. Цвет раствора при этом менялся от желтого до черного.

Оценка работоспособности наночастиц была проведена с измерением количества осажденных частиц меди на образцах ППП (производство печатной платы). Сначала эпокси субстраты были погружены на Pd/ПВП/ЭГ, потом на электролизер медной ванны. Как показали результаты СЭМ, эпокси субстраты полностью покрываются медью. Если сравнить модифицированную систему с Pd/Sn, их количество адсорбции на эпокси субстратах одинаково и количество медного осадка тоже сопоставимо. Pd/ПВП/ЭГ имеет ряд преимуществ: во-первых, в Pd/Sn систему нужно добавить катализатор для исключения из окружения Pd Sn^{2+}ионов; во-вторых, с коммерческой точки зрения, использование палладия для электролизного покрытия металла очень дорого, но палладий берется в малом количестве, соответственно, промышленная цена тоже низкая; в-третьих, наночастица, защищенная ПВП стабильная.



A – $PdCl_2$; B – 0; C – 0,06; D – 0,12; E – 0,22; F – 0,3 М

Рисунок 3 – УФ-спектры формирования коллоидных наночастиц Pd после добавления разных концентраций гидроксида натрия, растворенного в ЭГ

Полиэтиленгликоль недорогой, нелетучий, безопасный растворитель. Сверхкритический диоксид углерода, с экономической и экологической точки зрения, представляет большой интерес в реакциях окисления. Но, использование диоксида углерода в качестве реакционной среды лимитируется трудностями образования нежелательных продуктов [21]. В работе [22] изложены результаты научных наблюдений, связаные с окислением стирола в присутствии $PdCl_2$/CuCl в бифазной среде на основе скCO_2 в аэробных условиях (рисунок 4).

Нужно отметить, что в присутствии ПЭГ селективность реакции растет. Данный факт объясняется нижепредставленными причинами:

- ПЭГ легко смешивается с субстратами;
- полимер с ионами металла образует координационные соединения;
- расширяется CO_2 и за счет этого изменяются его характеристики, такие как вязкость, скорость диффузии.

Одной из важных характеристик полимерметаллических катализаторов, можно назвать возможность их повторного использования. В скCO_2/ПЭГ-300 системе конверсия составила 100 %, а выход ацетофенона – 92 %. Как показали результаты реакций вместе с ацетофеноном выходит бензальдегид и по этой причине авторы продолжили исследование. Как ни странно, в среде $PdCl_2$ модифицированный с полиэтиленгликолем, конверсия стирола достигала 100 % и выход бензальдегида, ацетофенона, бензойной кислоты – 30 %, 35 %, 29 % соответственно. Получается, бифазное окисление стирола приводит к двум основным продуктам – бензальдегиду и ацетофенону. Селективность процесса зависит от присутствия или отсутствия со-катализатора в виде хлорида меди(I) и от давления.

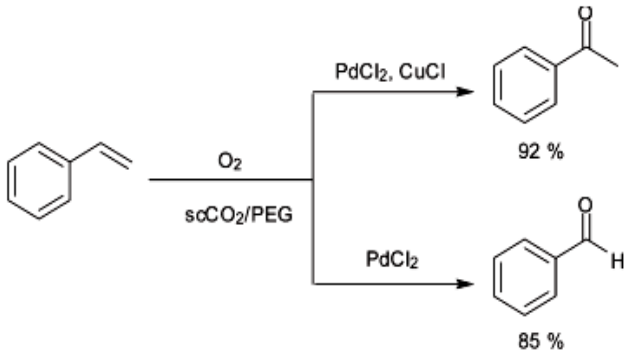


Рисунок 4 – Аэробное окисление стирола в скCO$_2$/ПЭГ

Варьирование давления от 0 до 20 MPa показало, что общее давление системы незначительно влияет на эффективность катализатора, а давление диоксида углерода оказывает влияние на селективность катализатора, и в ходе данной реакции основным продуктом является ацетофенон. Хотя, проведение реакции под более высоким давлением чем 20 MPa, не приводит к образованию ацетофенона. Это обусловлено затруднением взаимодействия между субстратом и катализатором.

Полуоксометаллаты используются и в кислотном, и в окислительном катализе. Аналогично замещенные полиоксометаллатами бренстедовские кислоты в гетерополикислотах и льюисовские кислоты в лантаноидах относятся к кислотному катализу [23,24]. Полиоксометаллаты имеют благоприятный окислительный потенциал и активные транзитные металлические центры, полезные для переноса электронов в реакциях окисления и активации доноров кислорода [25]. В статье [26] изложены результаты окисления алкенов в присутствии металлорганического полиоксометаллатного гибридного катализатора. Механизм синтеза гибридного катализатора показан на рисунке 5.

В реакции окисления октен-1 кислородом в водно-органической среде активность Pd^{II} (15-краун-5-фенант)Cl_2 + $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ выше, чем $PdCl_2$, а также по сравнению с Pd^{II}(фенант)Cl_2 или Pd^{II}(фенант)Cl_2 + $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ тоже выше. Когда в роли окислителя выступал оксид азота(I), то не было обнаружено альдегидов, а использование других катализаторов (Pd^{II}(фенант)Cl_2 или Pd^{II}(фенант)Cl_2 + $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$) в тех же условиях показало, что селективность падает.

Как показано в работе [27] в процессе окисления алкенов в присутствии $Pd(OAc)_2$ использование молибдованадофосфатов и кислорода делают условия реакций более мягкими и возможными, например, окисление циклопентена до циклопентанона проходят при очень жестких условиях, а с добавлением NPMoV/O_2 реакция идет в мягких условиях и выход продукта очень велик.

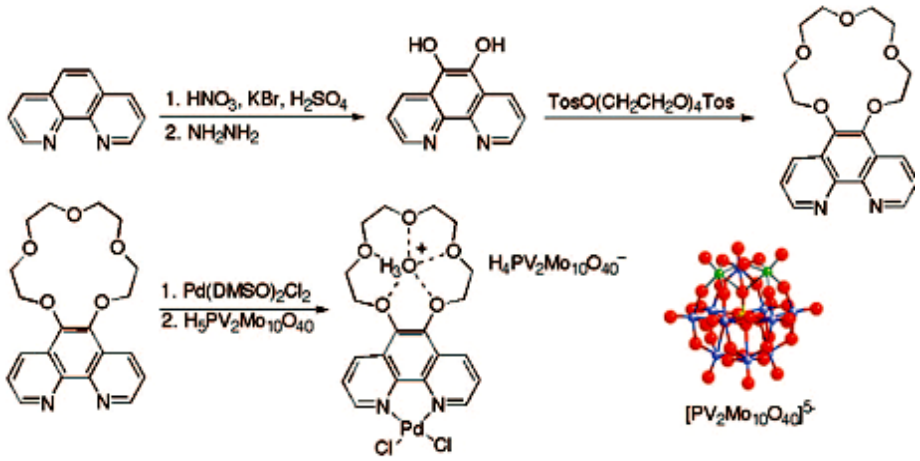


Рисунок 5 – Реакция приготовления комплексного соединения на основе Pd(II) фенантролин – краун эфир $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$

И для продолжения исследования авторы выбрали [28] систему на основе $Pd(OAc)_2/NPMoV/O_2$, а в качестве реагентов использовалили длинноцепные алкены. Окисление октена-1 в присутствии $Pd(OAc)_2/NPMoV/O_2$, $MeSO_3H$ в спиртовой среде при температуре 60 °С приводит к образованию октанона-2 (21 %), октанона-3 (5 %), октанона - 4 (2 %), но при добавлении в реакционную среду гидрохинона улучшалась селективность превращения октена-1 до октанона-2. Когда в каталитическую систему добавляли хлорид аммония, то получались такие продукты как октанон-2 (43 %), октанон-3 (20 %), октанон-4 (17 %). Следует отметить, в отсутствии кислоты скорость реакции и выход продуктов в этом случае снижаются. Этот факт, объясняется тем, что кислота ускоряет переход восстановленной формы молибдованадофосфата до первоначального состояния. Система $Pd(OAc)_2/NPMoV/O_2$-$MeSO_3H$ была протестирована в реакции окисления диенов. Так, 7-метил-1,6-октадиен превращался в 7-метил-6-октен-2-он до 34 % и добавление в данную систему гидрохинона приводило к увеличению выхода второго продукта до 92 %.

При поиске окислительных агентов на сегодняшний день самыми оптимальными окислителями были выбраны кислород и пероксид водорода. При использовании кислорода или пероксида водорода в виде продукта обычно получается вода. Этот продукт с экологической и экономической точки зрения очень выгодный продукт. Многие органические соединения нерастворимы в воде, соответственно, отделение от водорастворимого катализатора этих веществ относительно легко. Поэтому авторы работы [29] изучили реакцию окисления гексена-1 до гексанона-2 в присутствии комплекса $Pd(OAc)_2$·PhenS. Так как реакция проходит в бифазной системе, предполагать, что данная система зависит от температуры ошибочно, следовательно, она является реакцией первого рода по олефину. Порядок реакции по палладию был определен варьированием его концентраций и составил ½. Добавление ацетата натрия или гидроксида натрия в каталитическую систему не влияло на ход реакций. После изучения кинетики окисления олефинов в присутствии

водорастворимого катализатора был предложен механизм реакции окисления (рисунок 6):

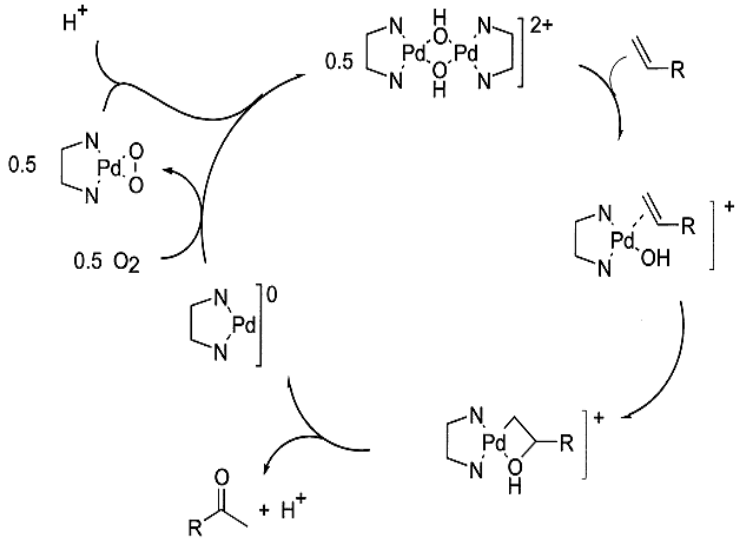


Рисунок 6 – Предполагаемый механизм окисления олефинов в присутствии водорастворимого комплекса Pd(II)

Авторы работы [30] изучали влияние природы растворителей (трет-бутилгидропероксид, диметилформамид, N-метил-2-пирролидон, N,N-диметилацетамид) на селективность Pd[спартеин]Cl_2 катализатора и процесс изомеризации олефина. Изначально в качестве катализатора был использован (Pd(I'Pr)$(OTs)_2$ (на рисунке 7 приведена структура I'Pr – группы) и трет-бутилпероксид в качестве растворителя в процессе окисления децена-1.



Рисунок 7 – Структура I'Pr - группы

В ходе данной реакции образовался метилкетон, который быстро превращался в продукт изомерного характера. При замене катализатора на Pd[спартеин]-Cl_2, селективность процесса окисления метилстирола увеличилась и наблюдалось образование метилацетофенон, выход которого составил 92 %. Система на основе Pd[спартеин]Cl_2/ТБГП/МеОН была протестирована в реакции окисления децена-1, но селективность была очень низкая. Поэтому вместо ТБГП использовали диметилформамид и процесс изомеризации не наблюдался. Когда были взяты в качестве растворителей N-метил-2-пирролидон, N,N-диметилацетоамид, то конверсия децена-1 до деканона-2 повышалась и образование продуктов изомеризации не наблюдалось.

1.2 Каталитические реакции, ускоряемые смешанными системами

В последнее десятилетие особый интерес представляют исследования в области окисления олефинов до альдегидов и кетонов на основе Вакер процесса [31]. Данная реакция проходит в присутствии хлорида меди(II), что приводит к нежелательному образованию побочных продуктов в виде хлоридных производных алкенов или аренов и коррозии реактора [32]. В связи с этим остро стоит вопрос о разработке безхлорного Вакер окисления, а именно применение другого окислителя вместо $CuCl_2$ для реокисления палладия(0) до палладия(II). Guofo Zhang и соавторы [33] разработали эффективную систему для аэробного Вакер-окисления, где катализатором служил $Pd(OAc)_2$, окислителем – молекулярный кислород, а восстановителем реагентов – $NaNO_2/HClO_4$/BQ. В качестве субстратов были выбраны производные стирола, так как их превращение до метилкетонов мало изучено. Также было исследовано влияние разных растворителей ДМСО, ДМФА, CH_2Cl_2, C_2H_5OH, CH_3OH на выход желаемого продукта, и роль кислот (уксусная кислота, серная кислота, CF_3COOH, HNO_2) на стабильность и растворимость катализатора. Показано, что самый оптимальный растворитель – метанол (выход продукта составил 91 %), а хлорная кислота является не только инициатором нитрита натрия, но еще и обеспечивает кислотную среду, которая в свою очередь создает среду, предотвращающую агломерацию Pd(0). После разбора возможной роли нитрита натрия, бензохинона в каталитическом окислительно-восстановительном цикле и рассмотрения литературы [34], Guofo Zhang и соавторы предложили схему прохождения Вакер-окисления, представленную на рисунке 8.

Продукты окисления R-лимонена являются сырьевой базой в фармацевтической индустрии и в производстве ароматизаторов. Одним из эффективных методов получения вышеупомянутых продуктов является Вакер процесс. В системе, состоящей из хлорида палладия(II) как катализатора и хлорида меди(II) как со-катализатора, а в роли окислителя выступал кислород, наблюдалась очень маленькая конверсия лимонена, и основным продуктом служил транс-карвеол. В работе [35] были представлены результаты по модифицированию традиционной системы, используемой в реакции Вакера, в которой кислород заменили на трет-бутилгидропероксид ($PdCl_2$–$CuCl_2$–трет-BuOOH). В результате проделанных опытов было найдено, что основными продуктами в модифицированной системе являются трет-бутилпероксидные производные и в присутствии LiCl конверсия достигает выше 80 %. Авторы предполагают, что хлорид ионы повышают растворимость катализатора, образуя Li_2PdCl_4 и термодинамически уменьшают окислительный потенциал перехода Pd(0) до Pd(II).

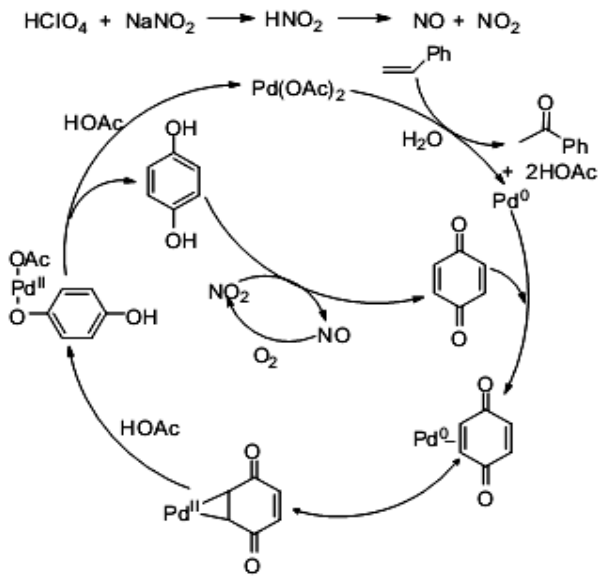


Рисунок 8 – Возможный механизм аэробной окислительной Вакер реакции стиролов

В работе [36] исследован новый метод окислительного расщепления бензилиден ацеталя до хиральных интермедиатов в системе бромат калия – дитионит натрия. Нужно отметить, благодаря своим уникальным свойствам бензилиден ацеталь используется во многих органических синтезах [37]. Поэтому придерживаясь представленной в работе [38] методике, было проведено региоселективное окислительное расщепление бис-бензилиден ацеталя 1a в бифазных условиях в присутствии бромата калия – дитионита натрия. К сожалению, в данной системе выход диола (2a) был очень низким и процесс – недостаточно селективным (рисунок 9):

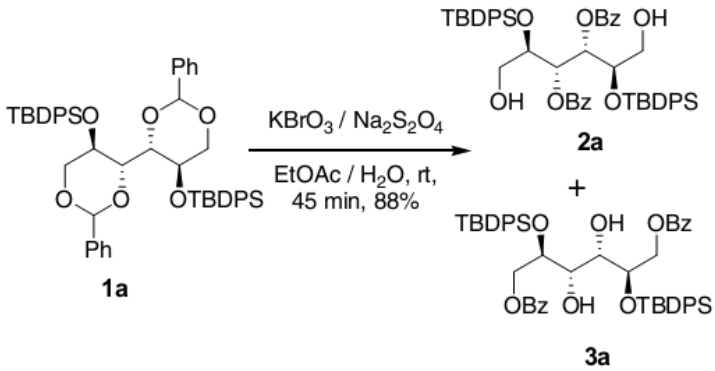
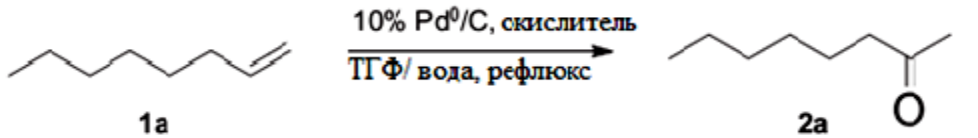


Рисунок 9 – Региоселективное окислительное расщепление бис-бензилиден ацеталя

Для повышения региоселективности и выхода продукта был проведён ряд опытов по варьированию температуры, соотношению реагентов ($KBrO_3/Na_2S_2O_4$) и объема растворителя. После многочисленных экспериментов было определено, что основную роль при выходе продукта и

региоселективности играет объем этилацетата. После изменения условий реакции, получен диол, как основной продукт с выходом 88 % и в малом количестве линейный пинакон (1,4-диол). Данная система была использована и для моно-бензилиден ацеталя, поскольку наблюдаемый выход продукта был также довольно высоким.

Базовые технологические процессы, открытые в первой половине 20 века, например, Вакер процесс, на сегодняшний день требуют глубокого исследования, так как в ходе окисления или же в других реакциях, параллельно с основными продуктами образуются нежелательные и токсичные вещества [39]. Как известно, в Вакер процессе используется система на основе хлорида палладия(II), хлорида меди(II) и кислорода. Это приводит к образованию вредного иона – хлорида. Помимо этого, кислород, выполняющий роль окислителя, взрывоопасен [40]. Вдобавок ко всему, нужно отметить, ионы Cu^{2+} очень ядовиты и представляют опасность для живых организмов. Для решения данных проблем в работе [41] был использован гетерогенный катализатор – $Pd^0/C–KBrO_3$. Окисление олефинов до метилкетонов проводили в мягких условиях с высоким выходом. В рисунке 10 приведены результаты по окислению октена-1 в присутствии Pd^0/C и ряда со-окислителей.



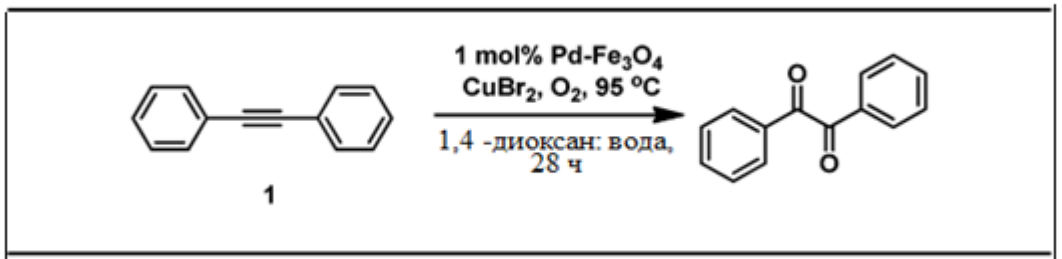
1a 2a

№	Окислитель	Выход(%)
1	$NaIO_4$	6
2	NaOCl	10
3	$K_2S_2O_8$	19
4	$KBrO_3$	84
5	$NaBrO_3$	62
6	Oxone®	–[c]

Рисунок 10 – Варьирование окислителей для Вакер окисления октена-1 в присутствии Pd^0/C

В последние годы вырос интерес к магнитно-перерабатываемым наночастицам и наноматериалам на основе палладия. Такие композиты являются эффективными, устойчивыми гетерогенными катализаторами для органического синтеза бензилпроизводных [42]. Катализаторы на основе оксида железа позволяют устранить сложности сепарации/фильтрации продукта, так как их можно отделять методом внешнего неодимового магнита. Поэтому в лаборатории Byun [43] в качестве катализатора реакции окисления 1,2-диарилалкинов до бензильных производных атмосферным кислородом был выбран гетеродимер $Pd–Fe_3O_4$. Для определения оптимальных условий реакции окисления дифенилацетилена варьировали природу растворителя (ДМСО, ДМФА, H_2O, толуол, 1,4-диоксан) и со-катализатора ($CuBr_2$, $CuCl_2$, $Cu(OAc)_2$, CuI). Самым эффективным растворителем для Вакер окисления оказался 1,4-

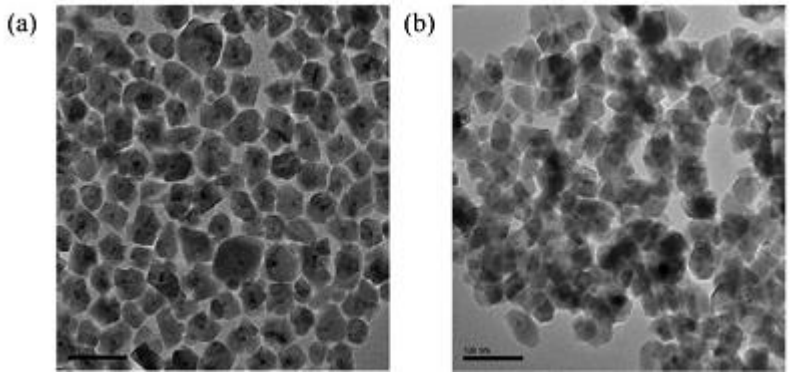
диоксан и выход продукта составил 98 %. Окисление дифенилацетилена до бензилпроизводных ни в отсутствии бромида меди(II), ни в присутствии иодида меди(I) не наблюдалось, а замена первого на $CuCl_2$ и $Cu(OAc)_2$ приводит к уменьшению выхода продукта. Из рисунка 11 видно, что система $Pd–Fe_3O_4$ не теряет свою автивность до пяти циклов, в дополнение к этому, катализатор до и после пяти циклов был проанализирован атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой и были определены 1,9 и 1,2 наночастицы палладия соответственно. Почти 37 % палладия было утеряно в течение пяти циклов, но железная составляющая катализатора практически не изменилась.



№	Выход(%)
1	98
2	96
3	96
4	92
5	83

Рисунок 11 – Активность $Pd–Fe_3O_4$ катализатора в Вакер окислении 1,2-диарилалкинов

Авторы работы [44] изучили каталитическую активность $Pd–Fe_3O_4$ нанокристаллов в реакции Вакер окисления арил и алкил олефинов в нетоксичном растворителе в мягких и аэробных условиях. Процесс проводили в присутствии 1 моль % $Pd–Fe_3O_4$, 10 моль % хлорида меди(I), кислорода, в качестве растворителя применяли ДМСО, ДМФА, H_2O, этанол, в последнем случае, конверсия составила 99 %, а выход продукта – 75 %. После выявления оптимального растворителя, в виде этанола, авторы комбинировали соотношение растворителей. Как показали результаты экспериментов, оптимальное соотношение этанола и воды равно 4:1, с конверсией 99 % и выходом ацетофенона – 85 %. После окончания опыта из реакционной смеси нанокристаллы катализатора извлекались с помощью метода внешнего неодимового магнита. Следует заметить, что активность $Pd–Fe_3O_4$ катализатора сохранялась до 4 циклов. Из полученных трансмиссионным электронным микроскопом снимков нанокристаллов до и после реакции не было замечено особых морфологических изменений, хотя было зафиксирован Fe_3O_4 без палладия (рисунок 12).



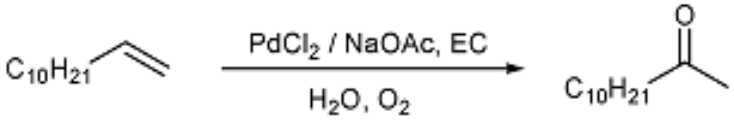
а – первоначальный Pd-Fe_3O_4; б – Pd-Fe_3O_4 после четырех циклов
Рисунок 12 – Микрофотографии нанокристаллов катализатора

Окисление является одним из важнейших процессов в органическом синтезе и в последние годы ведется активный поиск альтернативных окислителей и проводится модифицирование известных реагентов.

Наиболее сильное окислительное свойство показывает бром в степени окисления +5, но соединения этого вещества не особо применяются в органическом синтезе. В работе [45] дан сравнительный анализ процесса окисления спиртов с $KBrO_3$, с растворителем и без, с добавлением хлорида кремния и влажного оксида кремния. Проведение опытов без растворителя дает имеет ряд преимуществ: легкость проведения процесса; сокращается время реакции; нет необходимости выпаривания или же других процедур, выполняемых для растворителей. Нужно отметить, что использование $KBrO_3$, влажного оксида кремния или же хлорида кремния по отдельности, не приводило к желаемым результатам реакции.

На сегодняшний день в зеленой химии приоритетным направлением является замена органических растворителей, используемых в химических процессах, на более экологически чистые реакционные среды. Легко растворимые, нетоксичные, биоразлагаемые, высококипящие, не имеющие резкого запаха органические карбонаты, а именно циклические органические карбонаты, показали себя в роли экологически безопасных растворителей. С другой стороны, эти соединения не так углубленно исследованы как растворители в каталитических реакциях. Так в работе [46] авторами в качестве растворителя был выбран этиленкарбонат. Этот выбор обусловлен рядом причин: этиленкарбонат имеет ряд свойств (*vide supra*); металлические катализаторы, например, наночастицы палладия, могут быть стабилизированы этиленкарбонатом, он тормозит скопление Pd(0); продукты легко отделяются от реакционной среды с помощью экстрации; окисление высших алкенов и арил алкенов проходят в сложных условиях (высокая температура и давление), а использование этиленкарбоната дает возможность смягчения процессов. В Вакер процессе основную роль играет природа растворителя или лиганда, так как они влияют на стабильность катализатора и ускорение реакций. Поэтому в данной работе детально изучена эффективность циклических и линейных карбонатов, именно пропиленкарбоната, диметилкарбоната, диэтилкарбоната.

В ходе выполнения экспериментов выяснилось, что конверсия субстрата зависит от структуры и физико-химической природы карбонатов (полярность (E_T^N), донор, акцептор). Смешивание воды (E_T^N – 1,0) с органическим растворителем увеличивает полярность последнего, соответственно увеличивается скорость реакций:



(1.1)

В таблице 1 приведены данные по окислению додецена-1 в присутствии неорганических соединений (NaOAc, LiOAc, KOAc, NH_4OAc, $Mg(OAc)_2$). Из приведённых данных следует, что без ацетата натрия реакция не идет и альтернативой этому соединению может служить ацетат калия.

Таблица 1 – Влияние природы добавок на Вакер окисление додецена-1 в этиленкарбонате

№	Добавка(%)	Выход(%)	№	Добавка(%)	Выход(%)
1	-	0	8	NH_4OAc(10)	0
2	NaOAc(5)	22	9	$Mg(OAc)_2$ (10)	0
3	NaOAc(10)	74	10	KOAc(10)	50
4	NaOAc(20)	60	11	KOAc(10)	72
5	NaOAc(40)	45	12	K_2CO_3(10)	0
6	LiOAc	13	13	н-Bu_4NBr(10)	0
7	KOAc	2	14	н–Bu_4NCl(10)	0

Авторы работы [47] изучали эффективность системы $Pd(OAc)_2$/пиридин/O_2 в реакции окисления алкенов до метилкетонов. Первым делом определяли эффективность спиртов (метанол, этанол, пропанол-2) в толуоле как растворителей и наибольший выход додеканона-2 наблюдался в пропаноле-2 (выход продукта 70 %). Замена толуола на тетрагидрофуран или же на 1,4-диоксан не приводила к улучшению результатов. Следующий фактор – это количество пиридина. При концентрации пиридина 0,1 ммоль процесс окисления додецена ускоряется, но он сопровождается образованием металлического палладия, что в свою очередь, снижает селективность, и приводит к изомеризации.

Между тем применение дегидратирующих агентов, таких как Na_2SO_4, $CaSO_4$, CaO, $MgSO_4$, Al_2O_3, NaOAc, Na_2CO_3, SiO_2, K_2CO_3 не привело к ожидаемым результатам. Варьирование температуры показало, что в присутствии пропанола-2 при высоких температурах реакция окисления идет очень медленно и выход продукта падает и замена его на бутанол-2 приводила к повышению выхода конечных соединений. Возможный механизм реакции в системе $Pd(OAc)_2$/пиридин/пропанол-2/O_2 представлен на рисунке 13. Согласно

приведённой схеме возможны два вида каталитических циклов. В первом цикле происходит образование ацетона и промежуточного соединения Pd(II)–H за счет окисления пропанола-2, потом окисление Pd(II)–H кислородом до Pd(II)–OOH, которое реагируя со спиртом приводит к образованию алкопалладия(II). Во втором цикле промежуточное соединение Pd(II)–OOH реагирует с алкеном до псевдоциклического интермедиата с образованием метилкетона. Интермедиат Pd(II)–OH реагирует с H_2O_2, образуя Pd(II)–OOH. Межстадийное образование пероксида водорода доказано методом KI/крахмал теста.

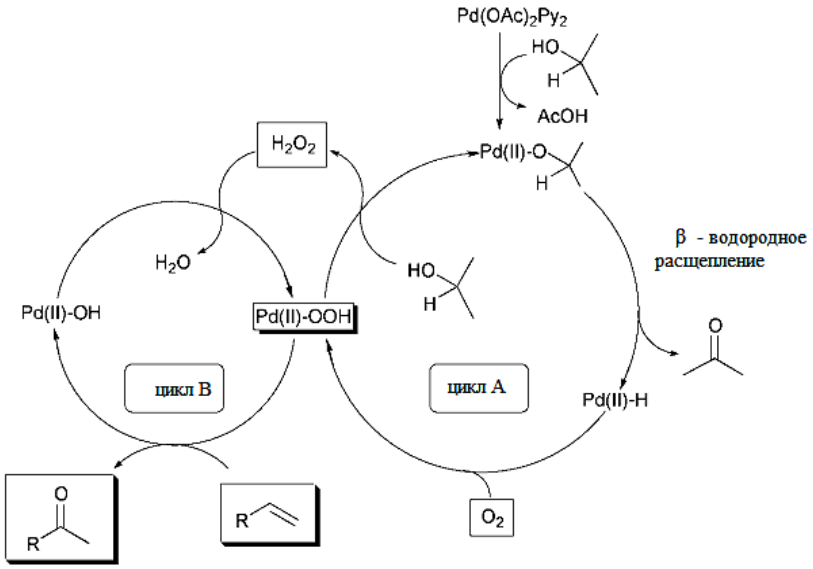


Рисунок 13 – Возможный механизм реакции в системе $Pd(OAc)_2$/пиридин/пропанол-2/O_2

Окисление высших олефинов имеет ряд сложностей таких как: малорастворимость в воде, высокая температура, из-за чего в реакционной среде появляются металлический палладий, что приводит к снижению скорости реакции и селективности процесса. В работе [48] был синтезирован новый катализатор – комплекс палладия с диамином (рисунок 14) и применен в реакции окисления олефинов (гексен-1, пентен-1, октен-1, циклопентен, циклогексен, циклооктен). В результате проведенных экспериментов выяснилось, что батофенантролин дисульфонат (1) является оптимальным лигандом.

При температуре 150 °C циклогексен дегидрируется до бензола и селективность данного процесса составила 90 %. Добавка ацетата натрия стабилизирует катализатор и дает возможность для его повторного использования. Когда реакцию проводили без добавления ацетата натрия, то на вторых или третьих циклах появлялся металлический палладий. Благоприятный эффект ацетата натрия объясняется его предотвращением образования неактивных димеров, огромных кластеров палладия или коллоидных частиц последнего.

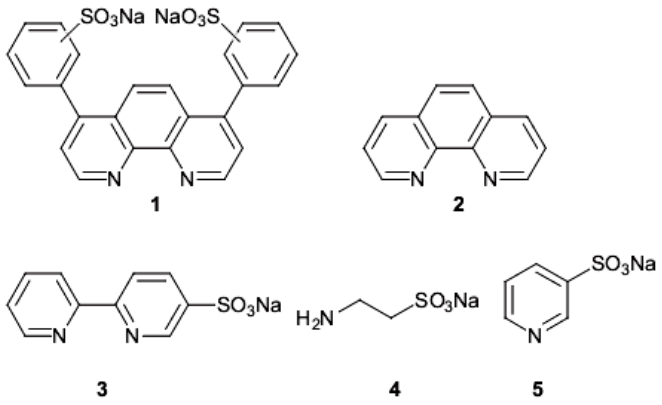


Рисунок 14 – Диаминовые лиганды

Так, при нагревании оранжевого раствора катализатора до 120 °С без ацетата натрия, цвет раствора становился коричневым, что указывает, как и предполагалось, на образование огромных кластеров или коллоидных частиц палладия.

1.3 Примение полимерметаллических комплексов в катализе

Гетерогенным катализаторам свойственны такие характеристики, как стабильность, легкая отделяемость от продуктов реакции. В свою очередь, гомогенные катализаторы относятся к высокоселективным, активным катализаторам. Но, оба катализатора имеют ряд недостатков, в первом случае:

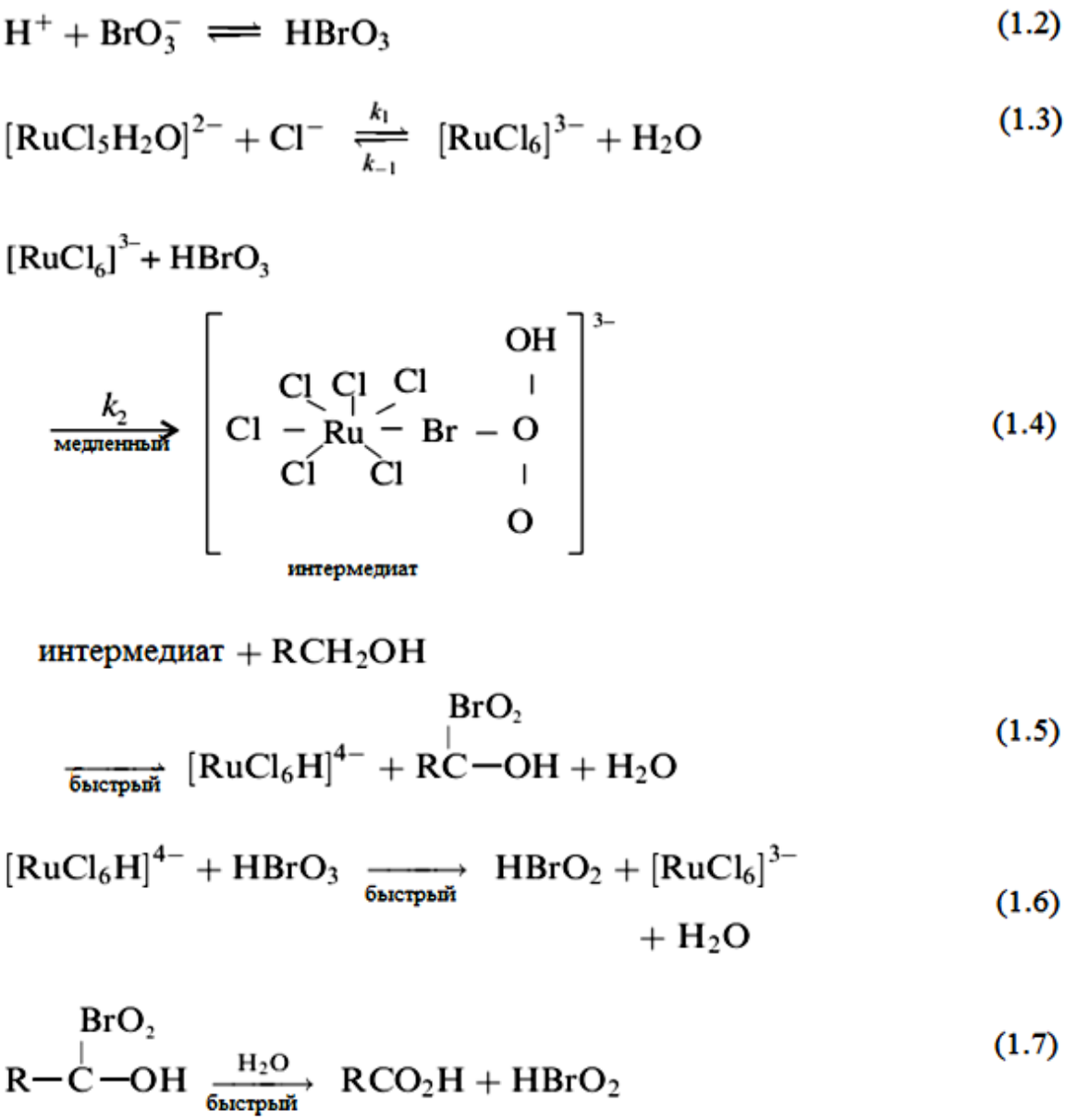
- низкая активность;
- низкая селективность;
- достаточно жесткие условия реакций;

во втором случае:

- высокая стоимость;
- сложность синтеза;
- низкая стабильность;
- маловероятность повторного использования;
- зависимость от температуры (обычно гомогенные катализаторы неактивны при температуре выше 100 °С).

В работе [49] приведены результаты по исследованию реакции окисления глицерина в присутствии каталитической системы на основе хлорида рутения(III) и бромата калия. Выяснилось, что для окисления одного моля глицерина необходимо 2 моля бромата калия. Как показали результаты проведенных исследований, варьирование концентраций $HClO_4$, $Hg(OAc)_2$ незначительно влияет на скорость реакции. Незначительный эффект ацетата ртути указывает на его ингибирующие свойства в образовании бромид ионов в ходе прохождения реакции, соответственно, лимитируется параллельно проходящая реакция, окисляющаяся бромом, который образуется при взаимодействии бромида с броматом. После определения влияния разных параметров на ход окисления, были рассчитаны термодинамические

параметры: ΔE^{*} = 57,45 кДж/моль; ΔS^{*} = 0,50 Дж/К·моль; ΔH^{*} = 56,94 кДж/моль; ΔG^{*} = 56,81 кДж/моль и предложен возможный механизм реакции:



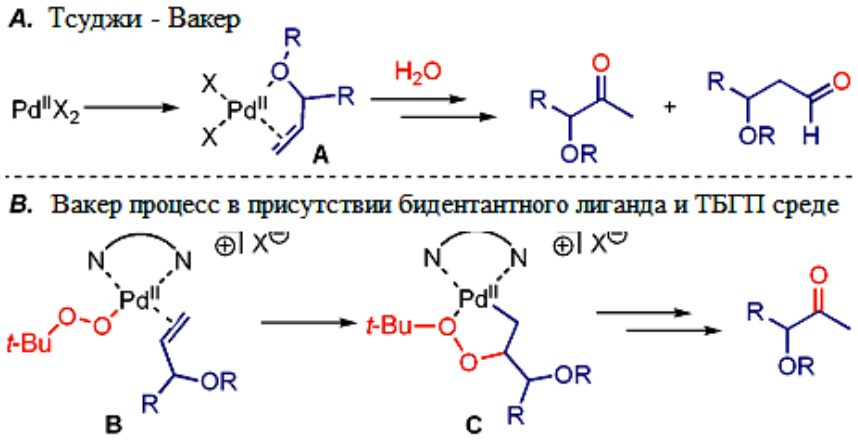
Как известно, аминокислоты – это структурные элементы пептидов и природных продуктов. В природе они встречаются в свободном состоянии и используются для синтеза лекарственных средств. В работе [50] синтезированы и протестированы три вида катализаторов для окисления аллиламинов: катализатор **A** – палладий/нитро-нитрозо редокс пара и хлорида меди(II), реакцию проводили в трет-бутаноле; катализатор **B** – хлорид палладия(II)/хлорид меди(II); катализатор **C** – хлорид палладия(II)/хлорид меди(I), в роли окислителя выступал кислород. Аллиламин с электронодонорной группой п–метоксифенол не подвергался конверсии в присутствии вышеуказанных систем. Субстрат с карбоксибензильной группой окислялся до альдегида в соотношении с катализатором B равном 70:30; амин с тозильной группой и с катализатором A приводил к образованию продуктов альдегид/кетон в соотношении 45:55, а в присутствии катализатора B

селективность образования кетонов возрастает. Трет-бутоксикарбониламин спустя через два дня в катализаторе А приводил к нежелательному соотношению продуктов альдегид/кетон 35:65, а в присутствии катализатора В реакция не идет. Амин с фталимидной группой демонстрировал самую высокую конверсию и селективность до 99 %. В присутствии катализатора В выход альдегида доходил до 99 %, но только после 3 дней реакции. Катализатор А ускоряет скорость реакции, но селективность здесь низкая, а соотношение альдегид/кетон составило 96:4. Низкая селективность, объясняется высокой концентрацией хлорид-ионов. Высокая селективность в окислении аминов по механизму анти-Марковникова до альдегидов в присутствии этих катализаторов может быть результатом координации защитной группы к палладиевому катализатороому. К тому же электронный эффект азотсодержащей защитной группы может играть роль, хотя субстраты замещенные на N-тозильную и N-нозильную группы приводят к полной конверсии до кетонов (выход 99 %).

В работе [51] приводятся результаты по Вакер окислению защищенных аллил спиртов до ацилоинов, алкенов до метилкетонов в мягких условиях, в растворе трет-бутилгидропероксида (ТБГП). Как видно из рисунка 15, окисление защищенных аллильных спиртов в Вакер процессе проходит через образование комплекса А за счет координирования кислорода с льюисовской кислотой – палладием и добавление воды приводит к образованию продуктов Марковникова и анти-Марковникова. А реакция в растворе ТБГП с бидентантными лигандами приводит к координационно насыщенному виду, аналогичному В, который может блокировать координацию аллильного кислорода. Следовательно, это ведёт к образованию промежуточного продукта С, который разлагается на метил кетон.

В результате проведенных экспериментов, было обнаружено, что самым оптимальным бидентантным лигандом является хинолин-2-оксазолин, а в присутствии противоиона SbF_6^- скорость реакций и селективность катализатора улучшается. Окисление стирола и его производных проходило с большой селективностью, хотя электрон-дефицитные системы показали плохую конверсию и приводили к образованию в малом количестве м-нитробензоальдегида. А децен-1 в тех же условиях окислялся до деканона-2 полностью и продукты изомеризации не были выявлены.

Стирольные производные относятся к трудно окисляемым соединениям, так как в ходе реакций могут происходить процессы полимеризации или расщепления до бензальдегида или бензойной кислоты[52]. В работе [53] исследован процесс окисления стирола применением трет-бутилпероксида в качестве растворителя и модифицированного N-гетероциклическим карбеном палладия в качестве катализатора.

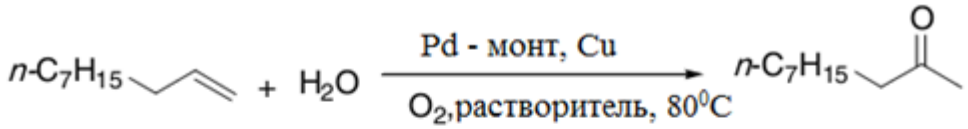


(А) – координация аллильного спирта; (В) – гипотеза механизма Вакер реакции в присутствии бидентантного лиганда и в ТБГП среде

Рисунок 15 – Окисление защищенных аллильных спиртов

Для использования трет-бутилпероксида в качестве растворителя был взят тетрогидрофуран. В данных условиях выход ацетофенона составил 95 %, но при этом для полной конверсии реагента требовалось 10 часов. В связи с этим он был заменен на 2,2,5,5-тетраметил гидрофуран, но никаких продуктов окисления в этом случае не было обнаружено. В системе на основе Pd–$(LiPr)(OTs)_2$/трет-бутилпероксид/толуол в анаэробных условиях выход ацетофенона составил 97 % и реакция прошла быстро. В таких же условиях формировались кетоны от первичных арил олефинов и альдегиды в очень малых количествах. Стерически затрудненные олефины превращались в кетоны очень медленно, но с высокими выходами.

Вакер окисление один из эффективных и важных методов органического синтеза, протекающее в присутствиии солей палладия в комбинации с солями меди в качестве катализатора для превращения олефинов в соответствующие кетоны. Добавление в данную систему сильных кислот, например, $HClO_4$, H_2SO_4, $MeSO_3H$ дает возможность предотвратить агрегацию атомов Pd^0 до неактивного элементного палладия. Но, добавление сильных кислот в систему имеет ряд недостатков: во-первых, это коррозия реактора; во-вторых, низкая селективность. Для решения вышеперечисленных проблем, авторы [54] предложили безкислотный метод окисления олефинов до кетонов. Здесь в роли катализатора выступил палладий – монтмориллонит, приготовленный методом катионного обмена в водном растворе $Pd(CF_3COO)_2$, в качестве реагента использовали децен-1. Как из рисунка 16, самым оптимальным растворителем являлся N,N-диметилацетамид, а эффективным со-катализатором служил хлорид меди(II). Нужно отметить, что катализатор палладий-монтмориллонит не терял своюей активности после второго и третьего циклов, а выход деканона-2 достигал 84 %.



№	Co - катализатор	Растворитель	Конверсия (%)	Выход(%)
1	$CuCl_2$	DMA	85	85
2[c]	$CuCl_2$	DMA	85	84
3[d]	$CuCl_2$	DMA	84	84
4	$CuCl_2$	NMP[e]	75	73
5	$CuCl_2$	DMF[f]	17	17
6	$CuCl_2$	EtOH	13	13
7	$CuCl_2$	CH_3CN	8	0
8	$CuCl_2$	DMSO[g]	5	0
9	$CuBr_2$	DMA	63	63
10	$Cu(NO_3)_2$	DMA	8	0
11	$Cu(OAc)_2$	DMA	5	0

Рисунок 16 – Вакер окисление децена-1 в присутствии палладий-монтмориллонита в разных условиях

По мнению авторов работы [55] для получения альдегидов оптимальными методами являются разработки Pondaven–Raphalen и Sturtz, которые в качестве субстрата использовали винил и аллил фосфонаты, соответственно. Этому фактору благоприятствовала легкая координация фосфонатных фрагментов с атомами палладия. В случае третичных аллильных спиртов, например, в окислении 1-винилциклогексанола образуются 1-ацетилциклогексанол и 2-циклогексадиенацетальдегид за счет изомеризации субстрата до первичных аллильных спиртов последующим окислением гидроксогруппы. При комнатной температуре и Вакер условиях, 1-ундецен-3-ол приводил к образованию 1-гидроксиундекан-3-она и 1-гидроксиундекан-2-она, в то время как 2-ундеканаль и 3-ацетоксиундекан-2-он были получены из 3-ацетокси-1-ундецена. Предполагалось, что β-гидроксикетон образуется за счет добавления воды к комплексу, который получается путем внутримолекулярной абсорбции водорода, расположенного у третичного атома углерода на поверхности палладия.

С точки зрения экологии применение кислорода в качестве окислителя очень выгодно, но при этом есть и недостатки, такие как предварительная активация субстрата и жесткие условия прохождения реакций. Авторы работы [56] предложили решение данных проблем. Для этого они применили каталитические композиты, закрепленные на оксид алюминия. Как видно из кинетической кривой (рисунок 17) при окислении октена-1 молекулярном кислородом, поглощение последнего идет интенсивно в присутствии $K_3[Co(CN)_6]\cdot RuOHCl_3$, иммобилизированного на оксид алюминия. Проявление каталитической активности цианидов повышается в ряду: $K_2[Ni(CN)_4]\cdot VO(SO_4)\cdot 3H_2O < K_3[Co(CN)_6] \cdot RhCl_3 \cdot 4H_2O < K_3[Co(CN)_6]\cdot VO(SO)_4\cdot 7H_2O < K_2[Pt(CN)_4]$

·$VO(SO)_4$·$3H_2O$ < $K_2[Pd(CN)_4]$·$VO(SO)_4$·$3H_2O$ < $K_3[Co(CN)_6]$ – $RuOHCl_3$. В биметаллических соединениях каталитическая активность повышается в ряду: $VO(SO)_4$·$3H_2O$·$K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2[Ru(CN)_6]$·$NiSO_4$·$7H_2O$ < $K_3[Fe(CN)_6]$·$VO(SO)_4$·$3H_2O$ < $K_2[Ru(CN)_6]$·$VO(SO)_4$·$3H_2O$ < $K_2[Ru(CN)_6]$·$MnCl_2$·$4H_2O$.

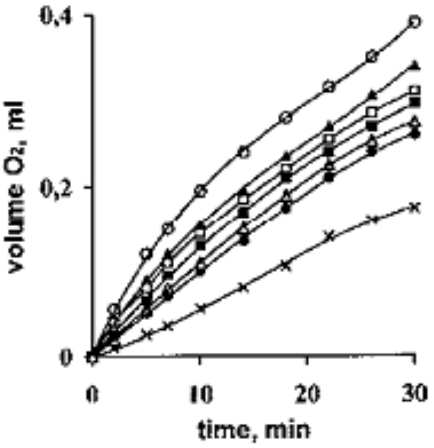
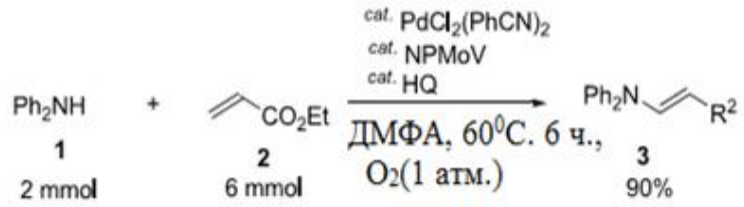


Рисунок 17 – Кинетическая кривая абсорбции кислорода в жидкофазном окислении октен-1 в присутствии нанесенных на оксид алюминия каталитических композитов

Азотсодержащие соединения широко распространены в природе и играют немаловажную роль в медицине, в производстве красителей, электролюминесцентных материалов. Так авторы работы [57] совершенствовали аза–Вакер процесс для получения жизненно важных азотсодержащих соединений. Первым делом они исследовали реакции между вторичными аминами и электрон-дефицитными олефинами, в результате которых получаются енамины. Как показали результаты экспериментальных работ, система, состоящая из каталитического количества гидрохинона, $PdCl_2(PhCN)$/NPMoV/O_2 демонстрировала хорошую каталитическую активность в окислительном аммонолизе и приводила к хорошему выходу продуктов. Из ниже представленной реакции (1.8) следует, что (E)-этил-3(дифениламино)пропеноат (3) получается с выходом до 90 %:



(1.8)

Замена $PdCl_2(PhCN)$ на ацетат палладия(II) или $Pd(acac)_2$, ведёт к образованию желаемого продукта с выходами 7 % и 14 % соответственно. Из этого следует, что менее кислотный противоион в $PdCl_2(PhCN)$ не дает

возможность азоту (в составе анилина) координироваться с палладиевым центром. В случае проведения реакций в отсутствии гидрохинона и NPMoV скорость падает и выход (E)-этил-3(дифениламино)пропеноата очень незначителен. Нужно отметить, что замена кислорода на атмосферный воздух или же на аргон, уменьшает выход продукта до 10 %, потому что в ходе протекания реакции затрудняется окисление палладия(0) да палладия(II). В результате реакции между этилакрилатом и первичным алифатическим амином, таким как гексиламин, вторичным алифатическим амином, например, дибутиламином, получаются сопряженные соединения вместо желательных продуктов. После определения оптимальных условий окислительного аммонолиза, реакции проводились с различными электрон-дефицитными олефинами (метилакрилат, метилвинилкетон, акрилонитрил, стирол), которые приводили к отличным результатам. Вторичные ароматические амины (3-метилдифениламин, 3-метоксидифениламин, н-бутилфениламин) тоже протекали с образованием желаемых продуктов.

Соотношение растворителя и реагента и природа растворителя влияют на селективность (E)-этил-3(дифениламино)пропеноата. При использовании ДМФА получается (E)-этил3 (дифениламино)пропеноат, а при его замене на ДМЕ, PhCN, MeCN, трет-BuOH, выходы данного продукта снижаются до 34 – 66 %, в реакционной системе появляются новые соединения такие как 1-амино-2,4-карбоксилат-1,3-диен, (2E, 4E) - диэтил, 4-[(дифениламино) метилен] пента-2 енадиоат(4) (8-28 %). Возможный механизм протекания аза–Вакер процесса представлен на рисунке 18. Как видно из рисунка 18, алкен (2) координируется на центре Pd(II) с образованием комплекса (I) Pd(II)-олефин. Комплекс (I) Pd(II)-олефин подвергается нуклеофильной атаке амином (1) с образованием аминопалладиевого интермедиата (II). После этого интермедиат разлагается на енамин (3) и LnPdH(II) интермедиат (III), который расщепляется на HL (где L – Cl^- или лиганд) и на Pd(0). Потом бензохинон, окисляя Pd(0), диспропорционирует до образования Pd(II) и гидрохинон. Гидрохинон дегидрируется кислородом и NPMoV до бензохинона.

Шиффовы соединения на основе комплекса марганца (Schiff base – Mn – Salen complex) представляют большой интерес при изучении селективности реакций окисления алкенов, так как катализаторы, закрепленные на носители имеют свойства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов (сохранение каталитической активности при многократном повторном проведении процесса, легкая отделяемость от реакционной системы). Авторы [58] исследовали влияние природы лигандов на аэробное эпоксидирование линейных алифатических олефинов кислородом в присутствии комплекса Шиффа (PS – SalPhe – Mn – L, где L – 1,10-фенантролин, 2,2-β-бипиридил, 8-хинолинол). Структура комплексного соединения представлена на рисунке 19.

При окислении октена-1 до 1,2-эпоксиалкана в присутствии тройного комплекса Шиффа в реакционную среду не добавляли ни других реагентов, ни растворителей.

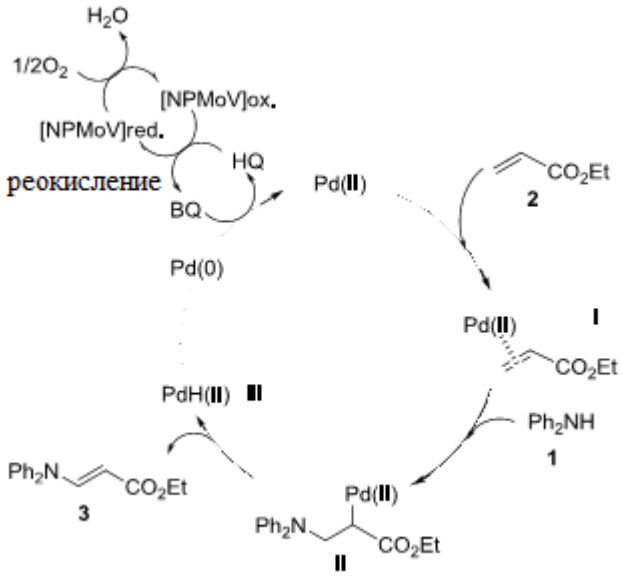


Рисунок 18 – Возможный механизм окислительного аммонолиза в системе $PdCl_2(PhCN)/NPMoV/O_2/HQ$

Как оказалось, природа лиганда влияет на выход продукта. Так лиганды 1,10-фенантролин, 2,2-β-бипиридил повышают конверсию линейного алифатического алкена и селективность 1,2-эпоксиалкана. Если сравнивать двойной и тройной комплексы Шиффа, то последний показывает большую эффективность.

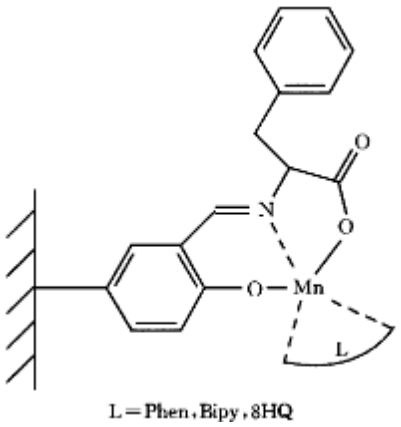


Рисунок 19 – Структура комплекса PS – SalPhe – Mn – L

При изучении влияния температуры на ход реакций, оказалось, что процесс не идет при температуре ниже 80 °С и соответственно, широко используемые растворители, такие как спирты, ацетонитрил, дихлорид метилена, циклогексан не могут быть использованы для данной системы, вследствии того, что их температура кипения ниже 80 °С.

Когда реакцию провели в присутствии HAc, то скорость эпоксидирования повысилась, но при добавлении пиридина, скорость снижалась. Это обусловлено, по-видимому тем, что пиридин координируется с полимерным

комплексом. Было также проведено повторное использование катализатора PS – SalPhe – Mn – Bipy. Установлено, что он не теряет свою каталитическую активность до 4 циклов, в то время как катализаторы Salphe – Mn и SalPhe – Mn – Bipy за счет трудноотделяемости от реакционной системы не могут быть использованы повторно. После определения оптимальных условий эпоксидирования, данная система была протестирована в реакции окисления децена-1 с образованием 1,2-эпоксиалкана с селективностью выше 70 %.

Исследование процесса окисления циклогексана имеет большую актуальность, так как продукты данной реакции представляют огромный интерес в производстве. Например, циклогексанол применяется в синтезе адипиновой кислоты, которая является ценным материалом при производстве 6,6-нейлона, а также циклогексанон в индустрии мыла, моющих средств, резиновых химикатов, пестицидов, используется как растворитель или активатор окислительных процессов. Продукты реакции окисления толуола – бензиловый спирт, бензальдегид, бензойная кислота, – также играют немаловажную роль в производстве важных и разных с экономической точки зрения реагентов. В работе [59] описан синтез трех комплексных соединений на основе меди(II) ($[Cu_4(O) –(L^n)_2(CH_3COO)_4]$), где HL^1 – 4-метил-2,6-бис(2-фтороэтилиминометил)фенол – 1; HL^2 – 4-метил-2,6-бис(2-хлороэтилимино метил)фенол·2·0,25CH_3CN – 2, HL^3 – 4-метил-2,6-бис(2-бромоэтилимино метил)фенол – 3, использованных в качестве катализаторов для реакции окисления толуола и циклогексана в присутствии окислительного агента – пероксида водорода (рисунок 20). На ИК-спектрах комплексных соединений были обнаружены пики 1632, 1625, 1622 $см^{-1}$ соответственно, что свидетельствует о наличии C = N группы в комплексах. Комплексы показали отчетливую связь со средней интенсивностью от 560 до 570 $см^{-1}$, что указывает на, что ядро $Cu_4(O)$ описывается моделью T_2. Для ацетонитрила получены масс-спектры с ионизационным электрораспылением трех комплексов и были обнаружены пики m/z = 953,85, 1019,66, 1195,47 соответственно. Эти пики относятся к $[Cu_4(O) –(L^1)_2(CH_3COO)_4]^+$, $[Cu_4(O) –(L^2)_2(CH_3COO)_4]^+$, $[Cu_4(O) –(L^3)_2(CH_3COO)_4]^+$. Следует отметить, что теоретические изотопические схемы распределения отлично согласуются с экспериментальными данными. Атом меди связывается с μ_4-оксидным атомом кислорода O_1, другая связь с μ_2-феноксидным атомом кислорода и N_1 атомом азота из двухъядерного лиганда, а последние два – из ацетатного остатка.

Полученные комплексы были протестированы в реакциях окисления циклогексана и толуола до циклогексанола и циклогексанона, бензиловый спирт и бензальдегид, соответственно. Найдено, что азотная кислота положительно сказывается на проведение каталитических реакций. Это обусловлено двумя факторами: во-первых, за счет протонирования лиганда увеличивается ненасыщенность металлического центра и, конечно же, усиливается каталитическая активность катализатора, во-вторых, в присутствии кислоты разложение пероксида водорода замедляется, стабильность пероксидного интермедиата повышается.

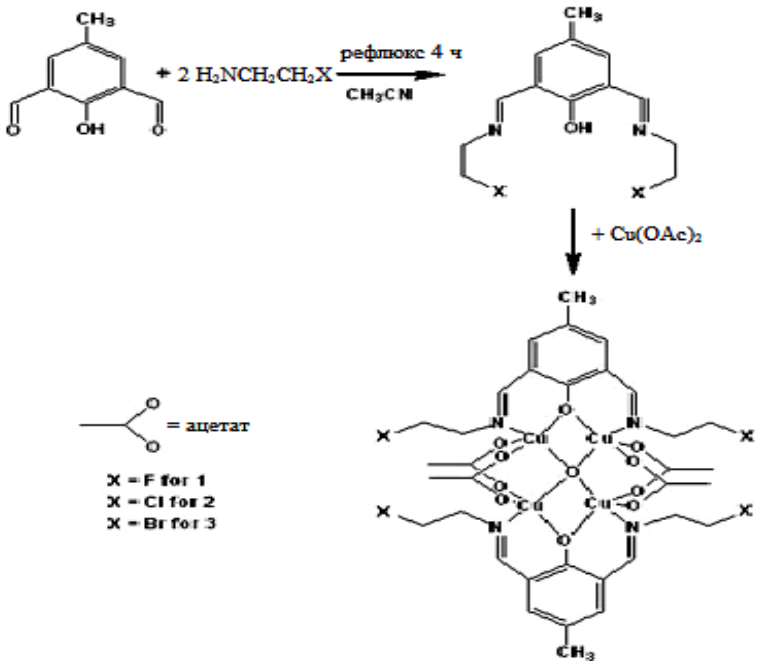


Рисунок 20 – Схема синтеза комплексных соединений на основе меди(II) ($[Cu_4(O) –(L^n)_2(CH_3COO)_4]$)

Максимальная конверсия циклогексана достигается в присутствии 1 и 2 катализатора, а в случае толуола 3 катализатор показывает максимальную конверсию. Замена комплексного соединения на соль меди, например $Cu(NO_3)_2$, не приводила к повышению активности, очевидно из-за того, что доноры лигандов азота и кислорода влияют на каталитические свойства первого.

Таким образом, из проведенного анализа литературы следует, что процессы окисления высших ненасыщенных соединений требуют дальнейшего более углубленного изучения по изучению влияния растворителей, температуры на систему и поиска безопасных для экологии и, конечно же, выгодных с экономической точки зрения активных, селективных катализаторов для процесса конверсии высших алкенов до кетонов, что остаётся актуальным и по всей день.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном разделе приведены способы приготовления катализаторов на основе комплексов переходных металлов (Pd, Cu, Fe) и полимерного лиганда ПВП. Описаны физико-химические методы исследования полученных комплексов металл-полимер, приведены методики проведения каталитических реакций окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом. Даны методики обработки полученных экспериментальных данных, описаны физико-химические методы анализа комплексов и продуктов реакций окисления октена-1 неорганическими окислителями и кислородом в водно-органических растворах.

Исследование реакции окисления октена-1 в присутствии смешанных катализаторов $PdCl_2$(ПВП)-со-катализатор ($CuCl_2$-ПВП, $FeCl_3$-ПВП, KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в анаэробной и аэробной средах проводили по следующей схеме:

- синтезированы катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и поливинилпирролидона;
- потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием, а также методами ЭПР-, ИК-спектроскопии и оптической микроскопии исследованы состав и морфология полученных комплексов;
- кинетическим методом изучали влияние температуры, концентрации реагентов на скорость реакции и выход продуктов;
- методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии идентифицированы и проанализированы основные продукты реакции;
- на основе экспериментальных и литературных данных вывели кинетическое уравнение, установили ключевые стадии, определили активационные и кинетические параметры процесса;
- исследована стабильность разработанных каталитических систем.

2.1 Методика приготовления комплексов ПВП-$PdCl_2$, ПВП-$CuCl_2$ и ПВП-$FeCl_3$

Катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II) и поливинилпирролидона (ПВП) готовили по следующим методикам.

Синтез комплекса $PdCl_2$-ПВП. Комплекс $H_2[PdCl_4]$ был синтезирован согласно литературе [60]. Хлорид палладия(II) (1 г, 5,6 ммоль) был добавлен к раствору 30 мл воды и 1 мл концентрированного в одногорлой круглодонной колбе объёмом 100 мл. Полученную смесь нагревали с обратным холодильником до тех пор, пока хлорид палладия(II) не растворится полностью. Темный красновато-коричневый раствор $H_2[PdCl_4]$ затем охлаждали до комнатной температуры. Затем отбирали 20 мл $H_2[PdCl_4]$ (0,5 ммоль) и смешивали с 20 мл водного раствора ПВП (0,167 г, 1,5 ммоль). Полученную смесь перемешивали в течение 10-20 минут при комнатной температуре для полного связывания полимера с ионами Pd(II). Полученный комплекс тёмно-коричневого цвета сушили досуха вакуумом и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 0,25 г (97 %).

Синтез комплекса $CuCl_2$-ПВП. В одногорлую круглодонную колбу объёмом 100 мл к 20 мл водного раствора $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1 г, 0,0059 моль) и приливали 20 мл водного раствора ПВП (1,96 г, 0,0177 моль). Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течении 10-20 минут до полного связывания полимера с ионами Cu(II). Полученный комплекс зелёного цвета сушили и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 2,65 г (96,8 %).

Синтез комплекса $FeCl_3$-ПВП. В одногорлой круглодонной колбе объёмом 50 мл растворяли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2,7 г, 0,01 моль) и полимер ПВП (4,44 г, 0,04 моль) в 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке в течении 20-30 минут до полного связывания полимера с ионами Fe(III) при комнатной температуре. Полученный комплекс оранжевого цвета сушили вакуумом и хранили на воздухе при комнатной температуре. Выход: 6,23 г (97 %).

2.2 Реактивы и растворы

Поливинилпирролидон (молекулярная масса 40000, AppliChem, Германия), хлорид палладия $PdCl_2$ (степень чистоты 59,32%), хлорид меди(II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, хлорид железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, неорганические окислители KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ (Aldrich), гидроксид натрия, хлорид натрия, соляная кислота, сульфат магния, октен-1 (Aldrich), диметилсульфоксид, диметилформамид, этилацетат (AppliChem, Germany) марки «х.ч.», дистиллированную воду использовали без предварительной очистки.

2.3 Методы исследования состава полимерметаллических комплексов

Процессы комплексообразования ионов палладия(II), меди(II) и железа(III) с ПВП исследованы потенциометрическим и кондуктометрическим методами при нескольких значениях ионной силы и температуры [61]. Кондуктометрическое и потенциометрическое титрования проводили одновременно, контролируя в одной ячейке изменение pH и электропроводность в исследуемых системах. Полимерные комплексы были получены методом смешения водных растворов исходных компонентов при определенном их соотношении, pH среды и температуре. Константы устойчивости медь-полимерных комплексов рассчитаны на основании модифицированного метода Бьеррума [62].

2.3.1 Потенциометрическое титрование

Как известно, потенциометрия является одним из методов, наиболее широко применяемых для исследования процессов комплексообразования с участием как низко-, так и высокомолекулярного лиганда. Для определения состава и констант устойчивости образующихся комплексных соединений в работе был использован модифицированный метод Бьеррума [63, 64].

С этой целью было проведено потенциометрическое титрование ПВП в отсутствие и при наличии металла-комплексообразователя кислотой. Из кривой

потенциометрического титрования ПВП в отсутствие металла найдена константа кислотной диссоциации его функциональных групп. Отсюда константу диссоциации функциональных групп ПВП по кислотному типу можно представить следующим образом:

$$K_\alpha = [L][H^+]/[LH^+] \quad (2.1)$$

Логарифмируя это выражение с учетом полимерной природы лиганда, получаем уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_\alpha + mlg[L]/[LH^+] \quad (2.2)$$

где m – эмпирический коэффициент, учитывающий межзвеньевое взаимодействие полимерной цепи.

Выражая концентрации [L] и $[LH^+]$ через степень протонирования (α) и исходную концентрацию ПВП (C_0), получаем следующее уравнение:

$$pH = pK\alpha + mlg(1 - \alpha)/\alpha \quad (2.3)$$

Величину pK_α находят из графика, а $tg\gamma=m$. Константу диссоциации функциональных групп ПВП при определенных значениях α и pH можно определить, подставляя найденные значения m в уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK\alpha + mlg(1 - \alpha)/\alpha \quad (2.4)$$

Зная pK_α и m, можно найти константы устойчивости полимерметаллических комплексов модифицированным методом Бьеррума. Нейтральный лиганд ПВП, может реагировать как с ионами металла, так и с ионами водорода. И данный метод определения $K_{уст}$ основан на конкуренции ионов металла и ионов водорода за лигандные места. Общая концентрация лигандных групп в ходе процесса комплексообразования определяется суммой концентраций связанных в комплекс $[L]_k$, протонированных $[LH^+]$ и свободных, не вступивших в комплексообразование, [L] лигандных групп:

$$[L]_{общ} = [LH^+] + [L] + [L]_k \quad (2.5)$$

Зная количество кислоты для протонизации и значение pH в каждой точке кривой титрования, определяют концентрацию протонированных лигандных групп:

$$[LH^+] = [L]_{общ} \cdot \alpha - [H^+] + [OH^-] \quad (2.6)$$

где α - степень протонирования.

Концентрацию свободных лигандных групп рассчитывают, используя уравнение Гендерсона - Гассельбаха:

$$pH = pK_\alpha + mlg(L/[LH^+]),\ pH = pK_\alpha + mlg[L] - mlg[LH^+], \quad (2.7)$$

$$mlgL = pK_\alpha - pH - mlg[LH^+] \quad (2.8)$$

разделим правую и левую части уравнения на m:

$$pL = (pK_\alpha - pH)/m - lg[LH^+] \quad (2.9)$$

Количество лигандных групп в комплексе определяют:

$$[L]_k = [L]_{общ} - [LH^+] - [L] \quad (2.10)$$

Функцию образования Бьеррума определяют по формуле:

$$n = [L]_k/C_m, \quad (2.11)$$

где n – среднее число лигандов, связанных в растворе определенного состава с одним металлом; C_m – исходная концентрация металла, моль/л.

Таким образом, найдя функцию образования n = f(p[L]) с учетом полимерной природы лиганда, строят кривую образования комплексов в системе координат n – p ($[LH^+/H^+]$), или n – p[L], из которой при половинных значениях n определяют ступенчатые константы устойчивости. Общую константу устойчивости рассчитывают из соотношения:

$$K_{уст} = \prod_{n}^{N} K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \ldots K_N \quad (2.12)$$

а в логарифмической форме определяют как сумму логарифмов ступенчатых констант устойчивости (рисунок 21), которые обработаны методом математической статистики: $lg\beta_{общ} = lg\beta_1 + lg\beta_2 + lg\beta_3$. На рисунке 21 представлена кривая образования комплексов.

При расчете константы устойчивости ПМК данным методом делают следующие допущения:

1) полиэлектролит должен быть гомогенной системой, равновесия в которой описываются ЗДМ в концентрационной форме [65]. В данной работе для поддержания высокой и постоянной ионной силы раствора был использован $NaNO_3$ марки “х.ч.”

2) функциональные группы полиэлектролита однородны и имеют одинаковую константу диссоциации;

3) константы диссоциации функциональных групп не изменяются во всем интервале их протонирования и степени заполнения металлом.

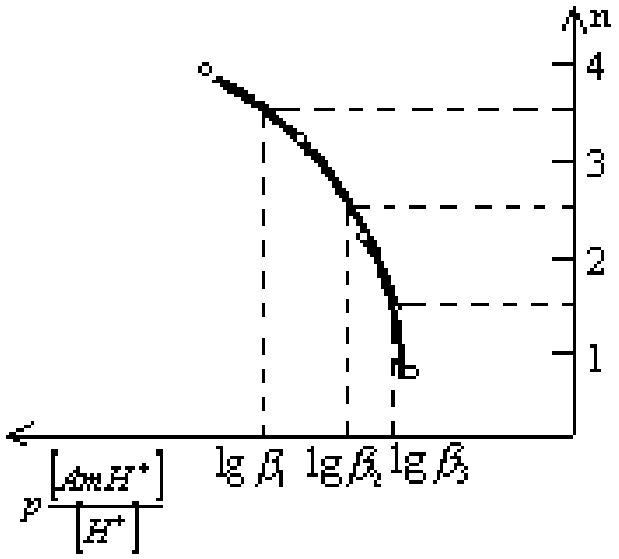


Рисунок 21 – Кривая образования комплексов

В связи с этим точность рассчитанных констант устойчивости комплексных соединений определяются условиями проведения эксперимента, то есть насколько равновесия и константы исследуемых систем близки к условиям, принятым в допущениях.

Все потенциометрические исследования проводили в термостатированных условиях на иономере рХ-150МИ с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Точность измерения pH составила 0,02 единицы pH. При этом особое внимание уделяли подготовке электродов к работе [66]. У стеклянного электрода чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана, поэтому её сначала выдерживали 24 часа в 0,1N HNO_3, а затем 24 часа - в дистиллированной воде. Хлорсеребряный электрод готовили к работе трехкратным кипячением в дистиллированной воде в течение 30 минут, затем заполняли насыщенным раствором KCl и выдерживали его в этом растворе 24 часа, и сутки - в дистиллированной воде.

Точность результатов потенциометрического исследования также зависит от правильности выбора стеклянного электрода, потенциал которого определяется по следующему уравнению [67]:

$$E_{ст.} = E^0_{ст.} - 2{,}303\ в_0\ pH, \qquad (2.13)$$

где $E^0_{ст.}$ – стандартный потенциал стеклянного электрода, который зависит от сорта стекла и определяется калибровкой электрода по буферным растворам; $в_0 = RT/F = 8{,}61 \cdot 10^{-4}$ T, при 298 К $в_0$ = 0,059 В. Тогда потенциал стеклянного электрода можно представить как $E_{ст.} = E^0_{ст.} - 0{,}059$ pH.

Данное уравнение представляет собой уравнение прямой (в узком интервале pH), где $tg\varphi = (E_1 - E_2)/(pH_1 - pH_2) = \Delta E/\Delta pH = 0{,}059$ В. На рисунке 22 приведена зависимость потенциала стеклянного электрода от pH среды.

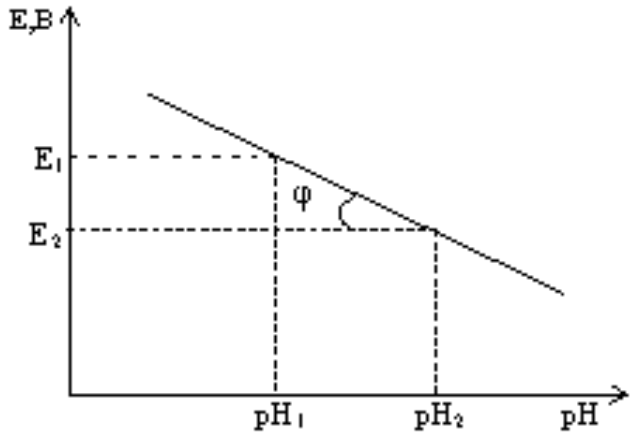


Рисунок 22 – Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH

Поэтому при подборе стеклянного электрода необходимо, чтобы tgφ был равен 0,059 В.

2.3.2 Кондуктометрическое титрование

Метод кондуктометрического титрования основан на изменении электропроводности раствора в зависимости от прибавления к нему другого раствора известной концентрации. Кондуктометрические исследования проводили на приборе ConductivityMeter 13701/93 (фирма «PHYWE») в термостатированных условиях [68]. Все эксперименты проводились при температурном контроле с точностью ± 0.2 °C.

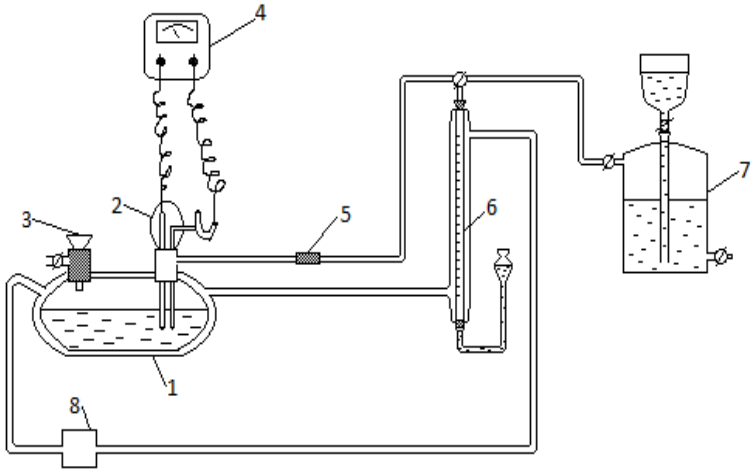
2.4 Методика исследования реакции окисления октена-1 в водно-органических растворах в присутствии смешанных катализаторов

Окисление октена-1 проводили на термостатированной лабораторной установке с интенсивно встряхиваемым реактором непроточным стеклянным безградиентным термостатированным реактором типа «каталитическая утка», снабжённым потенциометрическим устройством и соединенным с газометрической бюреткой, заполненной аргоном или кислородом. Лабораторная установка для проведения кинетических экспериментов по окислению октена-1 в анаэробных и аэробных условиях представлена на рисунке 23.

Реакции проводились при 60-80 ^{o}C в нестационарных условиях, в которых кинетический контроль обеспечивался до тех пор, пока октен-1 полностью не израсходовался. Кинетический режим обеспечивался встряхиванием реактора с частотой 250-300 качаний в минуту. Заданную температуру реактора, бюретки и потенциометрического устройства поддерживали с помощью термостата U-10.

Эксперименты проводили по следующей методике. В реактор объемом 150 мл заливали растворитель (ДМСО или ДМФА и воду), общим объёмом 10 мл, добавляли навеску катализатора, со-катализатора и продували неподвижный реактор аргоном или смесью O_2-Ar определённого состава (20-100 % O_2) для поддержания желаемого парциального давления кислорода в газовой фазе, и

нагревали реактор и бюретки до температуры опыта до тех пор, пока катализатор не растворится полностью. Нагревали реактор и бюретку до температуры опыта. Затем в токе аргона или кислорода вначале вносили растворитель, дистиллированную воду, октен-1, и результирующий раствор продували аргоном или кислородом в течение 5 мин, а затем и включали электромотор. Температуру поддерживали с точностью ±0,5°С с помощью термостата. После опыта раствор из реактора сливали и анализировали на газовом хроматографе. Затем встряхивали реактор до установления постоянного значения редокс-потенциала пары Pd(II)/Pd(I), Cu(II)/Cu(I), Fe(III)/Fe(II) (φ, В) и измеряли начальный редокс-потенциал исходного раствора (милливольтметр pH-121). После этого прекращали встряхивание и вносили аликвоту октена-1 из закрытой капельной воронки и включали встряхивание. Момент включения электромотора принимали за начало опыта.



1 – реактор типа «утка», 2 – платиновый электрод в паре с насыщенным каломельным полуэлементом, 3 – устройство для отбора проб реакционного раствора, 4 – милливольтметр pH-121, 5 – хлоркальциевая трубка, 6 – термостатированная бюретка, 7 – газометр, 8 – термостат

Рисунок 23 – Лабораторная установка для проведения кинетических экспериментов по окислению октена-1

Потенциал замеряли погружённым в раствор платиновым электродом относительно каломельного полуэлемента с помощью милливольтметра и пересчитывали по водородной шкале.

При проведении реакции в аэробных условиях в ходе опыта измеряли скорость поглощения O_2 реакционным раствором W_{O2} (моль·л$^{-1}$·мин$^{-1}$), количество поглощенного кислорода Q (моль·л$^{-1}$) и редокс-потенциал каталитического раствора φ(В) в момент времени τ (мин). Парциальное давление O_2 (P_{O2}) в реакторе в течение опыта поддерживали постоянным. Эксперимент считали завершенным при скорости поглощения кислорода из

бюретки ниже 0,1 мл/мин. В случае проведения реакции в анаэробных условиях в ходе эксперимента следили за изменениями редокс-потенциала раствора.

В обоих случаях периодически отбирали пробы раствора на ГХ анализ.

2.5 Анализ продуктов

Количественный анализ продуктов окисления проводили на газовых хроматографах Shimadzu GC-17A и Varian 3900 в программированном режиме с 70 °С до 280 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин с использованием капиллярных колонок Supelco SMS (30м × 0,25мм) фирмы «Shimadzu» (Япония) и CS-Chromatography Service типа FS-OV-1-CB-0.25. Масс-спектры снимали на масс-спектрометре марки Varian Saturn 2100T в аналитической лаборатории Технического университета г. Кайзерслаутерн (Германия).

Пробы на ГХ анализ и масс-спектроскопию готовили согласно методике, описанной в литературе [69]. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. О завершении реакции судили по окончанию поглощения кислорода. Смесь помещали в делительную воронку и добавляли сначала 10-15 мл рассола, затем водный слой экстрагировали этилацетатом (3×5 мл). Полученный органический слой промывали водой (3×10 мл) и рассолом (25 мл) и затем сушили моногидратом $MgSO_4$. После фильтрования сырой раствор концентрировали под вакуумом и очищали колоночной хроматографией. Полученную фракцию анализировали методами ГХ и масс-спектроскпией.

2.6 Методы ЭПР -, ИК - спектроскопии и оптической микроскопии

ИК-спектры ПВП и комплексов Pd(II)-ПВП, Cu(II)-ПВП и Fe(III)-ПВП снимали на приборе FT IR-4100 типа A JASCO в диапазоне 4000-450 $см^{-1}$ в Техническом университете г. Кайзерслаутерн (TUK, Германия).

Снимки СЭМ были получены на приборе JSM-6490LA, снабжённом детектором энергии дисперсионного рентгеновского излучения (EDX) для элементарного анализа (JEOL, Япония) в аналитической лаборатории Технического университета г. Кайзерслаутерн (Германия). Микроструктура и элементный состав образцов были также исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200, оснащенном микрозондовой приставкой EDAX в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург).

2.7 Методика обработки экспериментальных данных

По экспериментальным данным строили конверсионные (W–Q), кинетические (W–τ) и потенциометрические (φ–τ) кривые, где W – скорость поглощения кислорода, моль/л·мин; Q – количество вступившего в реакцию кислорода, моль/л; φ – редокс-потенциал каталитического раствора в момент времени τ; τ – время опыта, мин.

Скорость поглощения O_2 реакционным раствором и количество прореагировавшего кислорода рассчитывали по формулам:

$$W = V_г / A \cdot V_р, \quad (2.14)$$

$$Q = q / A \cdot V_р, \quad (2.15)$$

где $V_г$ – объемная скорость поглощения кислорода, л/мин; q – объем поглощенного кислорода, л; $V_р$ – объем раствора в реакторе, л; А – объем 1 моля кислорода, при температуре и давлении опыта, л/моль.

$$A = (22{,}4 \cdot 760 \cdot T)/273 \cdot P \quad (2.16)$$

Расчет концентрации растворенного кислорода проводили по закону Генри, с учетом поправочного коэффициента (β') на изменение растворимости O_2 в зависимости от состава раствора, парциального давления O_2 в газовой фазе и температуры проведения процесса [70]:

$$C_{O2} = \beta \cdot \beta' \cdot P_{O2}, \text{ моль/л}, \quad (2.17)$$

где β – коэффициент абсорбции Бунзена.

Методом стационарных концентраций [71] были выведены кинетические уравнения реакции окисления октена-1 кислородом в воде в присутствии смешанных биметаллических катализаторов $PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП) и $PdCl_2$(ПВП)-$FeCl_3$(ПВП). Кинетическое уравнение приводили к виду, удобному для графического решения, и вычисляли константы скорости отдельных стадий, которые использовали в расчетах $E^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ процесса.

Кинетические закономерности процесса хорошо описываются уравнением (2.18), полученным методом стационарных концентраций (где $k_в$, $k_{ок}$ - константы скорости ключевых стадий, Кт – $PdCl_2$(ПВП, Со-кт – $CuCl_2$(ПВП), $FeCl_3$(ПВП):

$$\frac{[Кт]_\Sigma \cdot [Со\text{-}кт]_\Sigma \cdot [O_2]}{W_{макс}} = \frac{1}{k_{ок}} + \frac{1}{k_{восст}} \cdot \frac{[Со\text{-}кт]_\Sigma \cdot [O_2]}{[C_8H_{16}]} \quad (2.18)$$

Кажущуюся энергию активации реакции ($E^{\neq}$, кДж/моль) вычисляли по тангенсу угла наклона прямой в координатах Аррениуса lgk - 1/T по формуле:

$$E^{\neq} = 4{,}19(4{,}57 \operatorname{tg}\alpha), \text{ [кДж/моль]} \quad (2.19)$$

Изменение энтропии активации ($\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)) процесса определяли по уравнению:

$$\Delta S^{\neq} = 4{,}19 \cdot [4{,}57 \cdot \lg (k/T) + (E^{\neq}/T) - 49{,}21] \quad (2.20)$$

Для расчетов были использованы справочные значения стандартных редокс-потенциалов (E°, В) реагентов в водных растворах, без учета влияния комплексообразования и органической среды.

Число каталитических циклов TON (turnover number или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора (Кт), рассчитывали по формуле:

$$TON = \frac{\nu_{продуктов}}{\nu_{катализатора}}, \text{ моль продуктов/(моль Кт)} \qquad (2.21)$$

Число оборотов в единицу времени TOF (turnover frequency), осуществляемых одной молекулой катализатора, рассчитывали по формуле:

$$TOF = \frac{TON}{\tau}, \text{ моль продуктов/(моль Кт·ч)} \qquad (2.22)$$

2.8 Ошибки эксперимента

Методика эксперимента позволяла непрерывно определять скорость реакции, количество прореагировавшего O_2 в единицу времени. Для определения относительной ошибки измерения скорости реакции [72, 73] проводили повторные опыты на воспроизводимость результатов. Найдено, что относительная ошибка при экспериментальном определении скорости реакции равна 5-10%. При расчете кинетических констант ошибка в среднем составляла 10-15%, а при определении концентрации продуктов методом ГХ ошибки составляли 5-10%.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химическое исследование состава и структуры комплексов палладия, меди и железа с ПВП

Координационные соединения широко используются во многих отраслях химической промышленности: в гидрометаллургии для извлечения и концентрирования ионов редких и благородных металлов, в процессах ионного обмена в почвах, для создания высокоэффективных полимерметаллических катализаторов.

Катализаторы на основе полимерметаллических комплексов объединяют в себе свойства как гомогенных так и гетерогенных катализаторов, то есть характеризуются высокой селективностью, активностью, стабильностью, мягкими условиями функционирования [74 – 3 стр].

Для выяснения роли и механизма каталитического действия ПМК, входящих в состав активных центров, важно знать их структуру, состав, устойчивость и термодинамические параметры (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Для этого применялись традиционные методы исследования такие как потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, а также современные спектроскопические методы как ИК – спектроскопия и СЭМ [75-77].

В данной подразделе представлены результаты экспериментальных и расчетных исследований состава, констант устойчивости, термодинамических характеристик для систем на основе хлорида палладия(II)-поливинилпирролидон, хлорида меди(II)–поливинилпирролидон, хлорида железа(III)–поливинилпирролидон (далее ПВП).

Одним из экспресс-методов для определения состава ПМК является метод потенциометрического титрования. На рисунке 24 представлены кривые потенциометрического титрования для систем Pd^{2+}–ПВП, Cu^{2+}–ПВП и Fe^{3+}–ПВП. Из кривых титрования были найдены оптимальные мольные соотношение реагентов ($k = [Me^{n+}]/[ПВП]$). Для систем Pd^{2+}–ПВП и Cu^{2+}–ПВП соотношение равно 1:3, то есть одному иону металла-комплексообразователя соответствует три монозвенья полимерного лиганда. Для полимерметаллического комплекса хлорида железа(III) Fe^{3+}–ПВП соотношение реагентов составляет 1:4, т.е. один ион металла-комплексообразователя связывается с четырьмя монозвеньями полимерного лиганда.

С целью подтверждения состава ПМК исследована зависимость удельной электропроводности от соотношения исходных компонентов (рисунок 25). Рост электропроводности обусловлен выделившимися ионами H^+ в ходе реакции между ПВП с ионами указанных металлов. Проведенные в работе кондуктометрические исследования указывают на то, что процесс комплексообразования сопровождается увеличением электропроводности систем. В процессе комплексообразования полимерного лиганда ПВП происходит уменьшение его гидродинамических размеров (хелатный эффект), выделение протонов, что подтверждается результатами эксперимента. Полученные данные в ходе кондуктометрического титрования находятся в соответствии с результатами потенциометрических исследований.

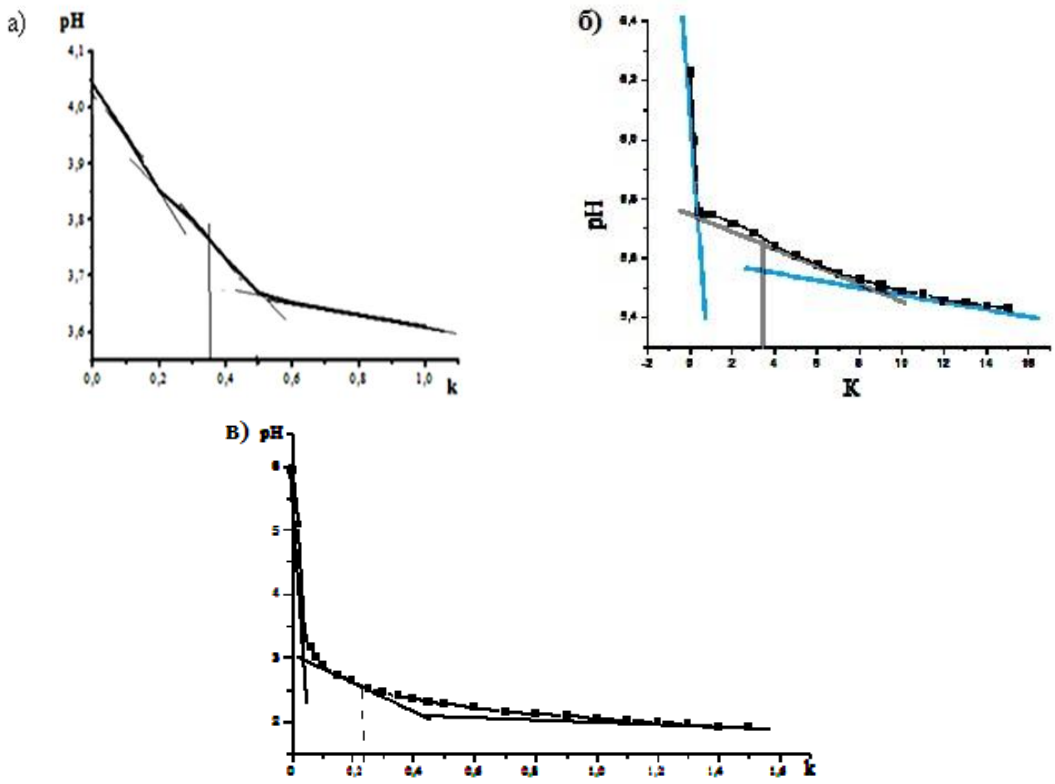


Рисунок 24 – Кривые потенциометрического титрования ПВП (10^{-2} М) солью палладия $H_2[PdCl_4]$ (10^{-2} М) (а), хлоридом меди (10^{-2} М) (б), хлоридом железа (10^{-2} М), k = $[Me^{n+}]/[ПВП]$

На основании результатов, проведённых исследований с учётом литературных сведений, можно представить следующую схему взаимодействия между компонентами систем ПВП – Me^{n+} (рисунок 26).

Реакционная способность цепной молекулы во многом определяется химическим составом, конфигурацией и конформацией макромолекулы, а знание их, в свою очередь, дает возможность выяснить роль и механизм каталитического действия различных функциональных групп макромолекул, входящих в состав активных центров. Правильность расчетов зависит от положенных в их основу теоретических закономерностей, точности исходных данных. Выполненные с соответствующей осмотрительностью расчеты дают результаты, согласующиеся с экспериментальными данными [78 – 7 стр]. В связи с этим для уточнения состава и определения прочности ПМК был использован модифицированный метод Бьеррума [79,80].

Раствор полимерного лиганда был оттитрован кислотой или же основанием, в зависимости от природы соли металла-комплексообразователя, с изменением pH среды в отсутствии и при наличии ионов исследуемых металлов в интервале температур 298 – 343 К (выбор температур обусловлен применением данных ПМК в качестве катализаторов в реакции оксления октена–1 кислородом и неорганическими окислителями (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) [81]), при трех значениях ионной силы раствора 0,1; 0,5; 1,0 моль/л.

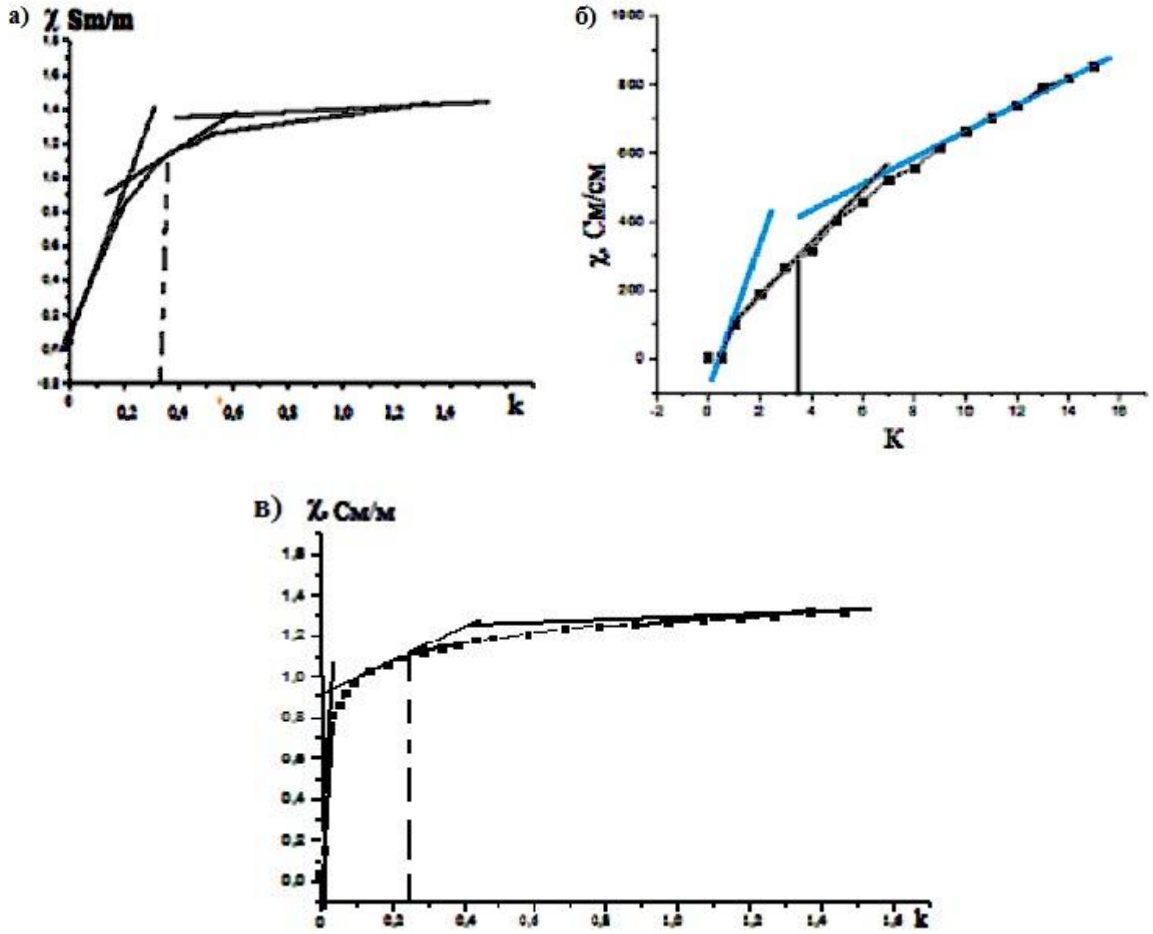


Рисунок 25 – Кривые кондуктометрического титрования ПВП (10^{-2} М) солью палладия $H_2[PdCl_4]$ (10^{-2} М) (а), хлоридом меди (10^{-2} М) (б), хлоридом железа (10^{-2} М), k = $[Me^{n+}]/[ПВП]$

Константы, определеннные при заданной ионной силе можно считать, практически, постоянными для растворов с ионной силой, которые были взяты при выполнении экспериментов. Это означает, что для большинства расчетов эти значения можно использовать без поправок на ионную силу [78 – 16 стр] (в качестве индифферентного электролита был использован хлорид натрия).

На рисунке 27 представлены кривые потенциометрического титрования ПВП с гидроксидом натрия (1а, 2а) и соляной кислотой (1б, 2б, 1в, 2в) в отсутствии и при наличии ионов Pd^{2+} (2а), Fe^{3+} (2б), Cu^{2+} (3б) при Т = 298 К, I = 0,10 моль/л (кривые потенциометрического титрования при других значениях температуры и ионной силы имеют аналогичный вид).

Как видно из рисунка 27, кривые титрования в присутствии ионов металла–комплексообразователя находятся в более кислой области, чем в их отсутствии, что является подтверждением наличия процесса комплексообразования между полимерным лигандом и ионом металла.

Для интерпретации смещения кривых титрования использовался модифицированный метод Бьеррума, данные которого представлены в таблице 2.

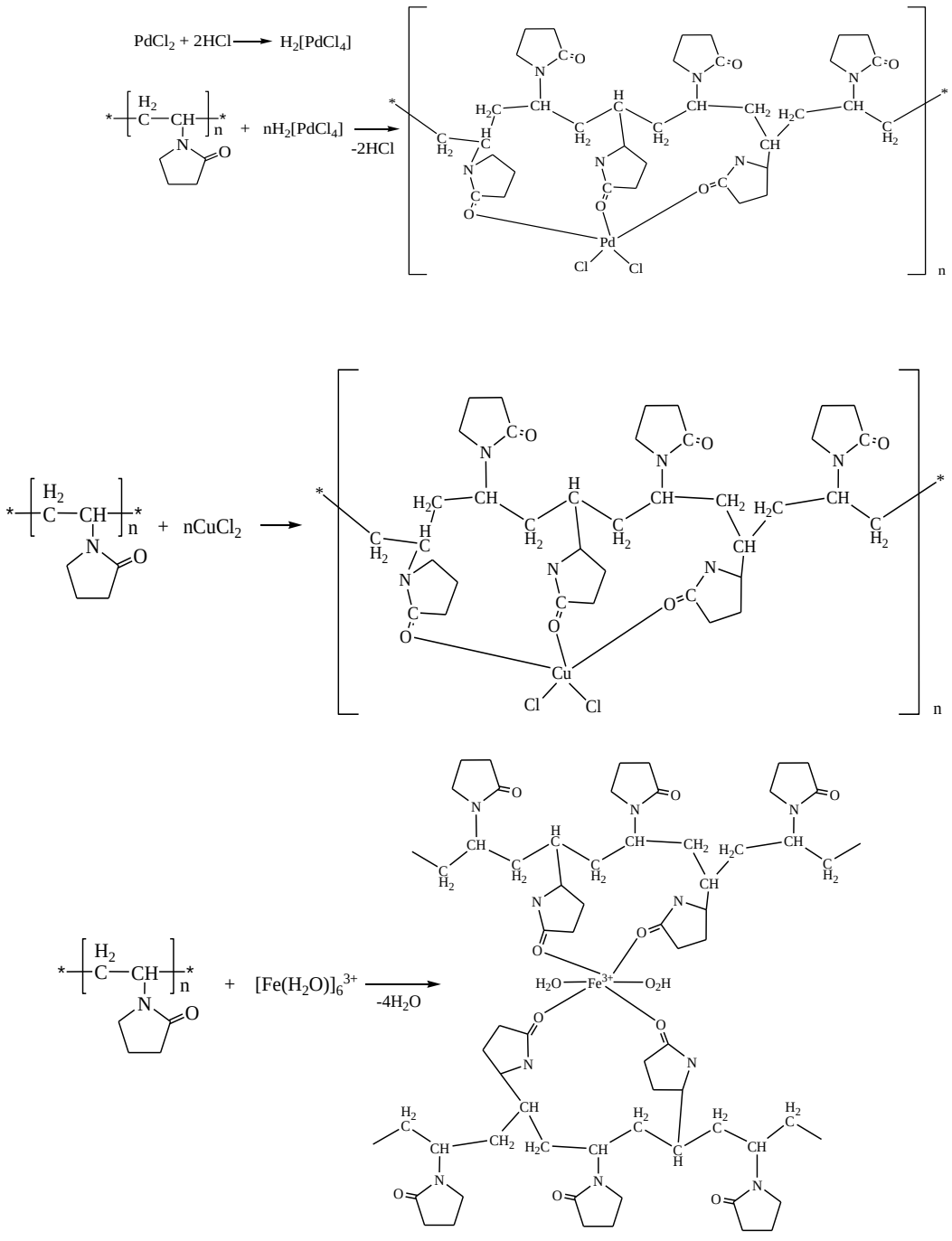


Рисунок 26 – Схемы образования комплексов ПВП – хлорид палладия(II), ПВП – хлорид меди(II) и ПВП – хлорид железа(III)

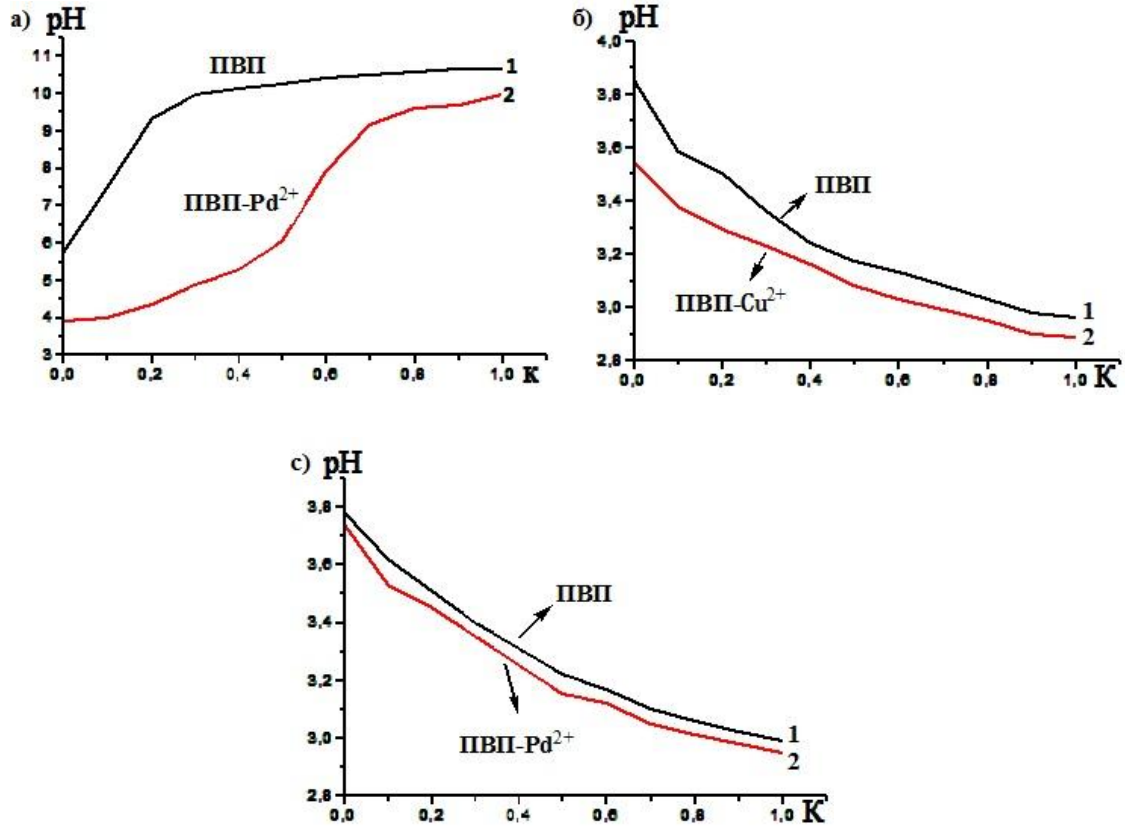


Рисунок 27 – Кривые потенциометрического титрования водных растворов полиэлектролита ПВП (1а, 1б, 1в) и систем полимер - $PdCl_2$(2а), полимер - $CuCl_2$(2б), полимер - $FeCl_3$ (3б) гидроксидом натрия(1а,2а) и соляной кислотой (1б,2б, 1в,2в) при Т = 298 К, I = 0,10 моль/л

Расчетные данные подтверждают образование ПМК в соотношении 1:3 в системах ПВП – Pd^{2+}, ПВП – Cu^{2+}, 1:4 в системе ПВП – Fe^{3+}. Известно, что ионы переходных металлов при взаимодействии с полимерами могут не реализовывать свое максимальное координационное число, так как ионы указанных металлов могут координационно насыщаться за счет анионов кислот или же молекул растворителя [82]. Также, стерическое отталкивание между большими по объему лигандами и электростатическое взаимное отталкивание лигандов-анионов при их замещении молекул воды у положительно заряженного иона металла могут препятствовать координированию дополнительных лигандов [83].

Данный факт обусловлен следующими факторами: во-первых, реакции комплексообразования можно объяснить с помощью теории кислот и оснований Льюиса. Согласно теории Льюиса, кислотами являются ионы или соединения, принимающие пару электронов, т.е. такие частицы представляют собой акцепторы электронов. Таким образом, ионы металлов можно рассматривать как многоосновные кислоты с дефицитом электронных пар, соответствующие максимальному координационному числу, которые образуют связи с основаниями.

Таблица 2 - Рассчитанные величины функций образования Бьеррума системы ПВП – $PdCl_2$, ПВП – $FeCl_3$, ПВП – $CuCl_2$, T = 298К, I = 0,10 моль/л

Система	$[LH^+]$, моль/л[а]	[L], моль/л[б]	$[L_K]$, моль/л[в]	$pL^г$	$n^д$
ПВП – Pd^{2+}	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$0,01 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-3}$	6,89	2,99
	$6,01 \cdot 10^{-4}$	$0,04 \cdot 10^{-5}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$	6,39	2,65
	$9,49 \cdot 10^{-4}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$	6,09	2,31
	$13,00 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	5,83	1,97
	$16,40 \cdot 10^{-4}$	$0,26 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	5,59	1,64
	$19,80 \cdot 10^{-4}$	$0,44 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	5,36	1,31
	$23,20 \cdot 10^{-4}$	$0,78 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	5,11	0,97
	$26,60 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$	4,92	0,31
ПВП – Fe^{3+}	$0,64 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$	2,97	1,34
	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$10,3 \cdot 10^{-3}$	2,82	1,19
	$2,36 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$9,50 \cdot 10^{-3}$	2,84	1,10
	$3,42 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-3}$	2,80	0,96
	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$7,90 \cdot 10^{-3}$	2,92	0,91
	$5,21 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$	2,93	0,80
	$6,38 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$5,70 \cdot 10^{-3}$	2,91	0,66
ПВП – Cu^{2+}	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-1}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	0,46	2,7
	$1,99 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-1}$	$8,01 \cdot 10^{-4}$	0,55	2,4
	$2,99 \cdot 10^{-4}$	$0,76 \cdot 10^{-1}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$	1,12	2,1
	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$0,69 \cdot 10^{-1}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$	1,16	1,8
	$4,97 \cdot 10^{-4}$	$0,71 \cdot 10^{-1}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$	1,15	1,5
	$5,96 \cdot 10^{-4}$	$0,68 \cdot 10^{-1}$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	1,17	1,2

Примечание. [а]$[LH^+]$ – концентрация протонированных лигандных групп. [б][L] – концентрация свободных лигандов, не участвующих в процессе комплексообразования. [в]$[L_K]$ – концентрация лигандных групп, связанных в комплекс. [г]pL или -lg[L] – концентрация свободных лигандов, рассчитанная по уравнению Гендерсона-Гассельбаха $pH = pK_\alpha + m\lg[L]/[LH^+]$, где m – эмпирический коэффициент, учитывающий межзвеньевое взаимодействие полимерной цепи. [д]n – величина функции образования Бьеррума (n) или среднее число связанных лигандов в растворе определенного состава с одним атомом металла.

Во-вторых, сила кислоты растёт с увеличением валентности (в рассматриваемых системах палладий и медь находятся в двухвалентном состоянии, а железо в трёхвалентном); во-вторых, известно, что ионы металлов подразделяются на три большие группы: первая группа – щелочные и щелочноземельные элементы; вторая группа – переходные металлы с d^{10} - или d^8 – электронной конфигурацией (Pd^{2+}, Cu^{2+}), которые более склонны образовывать устойчивые комплексы с лигандами посредством атомов серы, мышьяка, фосфора; к третьей, самой большой группе относятся ионы переходных металлов с частично заполненными d-орбиталями. Ионы металлов этой группы, прежде всего, образуют комплексы с азот- и

кислородсодержащими лигандами. Согласно теории Пирсона [84] ионы Pd^{2+}, Cu^{2+} представляют собой мягкие кислоты, в то время как ион Fe^{3+} представляет собой жесткую кислоту, а атом кислорода – жесткое основание. Наиболее устойчивые комплексы образуются при взаимодействии жестких кислот и оснований, с одной стороны, и мягких кислот и оснований – с другой. Из этого следует, что среди представленных металлов, большое сродство к кислороду имеют ионы железа [85].

Для более детального понимания процессов комплексообразования высокомолекулярных лигандов с ионами металлов необходимо рассмотреть наблюдаемые при этом изменения важных термодинамических параметров таких как энергия Гиббса, энтальпия и энтропия этих процессов. Поскольку системы с участием высокомолекулярных соединений являются сложными, то в ряде работ [86, 87] было сделано предположение о том, что классические законы термодинамики можно применять и для систем с полимерными лигандами.

Как показали результаты наших исследований процесс комплексообразования ПВП с ионами Pd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} характеризуется отрицательными значениями энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса образования ПМК в этих системах (таблица 3). Для комплекса Pd^{2+}-ПВП наблюдается закономерность: положительное значение изменения энтальпии ($\Delta_r H^0$) в интервале температур 298–318К свидетельствует об эндотермическом характере образования поликомплекса, поэтому с ростом температуры в указанном интервале устойчивость последнего возрастает. А в интервале температур 318–343К процесс комплексообразования сопровождается выделением теплоты (экзотермический процесс), в результате чего прочность полимерметаллического комплекса снижается с ростом температуры. Полученный факт неоднозначного влияния температуры на процесс комплексообразования, вероятно, обусловлен конформационными изменениями в структуре полимера ПВП, исследованными в работе [88]. Авторами установлено, что конформационные изменения ПВП в водной среде сопровождаются экзоэффектами, значения которых зависят от температуры и молекулярной массы полимера.

Реакции комплексообразования ионов меди и железа с ПВП сопровождаются экзоэффектами, о чём свидетельствуют отрицательные значения энтальпии. С ростом температуры устойчивость ПМК уменьшаются.

Процессы комплексообразования в двойных системах ПВП–Pd^{2+} и ПВП–Cu^{2+} характеризуются положительными значениями энтропии, что обусловлено разрушением гидратных оболочек лигандных групп ПВП, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы ионов металла. Образование комплексов железа с ПВП характеризуется отрицательными значениями изменения энтропии. Отрицательные значения изменения энтропии ΔS при отрицательном изменении энтальпии ΔH указывает на то, что исследуемая реакция возможна при достаточно низких температурах и линейная

зависимость ΔH от ΔS описывается уравнением – ΔH = -0,36ΔS + const, что свидетельствует о донорно–акцепторном взаимодействии [74 – 74 стр].

Таблица 3 – Термодинамические характеристики процессов комплексообразования ионами Pd^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} с ПВП

Система	T, K	$lg\beta^0$	- Δr G, кДж/моль	± Δr H, кДж/моль	±Δr S, Дж/моль·К
ПВП – Pd^{2+}	298	9,10±0,08	56,94±0,62	1288,4±0,10	4541,7±0,15
	318	14,20±0,20	109,17±0,69		
	343	11,20±0,09	81,10±0,60	898,5±0,12	2335,3±0,12
ПВП- Cu^{2+}	298	14,5±0,19	82,719±0,09	175,7±0,30	218,621±0,94
	308	14,4±0,18	84,906±0,11	487,5±0,80	1307,13±0,57
	318	11,50±0,25	71,834±0,08	244,9±0,90	544,255±0,30
ПВП – Fe^{3+}	298	31,00 ± 0,01	176,849 ± 0,01	725,653±0,01	1841,620±0,01
	318	23,00 ± 0,03	140,016±0,04	174,334±0,01	5041,910±0,02
	343	10,10± 0,02	64,397±0,05	1134,375±0,01	3213,150±0,06

Природа модифицирующего эффекта ПВП на ионы Pd(II), Cu(II), Fe(III) и возможная молекулярная структура комплексов ПВП-$PdCl_2$, ПВП-$CuCl_2$, ПВП-$FeCl_3$ была изучена с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 28). Как видно из ИК-спектров, пик, характерный для связи C=O в ПВП, становится ассиметричным после добавления хлоридов металла, что свидетельствует о сильном взаимодействии между ПВП и Pd(II), Cu(II), Fe(III) в комплексах ПВП-$PdCl_2$, ПВП-$CuCl_2$, ПВП-$FeCl_3$. ИК-спектры исследуемых комплексов содержат полосу при 3400 $см^{-1}$, характерную для ПВП. Карбонильная группа в ПВП характеризуется пиком при 1651 $см^{-1}$, расширенным из-за связи C=N в лактамном кольце. Эта полоса сдвигается до 1510-1645 $см^{-1}$ в исследуемых комплексах. Различия в ИК-спектрах ПВП и комплексов ПВП-$PdCl_2$, ПВП-$CuCl_2$, ПВП-$FeCl_3$ наблюдаются в результате донорно-акцепторного взаимодействия между атомом O в полимерном лиганде ПВП и ионами металлов - комплексообразователей [89].

Для исследования поверхности полимерметаллических комплексов был использован метод сканирующей электронной микроскопии (рисунок 29). Анализ микрофотографий свидетельствует о формировании полимерных плёнок с пористой неоднородной аморфной структурой.

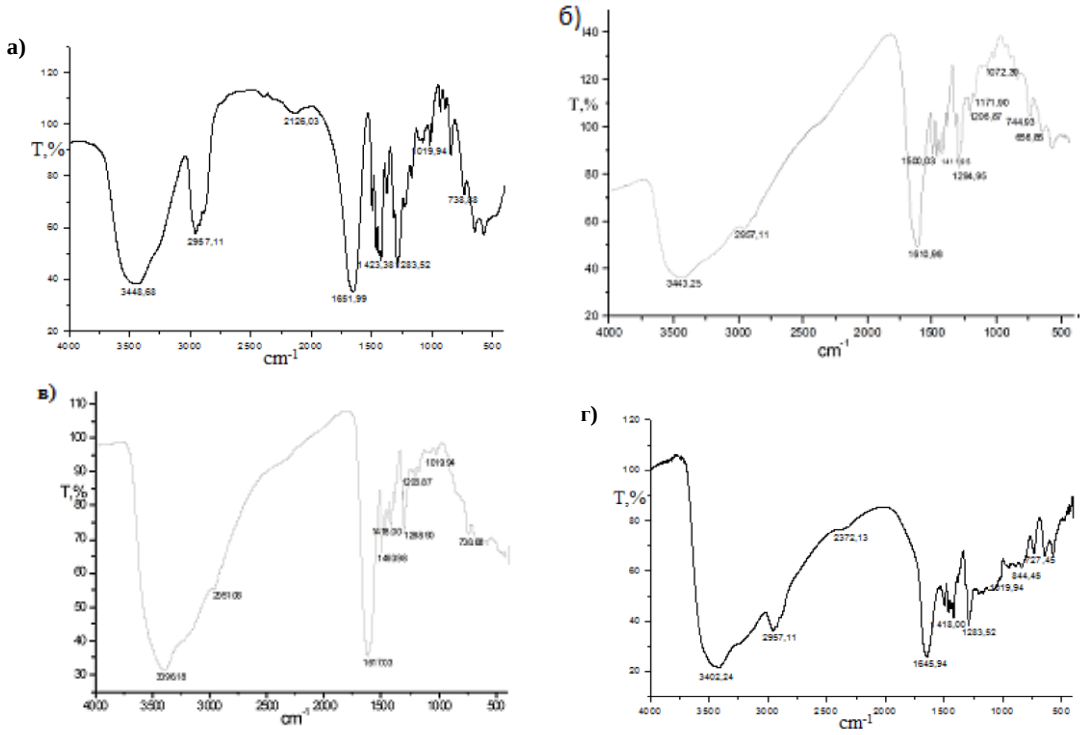


Рисунок 28 – ИК-спектры ПВП (**а**) и комплексов ПВП-$PdCl_2$ (**г**), $Cu(ПВП)_3Cl_2]$ (**б**), $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ (**в**)

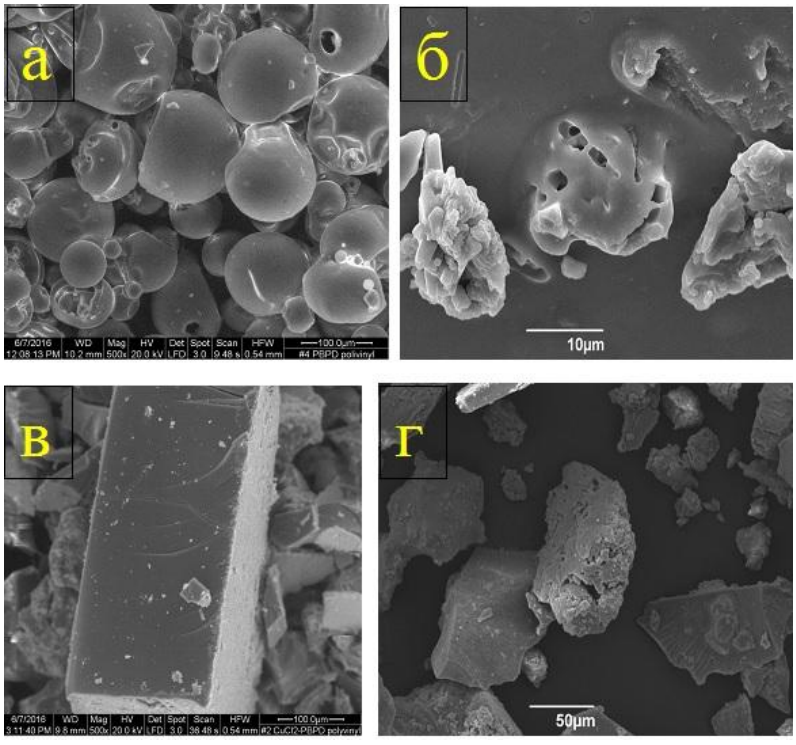


Рисунок 29 – Микрофотографии ПВП (а) и комплексов ПВП-$PdCl_2$ (б), ПВП-$CuCl_2$ (в), ПВП-$FeCl_3$ (г)

Таким образом, методами потенциометрического, кондуктометрического титрования и модифицирующим методом Бьеррума были установлены составы

ПМК составы соответствующих соединений. Методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии подтверждена координация полимерного лиганда ПВП в комплексах, изучена морфология и особенности его поверхности. Установлено, что атомы кислорода полимерных лигандов принимают участие в образовании координационной связи с ионами металлов-комплексообразователей. Результаты электронной микроскопии указывают на аморфную структуру комплексов. Рассчитаны термодинамические параметры ПМК, которые свидетельствуют о протекании процесса комплексообразования между ионами металлов и полимерного лиганда.

3.2 Окисление октена-1 неорганическими окислителями в присутствии катализатора Pd(II)(ПВП) в инертной атмосфере

Полученный полимерметаллический комплекс Pd(II)-ПВП был протестирован в качестве катализатора в реакции окисления октена-1 различными неорганическими окислителями (периодатом калия KIO_4, броматом натрия $NaBrO_3$, пероксодисульфатами натрия и калия $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в ДМСО и ДМФА в мягких условиях (70 ^oC, P_{N2} = 1 атм) (рисунок 30) [90 - 93].

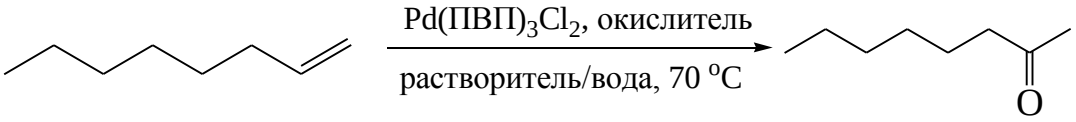


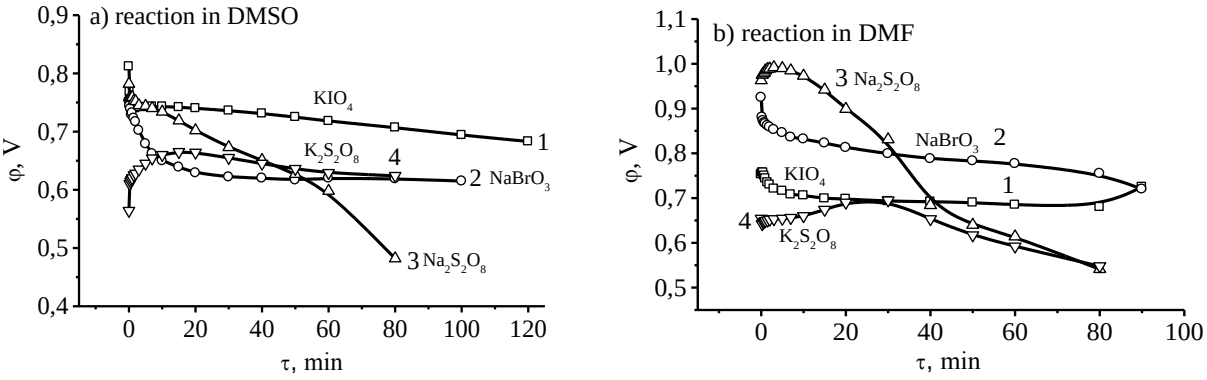
Рисунок 30 – Окисление октена-1 различными неорганическими окислителями

Выход конечного продукта определяли масс-газохроматографическим методом. Конверсия октена-1 составила 80-98 %. Конечным продуктом реакции является октанон-2 (или н-гексилметилкетон). Были изучены стабильность катализатора и его состав после использования.

Изучено влияние природы окислителя на конверсию октена-1. По полученным экспериментальным данным построены потенциометрические кривые. Обнаружено, что наибольшая конверсия октена-1 наблюдается в случае KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ в ДМСО ($\Delta\varphi$ = 0,083-0,184 В).

По полученным экспериментальным данным построены потенциометрические кривые (рисунок 31). Потенциометрические кривые процесса жидкофазного окисления октена-1, представленные на рисунке 31, имеют ниспадающий вид и в основном проходят через минимум с $\Delta\varphi$ = 0,083-0,184 В для ДМСО и $\Delta\varphi$ = 0,073-0,536 В в ДМФА.

Добавка октена-1 приводит к смещению первоначального потенциала в катодную сторону и в течение 30-50 минут остается постоянным, затем возвращается в анодную область к исходному значению. Средняя продолжительность опытов в присутствии катализатора ПВП-Pd^{2+} составила 80-120 минут.



Условия реакции: $Pd(ПВП)_3Cl_2$ (0.057 ммоль), octene-1 (C_8H_{16}) (1 ммоль), окислитель (3 ммоль), растворитель/вода (4:1, 10 мл), 80-120 мин, 70 °C, P_{N2} 1 атм (растворитель: а – ДМСО; б - ДМФА)

Рисунок 31 – Потенциометрические кривые окисления октена-1 в присутствии $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$.

Условия реакции и конверсия жидкофазного окисления октена-1 окислителями в водно-органических растворах приведены в таблице 4. Выход октанона-1 был установлен газохроматографическим методом анализа и составил 80-98 %.

Согласно данным, приведённым в таблице 4, конверсия октена-1 и выход октанона-2 составили 97-98 %, в то время как в ДМФА их значения незначительно снижались до 80-95 %. На основе данных ГХ анализа и масс-спектрометрии в случае, когда селективность была 80 %, наблюдалось образование целевого продукта – октанона-2. Беря за основу индекс полярности, ДМСО и ДМФА имеют значения 7,2 и 6,4 соответственно. Следовательно, они имеют близкие значения полярности, хотя величина индекса полярности для ДМСО несколько выше, чем для ДМФА. Можно предположить, что компоненты реакционного раствора растворимы больше в ДМСО по сравнению с ДМФА [94]. Окисление Pd(0) и восстановление IO_4^-, BrO^{3-}, $S_2O_8^{2-}$ термодинамически разрешены, они протекают довольно легко и характеризуются отрицательными значениями ΔG^o для этих процессов (-126, -88 и -197 кДж, соответственно) (таблица 4). Учитывая переходы $IO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow IO_3^- + H_2O$, $BrO^{3-} + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O$ и $S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$, следует отметить, что самый высокий редокс-потенциал наблюдается для окислителей $Na_2S_2O_8$ и $K_2S_2O_8$ (2.010 В).

Наличие на масс-спектре чистого октанона-2 и октанона-2, выделенного из реакционного раствора, идентичных интенсивных пиков с m/z: 41, 43, 58, 85, 129, подтверждает образование октанона-2, как показано на рисунке 32.

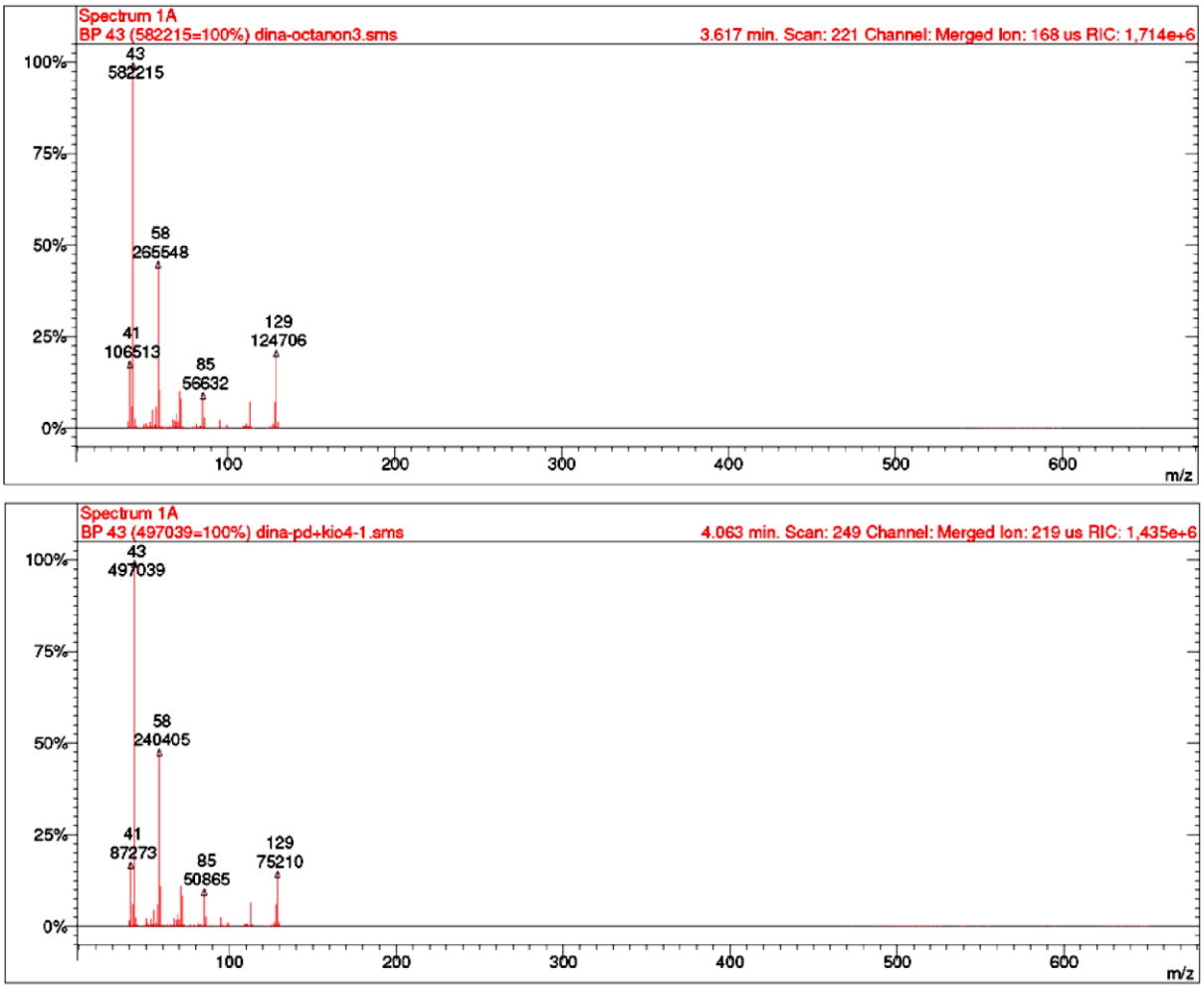
Были проведены опыты по изучению стабильности катализатора и результаты приведены на рисунке 33. В общем, каталитическая активность $PdCl_2$ снижается значительно, тогда как в этой системе показано, что $Pd(ПВП)_3Cl_2$ можно использовать по меньшей мере пять раз.

Таблица 4 – Окисление октена-1 по Вакер процессу в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$[а]

Опыт	Окислитель	Δφ, В[б]	Время, ч	Конверсия, %	Выход октанона-2, %[в]
ДМСО					
1	KIO_4	0.158	120	98	98
2	$NaBrO_3$	0.138	100	97	97
3	$Na_2S_2O_8$	0.184	90	98	98
4	$K_2S_2O_8$	0.083	90	98	98
ДМФА					
5	KIO_4	0.073	90	90	90
6	$NaBrO_3$	0.302	90	80	80
7	$Na_2S_2O_8$	0.536	80	80	80
8	$K_2S_2O_8$	0.307	80	95	95

Примечание – [а] Условия реакции: октен-1 (1 ммоль), $Pd(ПВП)_3Cl_2$ (0.057 ммоль), окислитель (3 ммоль), растворитель/вода (4:1, 10 мл), 80-120 мин, 70 °С, P_{N2} = 1 атм. [б] Δφ - сдвиг редокс потенциала в катодную область после добавления октена-1 в реакционный раствор. [в] Выходы продуктов были определены методом ГХ анализа.

Активность катализатора ПВП-$PdCl_2$ падает в начальных опытах в ДМСО сильнее, чем в ДМФА. Активность катализатора в ДМСО лучше всего коррелирует с уровнем Pd(II), иммобилизованным на ПВП, и поэтому этот комплекс Pd(II), по-видимому, представляет собой первичным катализатором. Можно предположить, что потеря Pd в более ранних циклах, вероятно, происходит из-за того, что атом Pd связан одним лигандом ПВП. Более стабильные центры Pd, вероятно, связаны двумя или тремя ПВП-лигандами или иммобилизованы в локальной полимерной конформации, которая обеспечивает избыток лигандов ПВП. Таким образом, когда раствор желтого цвета нагревали при 70 °С, раствор становился коричнево-черным, что указывало на формирование кластерного или коллоидного палладия. Выход продукта достигал 15-47 % в ДМСО и 47-88 % в ДМФА после пятого процесса рециркуляции.



Условия реакции: $Pd(ПВП)_3Cl_2$ (0,057 ммоля) - C_8H_{16} (1 ммоль) - KIO_4 (3 ммоля) - ДМСО/H_2O (4:1, 10 мл), 120 мин, 70 °C, P_{N2} = 1 атм

Рисунок 32 – Масс-спектры чистого октанона-2 (вверху рисунка 32) в сравнении с масс-спектром реакционного раствора (нижняя часть).

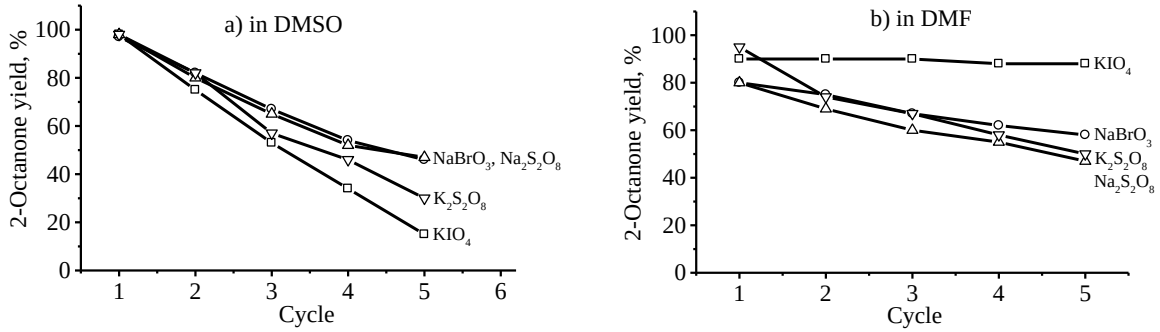


Рисунок 33 – Опыты на стабильность каталитических систем $Pd(ПВП)_3Cl_2$-Сокат в ДМСО (а) и ДМФА (б)

Заметной проблемой в гомогенном Pd - опосредованном окислении является дезактивация катализатора путем агрегации в неактивный

металлический Pd. Селективность реакции не изменяется, и октанон-2 наблюдался как единственный продукт, как и ранее в проведённых опытах.

ИК-спектр свежего комплекса ПВП-$PdCl_2$ до опыта и после него приведены на рисунке 34. ИК-спектры содержат полосы с 3402 $см^{-1}$, характерные для ПВП. Карбонильная группа в комплексе ПВП-$PdCl_2$ характеризуется пиком при 1646 $см^{-1}$. После эксперимента он слегка смещается до 1652 $см^{-1}$ в комплексе ПВП-$PdCl_2$. ИК-спектр используемого катализатора ПВП-$PdCl_2$ содержит полосу при 808,81 $см^{-1}$, характерную для BrO_3^- аниона.

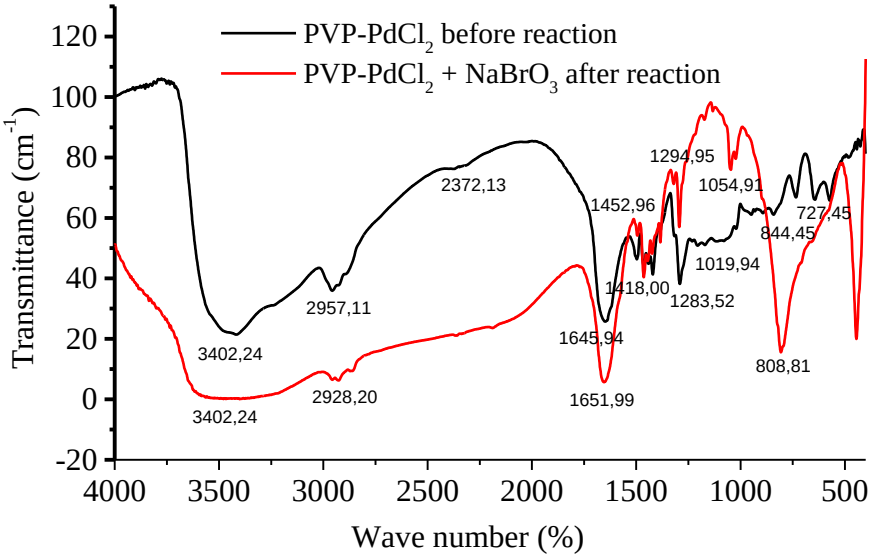


Рисунок 34 – ИК спектры свежего и использованного катализатора

Методы СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) были использованы для оценки структуры и морфологии катализаторов после опыта и для определения расположения и природы фаз, присутствующих на поверхности катализатора. Так, на рисунке 35 приведены микрофотографии СЭМ и соответствующее элементное отображение со снимками ЭРС для выбранной области катализатора Pd, использованного для окисления октена-1.

На рисунке 35а приведены снимки СЭМ катализатора $Pd(ПВП)_3Cl_2$ после пяти циклов. Из рисунка видно, что проведение повторных опытов не сильно сказалось на морфологии в сравнении с морфологией свежеприготовленного катализатора. Как следствие, на этих микрофотографиях на поверхности катализатора Pd было обнаружено большое содержание натрия (рисунок 35б). Это указывает на то, что ионы Na^+ окислителя $NaBrO_3$ способны мигрировать и достигают поверхности катализатора. Также было показано с помощью ЭРС-анализа, взятого из разных областей микрофотографии (рисунки 35в,г,д), поверхностные соединения на основе брома, кислорода и углерода, по-видимому, были сформированы на металлической каталитической пленке во время окисления октена-1, вероятно, в виде некоторого количества бромида натрия или соответствующих полимерных цепях ПВП-лиганда. Фактически избыток этих поверхностных видов может блокировать активные участки Pd, вызывающие снижение скорости каталитической реакции [95].

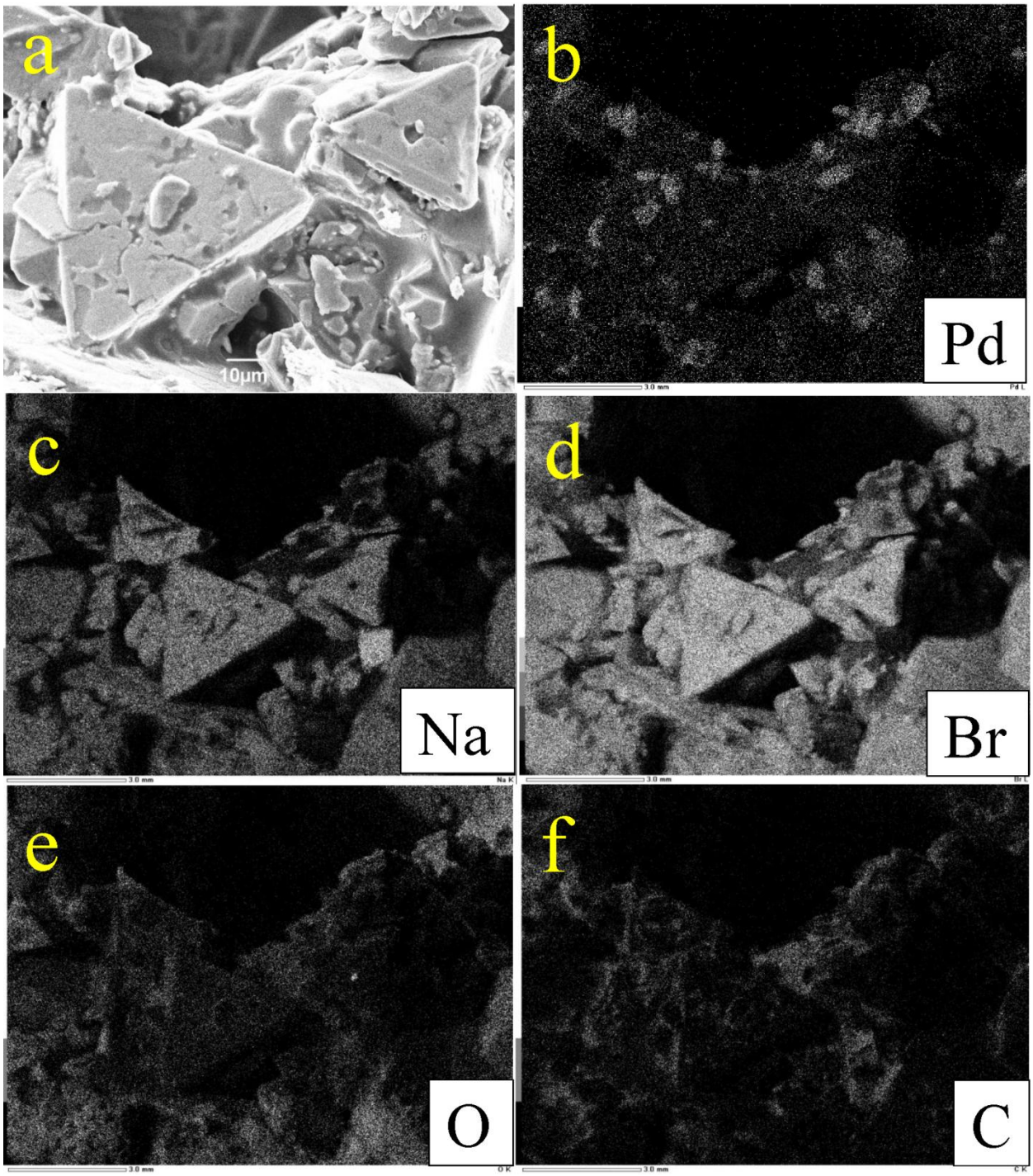
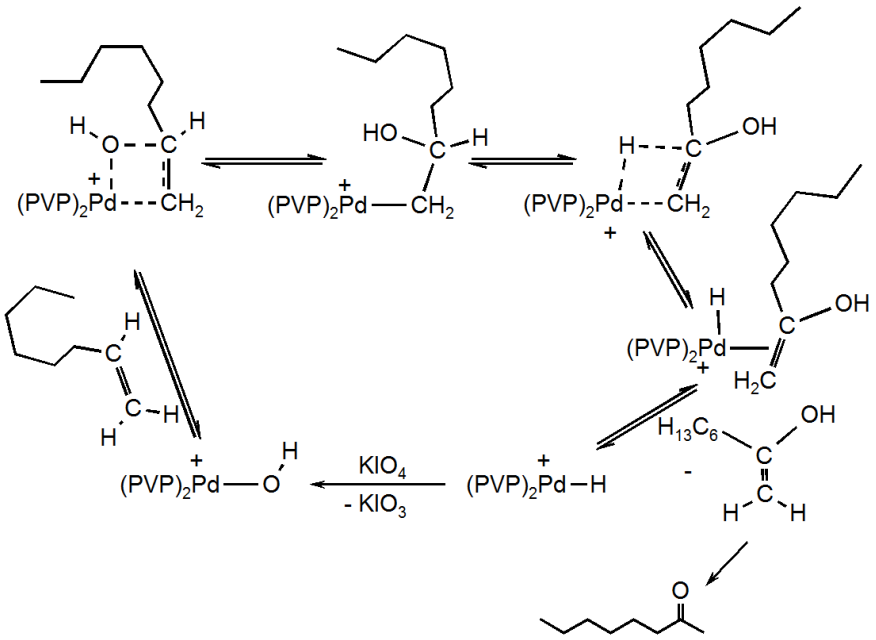


Рисунок 35 – Вид сверху рисунка СЭМ выбранного участка катализатора $Pd(ПВП)_3Cl_2$ (**a**) после окисления октена-1 (70 °C, $NaBrO_3$, ДМСО/H_2O (4:1), 70 °C, P_{N2} = 1 атм, 100 мин), наряду с соответствующим элементным отображением (b1-b5) of Pd, Na, Br, O и C

Предположительно, процессы протекают по окислительно-восстановительному механизму и состоят из двух ключевых этапов: восстановление Pd(II)(ПВП) октеном-1 до Pd(0)(ПВП) с образованием октанона-2 и окисление Pd(0)(ПВП) до Pd(II)(ПВП) окислителем. В гипотетических уравнениях реакции окисления (3.1-3.3) и на рисунке 36 термин

ПВП обозначает один связанный с полимерами пирролидоновый лиганд, координированный с палладием.



Обозначение ПВП в схеме формулы и в гипотетических уравнениях (3.5-3.7) обозначает один связанный с полимерами пирролидоновый фрагмент, координированный с центральным ионом палладия

Рисунок 36 – Гипотетический механизм реакции окисления октена-1 до октанона-2 неорганическими окислителями, катализируемой фрагментом комплекса палладия(II), связанного с ПВП.

Активация

$$[Pd(II)(ПВП)_3Cl]^+ + C_8H_{16} + H_2O \rightarrow [Pd(0)(ПВП)_3] + C_8H_{16}O + 2H^+ + Cl^- \qquad (3.1)$$

Окисление периодата, протонирование

$$[Pd(0)(ПВП)_3] + KIO_4 + H^+ \rightarrow [HOPd(II)(ПВП)_3]^+ + KIO_3 \qquad (3.2)$$

Диссоциация одного ПВП лиганда

$$HOPd(II)(ПВП)_3]^+ \rightleftharpoons [HOPd(II)(ПВП)_2]^+ + (ПВП)_{несвяз} \qquad (3.3)$$

Этот катионный гидроксо-Pd(II) фрагмент $[HOPd(II)(ПВП)_2]^+$ с тремя лигандами и есть истинный катализатор. Не палладий, а водородный лиганд меняет свое состояние окисления от –I при прямом координировании с центральным атомом палладия до +I, когда окислитель предоставляет один оксидный ион O^{2-} в обмен на два электрона, полученные из гидридного комплекса, например, $KIO_4 + 2e^- \rightarrow KIO_3 + O^{2-}$. На первой стадии октен-1 обратимо координируется с катионным фрагментом $[(ПВП)_2PdOH]^+$ с образованием циклического переходного соединения, в котром гидроксолиганд переносится в олефин по 2-положению. Вращательное перемещение 2-гидроксиоктильного лиганда приводит к циклическому переходному состоянию с последующим элиминированием β-гидрида с

образованием двойной связи C=C. Виниловый спирт октен-1-ол-2 удаляется и перестраивается путем миграции водорода от енола до более стабильного кетона октанона-2. Затем катионный фрагмент гидрата палладия(II) $[(ПВП)_2PdH]^+$ окисляется окислителем до исходного $[(ПВП)_2PdOH]^+$ катиона. Окисление олефинов палладиевой солью в карбонильных соединениях происходит с высокой скоростью, а выход карбонильного соединения зависит от олефина. Во время непрерывного окисления олефинов комплекс палладия будет регенерирован и играет роль катализатора: известно, что окислители, используемые в этой работе, способны окислять восстановленную форму палладия до двухвалентных видов. Согласно известным значениям окислительно-восстановительных потенциалов в качестве окислителей были выбраны KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$. Термодинамические параметры редокс полуреакций для Pd^{2+}, IO_4^-, BrO_3^-, $S_2O_8^{2-}$ приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Термодинамические параметры редокс полуреакций для Pd^{2+}, IO_4^-, BrO_3^-, $S_2O_8^{2-}$

Редокс-полуреакция	E^o, В[a]	Редокс-полуреакция	$\Delta G°$, кДж
Катализатор Pd(II)			
Окислитель Pd(II)		Восстановление Pd(II) (H(+I)	
$Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd^0$	0.987	$C_8H_{16} + Pd^{2+} \rightarrow C_8H_{16}O + Pd^0$	
Окисление Pd(0) (H(-I)) окислительным агентом 1			
$Pd^0 + 4Cl^- \rightarrow PdCl_4^{2-} + 2e$	-0.620	$Pd^0 + Ox \rightarrow Pd^{2+}$ $H^- + Ox1 \rightarrow H^+ + Red1$	
Окислитель KIO_4			
$IO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1.640	$Pd + KIO_4 + 2HCl \rightarrow Pd^{2+} + 2Cl^- + KIO_3 + H_2O$ $H^- + KIO_4 \rightarrow OH^- + KIO_3$	-126
Окислитель $NaBrO_3$			
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O$	1.440	$Pd + NaBrO_3 + 6HCl \rightarrow Pd^{2+} + 6Cl^- + NaBr + 3H_2O$ $3H^- + NaBrO_3 \rightarrow 3OH^- + NaBr$	-88
Окислители $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$			
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.010	$Pd + S_2O_8^{2-} + 2HCl \rightarrow Pd^{2+} + 2Cl^- + SO_4^{2-} + H_2SO_4$ $H^- + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + 2HSO_4^-$	-197
Примечание – [a] E^o, В – окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах.			

Термодинамическую вероятность протекания окислительно-восстановительных стадий (3.1-3.3) оценивали по значениям стандартных потенциалов окислителей и восстановителей и изменению свободных энергий

данных процессов [96]. Для редокс реакций, протекающих в каталитическом растворе свободную энергию (ΔG^o, кДж) рассчитывали по формуле [97]:

$$\Delta G^o = -z_e F \cdot (E°_{ок} - E°_{восс}), \qquad (3.4)$$

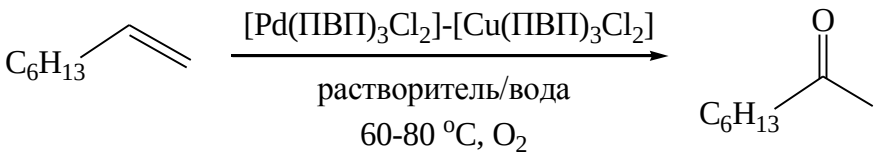
где z_e – число электронов, переданных от восстановителя окислителю; $E°_{ок}$ – стандартный потенциал окислителя, В; $E°_{восс}$ – стандартный потенциал восстановителя, В; F – константа Фарадея, равная 96 485 С.

Рассчитанные значения свободной энергии свидетельствуют о том, что восстановление Pd(II) октеном-1 разрешено термодинамически.

Таким образом, синтезированный комплекс палладия и поливинилпирролидона изучен методами потенциометрии, кондуктометрии, масс- и ИК-спектроскопией. Комплекс был протестирован на каталитическую активность в реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) в диметилсульфоксиде или диметилформамиде в мягких условиях. Продукт реакции представляет собой октанон-2, полученный с хорошим выходом (80-98 %) и охарактеризован газовой хроматографией и масс-спектрометрией. Катализаторы могут проводить пять последовательных циклов без существенной потери каталитической эффективности. Использование различных методов анализа поверхности, таких как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭРС), способствовало лучшему пониманию промотирующего эффекта полимера.

3.3 Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в ДМСО

Синтезированные полимерные комплексы $PdCl_2$-ПВП и $CuCl_2$-ПВП использованы в качестве каталитической смешанной системы в реакции окисления октена-1 кислородом, в которой соль палладия служила в роли катализатора, а соль меди в качестве со-катализатора [98, 99]. Реакции проводили в мягких условиях (60-80 ^oC, P_{O2} = 1 атм). Конечным продуктом служил октанон-2.



(3.5)

Систематическое изучение кинетики окисления октена-1 с целью получения кислородсодержащих соединений в водно-органических бифазных растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O в кислородной среде в присутствии данного катализатора, ранее не проводилось. Кинетика, продукты и оптимальные условия реакции изучены методами кинетики, волюмометрии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Основные и побочные реакции, протекающие в многокомпонентном реакционном растворе, включающем катализатор, изучали путем последовательного химического моделирования возможных процессов, постепенно переходя от более простых двух- и трехкомпонентных к сложным поликомпонентным системам.

Система $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-октен-1-O_2. Добавление октена-1 к раствору $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ в ДМСО или ДМФА приводит к образованию продуктов и конверсия октена-1 составила всего 2%.

Система $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$-октен-1-O_2. Добавление октена-1 к раствору $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в ДМСО или ДМФА не приводит к образованию продуктов.

Система $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-[Сокат]-октен-1-O_2. Добавление октена-1 к раствору комплексов $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ и $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в ДМСО приводит к образованию октанона-2 с выходами 2-84%. В качестве растворителей был использован ДМСО. В большинстве проведённых тестов реакция длится в среднем 30-60 минут. Оптимальным является поддержание температуры в интервале 60-80 °С.

Реакции окисления октена-1 проводились при каталитическом мольном соотношении реагентов [Pd(II)(ПВП)]:[Сокат]:$[C_8H_{16}]$ = (0,5-1):(2,5-10):(22-66) (где Сокат - Cu(II)(ПВП)) в растворах ДМСО-вода. В качестве со-катализатора использован комплекс $Cu(ПВП)_3Cl_2$. Роль со-катализатора сводилась к окислению металлического палладия, а их восстановленные формы окисляются кислородом. Объёмное отношение в каталитических тестах ДМСО/H_2O составляло 7:1.

С целью установления кинетики, ключевых стадий и оптимальных условий реакции было изучено влияние температуры, природы растворителя, природы катализатора и со-катализатора, концентрации катализатора и со-катализатора, октена-1 и кислорода на скорость процесса.

Условия реакции и выходы продуктов окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах смешанных катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) представлены в таблицах 6-9. На рисунках 37-51 приведены типичные кинетические и конверсионные кривые процесса окисления октена-1 кислородом в растворах диметилсульфоксид-вода в присутствии смешанных катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и Pd(II)(ПВП)-Сокат.

Кривые W-Q и W-τ в большинстве имеют ниспадающий вид. Это означает, что скорость окисления восстановленных форм палладия Pd(0) комплексом медь(II)-ПВП, выше скорости восстановления палладия(II) октеном-1.

Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса и составила 2-84%. Было изучено влияние температуры (60-80 ^oC), природы катализатора ($PdCl_2$, $Pd(ПВП)_3Cl_2$) и со-катализатора ($Cu(ПВП)_3Cl_2$, CuX_2), концентрации катализатора и со- катализатора, октена-1, последовательных навесок октена-1 и кислорода на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры. Количество поглощенного кислорода обычно близко к стехиометрии реакции (3.5), следовательно, O_2 расходуется лишь на реакцию окисления октена-1.

Для выявления промотирующего влияния ПВП на кинетику окисления октена–1 были проведены опыты как в присутствии $PdCl_2$, так и $Pd(ПВП)_3Cl_2$ при 60, 70 и 80 ^oC (таблицы 6 и 7). Установлено, что повышение температуры способствует росту конверсии октена-1 и выходу октанона-2. Максимальная скорость поглощения кислорода наблюдается при 80 ^oC (рисунки 37 и 38). Скорость реакции в присутствии модифицированного ПВП хлорида палладия(II) выше в 4-7 раз, чем в присутствии $PdCl_2$. Длительность опыта в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$ составила 40 минут, что в 2,5-3 раза меньше, чем в присутствии немодифицированного ПВП $PdCl_2$.

Повышение концентрации катализатора $Pd(ПВП)_3Cl_2$ с $1{,}43\cdot10^{-3}$ до $2{,}86\cdot10^{-3}$ моль/л в системе в ДМСО-H_2O-C_8H_{16}-O_2 при 70 и 80 ^oC приводит вначале к снижению скорости поглощения кислорода (рисунки 39 и 42), а затем к его повышению при концентрации катализатора $2{,}86\cdot10^{-3}$ моль/л. Рассчитанный порядок реакции по $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ равен 0,9. Выход продукта при этом ненамного увеличивается (таблица 7).

Увеличение концентрации со-катализатора $Cu(ПВП)_3Cl_2$ в 2 раза приводит к повышению скорости реакции в среднем в 2,5-3 раза, что объясняется ускорением реокисления восстановленных форм палладия (рисунки 40 и 43). Рассчитанный порядок реакции по $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ равен 0,97. Конверсия октена-1 также при этом повышается (таблица 7).

Наблюдается снижение скорости реакции и уменьшение выхода октанона-2 при повышении концентрации октена-1 от $6{,}37\cdot10^{-2}$ до $19{,}11\cdot10^{-2}$ моль/л (таблица 7, рисунки 41 и 44). Рассчитанный порядок реакции по $[C_8H_{16}]$ равен 0,7.

Кроме $Cu(ПВП)_3Cl_2$, в качестве компонентов смешанной каталитической системы были испытаны также хлорид, бромид и ацетат меди(II) (таблица 7, рисунок 45). Максимальные скорость поглощения кислорода и выход октанона-2 наблюдались при использовании ацетата меди(II).

Стабильность каталитической системы Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в среде ДМСО изучали путём повторного введения трёх порций октена-1 в реактор (таблица 8). Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью при 70 и 80 ^oC (рисунки 46–49). Средняя продолжительность опытов составляла 50-90 минут. Величины TON (или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора лежат в пределе 198-236 моль кислот/(моль Кт), а величины TOF (числа оборотов в единицу времени (1 час), осуществляемых одной молекулой катализатора) – в пределе 57-71 моль кислот/(моль Кт·ч) (таблица 8).

Варьирование концентрации кислорода проведено для молярного соотношения $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$:$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$:$[C_8H_{16}]$ = 1:10:22 (рисунки 50 и 51). Было установлено, что с уменьшением содержания кислорода приводит к уменьшению скорости реакции и выходу октанона-2 (таблица 9). Рассчитанный порядок реакции по $[O_2]$ равен 0,7.

Таблица 6 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $PdCl_2$-$CuCl_2$ в бифазном растворе ДМСО -вода при C_{O2} = 100 %, растворитель/H_2O = 7:1

№	Состав раствора, моль/л			T, °C	Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	$[PdCl_2]\cdot 10^3$	$[CuCl_2]\cdot 10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot 10^2$					
1	2,86	1,43	6,37	60	44	44	16	49
2	2,86	1,43	6,37	70	75	75	28	21
3	2,86	1,43	6,37	80	77	77	29	29

Таблица 7 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$ в бифазном растворе ДМСО-вода при C_{O2} = 100 % (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Cu] - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$, растворитель/H_2O = 7:1)

№ оп.	Состав раствора, моль/л			T, °C	Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	$[Pd]\cdot 10^3$	$[Cu]\cdot 10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot 10^2$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Варьирование температуры								
1	2,86	1,43	6,37	60	40	40	43	57
2	2,86	1,43	6,37	70	65	65	69	75
3	2,86	1,43	6,37	80	70	70	74	111
Варьирование концентрации $Pd(ПВП)_3Cl_2$								
4	1,43	1,43	6,37	70	21	21	45	54
5	2,00	1,43	6,37	70	57	57	87	105
6	2,86	1,43	6,37	70	65	65	69	75
Варьирование концентрации $Cu(ПВП)_3Cl_2$								
7	2,86	0,72	6,37	70	15	15	16	24
8	2,86	1,43	6,37	70	65	65	69	75
9	2,86	2,86	6,37	70	55	55	58	101
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Варьирование концентрации октена-1								
10	2,86	1,43	6,37	70	65	65	69	75
11	2,86	1,43	12,74	70	25	25	53	92

Продолжение таблицы 7

12	2,86	1,43	19,11	70	11	11	35	47
Варьирование концентрации $Pd(ПВП)_3Cl_2$								
13	1,43	1,43	6,37	80	60	60	13	22
14	2,00	1,43	6,37	80	65	65	99	171
15	2,86	1,43	6,37	80	70	70	74	111
Варьирование концентрации $Cu(ПВП)_3Cl_2$								
16	2,86	0,72	6,37	80	58	58	62	67
17	2,86	1,43	6,37	80	70	70	74	111
18	2,86	2,86	6,37	80	70	70	74	149
Варьирование концентрации октена-1								
19	2,86	1,43	6,37	80	70	70	74	111
20	2,86	1,43	12,74	80	63	63	134	146
21	2,86	1,43	19,11	80	20	20	64	110
Варьирование природы CuX_2								
22	2,86	$CuCl_2$ 1,43	6,37	80	35	35	37	45
23	2,86	$CuBr_2$ 1,43	6,37	80	30	30	32	32
24	2,86	$Cu(OAc)_2$ 1,43	6,37	80	84	84	89	89

Таблица 8 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в растворе ДМСО-вода при C_{O2} = 100 % (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Cu] - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$)

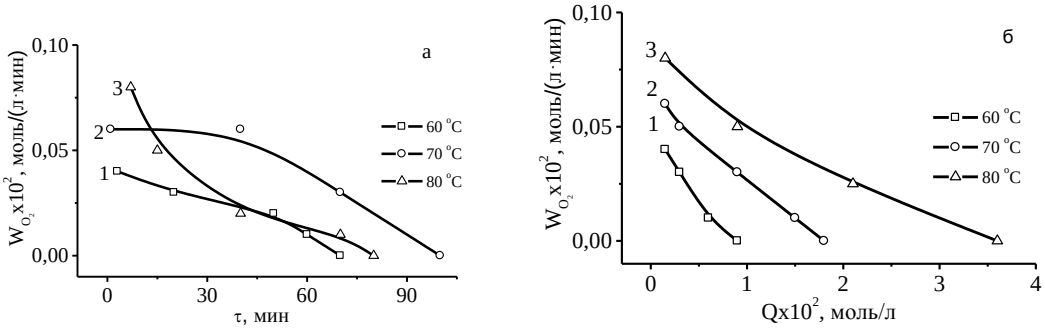
№ оп.	Состав раствора, моль/л					T, °C	Конверсия	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	$[Pd]\cdot10^3$	$[Cu]\cdot10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot10^2$	ДМСО	H_2O					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	2,86	1,43	6,37	12,3		70	74	74	236	71
			6,37							
			6,37							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2	2,86	2,86	6,37	12,3	7	70	66	66	210	57
			6,37							
			6,37							
3	2,86	1,43	6,37	12,3	7	80	64	64	203	64

Продолжение таблицы 8

			6,37							
			6,37							
4	2,86	2,86	6,37	12,3	7	80	62	62	198	70
			6,37							
			6,37							

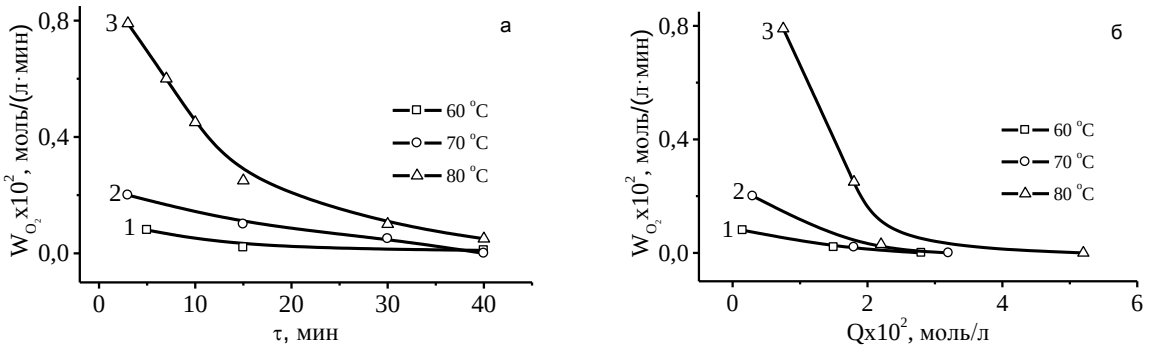
Таблица 9 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в бифазном растворе ДМСО-вода (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Cu] - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$, растворитель/H_2O = 7:1), [O_2 100%] $0{,}108\cdot10^{-3}$ моль/л при 70 °С, [O_2 100%] $0{,}0065\cdot10^{-3}$ моль/л при 80 °С

№ оп.	Состав раствора, моль/л			C_{O2}:C_{Ar2}, % об.	Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	[Pd]·10^3	[Cu]·10^2	[C_8H_{16}]·10^2					
Варьирование концентрации кислорода при 70 °С								
1	2,86	2,86	6,37	100:0	55	55	58	101
2	2,86	2,86	6,37	80:20	41	41	44	58
3	2,86	2,86	6,37	50:50	34	34	36	62
4	2,86	2,86	6,37	20:80	16	16	17	29
Варьирование концентрации кислорода при 80 °С								
5	2,86	2,86	6,37	100:0	70	70	74	149
6	2,86	2,86	6,37	80:20	47	47	50	86
7	2,86	2,86	6,37	50:50	23	23	25	42
8	2,86	2,86	6,37	20:80	11	11	12	23



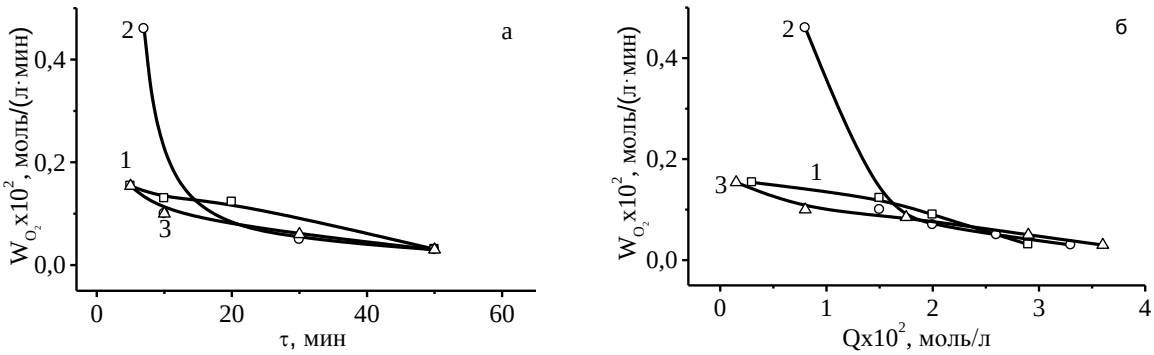
Условия реакции, моль/л: $[PdCl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[CuCl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; [C_8H_{16}] $6{,}37\cdot10^{-2}$; [H_2O] 7; [ДМСО] 12,3; Т, °С: 1 – 60; 2 – 70; 3 – 80.

Рисунок 37 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $PdCl_2$-$CuCl_2$



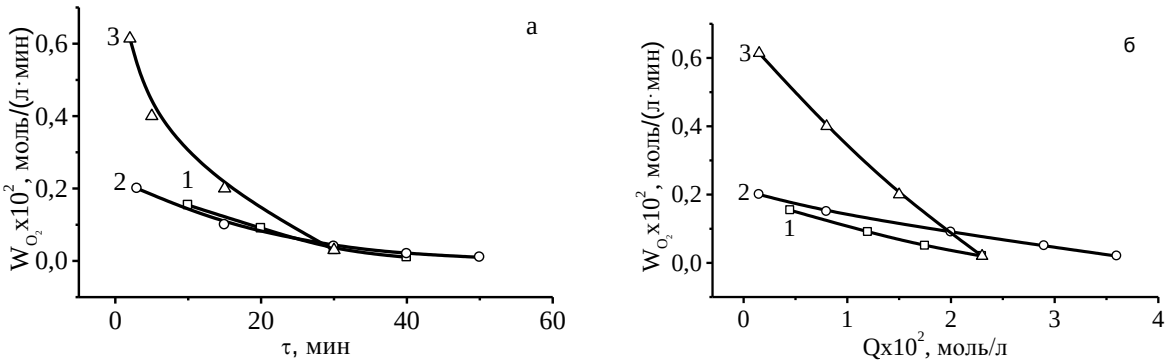
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; Т, °С: 1 – 60; 2 – 70; 3 – 80.

Рисунок 38– Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



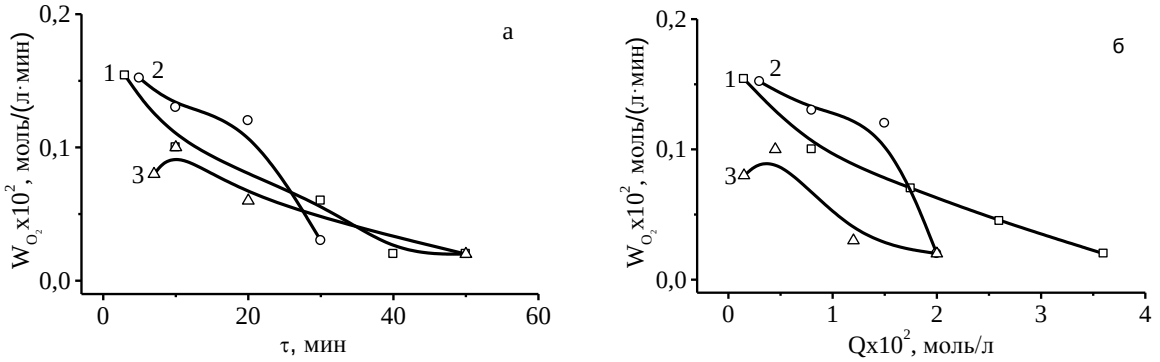
Условия реакции, моль/л: $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 70 °С; $[Pd(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^3$: 1 – 1,43; 2 – 2,0; 3 – 2,86.

Рисунок 39 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



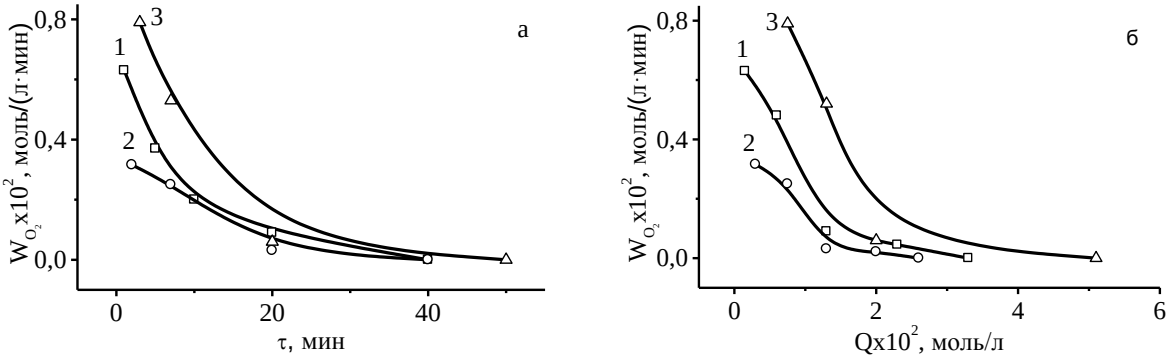
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 70 °С; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^2$: 1 – 0,72; 2 – 1,43; 3 – 2,86.

Рисунок 40 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



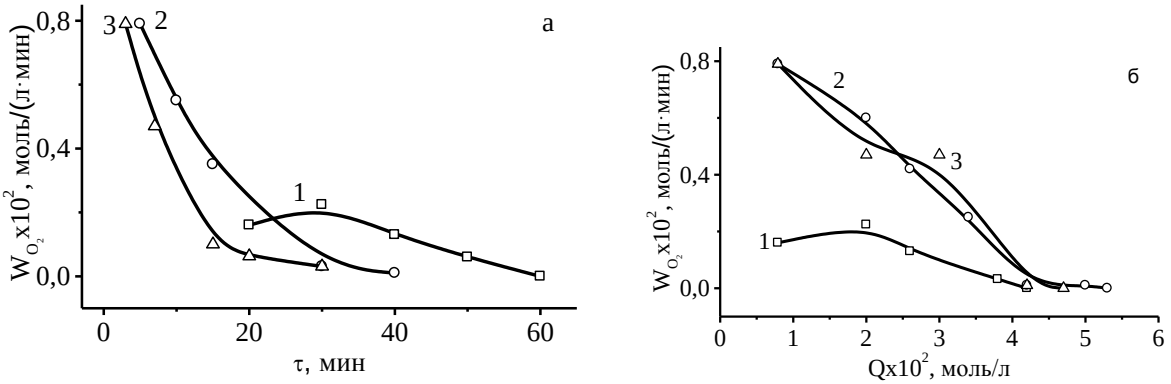
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 70 °С; $[C_8H_{16}]\cdot10^2$: 1 – 6,37; 2 – 12,74; 3 – 19,11.

Рисунок 41 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



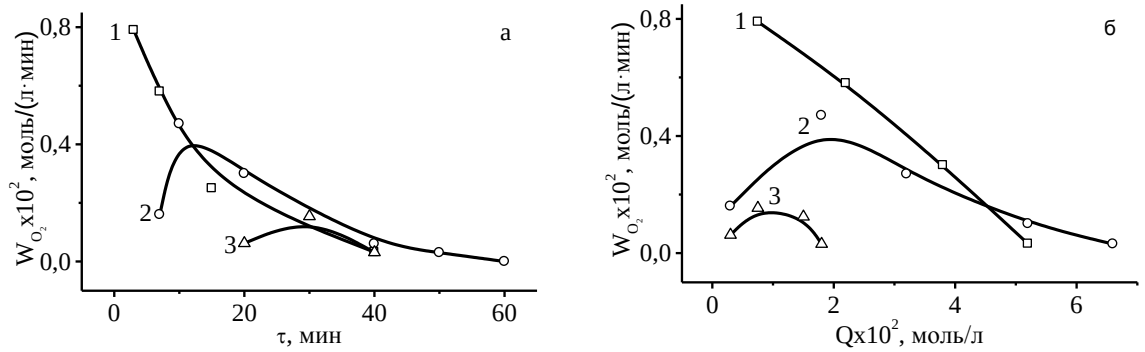
Условия реакции, моль/л: $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 80 °С; $[Pd(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^3$: 1 – 1,43; 2 – 2,0; 3 – 2,86.

Рисунок 42 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



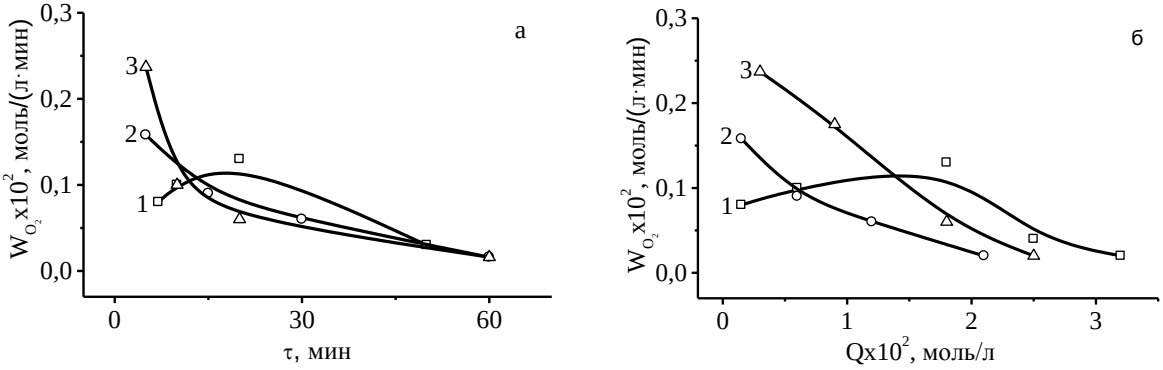
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 80 °С; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^2$: 1 – 0,72; 2 – 1,43; 3 – 2,86.

Рисунок 43 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



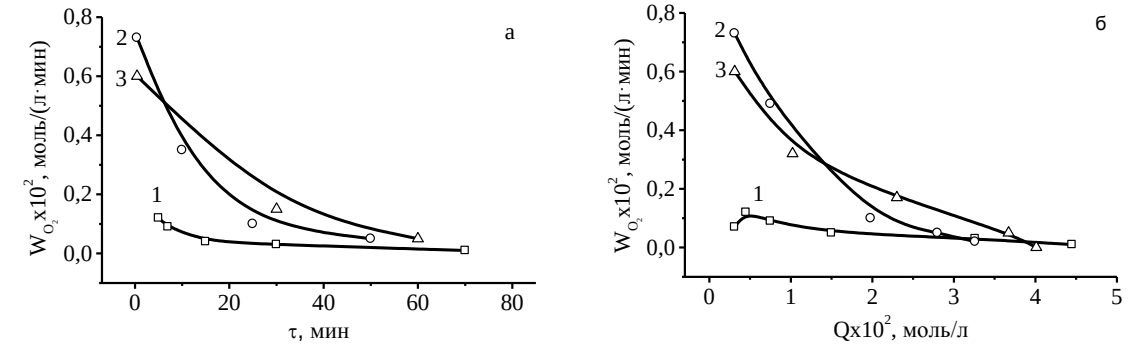
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 80 °С; $[C_8H_{16}]\cdot10^2$: 1 – 6,37; 2 – 12,74; 3 – 19,11.

Рисунок 44 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



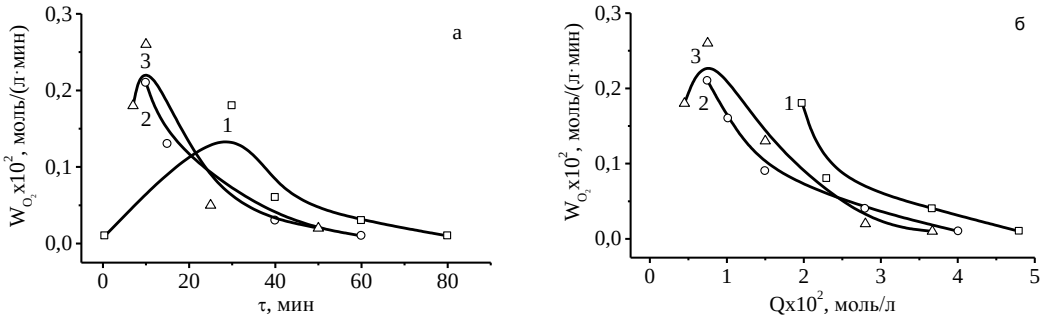
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[CuX_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 80 °С; CuX_2: 1 – $CuCl_2$; 2 – CuB_2; 3 – $Cu(OAc)_2$.

Рисунок 45 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-CuX_2



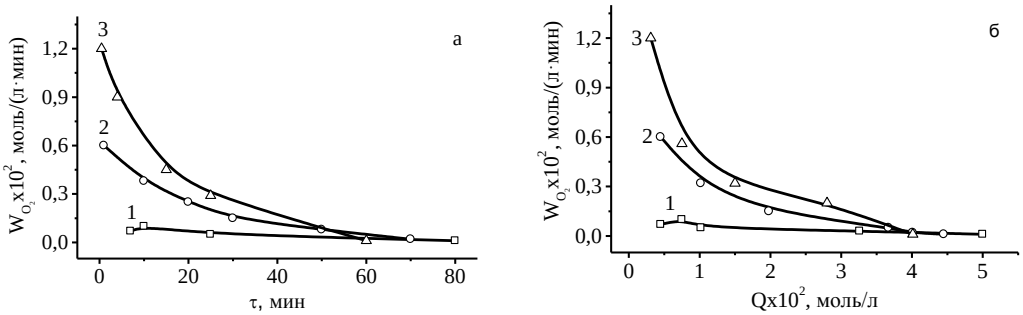
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$] $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; $[O_2]$ $0{,}108\cdot10^{-3}$; 70 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 46 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



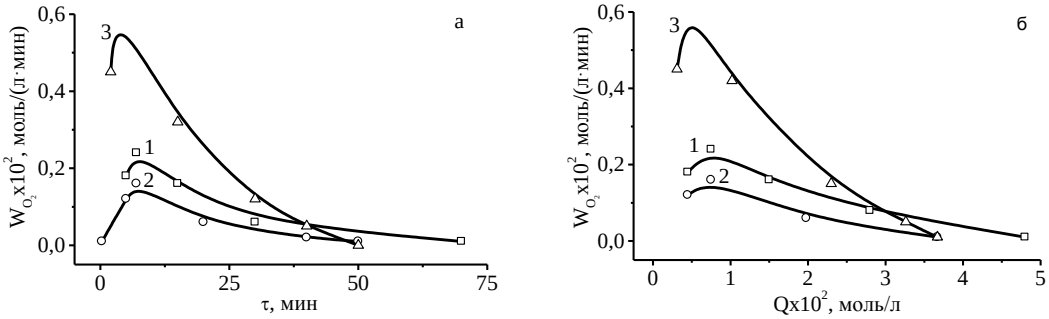
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; $[O_2]$ $0{,}0065\cdot10^{-3}$; 80 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 47 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



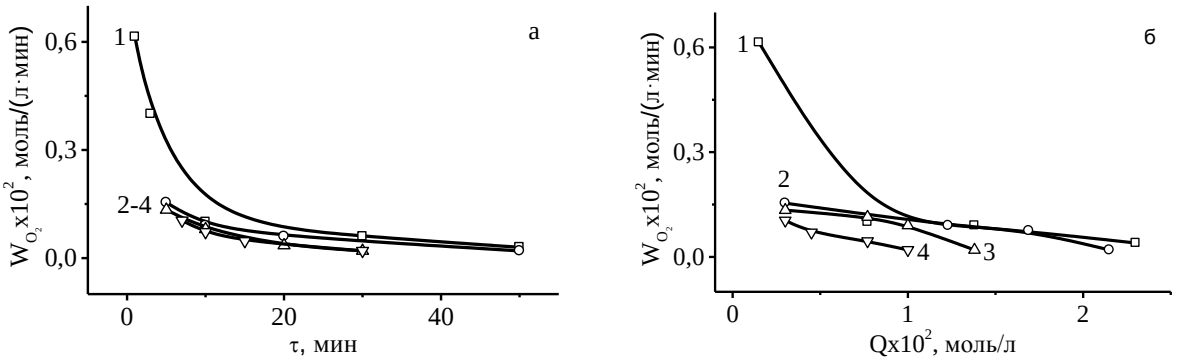
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; $[O_2]$ $0{,}108\cdot10^{-3}$; 70 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 48 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



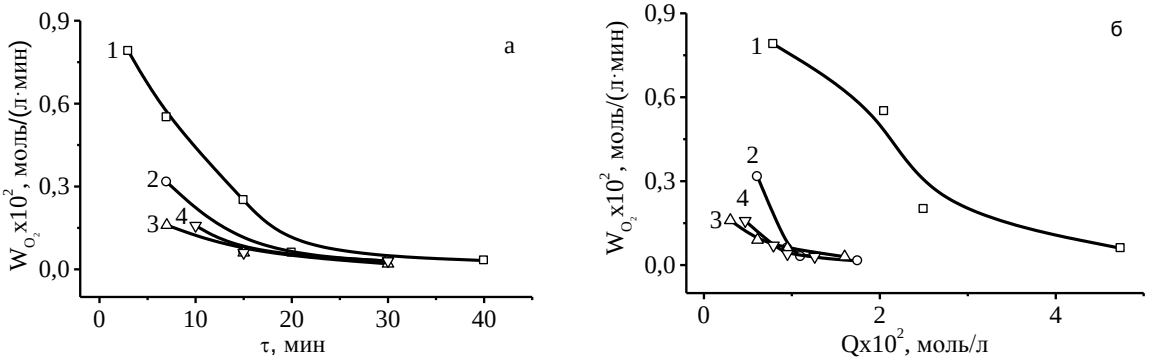
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; $[O_2]$ $0{,}0065\cdot10^{-3}$; 80 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 49 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 70 °С; C_{O2}:C_{Ar2}, об.: 1 – 100:0; 2 – 80:20; 3 – 50:50; 4 – 20:80.

Рисунок 50 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 80 °С; C_{O2}:C_{Ar2}, об.: 1 – 100:0; 2 – 80:20; 3 – 50:50; 4 – 20:80.

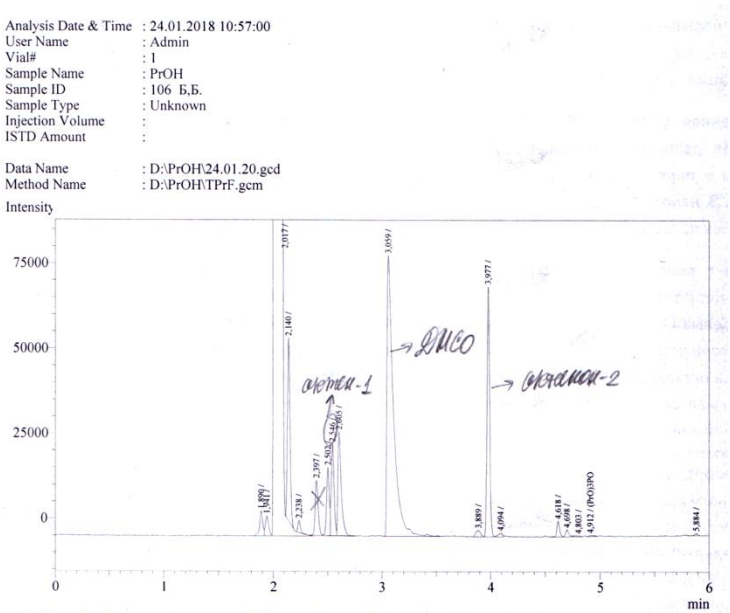
Рисунок 51 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$

Типичная хроматограмма основного продукта реакции окисления октена-1 кислородом в растворах ДМСО-вода $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$ катализатора представлена на рисунке 52.

Наличие на масс-спектре чистого октанона-1 и полученного октанона-2 из реакционного раствора идентичных интенсивных пиков в m/z: 41, 43, 58, 85, 129, подтверждает образование октанона-2 (рисунок 53).

Таким образом, была изучена реакция окисления октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) при 60-80 °С в мягких условиях. Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса и составила 2-84%. Было изучено влияние температуры, природы растворителя, природы катализатора и со-катализатора, концентрации катализатора и со-катализатора, октена-1, последовательных навесок октена-1 и кислорода на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном

составе каталитической системы [Pd(II)(ПВП)]:[Cu(II)(ПВП)]:[C_8H_{16}] = 1:(5-10):22.



Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	ID#	Cmpd Name
1	1,890	14449	7243	0,000		V		
2	1,941	12501	5878	0,000		V		
3	2,017	41672604	18634199	0,000		SV		
4	2,140	88300	52965	0,000		T		
5	2,238	5849	3574	0,000		T		
6	2,397	31367	16139	0,000		T		
7	2,502	34675	19485	0,000		TV		
8	2,546	47440	26620	0,000		TV		
9	2,605	65148	29864	0,000		TV		
10	3,059	343967	82169	0,000		SV		
11	3,889	5470	1823	0,000				
12	3,977	123195	71341	0,000		V		
13	4,094	3026	1143	0,000		V		
14	4,618	7995	4583	0,000		V		
15	4,698	4005	1952	0,000		V		
16	4,803	1040	225	0,000		V		
17	4,912	1205	331	0,014	%	V	1	(PrO)3PO
18	5,884	1387	641	0,000		V		
Total		42463623	18960175					

Рисунок 52 – Типичная хроматограмма продуктов окисления октена-1 кислородом в растворах ДМСО-вода на $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$ катализатор

Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается при 80 ^oC. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии полярного растворителя ДМСО. Основным продуктом реакции в большинстве опытов является октанон-2 (50-84 %). Максимальное число TON составило 236 моль кислот/(моль Кт), а максимальное число TOF – 71 моль кислот/(моль Кт·ч) в присутствии ДМСО.

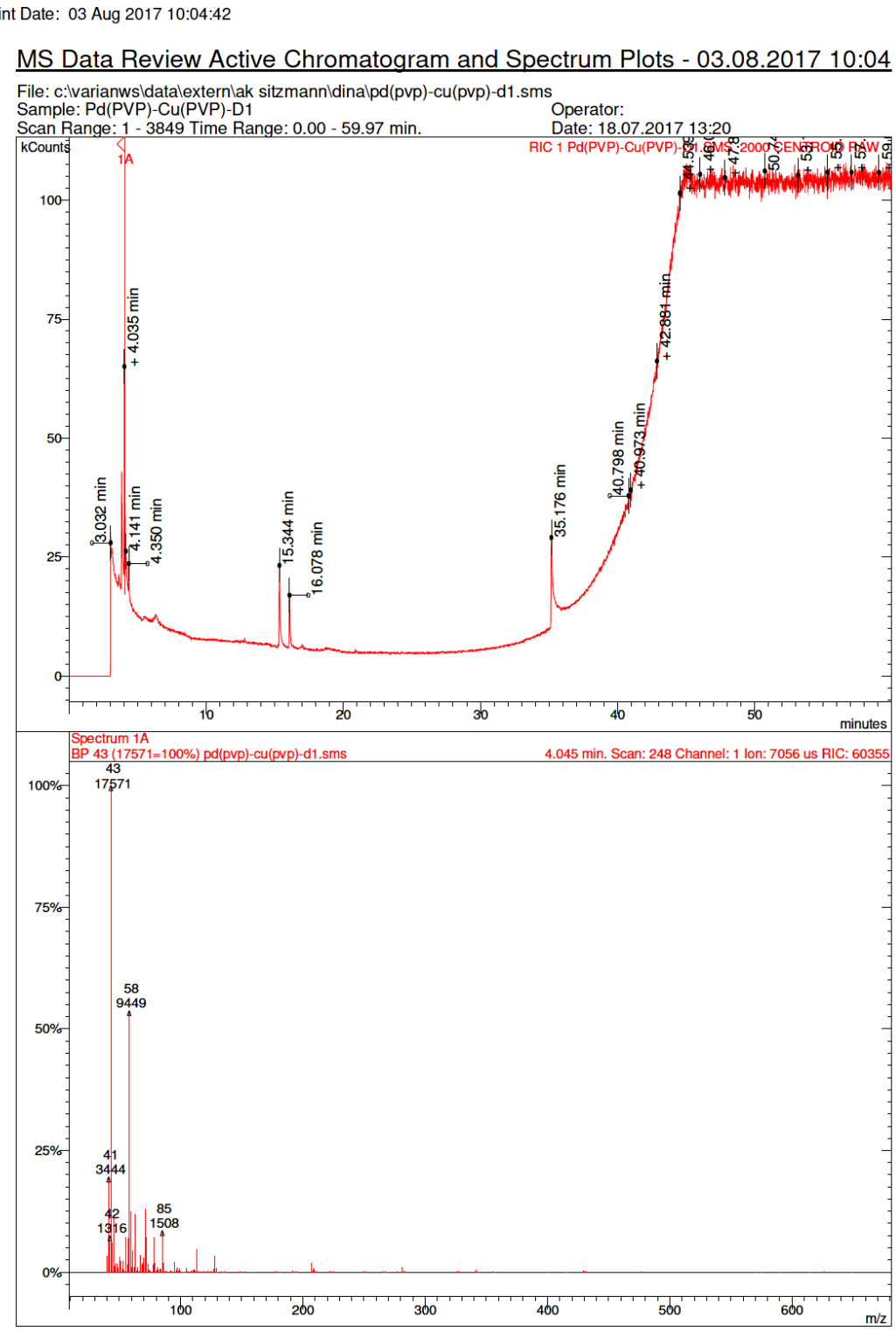


Рисунок 53 – Масс-спектр реакционного раствора. Условия реакции: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ (0,057 ммоль) - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ (1,5 ммоль), C_8H_{16} (1 ммоль) - ДМСО/H_2O (4:1, 10 мл) при 70 °С и P_{N2} = 1 атм

3.4 Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в ДМФА

В данном подразделе приведены результаты исследования реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в водно-органических бифазных

растворах ДМФА-H_2O в кислородной среде. Кинетика, продукты и оптимальные условия реакции изучены методами кинетики, волюмометрии, газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Система $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-[Сокат]-октен-1-O_2. Добавление октена-1 к раствору комплексов $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ и $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в ДМФА приводит к образованию октанона-2 с выходами 2-84%. В большинстве проведённых тестов реакция длится в среднем 30-60 минут. Оптимальным является поддержание температуры в интервале 60-80 °С. Реакции окисления октена-1 проводились при каталитическом мольном соотношении реагентов [Pd(II)(ПВП)]:[Сокат]:$[C_8H_{16}]$ = (0,5-1):(2,5-10):(22-66) (где Сокат - Cu(II)(ПВП)) в растворах растворитель-вода. В качестве со-катализатора использован $Cu(ПВП)_3Cl_2$. Объёмное отношение в каталитических тестах растворитель/H_2O составляло 7:1.

С целью установления кинетики, ключевых стадий и оптимальных условий реакции было изучено влияние температуры, природы растворителя, природы катализатора и со-катализатора, концентрации катализатора и со-катализатора, октена-1 и кислорода на скорость процесса.

Условия реакции и выходы продуктов окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах смешанных катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) представлены в таблицах 10–13.

На рисунках 54–66 приведены типичные кинетические и конверсионные кривые процесса окисления октена-1 кислородом в растворах растворитель вода в присутствии смешанных катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП).

Кривые W-Q и W-τ в большинстве имеют ниспадающий вид. Это означает, что скорость окисления восстановленных форм палладия Pd(0) комплексом медь(II)-ПВП, выше скорости восстановления палладия(II) октеном-1.

Конверсия октена-1, также как и выход октанона-2, зависит от условий процесса и составила 25-96%. Было изучено влияние температуры (60-80 ^oC), природы катализатора ($PdCl_2$, $Pd(ПВП)_3Cl_2$) и со-катализатора ($Cu(ПВП)_3Cl_2$, CuX_2), концентрации катализатора и со-катализатора, октена-1, последовательных навесок октена-1 и кислорода на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры. Количество поглощенного кислорода обычно близко к стехиометрии реакции (3.5), следовательно, O_2 расходуется лишь на реакцию окисления октена-1.

Для выявления промотирующего влияния ПВП на кинетику окисления октена - 1 были проведены опыты как в присутствии $PdCl_2$, так и $Pd(ПВП)_3Cl_2$ при 60, 70 и 80 ^oC (таблицы 10 и 11). Установлено, что повышение температуры в целом способствует росту конверсии октена-1 и выходу октанона-2. Максимальные скорости поглощения кислорода наблюдаются при 70 и 80 ^oC (рисунки 54 и 55). Скорость реакции в присутствии модифицированного ПВП хлорида палладия(II) ненамного выше, чем в присутствии $PdCl_2$. Длительность опыта в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$ составила 40-60 минут, а в присутствии $PdCl_2$ – 70 минут.

Повышение концентрации катализатора $Pd(ПВП)_3Cl_2$ с $1{,}43\cdot10^{-3}$ до $2{,}86\cdot10^{-3}$ моль/л в системе в ДМФА-H_2O-C_8H_{16}-O_2 при 70 °С приводит к снижению скорости поглощения кислорода (рисунок 56), а при 80 °С приводит вначале к росту скорости поглощения кислорода (рисунок 59), а затем к его понижению. Рассчитанный порядок реакции по [Pd $(ПВП)_3Cl_2$] равен 0,8. Выход октанона-2 при обеих температурах увеличивается (таблица 11).

Увеличение концентрации со-катализатора $Cu(ПВП)_3Cl_2$ в 2 раза приводит к повышению скорости реакции, что объясняется ускорением реокисления восстановленных форм палладия (рисунки 57 и 60). Рассчитанный порядок реакции по [$Cu(ПВП)_3Cl_2$] равен 0,9. Конверсия октена-1 и выход октанона-2 при этом снижается (таблица 11).

Наблюдается увеличение скорости реакции и незначительное уменьшение выхода октанона-2 при повышении концентрации октена-1 от $6{,}37\cdot10^{-2}$ до $19{,}11\cdot10^{-2}$ моль/л (таблица 11, рисунки 58 и 61). Рассчитанный порядок реакции по [C_8H_{16}] равен 0,8.

Кроме $Cu(ПВП)_3Cl_2$, в качестве компонентов смешанной каталитической системы были испытаны также хлорид, бромид и ацетат меди(II) (таблица 11, рисунок 62). Максимальная скорость поглощения кислорода наблюдалась в случае ацетата меди(II), а выход октанона-2 – в случае хлорида меди(II).

Таблица 10 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $PdCl_2$-$CuCl_2$ в бифазном растворе ДМФА-вода при C_{O2} = 100 %, растворитель/H_2O = 7:1

№ оп	Состав раствора, моль/л			T, °C	Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	[$PdCl_2$]·10^3	[$CuCl_2$]·10_2	[C_8H_{16}]·10^2					
1	2,86	1,43	6,37	60	81	81	30	72
2	2,86	1,43	6,37	70	62	62	23	31
3	2,86	1,43	6,37	80	58	58	22	37

Стабильность каталитической системы Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в среде ДМФА изучали путём повторного введения трёх порций октена-1 в реактор (таблица 12). Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью при 70 °С, а при 80 °С наблюдалось заметное снижение стабильности каталитической системы (рисунки 63 и 64). Средняя продолжительность опытов составляла 60-80 минут. Величины TON (или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора лежат в пределе 223-306 моль кислот/(моль Кт), а величины TOF (числа оборотов в единицу времени (1 час), осуществляемых одной молекулой катализатора) – в пределе 70-92 моль кислот/(моль Кт·ч) (таблица 12).

Варьирование концентрации кислорода проведено для молярного соотношения $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$:$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$:$[C_8H_{16}]$ = 1:10:22 (рисунки 65 и 66). Было установлено, что с уменьшением содержания кислорода приводит к уменьшению скорости реакции и выходу октанона-2 (таблица 13). Рассчитанный порядок реакции по $[O_2]$ равен 0,7.

Таблица 11 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в бифазном растворе ДМФА-вода при C_{O2} = 100 % (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Cu] - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$, растворитель/H_2O = 7:1)

№ оп	Состав раствора, моль/л			T, °C	Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	$[Pd]\cdot 10^3$	$[Cu]\cdot 10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot 10^2$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Варьирование температуры								
1	2,86	1,43	6,37	60	37	37	39	47
2	2,86	1,43	6,37	70	90	90	96	115
3	2,86	1,43	6,37	80	84	84	89	178
Варьирование концентрации $Pd(ПВП)_3Cl_2$								
4	1,43	1,43	6,37	70	37	37	79	106
5	2,00	1,43	6,37	70	50	50	76	114
6	2,86	1,43	6,37	70	90	90	96	115
Варьирование концентрации $Cu(ПВП)_3Cl_2$								
7	2,86	7,15	6,37	70	78	78	83	166
8	2,86	1,43	6,37	70	90	90	96	115
9	2,86	2,86	6,37	70	65	65	69	209
Варьирование концентрации октена-1								
10	2,86	1,43	6,37	70	90	90	96	115
11	2,86	1,43	12,74	70	82	82	174	299
12	2,86	1,43	19,11	70	73	73	233	254
Варьирование концентрации $Pd(ПВП)_3Cl_2$								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	1,43	1,43	6,37	80	38	38	81	98
14	2,00	1,43	6,37	80	77	77	118	176
15	2,86	1,43	6,37	80	84	84	89	178

Продолжение таблицы 11

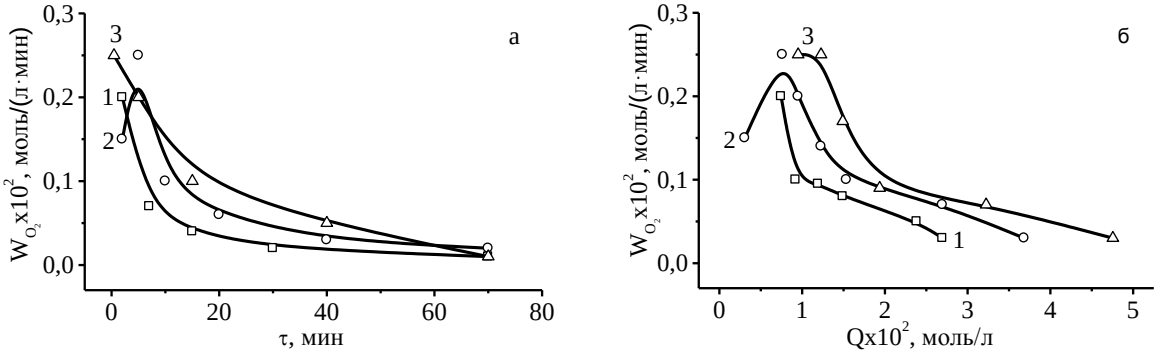
Варьирование концентрации $Cu(ПВП)_3Cl_2$								
16	2,86	7,15	6,37	80	95	95	101	134
17	2,86	1,43	6,37	80	84	84	89	178
18	2,86	2,86	6,37	80	72	72	76	232
Варьирование концентрации октена-1								
19	2,86	1,43	6,37	80	84	84	89	178
20	2,86	1,43	12,74	80	78	78	166	284
21	2,86	1,43	19,11	80	69	69	220	377
Варьирование природы CuX_2								
22	2,86	$CuCl_2$ 1,43	6,37	80	80	80	85	170
23	2,86	$CuBr_2$ 1,43	6,37	80	60	60	64	109
24	2,86	$Cu(OAc)_2$ 1,43	6,37	80	45	45	48	64

Таблица 12 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в бифазном растворе ДМФА-вода при C_{O2} = 100 % (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Cu] - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$)

№ оп	Состав раствора, моль/л					T, °C	Конверсия	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/(моль Кт)	TOF, моль продуктов/(моль Кт·ч)
	$[Pd]\cdot 10^3$	$[Cu]\cdot 10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot 10^2$	ДМФА	H_2O					
1	2,86	1,43	6,37	11,4	7	70	96	96	306	92
			6,37							
			6,37							
2	2,86	2,86	6,37	11,4	7	70	95	95	303	91
			6,37							
			6,37							
3	2,86	1,43	6,37	11,4	7	80	70	70	223	70
			6,37							
			6,37							

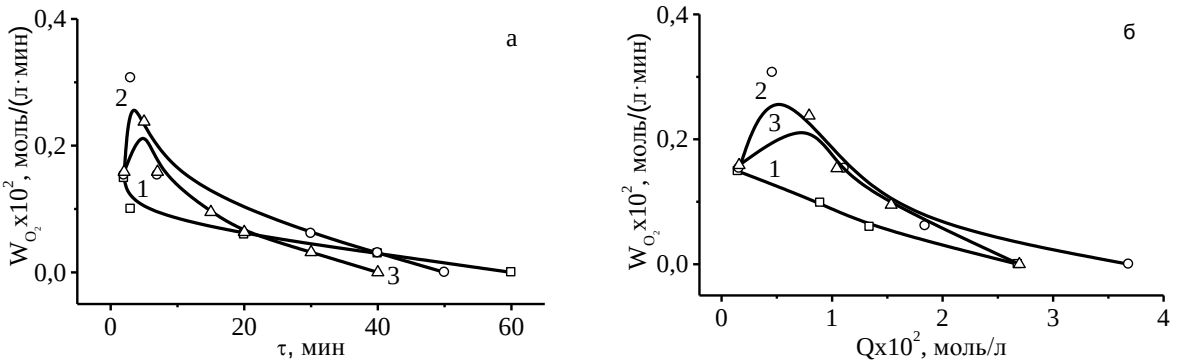
Таблица 13 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ в бифазном растворе ДМФА-вода (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Cu] - $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$, растворитель/H_2O = 7:1)

№ оп	Состав раствора, моль/л			C_{O2}:C_{Ar2}, % об.	Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	$[Pd]\cdot 10^3$	$[Cu]\cdot 10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot 10^2$					
Варьирование концентрации кислорода при 70 °C								
1	2,86	2,86	6,37	100:0	65	65	69	209
2	2,86	2,86	6,37	80:20	49	49	52	89
3	2,86	2,86	6,37	50:50	50	50	53	127
4	2,86	2,86	6,37	20:80	51	51	54	108
Варьирование концентрации кислорода при 80 °C								
5	2,86	2,86	6,37	100:0	72	72	76	232
6	2,86	2,86	6,37	80:20	58	58	62	82
7	2,86	2,86	6,37	50:50	51	51	54	130
8	2,86	2,86	6,37	20:80	25	25	27	53



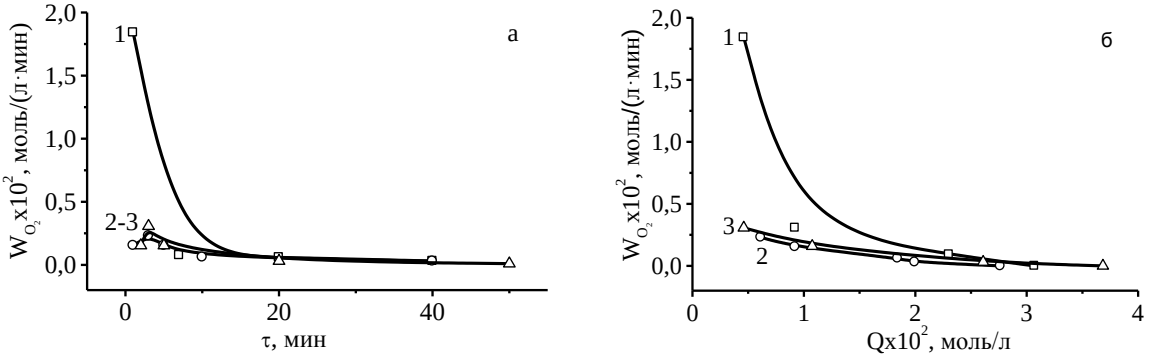
Условия реакции, моль/л: $[PdCl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[CuCl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; Т, °С: 1 – 60; 2 – 70; 3 – 80.

Рисунок 54 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $PdCl_2$-$CuCl_2$



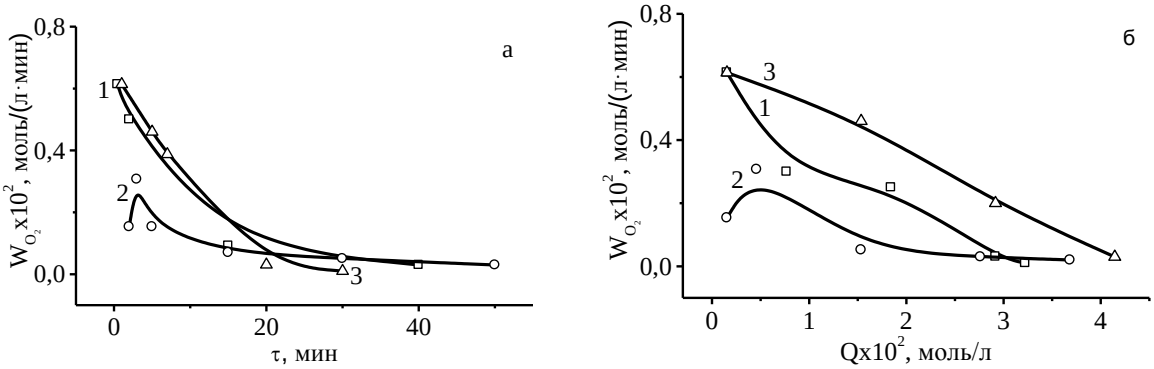
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; Т, °С: 1 – 60; 2 – 70; 3 – 80.

Рисунок 55 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



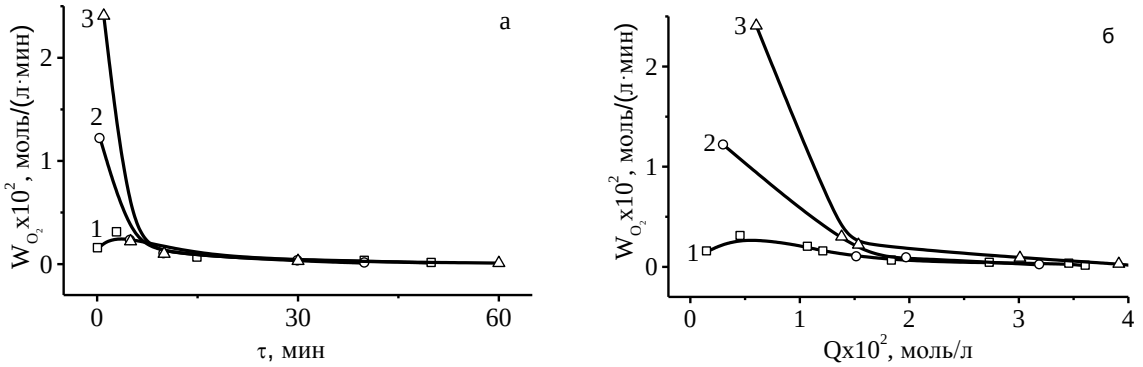
Условия реакции, моль/л: $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 70 °С; $[Pd(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^3$: 1 – 1,43; 2 – 2,0; 3 – 2,86.

Рисунок 56 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



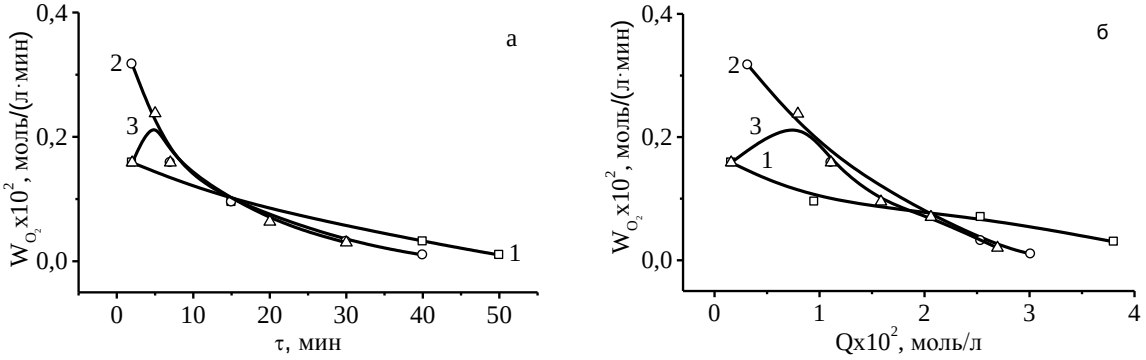
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 70 °С; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^2$: 1 – 7,15; 2 – 1,43; 3 – 2,86.

Рисунок 57 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



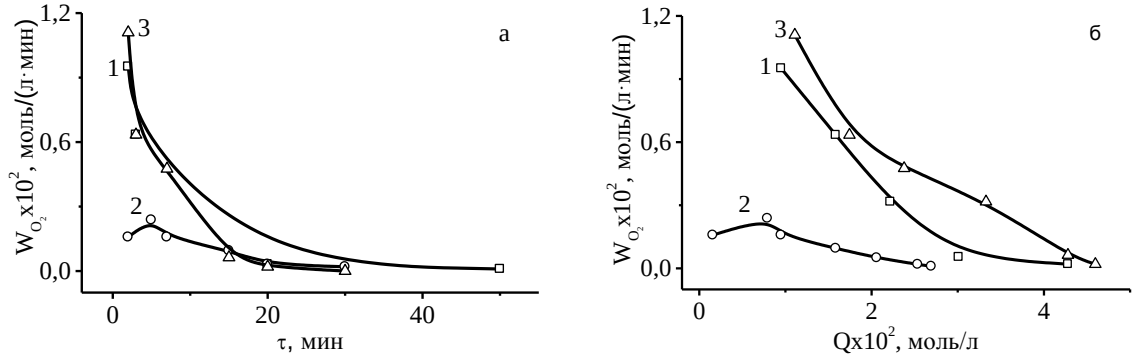
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 70 °С; $[C_8H_{16}]\cdot10^2$: 1 – 6,37; 2 – 12,74;3 – 19,11.

Рисунок 58 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



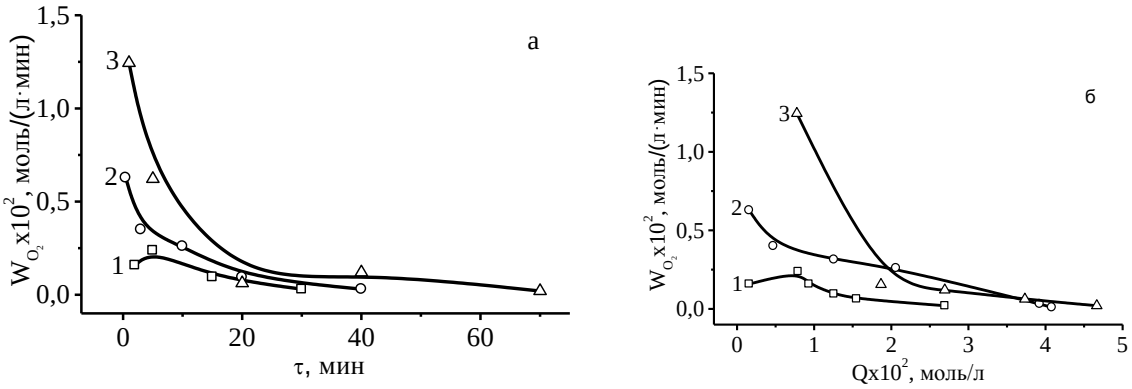
Условия реакции, моль/л: $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 80 °С; $[Pd(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^3$: 1 – 1,43; 2 – 2,0; 3 – 2,86.

Рисунок 59 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



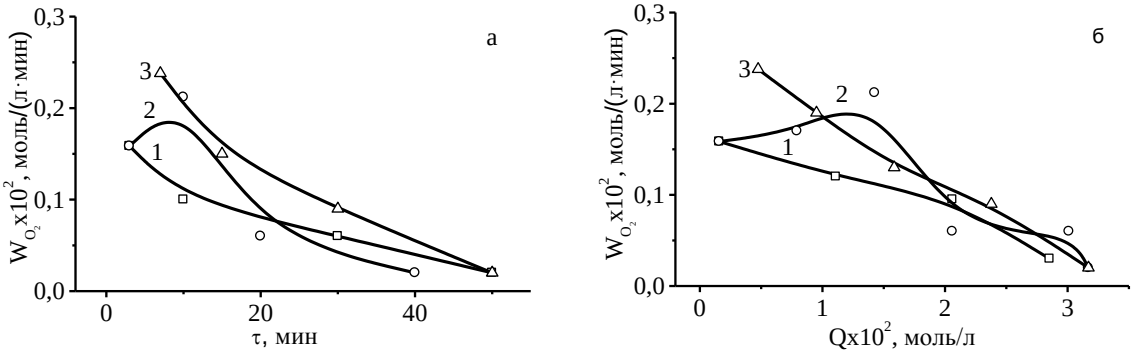
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 80 °С; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]\cdot10^2$: 1 – 7,15; 2 – 1,43; 3 – 2,86.

Рисунок 60 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



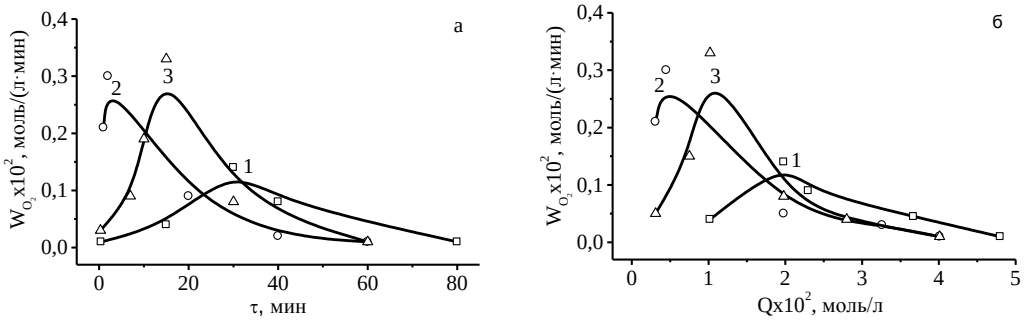
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 80 °С; $[C_8H_{16}]\cdot10^2$: 1 – 6,37; 2 – 12,74;3 – 19,11.

Рисунок 61 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



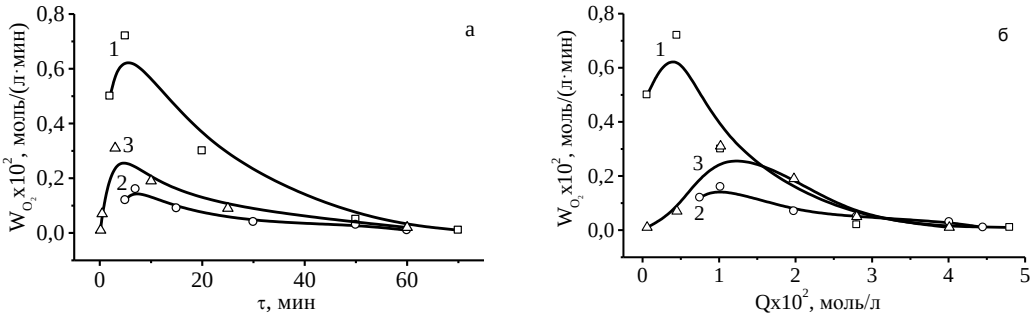
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[CuX_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 80 °С; CuX_2: 1 – $CuCl_2$; 2 – CuB_2; 3 – $Cu(OAc)_2$.

Рисунок 62 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-CuX_2



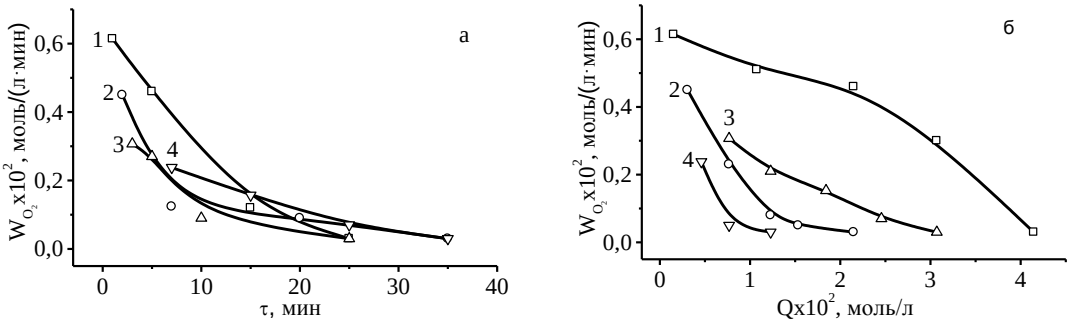
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; $[O_2]$ $0{,}215\cdot10^{-3}$; 70 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 63 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



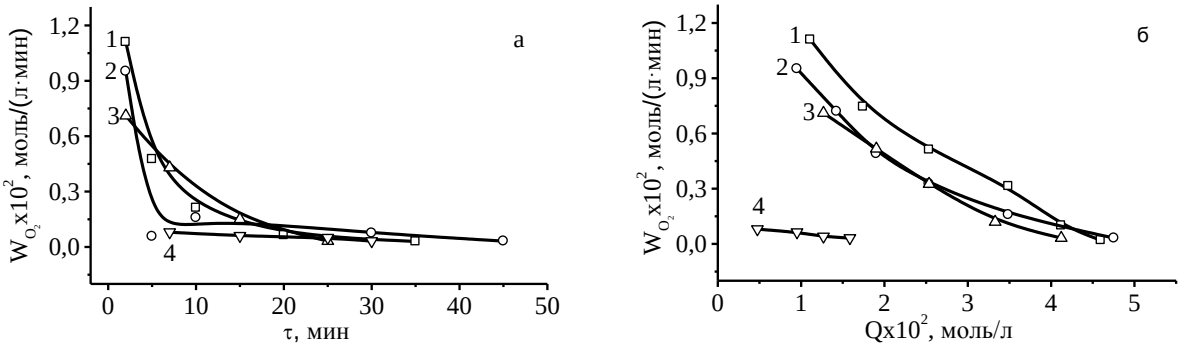
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; $[O_2]$ $0{,}215\cdot10^{-3}$; 80 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 64 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 70 °С; C_{O2}:C_{Ar2}, об.: 1 – 100:0; 2 – 80:20; 3 – 50:50; 4 – 20:80.

Рисунок 65 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$



Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 80 °С; C_{O2}:C_{Ar2}, об.: 1 – 100:0; 2 – 80:20; 3 – 50:50; 4 – 20:80.

Рисунок 66– Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 кислородом в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Cu(ПВП)_3Cl_2$

Средняя продолжительность опытов составляла 50-90 минут. Величины TON (или продуктивность катализатора), осуществляемых одной молекулой катализатора лежат в пределе 198-306 моль кислот/(моль Кт), а величины TOF (числа оборотов в единицу времени (1 час), осуществляемых одной молекулой катализатора) – в пределе 57-92 моль кислот/(моль Кт·ч) (таблица 12).

Таким образом, была изучена реакция окисления октена-1 в водно-органических растворах в мягких условиях. Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается при 80 ^{o}C. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии ДМФА. Основным продуктом реакции в большинстве опытов является октанон-2 (60-92 %). Максимальное число TON составило 306 моль кислот/(моль Кт), а максимальное число TOF – 92 моль кислот/(моль Кт·ч) в присутствии ДМФА.

3.5 Окисление октена-1 кислородом в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Fe(III)(ПВП)

Реакции окисления октена-1 проводились при каталитическом мольном соотношении реагентов [Pd(II)(ПВП)]:[Сокат]:[C_8H_{16}] = (0,5-1):(2,5-10):(22-66) (где Сокат - $Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$) в растворах растворитель - вода. В качестве со-катализатора использован $Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$. В качестве растворителей использованы ДМСО, ацетонитрил и ДМФА. Объёмное отношение в каталитических тестах растворитель/H_2O составляло 7:1.

Условия реакции и выходы продуктов окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах смешанных катализаторов Pd(II)(ПВП)-Fe(III)(ПВП) представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Окисление октена-1 в присутствии смешанного биметаллического катализатора $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$-$[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ в бифазном растворе органический растворитель-вода при 60 ^{o}C и C_{O2} = 100 % (Примечание. [Pd] - $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$, [Fe] - $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$, растворитель/H_2O = 7:1)

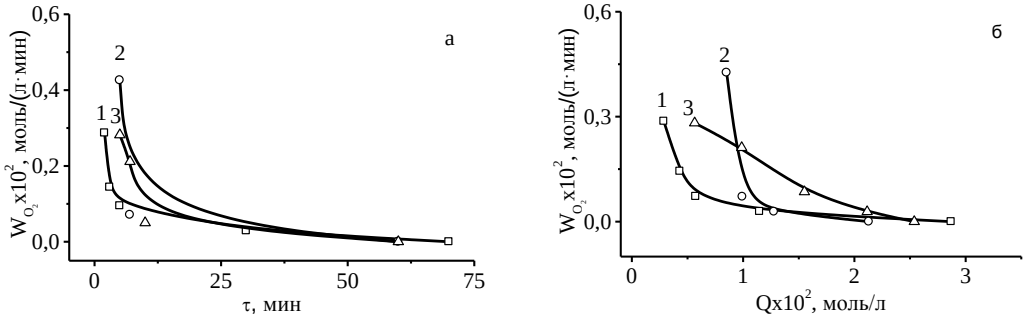
№ оп	Состав раствора, моль/л			Конверсия октена-1, %	Выход октанона-2 $C_8H_{16}O$, %	TON, моль продуктов/ (моль Кт)	TOF, моль продуктов/ (моль Кт·ч)
	$[Pd]\cdot10^3$	$[Fe]\cdot10^2$	$[C_8H_{16}]\cdot10^2$				
1	2	3	4	5	6	7	8
ДМСО							
1	2,86	1,43	6,37	35	35		
			6,37	37	37		
			6,37	40	40	127	102
2	2,86	2,86	6,37	40	40		
1	2	3	4	5	6	7	8
			6,37	30	30		

Продолжение таблицы 14

			6,37	11	11	35	13
Ацетонитрил							
3	2,86	1,43	6,37	25	25		
			6,37	26	26		
			6,37	26	26	83	34
4	2,86	2,86	6,37	35	35		
			6,37	38	38		
			6,37	40	40	127	53
ДМФА							
5	2,86	1,43	6,37	30	30		
			6,37	31	31		
			6,37	34	34	108	56
6	2,86	2,86	6,37	42	42		
			6,37	44	44		
			6,37	50	50	159	91

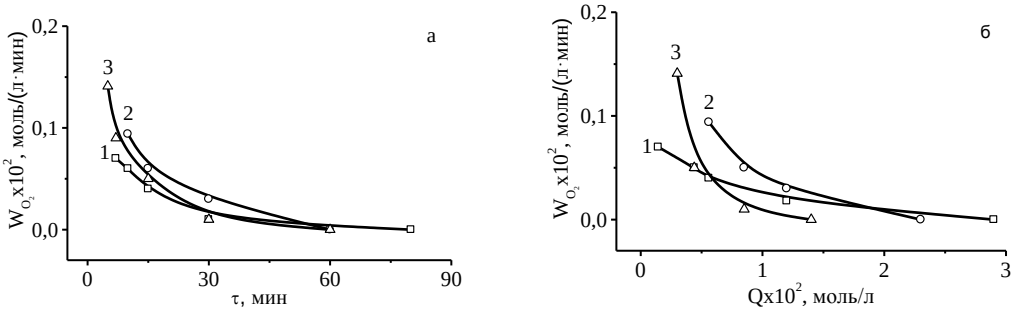
На рисунках 67 – 71 приведены типичные кинетические и конверсионные кривые процесса окисления октена-1 кислородом в растворах растворитель-вода в присутствии смешанных катализаторов Pd(II)(ПВП)-Fe(III)(ПВП). Кривые W-Q и W-τ в большинстве имеют ниспадающий вид. Это означает, что скорость окисления восстановленных форм палладия Pd(0) комплексом комплексом железо(III)-ПВП, выше скорости восстановления палладия(II) октеном-1.

Замена $Cu(ПВП)_3Cl_2$ на комплекс $Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$ в качестве со-катализатора приводит к понижению конверсии октена-1 и выходов октанона-2 в 1,5-2 раза (таблица 14, рисунки 67–71). Максимальная скорость поглощения кислорода и стабильность каталитической системы $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$ наблюдаются в ДМФА при 60 °С.



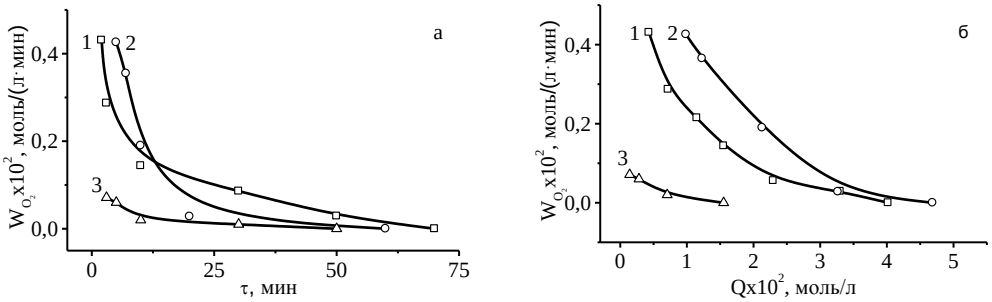
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМСО] 12,3; 60 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 67 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 O_2 в растворе ДМСО-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$



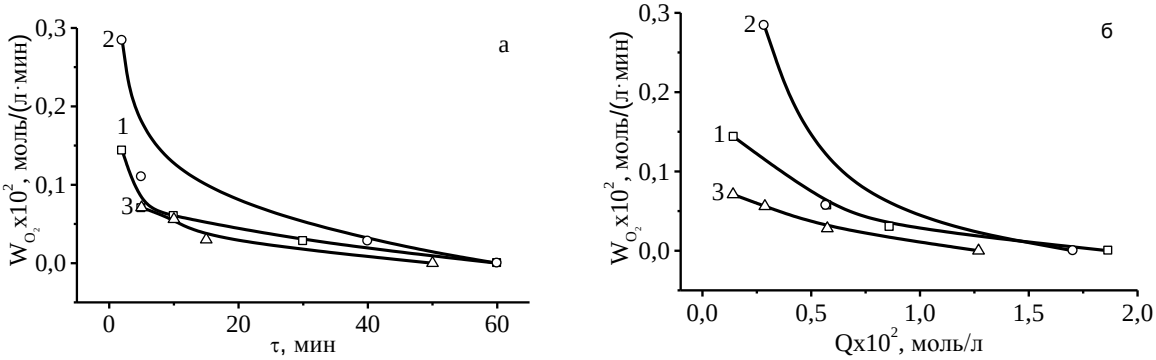
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; $[CH_3CN]$ 16,8; 60 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 68 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 O_2 в растворе CH_3CN-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$



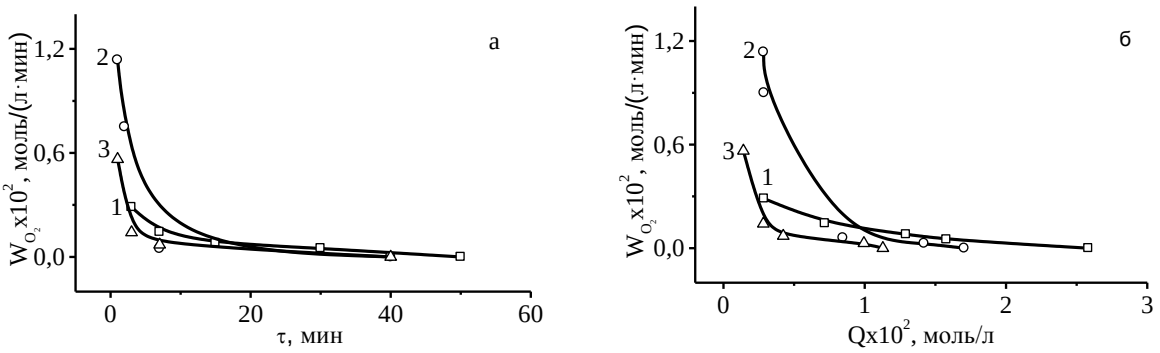
Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; $[CH_3CN]$ 16,8; 60 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 69 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 O_2 в растворе CH_3CN-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$



Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ $1{,}43\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 60 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 70 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 O_2 в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$



Условия реакции, моль/л: $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ $2{,}86\cdot10^{-3}$; $[Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3]$ $2{,}86\cdot10^{-2}$; $[C_8H_{16}]$ $6{,}37\cdot10^{-2}$; $[H_2O]$ 7; [ДМФА] 11,4; 60 °С; добавки C_8H_{16}: 1 – 1 цикл; 2 – 2 цикл; 3 – 3 цикл.

Рисунок 71 – Кинетические (а) и конверсионные (б) кривые окисления октена-1 O_2 в растворе ДМФА-H_2O в присутствии $Pd(ПВП)_3Cl_2$-$Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$

Таким образом, была изучена реакция окисления октена-1 в водно-органических растворах в мягких условиях в присутствии смешанного биметаллического катализатора Pd(II)(ПВП)-Fe(III)(ПВП). Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается в ДМФА при 60 °С. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии ДМСО и ДМФА. Основным продуктом реакции в большинстве опытов является октанон-2 (25-42 %). Максимальное число TON составило 127 моль кислот/(моль Кт), а максимальное число TOF – 102 моль кислот/(моль Кт·ч) в присутствии ДМФА. Замена $Cu(ПВП)_3Cl_2$ на комплекс $Fe(ПВП)_4(H_2O)_2Cl_3$ в качестве со-катализатора в целом приводит к понижению конверсии октена-1 и выходов октанона-2 в 1,5-2 раза.

3.6 Ключевые реакции

Результаты экспериментального исследования реакции окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах смешанных $PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП) и $PdCl_2$(ПВП)-$FeCl_3$(ПВП) систем позволили сделать заключение о том, что октен-1 и кислород непосредственно друг с другом не взаимодействуют. На основании полученных экспериментальных данных, было предложено, что каталитическое окисление октена-1 кислородом протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых стадий: восстановления Pd(II)-ПВП октеном-1 до Pd(0)-ПВП с образованием октанона-2 (3.6) и окисления Pd(0)-ПВП до Pd(II)-ПВП комплексами Cu(II)-ПВП или Fe(III)-ПВП (3.7). Реакция диспропорционирования образующихся Cu(0) с Cu(II) или Fe(I) с Fe(III) приводит к образованию Cu(I) или Fe(II) по уравнению (3.8), которые легко окисляется кислородом до Cu(II) или Fe(II) (3.9).

$$C_8H_{16} + Pd^{2+} + H_2O \rightarrow Pd + C_8H_{16}O + OH^- \quad (3.6)$$

$$Pd + M^{n+} \rightarrow M^{n-2} + Pd^{2+} \quad (3.7)$$

$$M^{n+} + M^{n-2} \rightarrow 2M^{(n-1)}Cl_{(n-1)} \quad (3.8)$$

$$2M^{(n-1)}Cl_{(n-1)} + ½O_2 + 2HCl \rightarrow 2M^nCl_n + H_2O \quad (3.9)$$

где – M^nCl_n (M = Cu (n = 2); Fe (n = 3))

Скорость каталитической реакции (3.6) в присутствии смешанных $PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП) и $PdCl_2$(ПВП)-$FeCl_3$(ПВП) систем определяется соотношением скоростей ключевых стадий (3.7 и 3.8), и характеризуется наличием максимума на кинетических и конверсионных кривых. Суммарная реакция представляет собой окисление олефина в карбонильное соединение под действием кислорода.

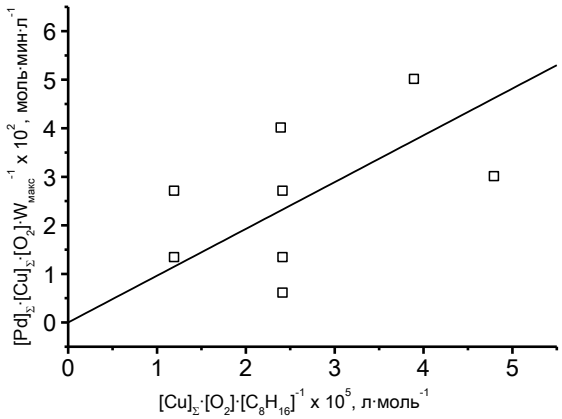
3.7 Кинетические и активационные параметры

На основании полученных экспериментальных данных с использованием метода стационарных концентраций Боденштейна, было получено эмпирическое уравнение (3.10).

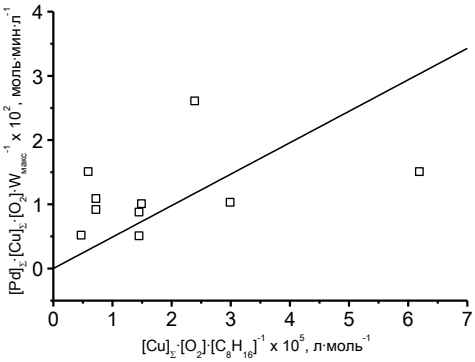
$$W_{макс} = \frac{k_в \cdot [C_8H_{16}] \cdot [Pd(II)] \cdot [M^nCl_n] \cdot k_{ок} \cdot [M^{(n-1)}Cl_{(n-1)}] \cdot [O_2]}{k_{ок} \cdot [M^{(n-1)}Cl_{(n-1)}] \cdot [O_2] + k_в \cdot [C_8H_{16}]} \quad (3.10)$$

где $[C_8H_{16}]$, $[Pd(II)]$, $[M^nCl_n]$, $[O_2]$ - концентрации соответствующих реагентов, моль/л; $k_в$ - константы скорости реакции (3.6), л^2/(моль^2·мин); $k_{ок}$ - константы скорости реакции (3.7-3.9) л/(моль·мин).

Кинетические закономерности реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных биметаллических катализаторов Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в растворах ДМСО-H_2O при 70 и 80 ^oC, pH ≈ const и изменении концентрации компонентов каталитического раствора в интервале: $[C_8H_{16}]$ = (6,37-19,11)·10^{-2}; $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$ = (1,43-2,86)·10^{-3}; $[Cu(ПВП)_3Cl_2]$ = (0,72-2,86)·10^{-2}; $[O_2]$ = (0,108-0,215)·10^{-3} моль/л достаточно хорошо описываются уравнением (3.10). Графическим решением уравнения (3.10) (рисунок 72) были вычислены значения $k_в$ и $k_{ок}$. Из данных по влиянию температуры на скорость поглощения кислорода в координатах Аррениуса lgk - 1/T рассчитаны значения энергии ($E^{\#}$) и энтропии активации ($\Delta S^{\#}$).



Система $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$–$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$–ДМСО–$[C_8H_{16}]$–H_2O при 70 °С (а)



Система $[Pd(ПВП)_3Cl_2]$–$[Cu(ПВП)_3Cl_2]$–ДМСО–$[C_8H_{16}]$–H_2O при 80 °С (б)

Линеаризация кинетического уравнения (3.10)

Рисунок 72 – Определение констант скорости ключевых реакций окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных биметаллических катализаторов Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП) в ДМСО при 70 и 80 °С

В таблице 15 представлены кинетические и активационные параметры реакций (3.6 - 3.9) в присутствии смешанных биметаллических катализаторов $PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП) в водно-органических средах.

Таблица 15 - Кинетические и активационные параметры окисления октена-1 кислородом в растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O в присутствии смешанных биметаллических катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и $PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП) при 70 и 80 °С

Катализатор	$k_в$, л^2/моль^2·мин	$k_{ок}\cdot 10^2$, л/моль·мин	$E^{\#}_в$, кДж/моль	$E^{\#}_{ок}$, кДж/моль	$\Delta S^{\#}_в$, Дж/моль·К	$\Delta S^{\#}_{ок}$, Дж/моль·К
ДМСО-H_2O						
$PdCl_2$-$CuCl_2$	4,5	3,5	65	62	-178	-115
$PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП)	6,3	4,5	56	51	-195	-126
ДМФА-H_2O						
$PdCl_2$-$CuCl_2$	3,4	3,0	67	64	-175	-120
$PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП)	5,6	4,0	58	55	-183	-137

Константы скорости восстановления ($k_в$) октена-1 кислородом близки и на 2 порядка выше констант скоростей окисления восстановленных форм палладия кислородом. Значения $k_{ок}$ в случае окисления октена-1 кислородом в водно-

органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O смешанных катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и $PdCl_2$(ПВП)-$CuCl_2$(ПВП) близки между собой.

Рассчитанные значения энергии активации стадии восстановления $E^{\#}_{в}$ в случае смешанных систем $PdCl_2$-$CuCl_2$ и Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП), незначительно выше, чем энергии активации $E^{\#}_{ок}$ стадии окисления. Отрицательные значения энтропии активации стадий восстановления $\Delta S^{\#}_{в}$ и окисления $\Delta S^{\#}_{ок}$ свидетельствуют о координационном механизме окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах в присутствии смешанных биметаллических катализаторов $PdCl_2$-$CuCl_2$ и Pd(II)(ПВП)-Cu(II)(ПВП).

3.8 Оценка термодинамической вероятности протекания реакции

Термодинамическую вероятность протекания окислительно-восстановительных стадий (3.6-3.9) оценивали по значениям стандартных потенциалов окислителей и восстановителей и изменению свободных энергий данных процессов. Стандартный потенциал электродного процесса $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ равен 1,229 В и термодинамическое окисление металлического палладия в двухвалентный возможно в присутствии любых анионов [100]. Однако при отсутствии других веществ кислород весьма медленно окисляет палладий при обычных температурах. Поэтому целесообразно введение в систему такого окислителя, который бы был способен быстро окислять металлический палладий, а его восстановленная форма окислялась кислородом. В качестве такого окислителя можно использовать соли окисной меди. В растворах галогенидов потенциал системы Pd(0)-Pd(II) становится менее отрицательным.

В таблице 16 приведены термодинамические параметры редокс-полуреакций для Pd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} и O_2. Чтобы осуществить непрерывный процесс окисления олефинов, в котором соль палладия будет постоянно регенерироваться и играть роль катализатора, были использованы окислители, способные быстро окислять восстановленную форму палладия до двухвалентного. Исходя из данных по окислительно-восстановительным потенциалам, в качестве окислителей были выбраны соли меди(II) и железа(III).

Ион Cu(II) склонен как к одноэлектронному ($E°_{CuCl2/CuCl}$ = +0,538 В), так и к двухэлектронному восстановлению ($E°_{CuCl2/Cu}$ = +0,337 В). Октен-1, являющийся сильным двухэлектронным восстановителем, легко превращает Pd(II) в Pd(0) (3.6). В свою очередь Pd(0) окисляется до Pd(II) ионами Cu(II) или Fe(III). Реакция диспропорционирования образующихся Cu(0) с Cu(II) или Fe(I) с Fe(III) по реакции (3.7) приводит к образованию Cu(I) или Fe(II) по уравнению (3.8), которые легко окисляются кислородом до Cu(II) или Fe(II) (3.9).

Таблица 16 – Редокс-реакции в растворе C_8H_{16}-O_2 -катализатор

Редокс-полуреакция	E^o, В[#]	Редокс-реакция	z_e
Окислитель Pd(II)		Восстановление Pd(II)	
$Pd^{2+} + 2e \rightarrow Pd^0$	0,987	$C_8H_{16} + Pd^{2+} \rightarrow C_8H_{16}O + Pd^0$	2
$Pd^0 + 4Cl^- \rightarrow PdCl_4^{2-} + 2e$	-0,62	$Pd^0 + Ox \rightarrow Pd^{2+}$	2
		$Pd^0 + Cu^{2+} \rightarrow Pd^{2+} + Cu^0$	2
		$Pd^0 + Fe^{3+} \rightarrow Pd^{2+} + Fe^+$	2
		Окисление Cu и Cu(I)	
$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$	0,538	$Cu + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+$	1
$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,137		
Окислитель O_2			
$O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	1,229	$Cu^+ + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 1/2H_2O$	1
		Окисление Fe(I) и Fe(II)	
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	0,771	$Fe^+ + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+}$	1
$Fe^{2+} + e \rightarrow Fe^+$	-0,771[*]		
Окислитель O_2			
$O_2 + 4e + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	1,229	$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O$	1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа литературных и экспериментальных данных сделаны основные выводы:

1. Методами потенциометрии и кондуктометрии установлено образование полимерных комплексов палладий(II)-ПВП, медь(II)-ПВП, железо(III)-ПВП их составы, устойчивость, термодинамические характеристики исследуемых реакций, которые позволили выявить оптимальные условия синтеза ПМК. Координация полимерного лиганда ПВП в комплексах и морфология синтезированных комплексов изучены методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

2. Кинетика, продукты и оптимальные условия реакции в кислородной атмосфере изучены методами кинетики, волюмометрии, ГХ и масс-спектрометрии. Изучено влияние температуры, природы растворителя, природы катализатора и со-катализатора, концентрации катализатора и со-катализатора, октена-1, последовательных навесок октена-1 и кислорода на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном составе каталитических систем [Pd(II)(ПВП)]:[Cu(II)ПВП] /Fe(III)ПВП)]:[C_8H_{16}] =1:(5-10):22.

3. Каталитическая реакция окисления октена-1 кислородом в присутствии системы [Pd(II)(ПВП)]-[Cu(II)ПВП] характеризуется дробными порядками по концентрации C_8H_{16} (0,8), O_2 (0,7), $Pd(ПВП)_3Cl_2$ (0,8-0,9) $Cu(ПВП)_3Cl_2$ (0,9-0,97), близкими к единице.

4. Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса и составила 2-84%. Максимальная скорость поглощения кислорода в большинстве опытов наблюдается при 80 ^oC. Наибольшая конверсия октена-1 и выходы октанона-2 наблюдались в присутствии полярного растворителя ДМСО. Основным продуктом реакции в большинстве опытов является октанон-2 (50-84 %). Максимальное число TON составило 236 моль кислот/(моль Кт), а максимальное число TOF – 71 моль кислот/(моль Кт·ч) в присутствии ДМСО.

5. Методом стационарных концентраций выведено кинетическое уравнение и рассчитаны кинетические и активационные параметры реакции окисления октена-1 кислородом в водно-органических растворах при катализе смешанных систем Pd(II)-Cu(II). Низкое значение энергии и отрицательное значение энтропии активации стадии восстановления Pd(II) октеном-1 свидетельствуют о координационном механизме этой стадии.

6. Установлено, что реакция окисления октена-1 в водно-органических растворах протекает по окислительно-восстановительному механизму через ключевые стадии: восстановления Pd(II)-ПВП октеном-1 до Pd(0)-ПВП с образованием октанона-2 и окисления Pd(0)-ПВП до Pd(II)-ПВП комплексом Cu(II)-ПВП или Fe(III)-ПВП. Реакция диспропорционирования образующейся Cu(0) с Cu(II) или Fe(I) с Fe(III) приводит к образованию Cu(I) или Fe(II), которые легко окисляются кислородом до Cu(II) или Fe(III).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. – Ленинград: Химия, 1987. – 288 с.
2. Кукушкин Ю. Н. Правило термической изомеризации комплексов платины и палладия // Коорд. хим. - 1979. - Т. 5, № 12. - С.1856-1865.
3. Хенрици–Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. – Москва: Мир, 1980. – 422 с.
4. El-Sonbati A.Z., Diab M.A., El-Bindary A.A. Stoichiometry and Research – The importance of quantity in biomedicine. Edited by Dr Alessio Innocenti. – L: InTech, 2012. – 376 p.
5. Ткач В.С., Суслов Д.С. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения. – Иркутск: ИГУ, 2011. – 148 с.
6. Ментбаева А.А. Физико-химические основы получения полиэлектролитных мультислоев с каталитическими и биологическими свойствами: дисс…. – Алматы. – 2012. – 116 с.
7. Shuttleworth S.J., Allin S.M., Wilson R.D., Nasturica D. Synthesis. – New York: Academic Press, 2000. – 1035 p.
8. Hamaida Z.F., Barbier J., Labruquere S., Duprez D. Application of catalysis. – Washington: American Chemical Society, 2001. – 195 p.
9. Vipin A.N., Suni M.M., Sreekumar K. Polystyrene-supported β-diketone-linked palladium complexes for olefin oxidation // Designed Monomers and Polymers. – 2003. – Vol. 6, № 1. – P. 81-89.
10. Wohrle D., Pomogalio A.D. Metal complexes and metals in macromolecules. - Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 228 p.
11. Ogasawar S., Kato S. Palladium nanoparticles captured in microporous polymers: a tailor – made catalyst for heterogeneous carbon cross – coupling reactions // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132, № 18. – P. 4608- 4613.
12. Kidambi S., Dai J., Li J., Bruening M.L. Selective hydrogenation by Pd nanoparticles embedded in polyelectrolyte multilayers // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, № 9. – P. 2658-2659.
13. Pomogalio A.D., Dzhardimalieva G.I., Rozenberg A.S., Muraviev D.N. Kinetics and mechanism of in situ simultaneous formation of metal nanoparticles in stabilizing polymer matrix // J. Nanopart. Res. – 2003. – Vol. 5, № 5. – P. 497-519.
14. Golubeva N.D., Dyusenalin B.K., Selenova B.S., Pomogalio S.I., Zharmagambetova A.K., Dzhardimalieva G.I., Pomogalio A.D. Hybrid polymer – immobilized palladium nanoparticles: preparation and catalytic properties // Kinetics and Catalysis. – 2011. – Vol. 52, № 2. – P. 242-250.
15. Lee C.L., Wan C.C., Wang Y.Y. Synthesis of metal nanoparticles via self – regulated reduction by an alcohol surfactant // Adv. Funct. Mater. – 2001. – Vol. 11, № 5. – P. 344-347.

16. Wen C.T., Wang Y.Y., Wan C.C. Frequency effect of pulse plating on the uniformity of copper deposition in plated through holes // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol.150, № 5. – P. 267-272.
17. Choo H.P., Liew K.Y., Liu H.F. Factor affecting the size of polymer stabilized Pd nanoparticles // J. Mater. Chem. – 2002. – Vol. 12, № 4. – P. 934-937.
18. Wu S.H., Chen D.H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 259, № 2. – P. 282-286.
19. D'Souza L., Sampath S. Preparation and characterization of silane – stabilized, highly uniform, nanobimetallic Pt–Pd particles in solid and liquid matrixes. – 2003. – Vol. 16, № 22. – P. 8510-8517.
20. Chen L.-J., Wan C.-Ch., Wang Yu.-Yu. Chemical preparation of Pd nanoparticales in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 297, № 1. – P. 143-150.
21. Mello R., Olmos A., Asensio G. Baeyer-Villiger Oxidation in supercritical CO_2 with potassium peroxomonosulfate supported on acidic silica gel // J.Org. Chem. – 2006. – Vol. 71, № 17. – p. 6432-6436.
22. Wang J.-Q., Cai F., Wang E., He L.-N. Supercritical carbon dioxide and poly(ethylene glycol): an environmentally benign biphasic solvent system for aerobic oxidation of styrene // Green Chemistry. – 2007. – № 9. – P. 882-887.
23. Boglio C., Lemiere G., Hasenknopf B., Thorimbert S., Lacote E., Malacria E. Lanthanide complexes of monovacant Dawson polyoxotungstate [alpha 1 – P2W17061]10 – as selective and recoverable Lewis acid catalysts // Angew. Chem. – 2006. – № 45. – P. 3324-3327.
24. Boglio C., Micoine K., Remy P., Hasenknopf B., Thorimbert S., Lacote E., Malacria E., Afonso C, Tabet J.C. Increased Lewis acidity in hafnium-substituted polyoxotungstates // Chem. Eur. J. – 2007. – № 13. – P. 5426-5432.
25. Neumann R., Khenkin A.M. Molecular oxygen and oxidation catalysis by phosphovanadomolybdates // Chem. Commun. – 2006. – № 143. – P. 2529-2538.
26. Ettedgui J., Neumann R. Phenanthroline decorated by a crown ether as a module for metallorganic-polyoxometalate hybrid catalysts: the Wacker type oxidation of alkenes with nitrous oxide as terminal oxidant // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – № 131. – P. 4-5.
27. Yokoto T., Sakaguchi S., Ishii Y. Oxidative carbomethoxylation of alkenes using a Pd(II)/molybdovanadophosphate (NPMoV) system under carbon monoxide and air // J. Org. Chem. – 2002. – № 67. – P. 5005-5008.
28. Yokoto T., Sakakura A., Tani M., Sakaguchi S., Ishii Y. Selective Wacker-type oxidation of terminal alkenes and dienes using the Pd(II)/molybdovanadophosphate (NPMoV)/O_2 system // Tetrahedron Letters. – 2002. – № 43. – P. 8887-8891.
29. Brink ten G.-J., Arends I.W.C.E., Papadogianakis G., Sheldon R.A. Catalytic conversions in water. Part 13. Aerobic oxidation of olefins to methyl ketones

catalysed by a water-soluble palladium complex – mechanistic investigations // Applied Catalysis A: General. – 2000. – № 194-195. – P. 435-442.
30. Candace N., Cornell S., Sigman M. Discovery of a practical direct O_2- coupled Wacker oxidation with Pd[(-) - sparteine]Cl_2 // Organic Letters. – 2006. – Vol. 8, № 18. – P. 4117-4120.
31. Dyker G. Handbook of C–H transformation: applications in organic synthesis. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 380 p.
32. Kishi A., Higashino T., Sakaguchi S., Ishii Y. Wacker - type oxidation of cyclopentene under dioxygen atmosphere catalyzed by $Pd(OAc)_2$/NPMoV on activated carbon // Tetrahedron Letter. – 2000. – № 4. – P. 99-104.
33. Zhang G., Xie X., Wang Y., Wen X., Zhao Y., Ding Ch. Highly selective Wacker reaction of styrene derivatives: a green and efficient aerobic oxidative process promoted by benzoquinone/$NaNO_2$/$HClO_4$ under mild conditions // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2013. – № 5. – P. 10-14.
34. Stahl S.S. Cover Picture: Palladium Oxidase Catalysis: Selective Oxidation of Organic Chemicals by Direct Dioxygen- Coupled Turnover //Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43, № 26. – P. 3400-3420.
35. Silva D., Patitucci M.L., Bizzo H.R., D'Elia E., Antunes Alexandre O.A.C. Wacker $PdCl_2$–$CuCl_2$ catalytic oxidation process: oxidation of limonene // Catalysis Commun. – 2002. – № 3. – P. 435-440.
36. Aravind A., Baskaran S. 1,3:4,6-Di-*O*-benzylidene-D-mannitol as a source for novel chiral intermediates through regioselective reductive cleavage// Tetrahedron Letter. – 2005. – № 46. – P. 743-745.
37. Aravind A., Mohanty S.K., Pratap T.V., Baskaran S. Regioselective Reductive Cleavage of Bis-benzylidene Acetal: Stereoselective Synthesis of Anticancer Agent OGT2378 and Glycosidase Inhibitor 1,4-Dideoxy-1,4-imino-L-xylitol // J. Org. Chem. – 2009. – № 74. – P. 2858-2861.
38. Senthilkumar P.M., Aravind A., Baskaran S. Regioselective oxidative cleavage of benzylidene acetals: synthesis of highly functionalized chiral intermediates // Tetrahedron Letter. – 2007. – № 48. – P. 1175-1178.
39. Sheldon R.A. Chemistry. – Paris: Acad. Sci., 2000. – 541 p.
40. Auge J. A new rationale of reaction metrics for green chemistry. Mathematical expression of the environmental impact factor of chemical processes // Creen Chemistry. – 2008. – № 48. – P. 225-231.
41. Kulkarni M.G., Shaikh B., Borhade A.S., Chavhan S.W., Attrimuni P., Dhondge P., Dnyaneshwar G.D., Mayur D.P., Deekshaputra B.R., Nagorao D.R. Greening the Wacker process // Tetrahedron Letters. – 2013. – № 54. – P. 2293-2295.
42. Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M. Magnetically recoverable nanocatalysts // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111, № 5. – P. 3036-3075.
43. Byun S., Chung J., Lim T., Kwon J., Moon Kim B. Synthesis of benzyl derivatives via oxidation of alkynes catalyzed by Pd–Fe_3O_4 heterodimer nanocrystals // RSC Adv. – 2014. – № 4. – P. 34084-34088.

44. Byun S., Chung J., Jang Y., Kwon J., Hyeon T., Moon Kim B. Highly selective Wacker oxidation of terminal olefins using magnetically recyclable Pd – Fe_3O_4 heterodimer nanocrystals // RSC Adv. – 2013. – № 3. – P. 34080-34083.
45. Shirini F., Ali Zolfigol M., Khaleghi M. Efficient oxidation of alcohols with $KBrO_3$ in the presence of silica chloride and wet SiO_2 // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2003. – Vol. 178, № 7. – P. 2107-2110.
46. Wang J.L., He L.N., Miao C.-X., Li Y.-N. Ethylene carbonate as a unique solvent for palladium – catalyzed Wacker oxidation using oxygen as the sole oxidant // Green Chemistry. – 2009. – № 11. – P. 1317-1320.
47. Nishimura T., Kakiuchi N., Onoue T., Ohe K., Uemura S. Palladium(II)-catalyzed oxidation of terminal alkenes to methyl ketones using molecular oxygen // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 2000. – № 1. – P. 1915-1918.
48. Brink ten G.-J., Arends I.W.C.E., Papadogianakis G., Sheldon R.A. Aerobic oxidation of terminal olefins to methyl ketones catalysed by water soluble palladium complexes // Chem. Commun. – 1998. – № 21. – P. 2359-2360.
49. Srivastava S., Tripathi H., Singh K. Ruthenium(III) catalysed of glycerol by acidified $KBrO_3$: a kinetic study // Transition Metal Chemistry. – 2001. – № 26. – P. 727-729.
50. Weiner B., Baeza A., Jerphagnon T., Feringa B.L.Aldehyde selective Wacker oxidations of phthalimide protected allylic amines: a new catalytic route to β-amino acids // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – № 131. – P. 9473-9474.
51. Michel B.W., Camelio A.M., Comell C.N., Sigman Brian M.S. A general and efficient catalyst system for a Wacker-type oxidation using TBHP as the terminal oxidant: application to classically challenging substrates // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – № 131. – P. 6076-6077.
52. Takacs J.M., Jiang X.-T. The Wacker reaction and related alkene oxidation reactions // Curr. Org. Chem. – 2003. № 7. – P. 369-396.
53. Cornell N.C., Sigman M.S.Discovery of and mechanistic insight into a ligand – modulated palladium-catalyzed Wacker oxidation of styrenes using TBHP // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – № 127. – P. 2796-2797.
54. Mitsudome T., Umetani T., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K.Highly efficient Wacker oxidation catalyzed by heterogeneous Pd montmorillonite under acid – free conditions // Tetrahedron Letters. – 2006. – № 47. – P. 1425-1428.
55. Muzart J. Aldehydes from Pd-catalysed oxidation of terminal olefins // Tetrahedron. – 2007. – № 63. – P. 7505-7521.
56. Makota O., Bulgakova L. Oxidation of 1-octene by the molecular oxygen in the presence of immobilized catalytic compositions // Chemistry and Chemical technology. – 2012. – Vol.6, № 3. – P. 237-240.
57. Obora Y., Ishii Y. Palladium-catalyzed intermolecular oxidative amination of alkenes with amines, using molecular oxygen as terminal oxidant // Catalysts. – 2013. – № 3. – P. 794-810.

58. Hao C.–J., Wang B.–M., He Y.–F., Wang Y.–P., Xia C.–G. Preparation and catalytic properties of polymer-bound Schiff base ternary complexes // Chem. Res. Chinese U. – 2004. – Vol. 2, № 20. – P. 244-247.
59. Roy P., Manassero M. Tetranuclear copper(II)-Schiff-base complexes as active catalysts for oxidation of cyclohexane and toluene // Dalton Trans. – 2010. – № 39. – P. 1539-1545.
60. Walker F.S., Bhattacharya S.N., Senoff C.V. 30. Alkylated polyamine complexes of palladium(II) // Inorg. Synth. – 1982. – Vol. 21. – P. 129-130.
61. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство: Учебное пособие для химических и химико-технологических спец. вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, Е.С. Бойчинова, М.И. Булатов, И.П. Калинкин, И.А. Кедринский, В.И. Мосичев, Г.И. Николаев. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1988. – 376 с.
62. Ергожин Е.Е., Уткелов Б.Б. Хелатные полимерные реагенты. – Алматы: Гылым, 1998. – 247 с.
63. Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А., Нурахметов К.Н. Устойчивость комплексов ионов некоторых металлов с дитизоновым ионитом. Синтез и исследование комплексообразующих ионитов // Сб. научн. тр. – Алма-Ата, 1984. – С. 3-14.
64. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. - М.: Иностранная литература, 1961. – 274 с.
65. Шлеффер Г.Л. Комплексообразование в растворах. – М.: Иностранная литература, 1964. – 88-104 с.
66. Васильев В.П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений // Журн. неорг. химии. – 1962. – Т. 7, № 8. – С. 1788-1794.
67. Практикум по физической химии / Под ред. Буданова В.В., Воробьева Н.К. – М.: Химия, 1986. – С. 262-308.
68. Еремин В.В., Каргов С.И.,Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. – М.: Экзамен, 2005. – 480 с.
69. McCombs J.R., Michel B.W., Sigman M.S. Catalyst-controlled wacker-type oxidation of homoallylic alcohols in the absence of protecting groups // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76, № 9. – P. 3609–3613.
70. Брык Д.В., Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Стефанык Ю.К. Влияние свойств растворителей на растворимость кислорода // Ж. прикл. хим. – 1988. – Т. 61, № 1. – С. 91-97.
71. Moelwyn-Hughes E.A. The chemical statics and kinetics on solutions. – NY: Academic Press, 1971. – 470 p.
72. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 120 с.
73. Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. – Л.: Наука, 1974. – 108 с.
74. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. – Алма – Ата: Наука, 1982. – 192 с.

75. Akbayeva D.N., Bakirova B.S., Seilkhanova G.A., Kadirkulova G.A. Synthesis and study of structure of the iron chloride-polyvinylpyrrolidone complex // Вестник КарГУ. Серия Химия. – №3. – 2018. – С. 8-16.
76. Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А., Бәкірова Б.С., Кенжалина Ж.Ж., Томкович М.В., Соколов В.В., Борангазиева А.К. Физико-химические характеристики комплекса на основе хлорида меди(II) и поливинилпирролидона // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. – № 4. – 2017. – С. 19-25.
77. Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Сейлханова Г.А. Борангазиева А.К. Особенности процессов комплексообразования иона палладия(II) с поливинилпирролидоном // Изв. НАН РК. Сер. химии и технологии. – № 4. – 2016. – С. 48-54.
78. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – Москва: Мир, 1979. – 368 с.
79. Bjerrum J. Metal – ammine formation in aqueous solution. – Copenhagen: Haase, 1941. – P. 56.
80. Gregor H.P., Luttinger L.B., Loebl E.M. Metal–polyelectrolyte complexes. II. Complexes of copper with cross–linked polyacrylic and polymethacrylic acids // Journal of Physical Chemistry – 1955. – Vol. 59. – № 46. – P.366 – 368.
81. Akbayeva D.N., Bakirova B.S., Seilkhanova G.A., Sitzmann H. Synthesis, characterization, and catalytic activity of palladium-polyvinylpyrrolidone complex in oxidation of octene-1 // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. – Vol. 13, № 3. – 2018. – P. 560-572.
82. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменики. – Алма–Ата: Наука, 1986. – 300 с.
83. Bjerrum J. Stability Constants of Metal–Ion Complexes: Part I. Organic Ligands: Part II. Inorganic Ligands/J. Bjerrum, G.Schwarzenbach, L.G. Sillen(eds.). – London: Chemical Society, 1957,1958. – 754 p.
84. Pearson R. G. Hard and Soft Acids and Bases // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, № 22. – P. 3533-3539
85. Irving, H. M., Williams, R. J. P. The stability of transition-metal complexes // J. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 84, № 20. – P. 3192 —3210
86. Оспанова А.К. Физико–химические основы образования координационных соединений металлов IB, IIB и IV подгрупп с полиэтиленимином и унитиолом: дис. … д-ра. хим.наук: 02.00.04. – Алматы: КазГУ, 2002. – 305 с.
87. Сейлханова Г.А. Физико – химические закономерности образования комплексных соединений полиэтиленимина и полиакриламида: автореф. … д – ра. хим. наук.- Алматы, 2010. – 43 с.
88. Liu M., Yan X., Liu H., Yu W. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations // React. Funct. Polym. – 2000. – Vol. 44, № 1. – P. 55-64.
89. Moharram M.A., Khafagi M.G. Application of FTIR spectroscopy for structural characterization of ternary poly(acrylic acid)–metal–

poly(vinylpyrrolidone) complexes // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 105, № 4. – P.1888-1893.
90. Бакирова Б.С., Бугубаева Г.О., Акбаева Д.Н. Реакция октена-1 с палладий-полимерным комплексом в присутствии окислителей // Сборник тезисов международной конференции студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Алматы, 2016. – С. 312.
91. Рсалдина Д.Е., Батырбай С.А., Кадиркулова Г.А., Бәкірова Б.С. Бугубаева Г.О., Акбаева Д.Н. Изучение кинетической активности палладий-полимерных комплексов в реакции окисления октена-1 // Сборник тезисов международной конференции студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Алматы, 2017. – С. 72.
92. Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С., Кадиркулова Г.А., Зитцман Х. Изучение каталитических свойств комплекса палладий-поливинилпирролидон в реакции окисления октена-1 // Сборник тезисов 3 - й международной Российско - Казахстанской школы - конференции «Химические технологии функциональных материалов». – Новосибирск, 2017. - С. 35-38.
93. Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С., Кадиркулова Г.А., Зитцман Х. Окисление октена-1 в присутствии комплексов палладий-полимер // Сборник тезисов международной научно-технической конференции «Экология и ресурсосбережение в нефтехимии и нефтепереработке». - Салават, 2017. - С. 30-32.
94. Gupta, M.N., Batra, R., Tyagi, R., Sharma, A. Polarity index: the guiding solvent parameter for enzyme stability in aqueous-organic cosolvent mixtures // Biotechnology progress. 1997. – Vol. 13, № 3. – P. 284-288.
95. Rokosz K., Hryniewicz T., Matysek D., Raaen S., Valicek J., Dudek L., Harnicarova M. SEM, EDS and XPS analysis of the coatings obtained on titanium after plasma electrolytic oxidation in electrolytes containing copper nitrate // Materials. – 2016. – Vol. 9, № 5. – P. 318-329.
96. Huheey J.E. Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity. – New-York: Harper and Row, 3d ed., 1983. – 936 p.
97. Schoter V.W., Lautenschlager K.-H., Bibrack H., Schnabel A. Chemie. – Leipzig: VE, 1989. – 513 p.
98. Batyrbai S.A., Rsaldina D.E., Kadirkulova G.A., Bakirova B.S., Bugubaeva G.O., Akbayeva D.N. The mixed catalytic system $PdCl_2$/PVP-$CuCl_2$/PVP in reaction of octene-1 oxidation // Сб. тезисов Международной конференции студентов и молодых ученых «Фараби әлемі-2018», 9-10 апреля 2018 г. – С. 14.
99. Акбаева Д.Н., Бакирова Б.С., Кадиркулова Г.А., Рсалдина Д.Е., Батырбай С.А., Бугубаева Г.О., Зитцман Х. Исследование смешанной каталитической системы $PdCl_2$/ПВП-$CuCl_2$/ПВП в реакции окисления октена-1 // Сб. тезисов 4-ой Меж-дународной Российско-Казахстанской школы-конференции «Химические технологии функциональных материалов», 12-13 апреля 2018 г., КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы. – С. 122-124.

100. Моисеев И.И. π-комплексы в жидкофазном окислении олефинов. – М.: Наука, 1970. – 242 с.