

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. №

СТАРЧЕВСКИЙ МИХАИЛ КАЗИМИРОВИЧ

**КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ
ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(Специальность 02.00.04 — физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1980

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. №

Старчевский Михаил Казимирович

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(специальность 02.00.04 - физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Москва - 1980

Дорогому учителю Илье Моисеевичу
Моисееву с глубоким уважением и благо-
дарностью за помощь в работе, за
постоянную и всестороннюю поддержку.

Работа выполнена в лаборатории металлоком-
плексного катализа ордена Ленина Института об-
щей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
АН СССР.

Научные руководители: кандидат химических
наук, с. н. с. **М. Н. Варгафтик**; доктор химических
наук, профессор **И. И. Моисеев**.

Официальные оппоненты: доктор химических
наук **Ю. В. Кокунов**; доктор химических наук
Ю. А. Трегер.

Ведущее учреждение: Институт химической фи-
зики АН СССР (г. Москва).

Защита диссертации состоится 17 октября

1980 г. в 10 часов на заседании Специализирован-
ного совета по присуждению ученой степени кан-
дидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и
неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН
СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский
проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого
секретаря Совета ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан 15 ноября 1980 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

(И. Ф. АЛЕНЧИКОВА)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Выяснение природы координационных соединений, входящих в состав активных центров катализаторов селективного окисления ароматических соединений, представляет собой одну из важных задач современной теории металлокомплексного катализа. Решение этого вопроса является также необходимым этапом прикладных исследований, направленных на поиск и разработку новых активных и селективных катализаторов окислительных превращений ароматических и алкилароматических углеводородов в ароматические спирты, полифункциональные производные дифенила, а также фенолы и их эфиры. Процессы окисления и окислительного сочетания ароматических соединений под действием комплексов палладия открывают новые пути синтеза ценных полупродуктов промышленности пластических масс, синтетических душистых веществ, промежуточных продуктов тонкого органического синтеза, а также высокотемпературных теплоносителей и модифицирующих добавок в производстве полиэфирных и полиамидных синтетических волокон.

Цель работы. В настоящей работе поставлена задача выяснить химическую природу комплексов палладия, ответственных за катализ селективного окисления ароматических соединений, а также исследовать их каталитическую активность, с целью разработки рекомендаций по приготовлению катализаторов селективного окисления алкилароматических соединений как в продукты сочетания, так и в продукты окислительного ацетоксилирования в боковую цепь.

Практическое значение работы. Проведенные исследования комплексов палладия в катализе различных направлений окислительных превращений алкилароматических соединений, а также кинетики и механизма окислительного ацетоксилирования алкилароматических

углеводородов в боковую цепь позволили обосновано подойти к выбору оптимальных условий проведения этих реакций и разработать практические рекомендации по приготовлению новых катализаторов селективного окисления ароматических соединений. Предложены и переданы для использования во ВНИИПИМ (г.Тула) и ГОСНИИХЛОПРОЕКТ (г.Москва) оптимальные методики синтеза 4,4^I - дитолила из толуола и 3,4,3^I,4^I - тетрахлордифенила из орто-дихлорбензола. Получены новые активные и селективные катализаторы окислительной этерификации алкилароматических соединений в боковую цепь, работающие в мягких условиях (100^o, 1 атм.) и малочувствительные к примесям воды. Предложен новый каталитический способ получения бензилхлорида окислительным хлорированием толуола при 70-100^o с использованием в качестве хлорирующего агента HCl или хлоридов щелочных металлов.

Научная новизна. Впервые установлено, что за катализ окислительного ацетоксилирования алкилароматических углеводородов в боковую цепь ответственны кластерные комплексы Pd(O) и изучены кинетика и механизм этой реакции, а также дейтерообмен толуола с дейтероуксусной кислотой в присутствии кластера Pd(O). Полученные выводы о характере взаимодействия комплексов Pd(O) с алкилароматическими углеводородами существенно дополняют имеющиеся теоретические представления об активации C-H связей при окислении ароматических и алкилароматических углеводородов.

Методы исследования. Контроль за ходом изучаемых превращений углеводородов в присутствии комплексов палладия осуществляли с помощью метода ГЖХ (ЛХМ-8МД). Использованы также методы газодсорбционной и колоночной хроматографии, ИК-спектроскопии (Specord 75IR), УФ - спектроскопии (Specord UV vis), ПМР - спектроскопии (Varian A 56/60 A), рентгеноэлектронной спектроскопии (VIEE -15), масспектрометрии (MX-1303) и измерения магнитной восприимчивости по методу Фарадея.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979), на IV Всесоюзной конференции по реакциям окисления органических соединений (Баку, 1979), на II научной конференции сотрудников ИОНХа (Москва, 1978), на I Советско-итальянском симпозиуме по химии окиси углерода (Рим, 1980).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано пять печатных работ и получены положительные решения по двум заявкам на изобретения.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы из 144 названий. Работа изложена на 181 страницах машинописного текста и содержит 32 рисунка и 19 таблиц.

* * *

Во введении обосновывается актуальность темы, цель исследования и кратко излагаются основные результаты.

В первой главе проведен анализ литературных данных о взаимодействии комплексов палладия с ароматическими соединениями. Особое внимание уделено активности комплексов палладия в реакциях окислительного сочетания и окислительного ацетоксилирования ароматических соединений в ядро и боковую цепь и рассмотрены современные представления о механизме этих реакций.

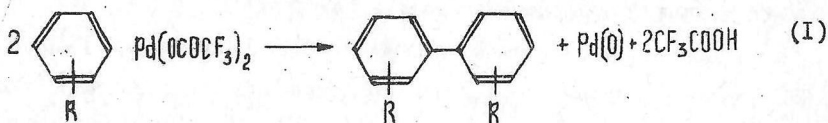
Анализ литературы показал, что факторы, направляющие окисление аренов в сторону образования различных продуктов, мало изучены. Наименее исследована реакция окислительного ацетоксилирования алк.лароматических соединений в боковую цепь; полностью отсутствуют данные о кинетике этой реакции. Согласно наиболее

распространенной в литературе точке зрения, окислительные превращения ароматических соединений осуществляются под действием двухвалентного палладия и обусловлены электрофильностью атома Pd ($\bar{\Pi}$).

Основные результаты диссертации

I. С целью выяснения вопроса о том, как влияет электрофильная способность Pd ($\bar{\Pi}$) на основные направления окислительных превращений аренов, мы сопоставили реакционную способность ацетата и трифторацетата Pd ($\bar{\Pi}$) по отношению к ароматическим соединениям C_6H_5X ($X=H, CH_3, F, Cl, NO_2$) и орто-пара- $C_6H_4Cl_2$.

При замене OAc^- на менее нуклеофильный CF_3COO^- эффективный положительный заряд атоме палладия существенно возрастает, на что указывает найденное по РЭ - спектрам увеличение энергии связи Pd 3d $5/2$ от 338,6 до 339,7 эв. Наши опыты показали, что при этом скорость окисления всех ароматических соединений (кроме $C_5H_5NO_2$) в продукты сочетания



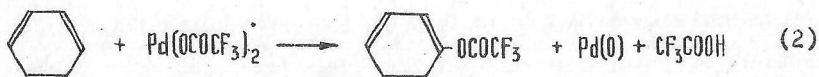
возрастает в ~ 30 раз.

Замена OAc^- на CF_3COO^- приводит также к значительному возрастанию относительного выхода 4,4^I - производных дифенила. Наличие электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце затрудняет окислительное сочетание аренов под действием $Pd(OOCF_3)_2$ как и в случае $Pd(OAc)_2$, а электронодонорные заместители ускоряют реакцию (I).

Полученные нами результаты согласуются с предположением А.К.Яцимирского о том, что окислительное сочетание ароматических углеводородов протекает по механизму электрофильного замещения,

в лимитирующей стадии которого электрофильная атака комплекса Pd(II) на арен и отрыв протона осуществляются одновременно.

В отличие от этой реакции окислительное ацетоксилирование в ядро



не ускоряется существенно при переходе от Pd(OAc)₂ к Pd(OCOCF₃)₂. В присутствии CF₃COOH и трифторацетатов щелочных металлов реакция (2) заметно ускоряется, тогда как реакция (1) несколько замедляется.

2. При окислении алкилароматических соединений как ацетатом, так и трифторацетатом Pd(II), помимо реакций (1) и (2) протекает также окислительная этерификация в боковую цепь.



где R = CH₃, CF₃.

Мы обнаружили, что для этого направления характерны следующие особенности:

- 1) накопление продуктов реакции, в отличие от продуктов сочетания, протекает с заметным индукционным периодом (рис. I);
- 2) в присутствии окислителей, препятствующих образованию восстановленной формы Pd, окисление в боковую цепь подавляется;
- 3) при проведении реакции в атмосфере, содержащей O₂, накопление эфира не только продолжается после полного восстановления Pd(II) до Pd(0), но и скорость его образования с

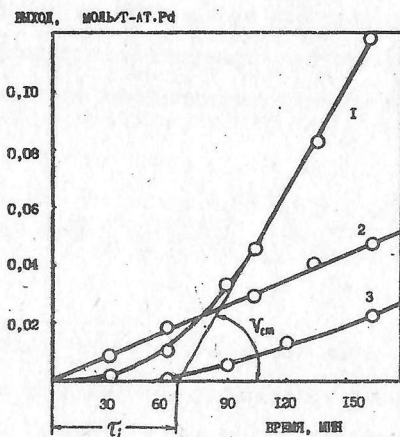


Рис.1. Кривые накопления продуктов окисления толуола ацетатом Pd(II) при 100°: 1 - PhCH_2OAc , 2 - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, 3 - PhCH(OAc)_2 . $[\text{Pd(OAc)}_2] = 0,148 \text{ M}$, $[\text{PhCH}_3] = 1,88 \text{ M}$, $[\text{AcOH}] = 13,99 \text{ M}$.

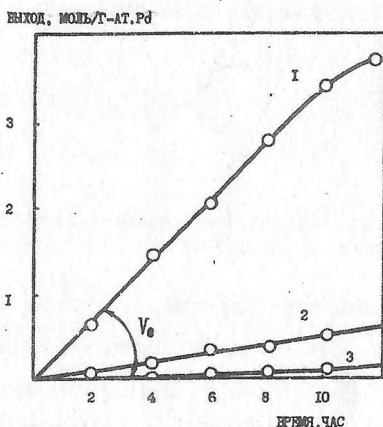


Рис.2. Кривые накопления продуктов окисления толуола в присутствии Pd - черни при 100°: 1 - PhCH_2OAc , 2 - PhCH(OAc)_2 , 3 - PhCHO . $[\text{Pd}] = 0,148 \text{ M}$, $[\text{PhCH}_3] = 1,88 \text{ M}$, $[\text{AcOH}] = 13,99 \text{ M}$.

этого момента становится максимальной.

Эти данные позволяют предположить, что период индукции связан с образованием Pd - черни или комплексов Pd в низших степенях окисления, которые и катализируют окисление боковой цепи. С этой гипотезой согласуется обнаруженное нами ускорение реакции (3) и сокращение индукционного периода в присутствии ацетатов щелочных металлов, которые, как известно из литературы, способствуют термолизу Pd (OAc)₂ до Pd - черни.

Наши опыты также показали, что в растворах AcOH, содержащих Pd - чернь вместо Pd(OAc)₂, толуол окисляется кислородом или воздухом, а не кривых накопления продуктов нет индукционного периода (рис.2).

Черни, полученные восстановлением Pd Cl₂ боргидридом или формидом Na в водном растворе, обладают почти одинаковой каталитической активностью.

При контакте с O₂ в присутствии AcOH металлический Pd может окисляться как до Pd (II), так и до Pd (I).

С целью выяснения возможности участия Pd (I) в катализе окислительного ацетоксилирования мы исследовали поведение комплексов Pd (I) в условиях окисления толуола. Координационные соединения Pd(I), содержащие только карбоксилатные лиганды, например OAc⁻ или Cl₃COO⁻, неизвестны и, по-видимому, нестабильны. Поэтому в качестве комплекса Pd(I) мы первоначально использовали Pd₄(CO)₄(OAc)₄ - карбомилацетат палладия (КАП), в котором атомы Pd(I) образуют связи металл-металл, стабилизированные CO-группами. Однако, наши опыты показали, что это соединение легко теряет координированную CO и разлагается до Pd - черни в условиях осуществления реакции (3). В связи с этим представлялось необходимым

зводить в систему дополнительный лиганд (L), который мог бы стабилизировать комплексы $Pd(\bar{I})$, разрушающиеся при удалении CO . В качестве таких лигандов были избраны PPh_3 , 1,10-фенантролин ($phen$), 2,2'-дипиридил ($dipy$) и др.

Наши опыты показали, что при выдерживании при 100° в атмосфере Ag растворов, содержащих КАП и $phen$, в газовую фазу выделяется CO , но не образуется ни Pd -черни, ни каких-либо продуктов окисления толуола. Таким образом, исследованные комплексы не способны окислять толуол за счет восстановления $Pd(\bar{I})$ до $Pd(0)$.

Однако экспозиция растворов КАП с $phen$ в атмосфере, содержащей O_2 , приводит к образованию плохо растворимых веществ, которые проявляют высокую каталитическую активность в реакции (3). Продукты окислительного сочетания и ацетоксилирования в ядро при этом не образуются. Наиболее активный контакт получается при использовании в качестве стабилизирующего лиганда $phen$ при начальном мольном соотношении $Pd : L = 1:2$. На кривых накопления бензилацетата наблюдается индукционный период (рис. 3), в ходе которого образуются каталитически активные комплексы палладия.

Представлялось необходимым изучить превращения, протекающие при взаимодействии КАП и $phen$ в процессе формирования каталитически активных комплексов Pd .

3. Предварительные опыты показали, что каталитическая активность^{*)} продуктов, образующихся при взаимодействии КАП с $phen$, изменяется в зависимости от суммарного содержания исходных компонентов экстремально (рис. 4, кривая I). Поскольку процессы, протекающие при формировании каталитически активных веществ в данной системе, весьма сложны, мы подробно изучали их при соотношении концентраций исходных компонентов, отвечающем максимуму

^{*)} В качестве меры каталитической активности комплексов палладия принимали "число оборотов" катализатора, равное начальной (V_0) или стационарной ($V_{ст}$) скорости образования $PhCH_2OAc$, отнесенной к 1-ат. Pd , загруженного в систему.

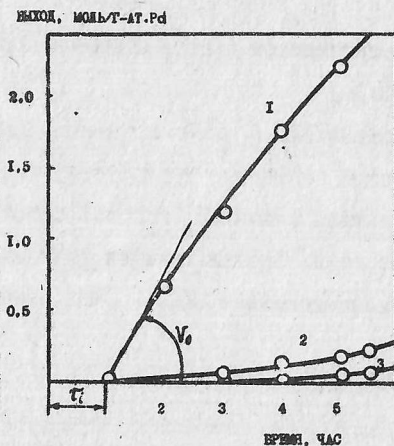


Рис.3. Кривые накопления продуктов окисления толуола в присутствии КАП + phen при 100°: 1 - PhCH₂OAc, 2 - PhCH(OAc)₂, 3 - PhCHO. [КАП] = 0,037 М, [phen] = 0,074 М, [PhCH₃] = 1,88 М, [АсОН] = 13,99 М.

V_0 , МОЛЬ PhCH₂OAc/Г-АТ Pd-ЧАС

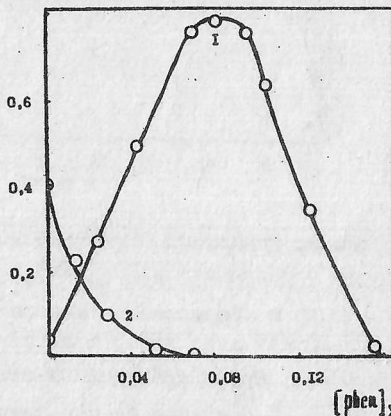


Рис.4. Зависимость каталитической активности (V_0) при 100° Pd-фенантролинового катализатора (1) и Pd-черни, полученной восстановлением PdCl₂ боргидридом Na (2), от суммарной концентрации phen в системе. [Pd] = 0,15 г-ат./л, [АсОН] = 6,7 М, [PhCH₃] = 3,8 М.

каталитической активности ($[Pd]/[phen] = 1:2$), а также при $[Pd]/[phen] = 1:1$.

Взаимодействие КАП с phen изучали волюмометрически в замкнутой статической системе с термостатированным реактором, снабженным магнитной мешалкой, газовой бюреткой и устройством для отбора проб газа. Состав газовой фазы как в начале опыта, так и в ходе взаимодействия КАП с phen определяли методом ГХ.

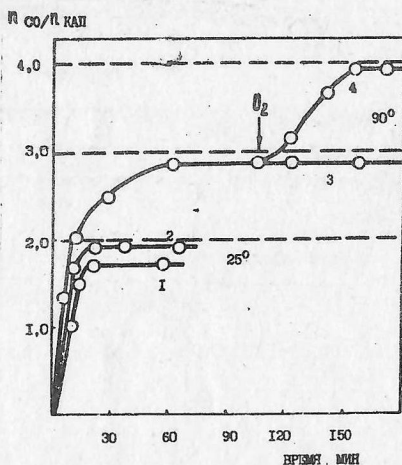
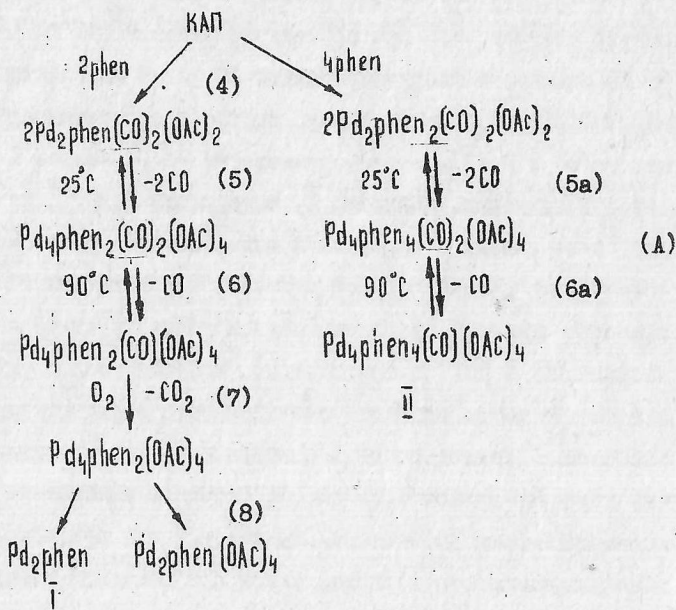


Рис. 5. Кривые выделения СО из растворов phen в АОН после прибавления КАП. $[КАП]_0 = 0,05 M$, $[phen]_0 = 0,10 M$. Равновесное содержание СО в газовой фазе при 25° - 53,6(1), 3,44(2); при 90° - 4,97(3) % об.. Опыты проводили в атмосфере Ag (кривые 2,3), O_2 (кривая 4) и в смесях Ag + СО (кривая 1).

Анализ полученных результатов (рис. 5) показал, что при взаимодействии КАП с phen в этих условиях протекают реакции:

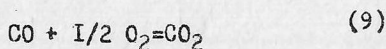


Реакции (5) и (6) обратимы и согласно полученным волюмометрическим данным характеризуются следующими значениями констант равновесия:

$$K_5 = \frac{[\text{Pd}_4\text{phen}_2(\text{CO})_2(\text{OAc})_4][\text{CO}]^2}{[\text{Pd}_2\text{phen}(\text{CO})_2(\text{OAc})_2]^2} = (1,28 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$K_6 = \frac{[\text{Pd}_4\text{phen}_2(\text{CO})(\text{OAc})_4][\text{CO}]}{[\text{Pd}_4\text{phen}_2(\text{CO})_2(\text{OAc})_4]} = (2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Из комплекса $\text{Pd}_4\text{phen}_2(\text{CO})(\text{OAc})_4$ молекула CO не вытесняется даже при длительной экспозиции растворов в AcOH в Ag. Однако, если реакцию проводить в присутствии O_2 , окись углерода удаляется и одновременно образуется CO_2 :



Количество CO_2 строго соответствует количеству поглощенного O_2 , откуда следует, что при протекании реакции (7) O_2 расходуется только на окисление координированной CO , а не на окисление Pd . Комплекс $\text{Pd}_4\text{phen}_2(\text{OAc})_4$, по-видимому, быстро диспропорционирует на соединения $\text{Pd}(\text{O})$ и $\text{Pd}(\text{II})$. Фенантролинацетат $\text{Pd}(\text{II})$ найден в растворе спектрофотометрически. Комплекс $\bar{\text{I}}$, содержащий $\text{Pd}(\text{O})^{\text{ж}}$, не растворим в AsOH и ее смесях с толуолом и выделяется из раствора в виде рентгеноаморфного осадка черного цвета. Среди испытанных контактов это вещество обладает наиболее высокой каталитической активностью. В системе $\text{KAP} - \text{phen}$, по-видимому, имеется только один комплекс Pd , ответственный за катализ окислительного ацетоксилирования алкилароматических углеводородов в боковую цепь, на что указывает экстремальный характер кривой I на рис. 4. Скорость накопления PhCH_2OAc прямо пропорциональна количеству комплекса $\bar{\text{I}}$ как при образовании его в ходе индукционного периода, так и при введении заранее выделенного $\bar{\text{I}}$ в раствор.

Согласно данным РЭС^{жж} (Есв $\text{Pd } 3d_{5/2} = 335,9$ эв, полуширина линии 2,7 эв) и измерений магнитной восприимчивости ($\chi_T = 0,2 \cdot 10^{-6}$ СТЭЕ) каталитически активный комплекс $\bar{\text{I}}$, по-видимому, не содержит сколь угодно значительных примесей металлического Pd и представляет собой кластер (или смесь кластеров) Pd в степени окисления 0.

При более высоких концентрациях phen основным направлением превращения KAP становятся реакции (5а) и (6а), приводящие к образованию неактивного в катализе тетраэдрического кластера $\text{II}^{\text{жжж}}$, содержащего Pd в формальной степени окисления (+I).

^ж) По данным элементного анализа состав $\bar{\text{I}}$ отвечает формуле $\text{Pd}_2\text{phen} \cdot 2\text{AsOH}$. Здесь и в дальнейшем молекулы AsOH в формуле $\bar{\text{I}}$ не указаны.

^{жж}) Данные РЭС получены Н.П. Сергушиным, Я.Н. Салиным и В.И. Нефедовым.

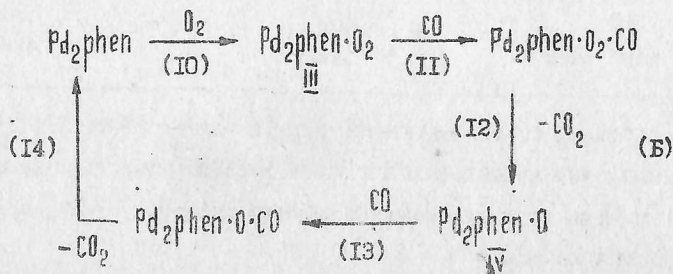
^{жжж}) Синтез и рентгеноструктурные исследования кластера II выполнены Т.А. Стромновой, Т.С. Ходашовой и М.А. Порай-Кошицем.

4. Предварительный формально-кинетический анализ показал, что последовательность реакций (4) - (8) не может объяснить наблюдаемого очень резкого перехода от индукционного периода (τ_i) к режиму стационарной активности каталитической системы. Для объяснения природы индукционного периода была изучена зависимость величины τ_i от концентрации реагентов и количества катализатора.

Опыты проводили в термостатированном реакторе как в статических, так и проточных по газу условиях.

Наши опыты показали, что величина τ_i постоянна при изменении концентраций: $\text{AsOH } 0,2 + 16 \text{ M}$, толуола $0 + 5,0 \text{ M}$, $\text{Pd}^{\text{II}} 0,01+0,15 \text{ г-ат./л.}$ В интервале $P_{\text{O}_2}/P_{\text{общ.}}$ от 0,18 до 1,0 значения τ_i не зависят от парциального давления O_2 , однако при уменьшении $P_{\text{O}_2}/P_{\text{общ.}} < 0,05$ τ_i резко возрастает, по-видимому, вследствие торможения реакции (7) диффузией O_2 . При $P_{\text{O}_2}/P_{\text{общ.}} > 0,2$ диффузионные ограничения становятся несущественными. Для расчетов использовали данные, полученные в интервале $P_{\text{O}_2}/P_{\text{общ.}} = 0,2 \pm 1,0$. Введение CO в каталитическую систему, работающую в стационарном режиме, останавливает реакцию на время, необходимое для полного окисления CO до CO_2 (реакция 9), после чего окислительное этетокси-рование возобновляется с прежней скоростью.

Полученные данные позволяют предположить, что окисление CO протекает по схеме :



согласно которой каталитическая активность \bar{I} в реакции (8) обусловлена появлением кислородсодержащих форм \bar{III} и \bar{IV} . Резкий излом на кривой I (рис. 3) можно объяснить малой долей (β) активных центров по сравнению с общим содержанием Pd и высокой адсорбционной способностью CO по сравнению с толуолом.

Полученные экспериментальные данные по зависимости τ_i от P_{O_2} при различном содержании катализатора в реакционной смеси были обработаны с учетом системы реакций, включающей кинетические схемы А и Б. За концентрацию активных центров принимали сумму концентраций комплексов \bar{III} и \bar{IV} . Расчеты позволили оценить ориентировочные значения констант скорости стадий (II) и (I8) и привели к выводу, что доля атомов палладия (β), участвующих в каталитическом окислении CO, не превышает 0,1. Методом нелинейного оценивания на ЭВМ ЕС 1020^Ж были определены значения констант скорости:

№ : стадии :	к _i :	№ : стадии :	к _i :	№ : стадии :	к _i :
6	0,1 мин ⁻¹	8	1 мин ⁻¹	12	2,4 мин ⁻¹
6	0,85 М ⁻¹ .мин ⁻¹	10	10 ² атм ⁻¹ .мин ⁻¹	18	10 ⁶ М ⁻¹ .мин ⁻¹
7	1 атм ⁻¹ .мин ⁻¹	11	10 ⁶ М ⁻¹ .мин ⁻¹	14	2,4 мин ⁻¹

Полученная с использованием этих констант расчетная кривая хорошо передает наблюдаемый на опыте характер перехода каталитической системы от индукционного периода к режиму стационарной активности (рис. 6).

*) Расчеты выполнены совместно с Л.А. Кацманом.

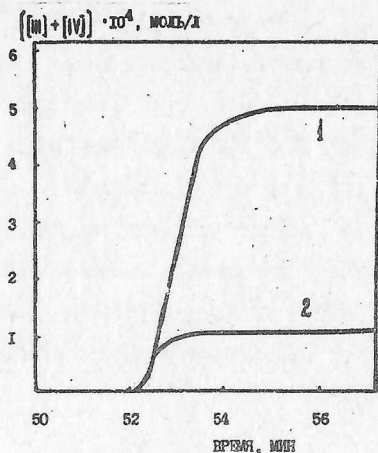


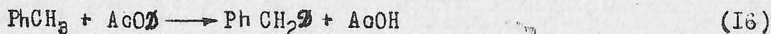
Рис.6. Расчетные кривые накопления активных центров Pd - фенантролинового катализатора (суммарное содержание форм III и IV в схеме Б). Концентрации: $[KAP]_0 = 0,1$ М, $[phen]_0 = 0,2$ М (1); $[KAP]_0 = 0,02$ М, $[phen]_0 = 0,04$ М (2),

5. С целью получения сведений о механизме реакции (3) была изучена кинетика окислительного этероксилирования толуола в бензилацетат в каталитической системе, образующейся из KAP и phen ($[KAP]/[phen] = 1:2$) после окончания индукционного периода. Опыты проводили в термостатированном реакторе статического типа с магнитной мешалкой и обратным холодильником. Кинетические опыты показали, что начальная скорость реакции (3) (V_0) возрастает пропорционально парциальному давлению O_2 в области $P_{O_2}/P_{общ.}$ от 0 до 0,12 и не изменяется при $P_{O_2}/P_{общ.} \geq 0,18$. Зависимость V_0 от концентрации остальных компонентов изучили

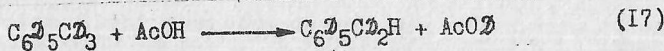
в области нулевого порядка по O_2 . Величина V_0 не зависит от концентрации $AsOH$ в интервале 0,2-3 М. Нулевой порядок по концентрации карбоновой кислоты наблюдается также при замене уксусной кислоты в реакции (3) на пропионовую и валериановую. В интервале концентраций $PhCH_3$ 0 + 5 М V_0 возрастает пропорционально $[PhCH_3]/(1+K^I[PhCH_3])$, где $K^I=0,667$ л/моль. Добавки щелочных металлов не влияют на скорость реакции. Величина V_0 прямо пропорциональна содержанию в системе комплекса I, а при введении Pd в виде КАП и постоянном соотношении $[Pd]/[phen]=1:2$ также пропорциональна суммарному содержанию палладия. Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k [Pd_2phen] \cdot \frac{[PhCH_3]}{1 + K^I[PhCH_3]} \cdot \frac{[O_2]}{1 + K^{II}[O_2]} \quad (15)$$

В опытах, где вместо $AsOH$ использовали AsO^D , было обнаружено, что в той же каталитической системе кроме реакции (3) протекает также дейтеробмен CH_3 - группы толуола с AsO^D



Выход $PhCH_2^D$ в ~ 3 раза превышает выход $PhCH_2OAc$ за одно и то же время. Кинетический изотопный эффект реакции (3) $V_0^{AsOH}/V_0^{AsO^D} = 2,54 \pm 0,2$. Дейтеробмен протекает с одинаковой скоростью как в атмосфере Ag (катализатор, прошедший индукционный период), так и при наличии в газовой фазе O_2 (0,1 - 0,8 атм). При замене $PhCH_3$ на $C_6^D_5C^D_3$ кинетический изотопный эффект $V_0^{PhCH_3}/V_0^{C_6^D_5C^D_3} = 0,99 \pm 0,1$. В этом случае также протекает дейтеробмен между $C_6^D_5C^D_3$ и $AsOH$

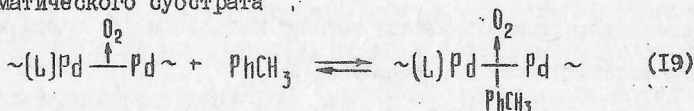


В комплексах, содержащих Pd в низших окислительных состояниях, например, в комплексах Pd(0), лиганды (C₅H₅, J, CO и т.п.) часто используют для координации не I атом металла, а группировку Pd-Pd, содержащую связь металл-металл. По аналогии можно предположить, что как молекула ароматического субстрата, так и молекула O₂ тоже связаны с группировкой Pd-Pd активного центра катализатора. Необходимость присутствия в катализаторе, кроме того, еще и молекулы phen, возможно указывает на то, что один из атомов Pd группировки Pd-Pd связан с phen.

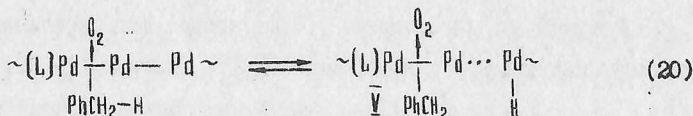
Взаимодействию катализатора с толуолом, по-видимому, предшествует обратимое присоединение молекулы O₂



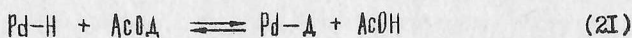
приводящее к повышению эффективного положительного заряда на атомах Pd, что, вероятно, способствует координации молекулы ароматического субстрата



Обнаруженная нами способность кластера Pd(0) катализировать дейтеросбмен CH₃-группы толуола с AcOD свидетельствует о лабильности H-атомов CH₃ группы толуола, координированной с Pd(0). На металлических Pd и Pt, как известно, легко протекают процессы дегадирования углеводородов, включающие в себя перенос H-атома от углерода к металлу. Можно полагать, что в случае кластеров Pd(0) диссоциация C-H связи в CH₃-группе толуола сопровождается переносом атома H от углеводорода к группировке Pd-Pd или к соседнему с ней атому Pd:



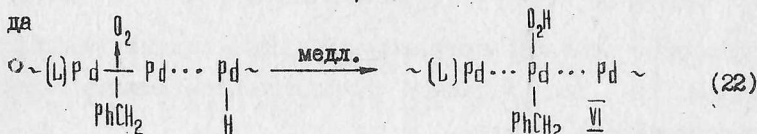
Группировка Pd-H, как и другие гидриды Pd и Pt, могут обмениваться с АСОД



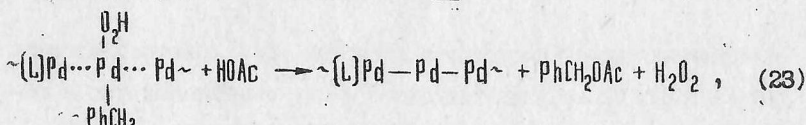
Найденные значения изотопных кинетических эффектов

$$\left(V_0 АСОН / V_0 АСОД = 2,54 \text{ и } V_0 PhCH_3 / V_0 C_6D_5CD_3 = 0,99 \right)$$

приводят к выводу о том, что стадия (21) протекает быстрее, чем последующие превращения комплекса \bar{V} . Полученные кинетические данные и результаты опытов по дейтерообмену можно согласовать с предположением, что в лимитирующей стадии процесса происходит перенос H-атома от Pd к координированной молекуле кислорода



Необходимая для завершения каталитического цикла атака иона ОАС или молекулы НОАС на комплекс \bar{V}



вероятно, следует за лимитирующей стадией. Образовавшаяся H_2O_2 либо разлагается на O_2 и H_2O , либо участвует в аналогичном каталитическом цикле в качестве окислителя.

При окислении толуола наряду с бензилацетатом образуются небольшие количества (до 10% от $PhCH_2OAC$) бензилидендиацетата, который может получаться либо путем последовательного окисления $PhCH_3$ через $PhCH_2OAC$, либо непосредственно из толуола, минуя бензилацетат.

Наши опыты показали, что в присутствии комплекса \bar{I} скорость образования $\text{PhCH}(\text{OAc})_2$ из PhCH_2OAc в ~ 3 раза ниже скорости окисления PhCH_3 до $\text{PhCH}(\text{OAc})_2$ в тех же условиях (90° , $P_{\text{O}_2} = 0,2-1,0$ атм; $k_2 = 1,12 \cdot 10^{-4}$ и $3,01 \cdot 10^{-4}$ л.моль $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ соответственно). Это указывает на преимущественное образование $\text{PhCH}(\text{OAc})_2$ непосредственно из толуола.

Можно предположить, что связанная с кластером Pd бензильная группа, имеющая карбонильно-ионный характер, способна не только присоединять анион OAc^- , но и отщеплять протон, давая карбеновый комплекс



который в результате присоединения двух ионов OAc^- дает



6. В связи с тем, что в каталитической системе, получаемой из КАП и phen, ответственным за катализ реакции (3) оказался комплекс Pd(0), мы предприняли попытку получить катализаторы окислительного ацетоксилирования алкилароматических углеводородов восстановлением растворов $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ водородом в присутствии phen и dipy. При гидрировании $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в хлорбензоле методом ГЖХ было установлено, что на Iг-атом Pd образуется 2г-моля AsOH . Продуктов гидрирования растворителя при этом не обнаружено. Таким образом, комплексы Pd(II) восстанавливаются в этих условиях до Pd(0).

При восстановлении Pd(II) в смеси AsOH с толуолом (соотношение $[\text{Pd}]/[\text{phen}] = 2:1$) весь Pd выпадает в осадок в виде черного вещества, состав которого, согласно данным элементного анализа отвечает формуле $\text{Pd}_2\text{phen} \cdot (1,8 \div 2,0)\text{AsOH}$, т.е. почти совпадает с составом комплекса \bar{I} , полученного из КАП.

Как показали наши опыты, это вещество проявляет в мягких условиях (40–100°, 1 атм) высокую каталитическую активность, стабильность в работе и селективность в реакции ацетоксилирования алкилароматических соединений в боковую цепь. При варьировании соотношения $[Pd]/[phen]$ было установлено, что зависимость каталитической активности комплекса, получаемого в результате восстановления водородом, от состава исходного раствора носит такой же экстремальный характер, как и в случае контактов, получаемых из КАП и phen. Максимальная активность наблюдается при соотношении $[Pd]/[phen] = 2:1$. Активность такого катализатора в 3–4 раза превышает активность контакта, полученного из КАП и phen, и не менее чем в 10 раз активность Pd-черни.

При рабочих концентрациях палладия 34 г/л производительность контактного раствора по бензилацетату составляет ~ 200 г/л.час. Производительность контактного раствора может быть существенно повышена за счет увеличения содержания \bar{I} . Согласно данным ориентировочных опытов, скорость реакции прямо пропорциональна суммарному содержанию Pd вплоть до 80 г/л, при этом производительность контактного раствора достигает 300–350 г/л.час.

Активность и стабильность работы катализатора может быть значительно повышена при введении в его состав $Sn(OAc)_2$. При содержании Pd 70–80 г/л производительность такого контактного раствора достигает 450 г/л.час, а его активность сохраняется в течение по крайней мере 100 оборотов, вплоть до почти полного израсходования исходных веществ.

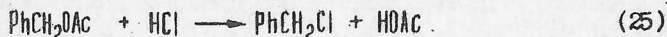
7. Согласно предложенному нами механизму окислительного ацетоксилирования толуола в боковую цепь, продукт реакции образует-

ся в результате атаки иона OAc^- на группировку PhCH_2 , координированную с Pd в кластере или на поверхности металла. Можно было предположить, что группировка PhCH_2-Pd способна реагировать не только с анионом OAc^- , но также и с другими нуклеофилами. В связи с этим мы изучили окисление толуола на Pd -катализаторах в присутствии хлорид-ионов.

В присутствии HCl или LiCl в AcOH окислительная этерификация толуола в присутствии Pd -фенантролинового катализатора или Pd -черни существенно замедляется. При этом в продуктах реакции наряду с бензилацетатом появляется бензилхлорид. При увеличении концентрации LiCl доля бензилхлорида в продуктах реакции возрастает, однако на Pd -фенантролиновом катализаторе выход PhCH_2Cl не превышает 50% от выхода PhCH_2OAc даже при концентрации LiCl 0,12 М. В случае Pd -черни при содержании $\text{LiCl} > 0,10$ М хлористый бензил становится основным продуктом реакции окисления толуола:



Если в системе отсутствует HOAc , то PhCH_2Cl не образуется. Мы обнаружили также, что в уксуснокислых растворах протекает реакция обмена



Можно было предположить, что образование бензилхлорида обусловлено в основном обменной реакцией с PhCH_2OAc . Однако специальными опытами было показано, что скорость реакции (25) почти на порядок ниже скорости реакции (24).

Согласно данным раздела 3, комплекс $\text{Pd}(0)$, полученный из KAP и phen , содержит в своем составе AcOH . Низкая каталитическая активность Pd -фенантролинового кластера в реакции (24), возможно, объясняется тем, что внутримолекулярная атака AcOH на группи-

ровку $[Pd]-C_6H_5$ протекает легче, чем атака ионами Cl^- . Реакция (24) может служить новым удобным методом синтеза бензилхлорида.

В В О Д Ы.

1. Изучены химические превращения и каталитическая активность координационных соединений палладия (\overline{II}), палладия (\overline{I}) и палладия (0) в реакциях окисления ароматических и алкилароматических соединений, а также механизмы реакций окислительного сочетания и окислительного ацетоксилирования ароматических углеводородов в ядро и в боковую цепь под действием комплексов палладия. Исследована кинетика окислительного ацетоксилирования алкилароматических углеводородов в боковую цепь в присутствии комплексов $Pd(\overline{I})$ и $Pd(0)$. Полученные результаты легли в основу новых представлений о химической природе активных центров палладиевых катализаторов окислительных превращений ароматических углеводородов и позволили разработать практические рекомендации по осуществлению селективного окисления ароматических соединений в производные дифенила, а также по приготовлению эффективных катализаторов окислительного ацетоксилирования или хлорирования боковой цепи алкилароматических углеводородов.

2. Установлено, что за окислительное сочетание ароматических соединений в дифенил и его производные в присутствии карбоксилатов палладия ответственны комплексы $Pd(\overline{II})$. Реакционная способность $Pd(\overline{II})$ возрастает при замене ацетат-иона во внутренней координационной сфере на менее основной и более электроотрицательный CF_3COO^- , что обусловлено увеличением электрофильности $Pd(\overline{II})$ вследствие роста эффективного положительного заряда центрального атома.

3. Обнаружено, что использование ацидолиганда с низкой основностью (CF_3COO^-) позволяет направить окислительные превращения ароматических соединений под действием Pd (II) почти исключительно в сторону образования продуктов окислительного сочетания.

Разработаны методики селективного получения 4,4'-диглола из толуола и полихлордифенилов из хлорпроизводных бензола в присутствии трифторацетата Pd (II).

4. Впервые установлено, что за катализ окислительного ацетоксилирования алкилароматических углеводородов в боковую цепь ответственны кластеры Pd (0), которые образуются при восстановлении комплексов Pd (II) и Pd (I).

5. Исследованы химические превращения, протекающие при формировании активных центров катализатора окислительного ацетоксилирования из карбониллацетата Pd (I) (КАП) и 1,10-фенантролина (phen). Установлено, что каталитически активный фенантролиновый кластер Pd (0) образуется в результате замещения и окисления координированных с Pd молекул CO в КАП и диспропорционирования образующегося при этом комплекса Pd (I).

6. Установлено, что кластеры Pd (0), обладающие высокой каталитической активностью в реакциях окислительного ацетоксилирования алкилароматических углеводородов, могут быть получены восстановлением водородом растворов Pd (OAc)₂ в уксусной кислоте, содержащих phen. Процесс восстановления Pd (II) до Pd (0) носит автокаталитический характер.

7. Скорость окислительного ацетоксилирования толуола в бензилацетат в присутствии Pd - фенантролинового кластера состава Pd₂ phen, полученного из карбониллацетата Pd (I) и phen, подчиняется уравнению:

$$V = k [\text{Pd}_2 \text{phen}] \cdot \frac{[\text{PhCH}_3]}{1 + K'[\text{PhCH}_3]} \cdot \frac{[\text{O}_2]}{1 + K''[\text{O}_2]}$$

Определены кинетические изотопные эффекты реакции:

$$V_0 \text{ AcOH} / V_0 \text{ AcOD} = 2,54 \pm 0,2, \quad V_0 \text{ PhCH}_3 / V_0 \text{ C}_6\text{D}_5\text{CD}_3 = 0,99 \pm 0,1.$$

8. Впервые установлено, что содержащий phen кластер Pd(0) катализирует дейтерообмен CH_3 -группы толуола с AcOD и CD_3 -группы толуола d_3 с AcOH.

9. На основании совокупности полученных данных предложен механизм окислительного ацетоксилирования алкилароматических соединений в боковую цепь в присутствии кластеров Pd(0), включающий в себя координацию молекул O_2 и PhCH_3 группировкой Pd - Pd кластера Pd(0) и перенос H - атома от координированного PhCH_3 к атому Pd кластера. В последующей медленной стадии H-атом переходит к координированной молекуле O_2 .

10. Предложены новые активные и селективные палладиевые катализаторы окислительной этерификации алкилароматических углеводородов в боковую цепь, работающие в мягких условиях (100° , 1 атм) и малочувствительные к примесям воды. Обнаружено, что каталитическая активность и стабильность этих катализаторов существенно возрастает при введении в его состав добавок Sn (II).

11. Обнаружено, что как Pd - фенантролиновые кластеры, так и Pd - черни катализируют окислительное хлорирование толуола до хлористого бензила. Предложен новый способ получения бензилхлорида окислительным хлорированием толуола, отличающийся высокой селективностью окисления по CH_3 - группе и мягкими условиями проведения процесса (100° , 1 атм) и использующий в качестве хлорирующего агента HCl или хлориды щелочных металлов.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. Реакции ароматических соединений с трифторацетатом палладия. Изв.АН СССР, сер.хим., 1979, №1, 242-244.

2. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. Кластеры палладия в катализе окислительного ацетоксилирования ароматических соединений. Тез. докл. I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. Москва, 1979, т.2, с.299.
3. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. О природе активных центров палладиевых катализаторов окислительного ацетоксилирования толуола. Кинетика и катализ, 1979, т.20, №, с.1163-1169.
4. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев, Ю.А.Лаздерский. Способ получения бензилхлорида. Положительное решение по заявке № 2757347/23-04 от 15.10.79г.
5. М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев, О.М.Нефедов, С.Ф.Политанский, М.К.Старчевский, И.П.Столяров, А.М.Шнитов. Кинетика и механизм окислительного ацетоксилирования метильной группы в олефиновых и ароматических углеводородах, катализируемого комплексами палладия. Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по жидкофазному окислению органических соединений. Баку, 1979, часть II, с.1-2.
6. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев. Изотопный обмен группы CH_3 толуола с CH_3COOH в присутствии Pd - катализатора окислительного ацетоксилирования толуола. Изв.АН СССР, сер.хим., 1979, №12, с.2841-2842.
7. М.К.Старчевский, М.Н.Варгафтик, И.И.Моисеев, Ю.А.Лаздерский. Катализатор для получения эфиров карбоновых кислот и ароматических спиртов. Положительное решение по заявке № 2848912/23-04 от 28.05.80.

Горюха