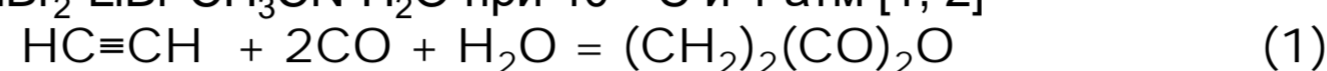


## Комплексообразование в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ , используемой в синтезе янтарного ангидрида

Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г.

МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Москва, Россия, e-mail: putin@mirea.ru

Палладийсодержащие гомогенные каталитические системы используются для получения ценных продуктов органического синтеза: карбоновых кислот и их производных. Так, янтарный ангидрид селективно образуется (1) в каталитической системе  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  и 1 атм [1, 2]



Кинетические закономерности этого процесса были изучены ранее [1,2], но недостаток информации о состоянии каталитической системы и распределении палладия между различными комплексами не позволил предложить достаточно детальный механизм процесса. Основной целью данной работы является информация о равновесии комплексообразования палладия в системе  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ . Данная информация получена методами электронной и инфракрасной спектроскопии. Выполнено отнесение полос поглощения к различным комплексам палладия в модельных и реакционных системах.

### Система $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$

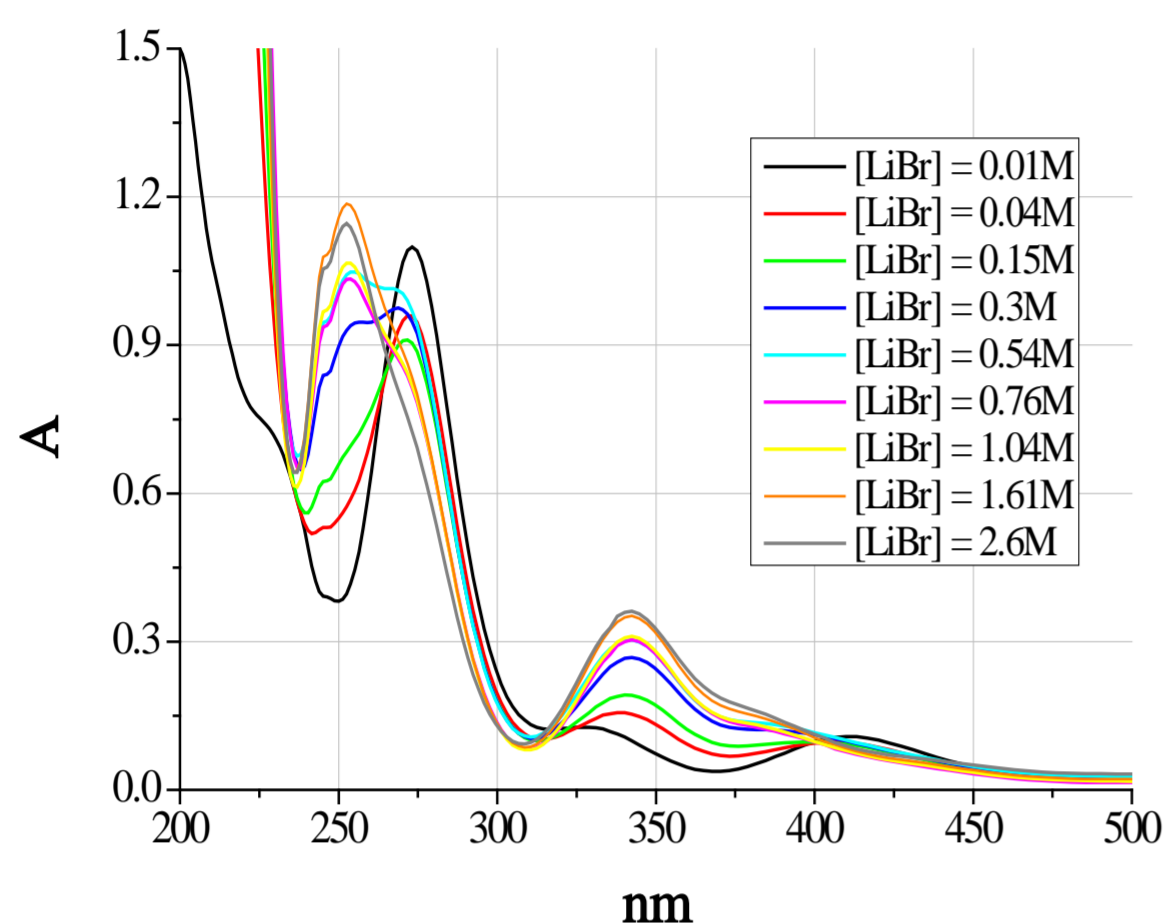


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов  $\text{PdBr}_2$ ,  $\text{LiBr}$  в ацетонитриле ( $[\text{PdBr}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ). Толщина кюветы 0.01 см.

Математическая обработка полученных данных выполнена с использованием гипотез, включающих образование мономерных и димерных комплексов палладия (табл. 1) [3].

Таблица 1. Рассмотренные модели комплексообразования

Стадии комплексообразования	Модели комплексообразования
(1) $\text{Pd}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}^+$	«0, 1, 2, 3, 4» – стадии 1, 2, 3, 4.
(2) $\text{PdBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_2$	«1, 2, 3, 4» – стадии 2, 3, 4.
(3) $\text{PdBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_3^-$	«2, 3, 4» – стадии 3, 4.
(4) $\text{PdBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_4^{2-}$	«3, 4» – стадия 4.
(5) $2\text{PdBr}_3^- \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ – стадии 2, 3, 4, 5.
(6) $\text{PdBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_4$	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ – стадии 2, 3, 4, 6.
(7) $2\text{PdBr}^+ \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ , $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ – стадии 2, 3, 4, 5, 6.
	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ , $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ , $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ – стадии 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Таблица 2. Среднеквадратичные погрешности описания результатов экспериментов для моделей, учитывающих образование мономерных и димерных комплексов

Модель	«3,4»	«2,3,4»	«1,2,3,4»	«0,1,2,3,4»
Погрешность	4.78%	4.51%	3.71%	3.39%
Модель	с $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$	с $\text{Pd}_2\text{Br}_4$	с $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ , $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$	с $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ , $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ , $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$
Погрешность	3.25%	3.57%	2.99%	2.76%

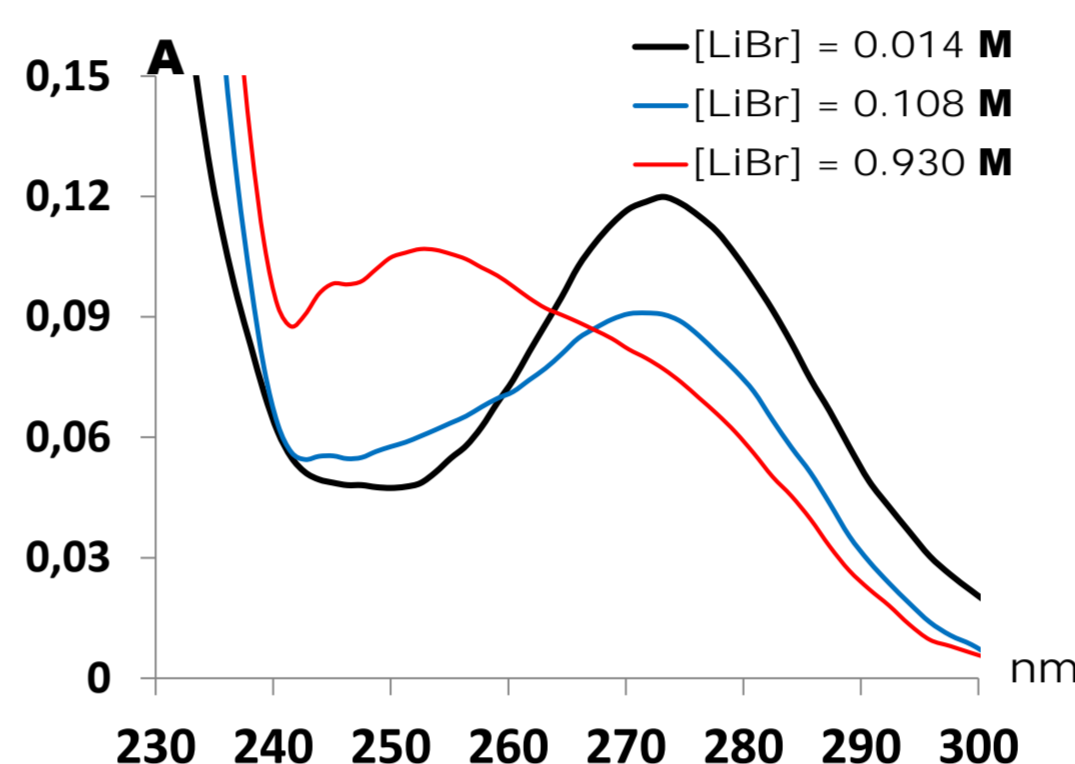


Рис. 2а. Электронные спектры поглощения системы  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$  при  $[\text{PdBr}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ . Кювета 0.01 см.

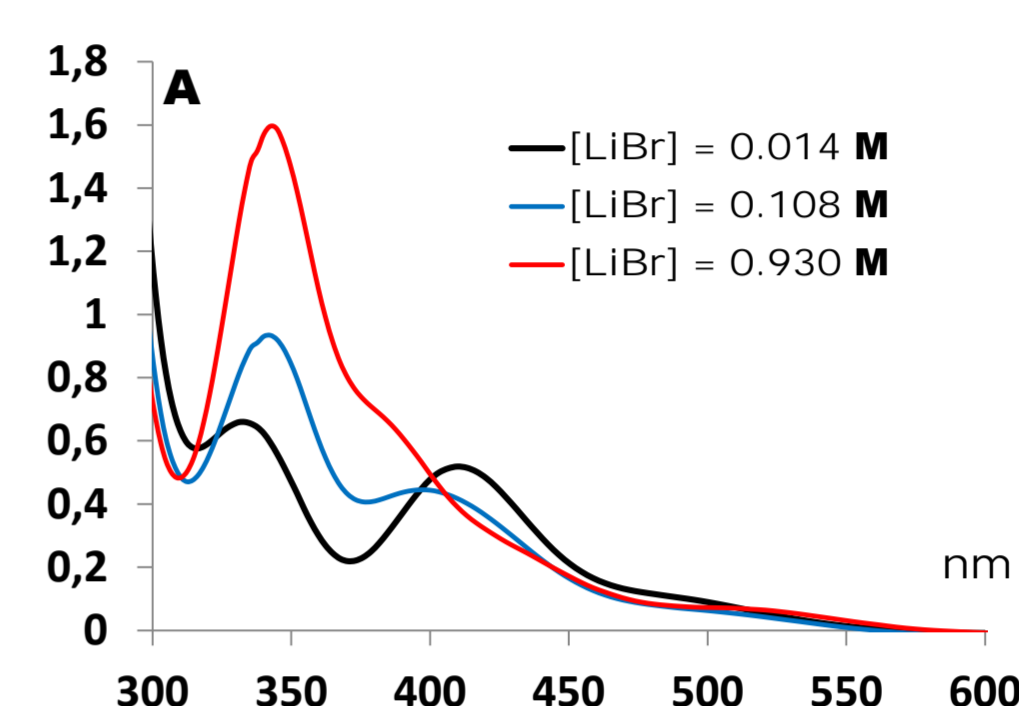


Рис. 2б. Электронные спектры поглощения системы  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$  при  $[\text{PdBr}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ . Кювета 0.5 см.

Исходя из литературных данных по системе  $\text{PdCl}_2\text{-LiCl-CH}_3\text{CN}$  [4] и величины среднеквадратичной погрешности описания результатов экспериментов (табл. 2), модель, учитывающая образование трёх димерных комплексов  $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ , предпочтительнее остальных для описания равновесия комплексообразования в системе  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$ . В соответствии с этой моделью, в системе  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$  присутствуют следующие комплексы:  $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ ,  $\text{PdBr}^+$ ,  $\text{PdBr}_2$ ,  $\text{PdBr}_3^-$  and  $\text{PdBr}_4^{2-}$ . Комплексообразование можно описать стадиями 2, 3, 4, 5, 6, 7 (табл.1). **Вычисленные десятичные логарифмы констант равновесия стадий 2, 3, 4, 5, 6, 7 соответственно равны:  $\lg K_2 = 0.27 \pm 0.40$ ;  $\lg K_3 = 2.19 \pm 0.15$ ;  $\lg K_4 = 0.66 \pm 0.09$ ;  $\lg K_5 = 1.85 \pm 0.69$ ;  $\lg K_6 = 5.76$ ;  $\lg K_7 = 2.46 \pm 0.50$ .**

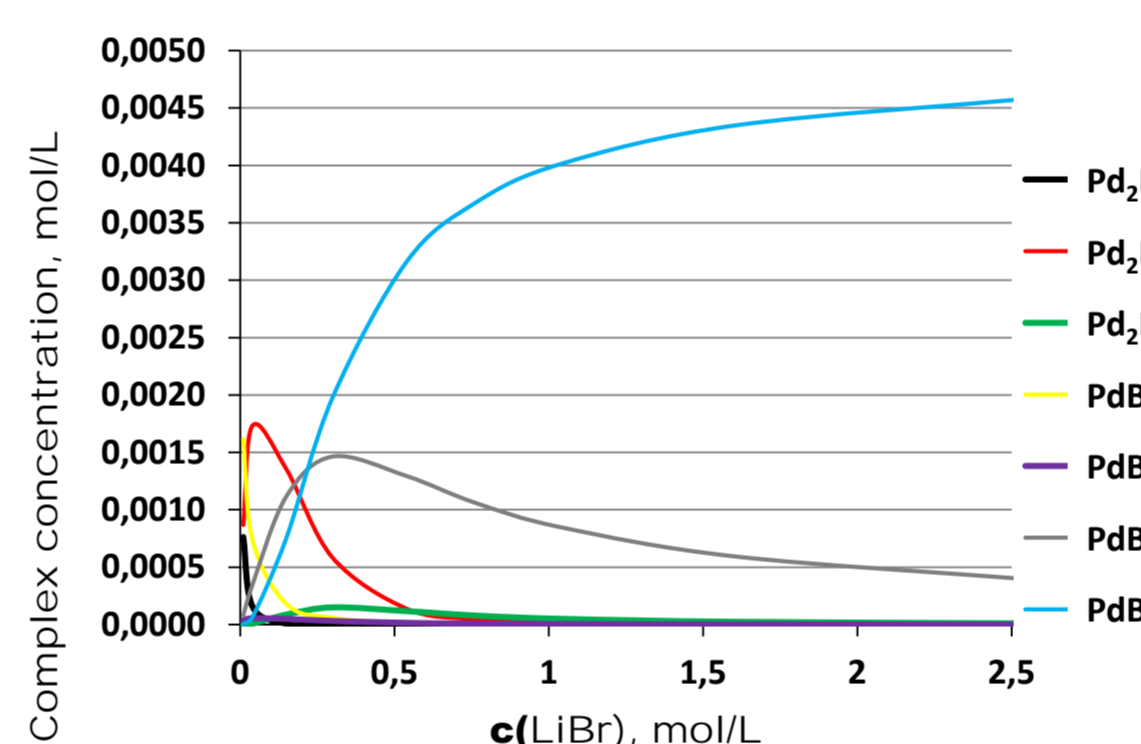


Рис. 3. Кривые распределения концентраций комплексов в модели, учитывающей образование  $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$  и  $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$  ( $[\text{PdBr}_2]_0 = 0.005\text{M}$ )

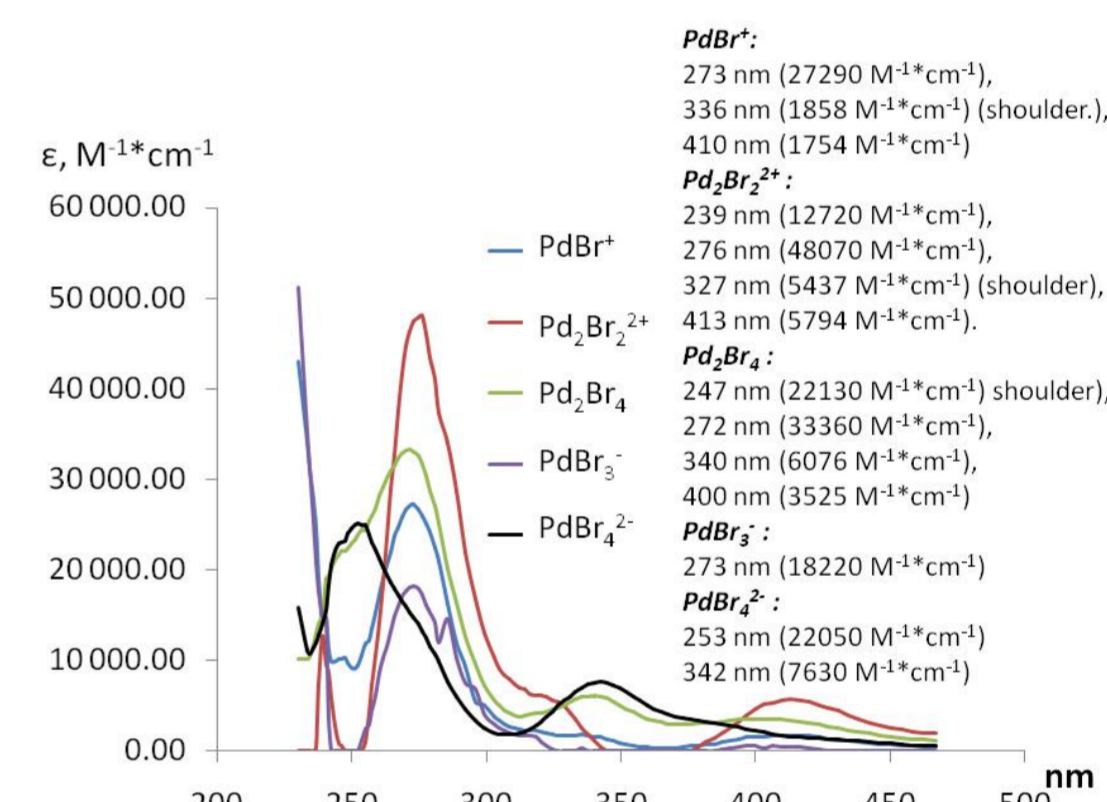


Рис. 4. Электронные спектры комплексов  $\text{PdBr}^+$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$ ,  $\text{PdBr}_3^-$  and  $\text{PdBr}_4^{2-}$ . Электронные спектры комплексов  $\text{PdBr}_2$  и  $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$  восстановить не удалось из-за очень низких концентраций этих соединений, полученных в результате расчёта.

### Система $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$ до и после контакта с $\text{CO}$

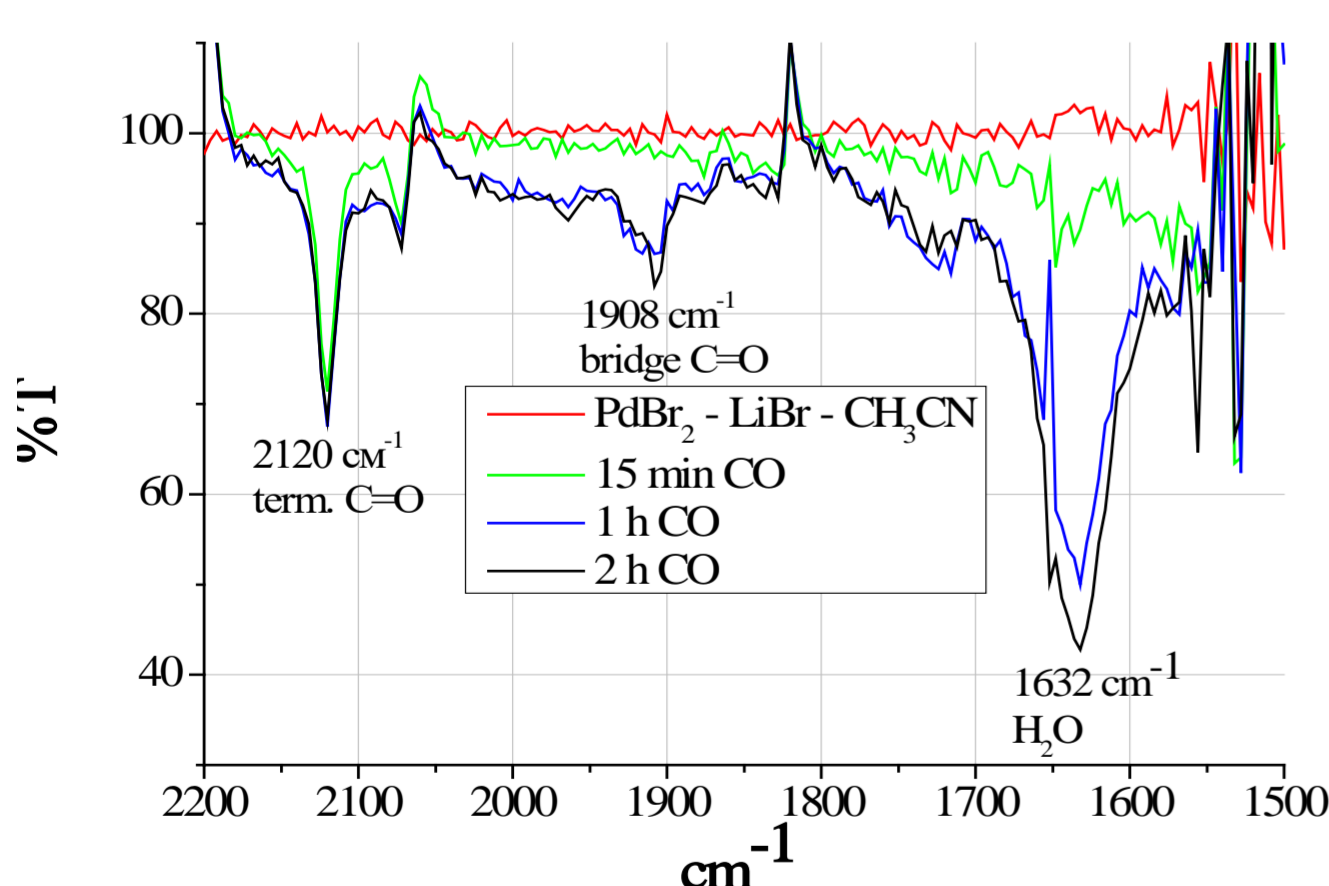


Рис.5. ИК-спектры системы  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$  до и после продувки  $\text{CO}$  ( $[\text{PdBr}_2] = 0.005\text{M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.01\text{M}$ )

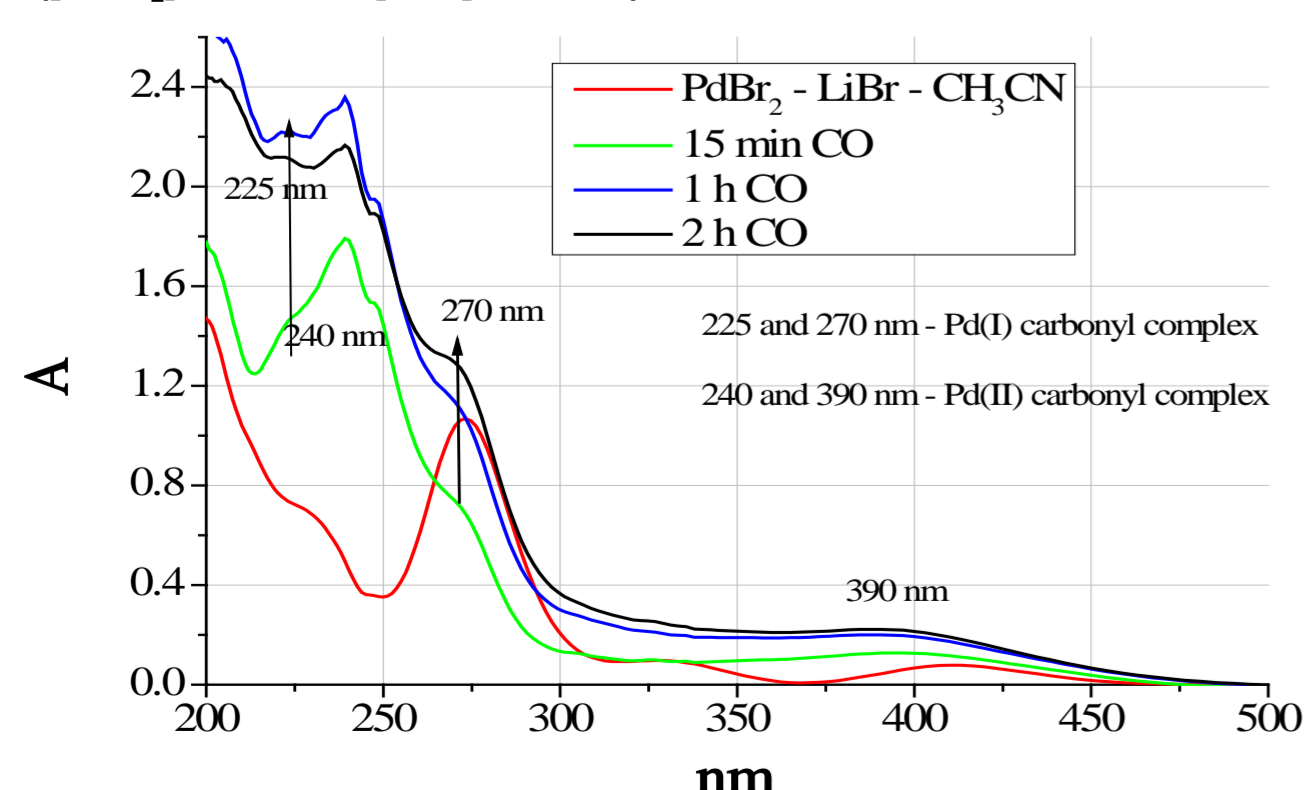


Рис. 6. Электронные спектры системы  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$  до и после продувки  $\text{CO}$  ( $[\text{PdBr}_2] = 0.005\text{M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.01\text{M}$ )

После контакта с  $\text{CO}$  в системе присутствуют карбонильные комплексы палладия(II) и палладия(I).

### Состояние комплексов палладия в каталитической системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$ в ходе карбонилирования ацетилена

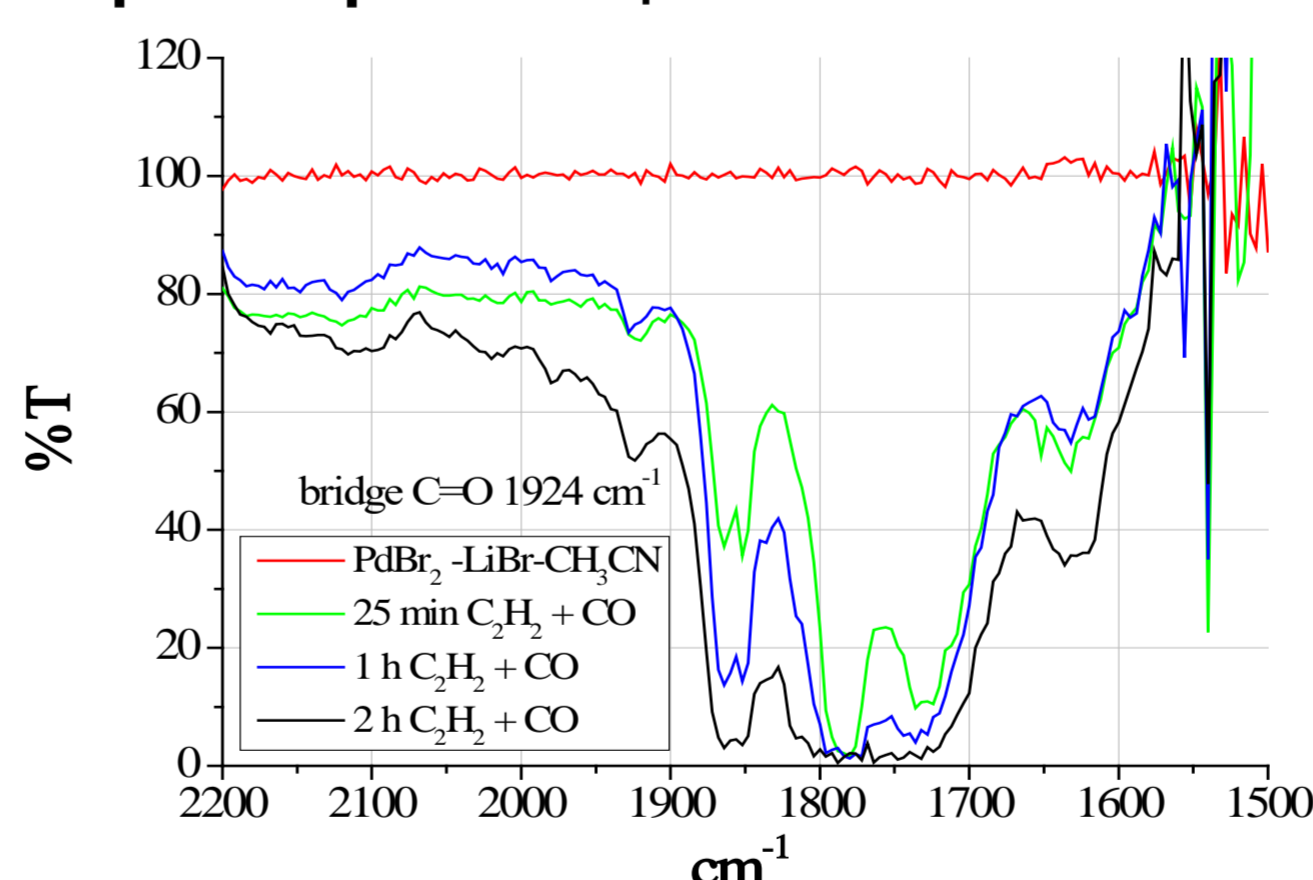


Рис. 7. Эволюция ИК-спектров в ходе процесса карбонилирования ацетилена ( $[\text{PdBr}_2] = 0.05\text{M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.1\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] \sim 0.1\text{M}$ ,  $P_{\text{CO}}:P_{\text{C}_2\text{H}_2} \sim 2.5$ )  $1924\text{cm}^{-1}$  -  $\text{Pd}_2\text{Br}_2(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_2)$   $1864, 1780\text{cm}^{-1}$  – янтарный ангидрид;  $1852, 1780\text{cm}^{-1}$  – малеиновый ангидрид;  $1736\text{cm}^{-1}$  – янтарная и малеиновая кислоты

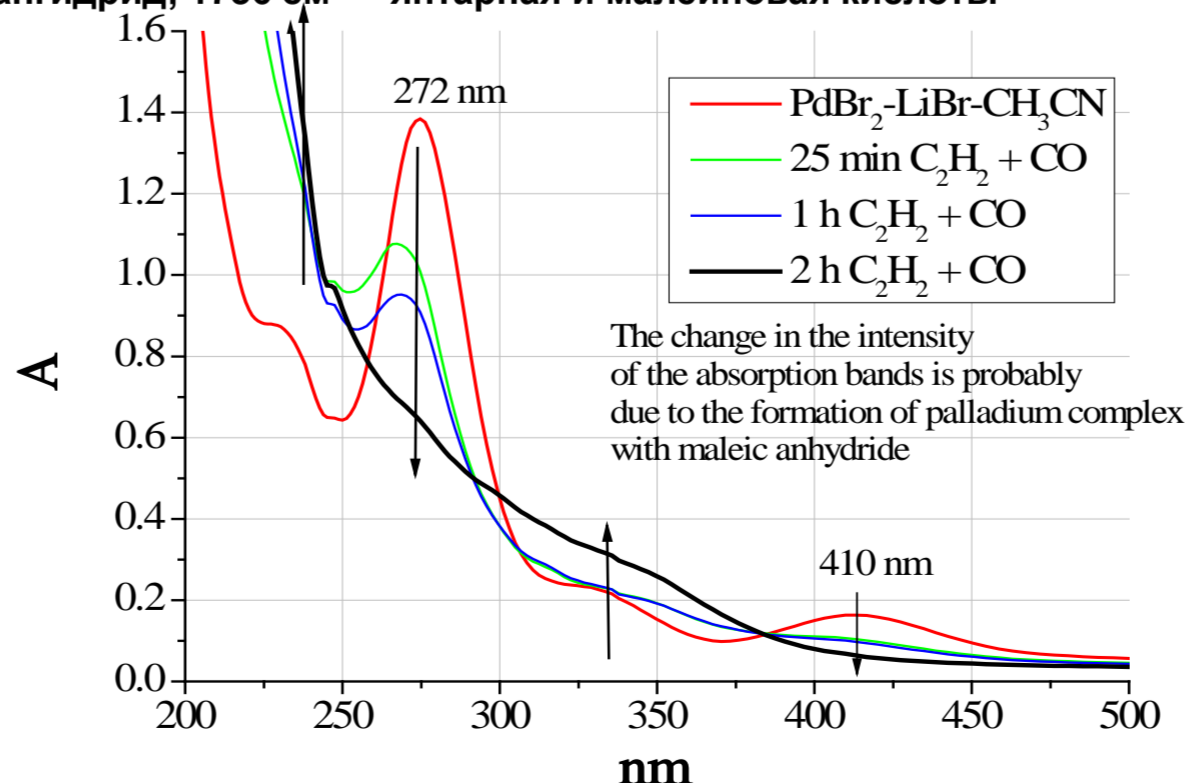


Рис. 8. Эволюция электронных спектров в ходе процесса карбонилирования ацетилена ( $[\text{PdBr}_2] = 0.05\text{M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.1\text{M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] \sim 0.1\text{M}$ ,  $P_{\text{CO}}:P_{\text{C}_2\text{H}_2} \sim 2.5$ )

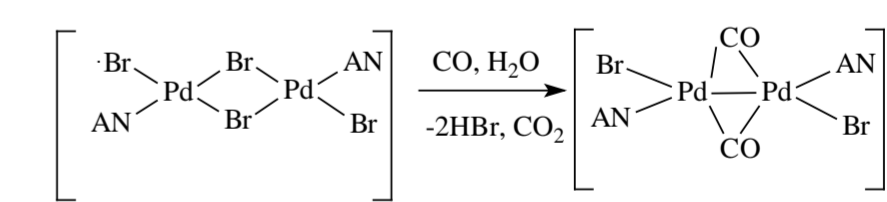


Схема 1. Образование карбонила из  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$  (AN-ацетонитрил)

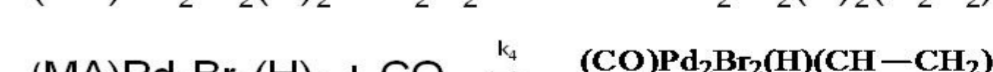
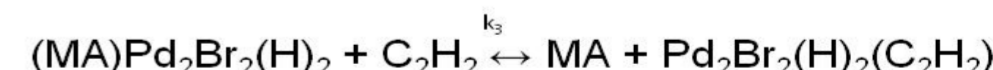
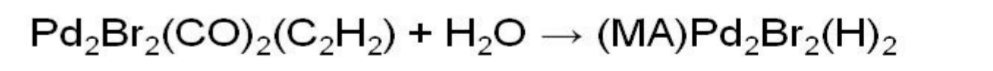
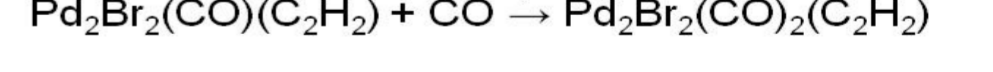
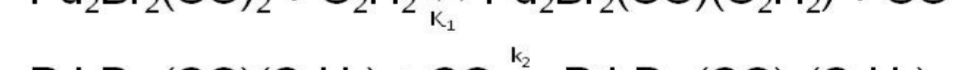
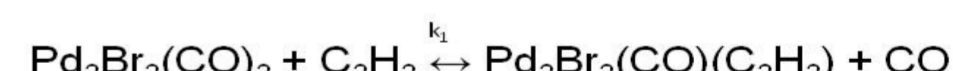


Схема 2. Механизм карбонилирования ацетилена [2]

#### Заключение

Таким образом, на основании полученных данных удалось уточнить механизм карбонилирования ацетилена (схема 2), а именно показать, что наиболее вероятный путь образования активного карбонильного комплекса палладия(I) связан с превращением димерного комплекса  $\text{Pd}_2\text{Br}_4$  (схема 1), присутствующего в исходном растворе. Кроме того на основании спектральных данных удалось подтвердить существование карбонильного комплекса палладия(II) в каталитическом растворе в условиях процесса и обосновать предположение о координации его с ацетиленом (схема 2, комплекс  $\text{Pd}_2\text{Br}_2(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_2)$ ), а также комплекса  $\text{Pd(I)}$  и малеинового ангидрида (схема 2, комплекс  $(\text{MA})\text{Pd}_2\text{Br}_2(\text{H})_2$ ).

#### Литература

- Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V. and others // J. Mol. Catal. 1995. V.104. P.9.
- Ошанина И.В. // автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. МИТХТ 1993. 23 с.
- Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. №2. С. 199 – 207.
- Волченкова И.И., Яцимирский К.Б. // Журн. неорг. химии. 1973. Т.18. Вып. 7. С. 1875.