

---

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

## THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

---

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-76-94>



УДК 546.98+ 546.262-31+546.264-31

### Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III)

**И.В. Ошанина<sup>@</sup>, С.И. Голобородько, Е.А. Робинова, И.Н. Руснак,  
С.А. Никифоров, С.А. Прохоров, О.Н. Тёмкин, О.Л. Калия**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: [oshanina@mirea.ru](mailto:oshanina@mirea.ru)

**Цели.** Сравнение результатов изучения процесса окислительного дикарбонилирования ацетилена до малеинового ангидрида (МА) с закономерностями побочной реакции окисления СО кислородом в системе  $PdBr_2-LiBr-H_2O$ -ацетонитрил в присутствии нерастворимых (Со) и растворимых (Со, Fe и Mn) фталоцианинатов (PcM).

**Методы.** Использованы кинетический метод для изучения реакции окисления СО до  $CO_2$  и УФ- и ИК-спектроскопия для контроля за концентрациями исходных и промежуточных соединений.

**Результаты.** Изучена кинетика образования  $CO_2$ . Установлены ряды активности PcM в реакции окисления СО и получения МА и показана удовлетворительная корреляция характера зависимостей скоростей  $R_{CO_2}$  и  $R_{МА}$  от [PcM] и от природы металла в обоих процессах. По результатам измерения концентраций промежуточных карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) и концентраций  $CO_2$  в ходе процесса методом ИК-спектроскопии предложены гипотезы о механизме образования  $CO_2$ , а также установлено влияние [PcM] на концентрацию  $[Pd^I](CO)$  в стационарных условиях в ходе каталитического процесса окисления СО.

**Заключение.** По результатам изучения модельной реакции окисления СО и закономерностей окислительного дикарбонилирования ацетилена предложены рекомендации по условиям эффективного процесса получения дважды  $^{13}C$ -меченного малеинового ангидрида (из  $^{13}CO$ ).

**Ключевые слова:** металлокомплексный катализ, карбонильные комплексы палладия, малеиновый ангидрид, монооксид углерода, диоксид углерода, фталоцианинаты переходных металлов.

**Для цитирования:** Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Темкин О.Н., Калия О.Л. Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III). *Тонкие химические технологии*. 2019;14(6):76-94. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-76-94>

# Carbon monoxide oxidation by oxygen in water–acetonitrile solutions of palladium(II) bromide complexes in the presence of Co(II), Fe(II) and Mn(III) phthalocyaninates

Irina V. Oshanina<sup>@</sup>, Sofya I. Goloborod'ko, Ekaterina A. Robinova, Ilya N. Rusnak, Sergey A. Nikiforov, Sergey A. Prokhorov, Oleg N. Temkin, Oleg L. Kaliya

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>@</sup>Corresponding author, e-mail: oshanina@mirea.ru

**Objectives.** The objective of this paper was to compare acetylene oxidative dicarbonylation that leads to maleic anhydride with a side reaction of CO oxidation by oxygen in a  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-H}_2\text{O-CH}_3\text{CN}$  system and in the presence of insoluble (Co) and soluble (Co, Fe, and Mn) phthalocyaninates (PcM).

**Methods.** To study the oxidation of CO to  $\text{CO}_2$ , a kinetics method was used; UV and IR spectroscopy was used to determine the concentrations of initial and intermediate compounds.

**Results.** The kinetics of CO to  $\text{CO}_2$  oxidation were investigated and the reactivity series of PcM in CO oxidation and maleic anhydride synthesis was characterized. A satisfactory correlation was observed between reaction rates and PcM concentration, as well as the nature of metal, in both processes. The IR measurements of concentrations of Pd(II) and Pd(I) intermediate carbonyl complexes, and  $\text{CO}_2$  concentrations, have made it possible to hypothesize the mechanism of  $\text{CO}_2$  generation. The effect of PcM concentration on the concentrations of Pd(II)(CO) in CO oxidation has been shown.

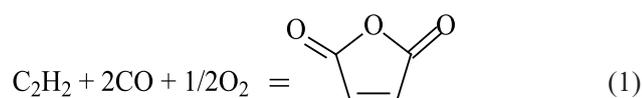
**Conclusions.** Based on the data regarding CO oxidation and acetylene oxidative dicarbonylation, certain conditions have been proposed to effectively produce double-labeled maleic anhydride with  $^{13}\text{C}$  (from  $^{13}\text{CO}$ ).

**Keywords:** metal complex catalysis, palladium carbonyl complexes, maleic anhydride, carbon monoxide, carbon dioxide, transition metal phthalocyaninates.

**For citation:** Oshanina I.V., Goloborod'ko S.I., Robinova E.A., Rusnak I.N., Nikiforov S.A., Prokhorov S.A., Temkin O.N., Kaliya O.L. Carbon monoxide oxidation by oxygen in water–acetonitrile solutions of palladium(II) bromide complexes in the presence of Co(II), Fe(II) and Mn(III) phthalocyaninates. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):76-94 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-76-94>

## Введение

Процессы окислительного карбонилирования, включая окислительное карбонилирование алкинов, давно известны в металлокомплексном катализе и описаны в ряде обзоров [1–7] и монографий [8–10]. Одной из практически важных реакций окислительного карбонилирования ацетилена (и алкинов) является реакция окислительного дикарбонилирования с образованием малеинового ангидрида (МА):



Эта реакция может использоваться для синтеза МА, меченного  $^{13}\text{C}$ , для медицинской диагностики [11]. Реакция эффективно протекает в каталитичес-

кой системе  $\text{PdBr}_2\text{-LiBr}$  – ацетонитрил (АН) –  $\text{H}_2\text{O}$ . Для снижения парциального давления кислорода используют второй катализатор для активации  $\text{O}_2$  – фталоцианинаты металлов (PcM) [12]. Было показано, что в присутствии нерастворимого  $\text{PcCo}$  и растворимого  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{SO}_2\text{N})_4\text{PcFe}$  ( $\text{Pc}^*\text{Fe}$ ) в системе ацетонитрил –  $\text{H}_2\text{O}$  парциальное давление  $\text{O}_2$  можно снизить до 0.05 бар.

Упрощенная схема механизма реакции (схема 1) отображает основные этапы процесса дикарбонилирования ацетилена, протекающего с участием, например, комплекса  $\text{PdBr}_3(\text{AN})^-$ .

Окисление гидридных интермедиатов типа II (в схеме 1) кислородом [13–21] или оксигенильными комплексами  $\text{PcM}(\text{O}_2)$  [12] приводит к регенерации Pd(II). Образование  $\text{H}_2\text{O}_2$  при окислении CO зафиксировано в работах [22, 23].

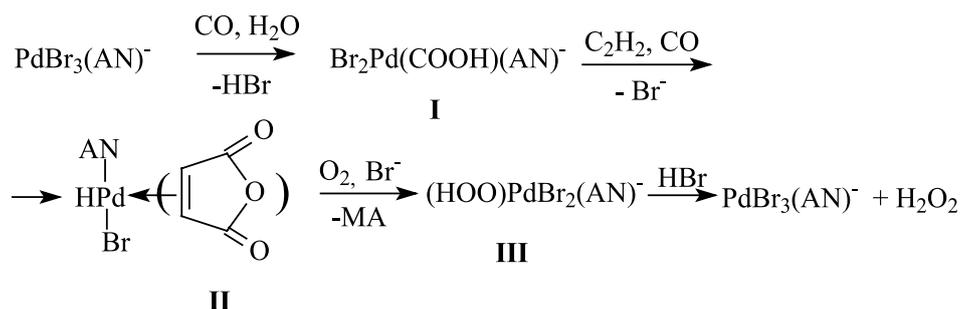
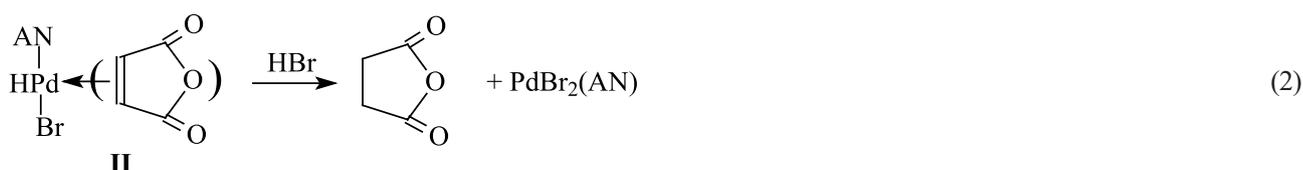


Схема 1

Побочными реакциями являются синтез янтарного ангидрида (ЯА) по реакции (2) [24]:



и реакция окисления CO до CO<sub>2</sub> кислородом через интермедиат I:



В зависимости от состава раствора вместо гидридных комплексов могут образовываться комплексы Pd(0), которые также окисляются O<sub>2</sub> или кислородными комплексами PсM [14–16]. Для оптимизации синтеза малеинового ангидрида в каталитической системе PdBr<sub>2</sub> – LiBr – PсM – AN – H<sub>2</sub>O важно установить закономерности более простого процесса – побочной реакции окисления CO, включающей стадии, участвующие и в синтезе МА, а именно, образования интермедиата I и окисления гидридных комплексов палладия. Для изучения закономерностей реакции окисления CO использовали кинетический метод, ИК- и УФ-спектроскопию.

Кинетика гомогенного окисления CO исследовалась неоднократно в водных растворах комплексов Pd(II) с разными окислителями: CuCl<sub>2</sub> [25–28], CuCl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> [29], Fe(III) [29–31], Fe(III) + O<sub>2</sub> [32], гетерополикислоты [29, 33], *n*-бензохиноны [35–37], кислород (в некоторых водно-органических растворителях) [23, 24]. В каталитической системе PdBr<sub>2</sub>–LiBr–PсM–AN–H<sub>2</sub>O синтеза МА кинетика окисления CO не изучалась.

### Экспериментальная часть

#### Методики проведения экспериментов

В работе использовали PdBr<sub>2</sub> квалификации «ч» (ТУ-6-09-05-905-83), ацетонитрил квалификации «for HPLC», 99.9% (Macron GAS-75-05-8, Польша), тетрагидрофуран (99.95%). Тетрагидрофуран перед использованием выдерживали над NaOH, и пере-

гоняли над Na. Товарный фталоцианинат кобальта был дополнительно очищен переосаждением из серной кислоты. В работе использовали растворимые тетра-дибутилсульфоамилзамещенные фталоцианинаты кобальта [(SO<sub>2</sub>N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CoPc] и железа [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>N)<sub>4</sub>PcFe] (далее в тексте Pс\*Co и Pс\*Fe, соответственно) и фталоцианинат ацетата марганца PсMnOAc.

Закономерности процесса окисления CO изучали в проточном по газу реакторе полного смешения при 40 °С. Для перемешивания раствора использовали магнитную мешалку. Скорость входящего газа измеряли реометром. Скорость выходящего газа измеряли либо при помощи сосуда Мариотта, либо вводя в реакционную газовую смесь инертный газ (азот или гелий). Значения скоростей окисления CO (*R*<sub>CO<sub>2</sub></sub>) определяли на стационарных участках кривых накопления CO<sub>2</sub>.

На первом этапе работы все компоненты каталитической системы загружали в реактор перед проведением опытов (методика А). Затем порядок загрузки реагентов в реактор был изменен. Необходимость изменения методики обусловлена низкой скоростью процесса окисления CO. Для повышения содержания CO<sub>2</sub> в выходящем газовом потоке ([CO<sub>2</sub>] ≈ 2–9% об.) исходную газовую смесь пропускали через реактор с небольшой скоростью (3–6 мл/мин при объеме контактного раствора 5 мл). Работа с малыми скоростями газового потока не позволяет быстро продуть реактор газовой смесью после загрузки реагентов. Поэтому была раз-

работана методика, в соответствии с которой в реактор сначала загружали навеску  $PcM$ , затем реактор продували газовой смесью, добавляли при помощи шприца 2.5 мл растворителя, включали перемешивание. Контактные растворы, содержащие  $PdBr_2$ ,  $LiBr$  и  $AN$  (THF) готовили отдельно. Опыт начинали с момента введения в реактор 2.5 мл контактного раствора. Загрузки растворителя и контактного раствора контролировали взвешиванием растворов в шприце (методика Б). Изучение поведения карбонильных комплексов в процессе окисления  $CO$  проводили в закрытом реакторе, загружая реагенты по методике Б. Отношение концентраций  $LiBr$  и  $PdBr_2$  обозначено  $\alpha$ . Состав газовой смеси и степень чистоты индивидуальных газов определяли методом газоадсорбционной хроматографии (ГАХ) на приборе ЛХМ-8МД. Разделение смеси газов происходило на двух последовательно соединенных насадочных колонках, длиной 3 м. Первая колонка заполнена активированным углем АГ-3 (температура разделения 128 °С), вторая колонка – молекулярными ситами 13Х (температура разделения 25 °С). Условия анализа: температура детектора (катарометра) 160 °С, ток детектора – 70 мА, газ-носитель – аргон (1.5 л/ч). Концентрацию воды в контактном растворе определяли методом ГАХ на хроматографе ЛХМ-8МД. Условия анализа: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм заполнена сорбентом Полисорб-1, температура разделения 170 °С, температура испарителя 200 °С, температура детектора (катарометра) 180 °С, ток детектора – 120 мА; газ-носитель – гелий (1.2 л/ч). Содержание МА и ЯА в контактном растворе определяли методом ГЖХ по методике, описанной ранее [12, 24].

Изучение контактных растворов методом ИК-спектроскопии проводили на спектрофотометре Spesord M-82. Для проведения анализа часть контактного раствора при помощи шприца отбирали из реактора и загружали в неразборные кюветы толщиной 0.25 мм с окошками из  $NaCl$ . Спектры в УФ и видимой области регистрировали на спектрофотометре Spesord M-40 в кварцевых кюветках толщиной 1, 0.1 и 0.01 мм.

## Результаты и их обсуждение

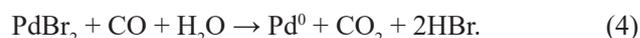
### Закономерности процесса окисления $CO$ кислородом

Ранее было показано, что скорость реакции окисления  $CO$  в каталитической системе  $PdBr_2-LiBr-AN-H_2O$  намного ниже, чем в системах  $PdBr_2-LiBr$ -тетрагидрофуран (THF) или  $PdBr_2-LiBr$ -1,4-диоксан [22]. В связи с этим для отработки методик проведения опытов и анализа малых концентраций  $CO_2$ , а также для выбора условий, в которых реакция протекает с заметной скоростью, предварительные опыты проводили в THF и в смеси THF и AN в проточном реакторе.

Результаты опытов в проточном реакторе при изменении концентраций  $LiBr$ , воды и температуры приведены в табл. 1.

Предварительные опыты показали, что скорость реакции окисления  $CO$  в каталитической системе увеличивается при увеличении концентрации воды (табл. 1, оп. 1–3). Частичная замена THF ацетонитрилом приводит к уменьшению скорости образования  $CO_2$  (оп. 4, 5). В отсутствие THF в растворе  $PdBr_2-LiBr-AN$  не удалось зафиксировать образования  $CO_2$  (оп. 6). Нужно отметить, что опыты 6 и 7 проводили в два этапа: в первый час газовую смесь пропускали через раствор  $PdBr_2-LiBr-AN$ , а затем в реактор добавляли  $PcCo_{тв}$  и продолжали опыт в течение 1–1.5 ч. Добавка  $PcCo_{тв}$  в контактный раствор опыта № 6 также не привела к образованию продукта. Небольшое количество  $CO_2$  в контактном растворе  $PdBr_2-LiBr-AN$  удалось зафиксировать в опыте 7, который проводили при температуре 40 °С, с меньшей концентрацией  $LiBr$  (0.025 М) и в закрытом реакторе.

До момента появления  $CO_2$  наблюдалось изменение цвета контактного раствора – оранжевый раствор после контакта с  $CO$  посветлел и приобрел зеленоватый оттенок. Появление зеленого оттенка косвенно свидетельствует об образовании восстановленных форм палладия. К 60-й минуте опыта образовалось 0.067 ммоль  $CO_2$ , что составляет ~25% от количества  $PdBr_2$ . Таким образом, в опыте 7 в отсутствие  $PcCo_{тв}$  образование  $CO_2$  идет за счет восстановления части  $PdBr_2$ , вероятно по реакции (4):



Введение  $PcCo_{тв}$  на 60-й минуте опыта привело к увеличению скорости образования диоксида углерода (рис. 1). При этом начальная скорость реакции образования  $CO_2$  в присутствии  $PcCo_{тв}$  составила 0.17 М/ч. Снижение скорости образования  $CO_2$  в конце опыта обусловлено либо снижением концентрации реагентов, либо увеличением концентрации продукта в закрытом реакторе.

Следующую серию опытов проводили в проточном по газу реакторе при температуре 40 °С и соотношении  $\alpha = [LiBr]/[PdBr_2] = 0.5$ . Все компоненты каталитической системы ( $PdBr_2$ ,  $LiBr$ ,  $AN$ ,  $PcCo_{тв}$  и воду) загружали в реактор перед проведением опыта. Незамещенный  $PcCo_{тв}$  практически не растворяется в контактном растворе. Поэтому процесс протекает в трехфазной каталитической системе.

Специальными экспериментами с варьированием объема контактного раствора и количества  $PcCo_{тв}$  были подобраны условия, обеспечивающие протекание реакции в кинетической области.

На первом этапе закономерности процесса исследовали при  $[PdBr_2] = 0.05$  М,  $[LiBr] = 0.025$  М ( $\alpha = 0.5$ ). При меньшем значении  $\alpha$  каталити-

Таблица 1. Результаты предварительных опытов\*  
Table 1. Results of preliminary experiments\*

№ оп. / Exp.	Концентрация, М / Concentration, M		Температура, °С / Temperature, °C	Растворители / Solvent	Состав исх. газа, % об. / Initial gas composition, vol %		$R_{CO_2}$ , М/ч / $R_{CO_2}$ , M/h
	LiBr	H <sub>2</sub> O			CO	O <sub>2</sub>	
1	0.050	0.5–0.8	30	THF	34.3	53.3	0.170
2	0.050	0.6	30	THF	55.3	38.1	0.100
3	0.050	0.3	30	THF	46.3	51.6	0.010
4	0.050	0.6	30	THF + AN	35.7	60.5	0.038
5	0.050	0.9	30	THF + AN	46.5	51.8	0.034
6**	0.050	0.9	30	AN	44.4	52.8	0
7**	0.025	0.9	40	AN	42.0	56.4	0.170

\* Условия:  $[PdBr_2] = 0.05$  М; опыт 7 проводили в закрытом реакторе, длительность опытов 2 ч, объем контактного раствора 5 мл.

\*\* Опыты с введением в контактный раствор  $PcCo_{TB}$ .

\* Conditions:  $[PdBr_2] = 0.05$  M; Experiment 7 was performed in a closed reactor and the duration of the experiments was 2 hours with a contact solution volume of 5 mL.

\*\* Experiments with addition of  $PcCo_{solid}$  into the contact solution.

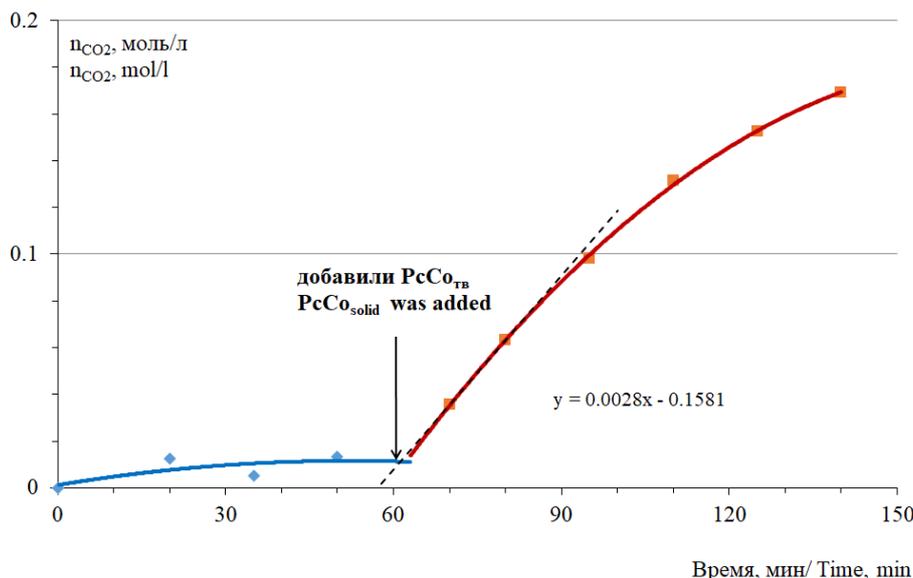


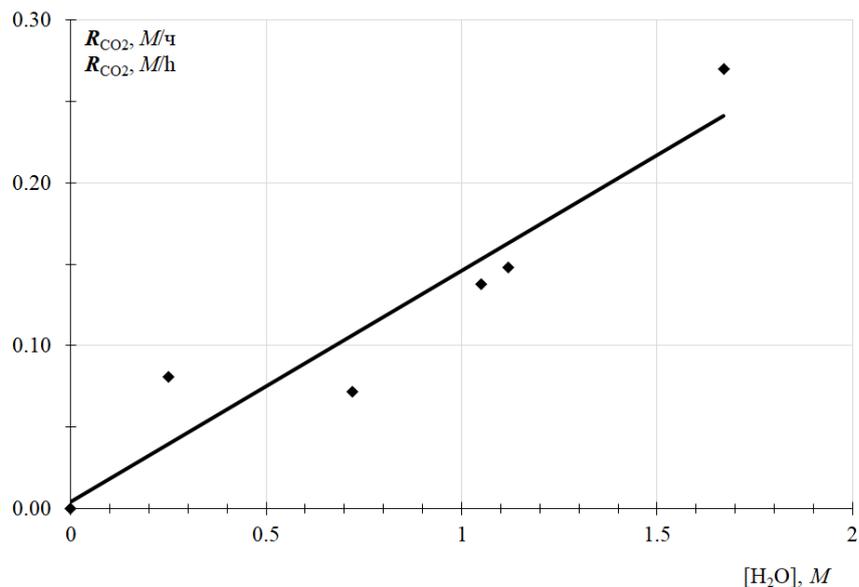
Рис. 1. Образование CO<sub>2</sub> в ходе опыта 7. Условия:  $[PdBr_2] = 0.05$  М,  $[LiBr] = 0.025$  М,  $[PcCo_{TB}] = 0.025$  М, закрытый реактор.

Fig. 1. CO<sub>2</sub> production in Experiment 7. Conditions:  $[PdBr_2] = 0.05$  М,  $[LiBr] = 0.025$  М,  $[PcCo_{solid}] = 0.025$  М, and closed reactor.

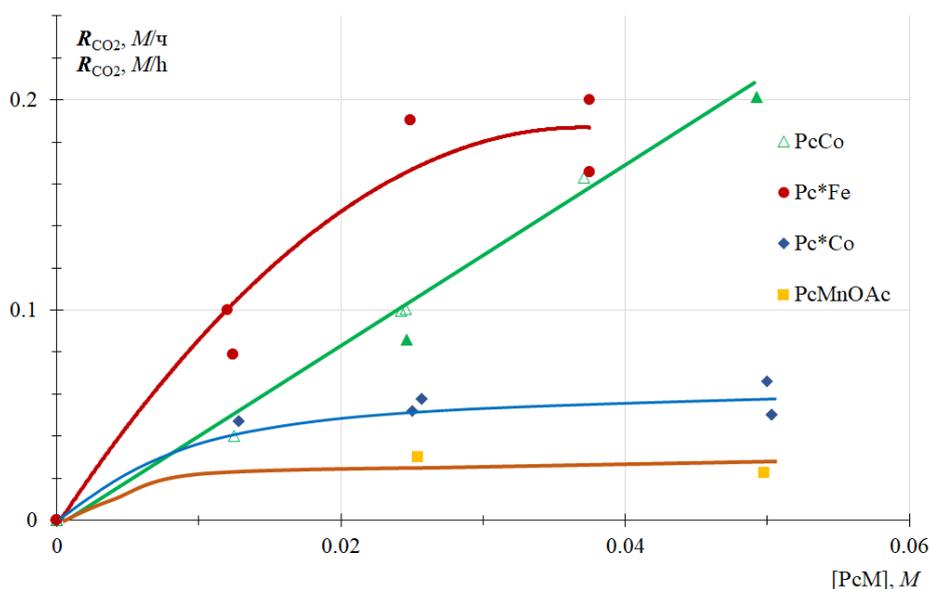
ческая система становится нестабильной. Установлено, что скорость реакции проходит через слабый максимум по концентрации СО в газе (при содержании O<sub>2</sub> ~50% об.) и практически не зависит от [O<sub>2</sub>] в интервале 20–70% (при содержании СО 30% об.). Независимость  $R_{CO_2}$  от [O<sub>2</sub>] может быть связана с полным покрытием кислородом поверхности  $PcCo_{TB}$  кислородом в этом интервале концентраций, а также с участием комплексов  $PcCo(O_2)$  в быстрой стадии окисления гидридных комплексов палладия за лимитирующей стадией

процесса. Скорость реакции линейно зависит от концентрации воды в интервале 0–1.6 М (рис. 2).

Исследования влияния количества  $PcM$  на скорость реакции окисления СО проводили при меньшей концентрации компонентов:  $[PdBr_2] = 0.025$  М,  $[LiBr] = 0.0125$  М (методика Б) (рис. 3). Концентрация воды в контактном растворе 0.5–0.7 М. Как следует из рис. 3, только в случае  $PcCo_{TB}$  величина  $R_{CO_2}$  линейно зависит от количества (концентрации)  $PcM$ . Зависимости  $R_{CO_2}$  для растворимых  $PcM$  имеют вид кривых «насыщения».



**Рис. 2.** Зависимость  $R_{\text{CO}_2}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Условия:  $[\text{PdBr}_2] = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.025 \text{ M}$ . Методика А.  
**Fig. 2.** Dependence of  $R_{\text{CO}_2}$  on  $\text{H}_2\text{O}$  concentration.  
Conditions:  $[\text{PdBr}_2] = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.025 \text{ M}$ . Method A.



**Рис. 3.** Зависимость  $R_{\text{CO}_2}$  от количества  $\text{PcCo}_{\text{тв}}$  и концентраций  $\text{Pc*Co}$  и  $\text{Pc*Fe}$ .  
Условия:  $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.0125 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.5\text{--}0.7 \text{ M}$ ,  $V_{\text{конт. р-ра}} = 5 \text{ мл}$  (все закрашенные точки),  
 $V_{\text{конт. р-ра}} = 10 \text{ мл}$  (все незакрашенные точки).

**Fig. 3.** Dependence of  $R_{\text{CO}_2}$  on amount of  $\text{PcCo}_{\text{solid}}$  and  $\text{Pc*Co}$ ,  $\text{Pc*Fe}$  concentrations.

Conditions:  $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.0125 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.5\text{--}0.7 \text{ M}$ ,  
a contact solution volume of 5 ml (closed dots), and contact solution volume of 10 ml (open dots).

#### **Взаимодействие компонентов каталитической системы процесса окисления CO и синтеза МА**

Для изучения механизмов взаимодействия компонентов в контактном растворе использовали системы  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{PcCo}_{\text{тв}} - \text{AN}$  и  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{PcCo}_{\text{тв}} - \text{адиподинитрил (AdN)}$ . Использование AdN обусловлено его применением в качестве растворителя

в процессе получения МА [12]. Кроме того, в ADN возможно изучение поведения  $\text{PcCo}_{\text{тв}}$  в растворе спектральными методами, поскольку растворимость  $\text{PcCo}_{\text{тв}}$  в ADN составляет около 0.001 M при времени выдерживания раствора над осадком в течение суток при температуре 25 °C, а в ацетонитриле  $\text{PcCo}_{\text{тв}}$  не растворим.

а) По данным работы [38] в системе  $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{AN}$  бромид палладия находится преимущественно в виде комплекса  $[\text{PdBr}_2(\text{AN})_2]$  (даже при  $\alpha = 2$ ), а также в виде небольших количеств анионных  $\text{PdBr}_3(\text{AN})^-$  ( $\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ нм}$ ),  $\text{PdBr}_4^{2-}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 253$  и  $343 \text{ нм}$ ),  $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$  и катионных бромидоацетонитрильных комплексов палладия. Константа равновесия образования димерного нейтрального комплекса ( $5.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ ) примерно на 3 порядка выше всех остальных констант равновесия, а концентрация суммы катионных комплексов составляет

3-4% от  $[\text{Pd}]_{\Sigma}$ . Преимущественное образование комплекса  $\text{PdBr}_4^{2-}$  наблюдается лишь при  $\alpha > 200$  [38].

Показано, что бромид палладия растворяется в нитрилах в отсутствие бромид-анионов. Так, при  $25^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{PdBr}_2$  в AN  $0.021 \text{ M}$ , а в ADN –  $0.07 \text{ M}$ . Изучение раствора  $\text{PdBr}_2$  в ацетонитриле без LiBr методом электронной спектроскопии показало, что в спектре присутствуют интенсивные полосы поглощения (п.п.) 273, 208, 218 нм и значительно менее интенсивная п.п. 322 нм (рис. 4).

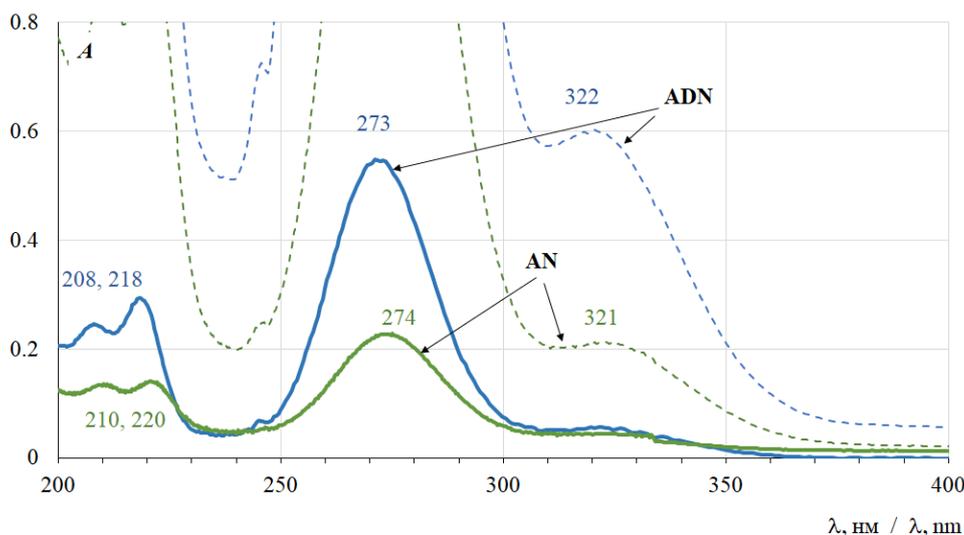


Рис. 4. УФ-спектр раствора  $\text{PdBr}_2 - \text{AN}$  и  $\text{PdBr}_2 - \text{ADN}$  в кюветках 0.01 мм (сплошная линия) и 0.1 мм (пунктирная линия).

Fig. 4. UV spectra of  $\text{PdBr}_2 - \text{AN}$  and  $\text{PdBr}_2 - \text{ADN}$  solutions, in 0.01 mm cuvettes (solid line) and 0.1 mm cuvettes (dashed line).

Проверка закона Бугера–Ламберта–Бэра при разбавлении раствора  $\text{PdBr}_2$  в AN ацетонитрилом показала (рис. 5) соблюдение линейной зависимости оптической плотности от концентрации бромида палладия для длин волн 208, 218, 273 и 322 нм, свидетельствующее о преимущественном существовании в растворе одной формы комплекса Pd(II) в исследованном интервале концентраций. Если при  $\alpha = 2$  [38] такой формой является димер  $[\text{PdBr}_2(\text{AN})_2]$  с бромидными мостиками, то в отсутствие бромида лития эта форма тем более является вероятной.

Замена ацетонитрила на адиподинитрил не приводит к существенным изменениям спектра бромида палладия.

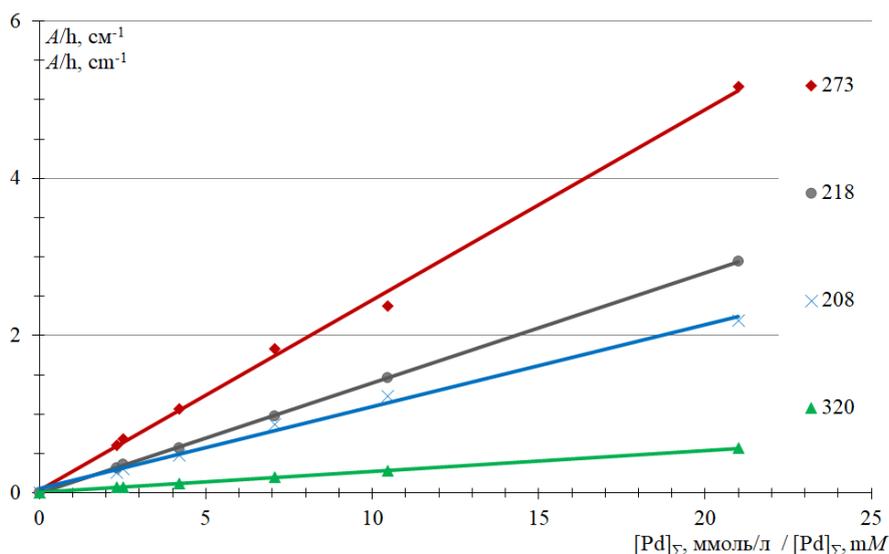
Наблюдаемое смещение всех п.п. на 1–2 нм согласуется с предположением о вхождении растворителя в координационную сферу комплекса палладия. Аналогичная линейная зависимость была получена и для п.п. 210, 221 и 274 нм при разбавлении раствора  $\text{PdBr}_2$  в ADN.

Медленное упаривание насыщенного при  $25^\circ\text{C}$  раствора  $\text{PdBr}_2$  в AN в течение 48 ч привело к образованию кристаллов темно-коричневого цвета.

Рентгено-дифракционное исследование кристаллов<sup>1</sup> показало, что кристаллы образованы мономерными комплексами *транс*- $\text{PdBr}_2(\text{AN})_2$ , ранее описанными в работе [39]. Растворение кристалла в ацетонитриле приводит к появлению в УФ-спектре полос поглощения 208, 218, 273 и 322 нм, соответствующих лучше растворимому димерному комплексу.

Для объяснения необычной устойчивости бромидных димерных комплексов при добавлении LiBr и для отнесения наблюдаемых в спектре п.п. можно воспользоваться методикой экспериментального исследования хлоридных комплексов палладия  $[\text{PdCl}_2(\text{AN})_2]$  [40]. Показано, что добавление избытка LiCl к раствору  $\text{PdCl}_2$  ( $[\text{LiCl}]/[\text{PdCl}_2] < 4$ ) приводит к увеличению интенсивности п.п. 208 и 333 нм, тогда как интенсивность п.п. 244 нм не меняется. Этот факт, по мнению авторов [40], согласуется с наличием

<sup>1</sup> Исследование проведено старшим научным сотрудником лаборатории рентгеноструктурных исследований ИХЭОС РАН, д.х.н. Ф.М. Долгушиным. / The analysis was performed by F.M. Dolgushin (D.Sc. in Chemistry) – a Senior Research Fellow at the Laboratory of X-Ray Crystallography, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences.



**Рис. 5.** Изменение интенсивности полос поглощения комплексов палладия (отношения  $A$  к толщине кюветы) при варьировании концентрации  $\text{PdBr}_2$  в АН.

**Fig. 5.** Change in absorption intensity (the ratio of  $A$  to cuvette path length) upon variation of  $\text{PdBr}_2$  concentration in AN.

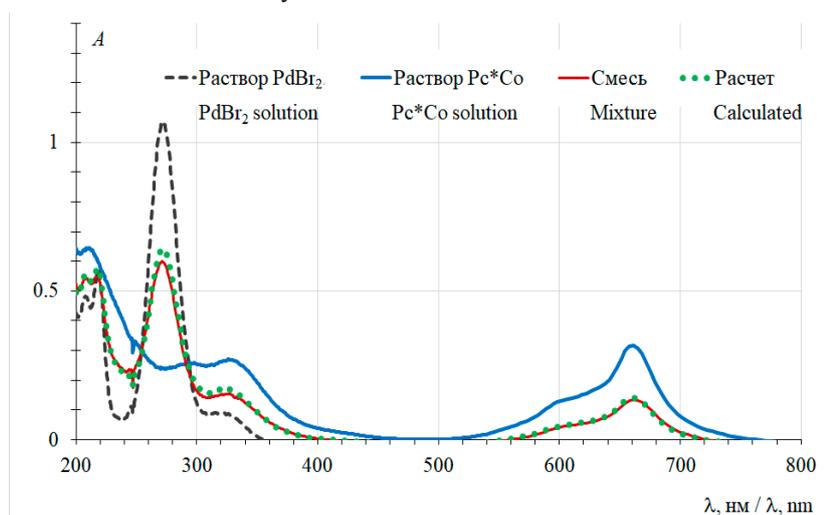
лигандов  $\text{Cl}^-$  и с сохранением концентрации мостиковых комплексов при небольшой концентрации  $\text{Cl}^-$ . Дальнейшее увеличение концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  приводит к распаду димерных и образованию мономерных комплексов.

Аналогичный эксперимент, проведенный в данной работе с растворами, содержащими 0.106 ммоль/л  $\text{PdBr}_2$  и 0.08, 0.16, 0.21 и 0.42 ммоль/л  $\text{LiBr}$ , показал, что добавление  $\text{LiBr}$  приводит к увеличению интенсивности п.п. 208 и 218 нм, а интенсивность п.п. 273 при этом остается неизменной. Отмечено также появление п.п. при 235 нм.

б) Растворенный в ADN фталоцианинат кобальта  $\text{PcCo}_{\text{тв}}$  характеризуется п.п. при  $\lambda_{\text{max}} = 668$  нм с явно выраженным колебательным спутником при  $\lambda_{\text{max}} = 605$  нм. Бромид лития увеличивает растворимость  $\text{PcCo}_{\text{тв}}$  в нитрилах и смещает п.п. в длинноволновую область

(для ADN  $\lambda_{\text{max}} = 664$  и 599 нм). В ацетонитриле, содержащем 0.1 и 0.2 ммоль/л  $\text{LiBr}$ , фталоцианинату кобальта соответствуют основная п.п. 661 нм и ее сателлит – п.п. 598 нм.

в) Опыты с растворимым  $\text{Pc}^*\text{Co} [\text{CoPc}(\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_4]$  показали, что в АН этот фталоцианинат является ассоциатом с величиной полуширины  $1530 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  для основной п.п.  $\lambda_{\text{max}} = 661$  нм. Смешение одинаковых объемов растворов  $\text{Pc}^*\text{Co}$  (0.001 М) и  $\text{PdBr}_2$  (0.004 М) в АН приводит к снижению оптической плотности примерно в 2 раза в области поглощения  $\text{Pc}^*\text{Co}$  и  $\text{PdBr}_2$  без заметных сдвигов полосы поглощения  $\text{Pc}^*\text{Co}$  (рис. 6). Такие же результаты получены и в ADN. Таким образом, в случае растворимого фталоцианината не наблюдается заметного взаимодействия двух компонентов каталитической системы.



**Рис. 6.** Результат смешения одинаковых объемов растворов  $\text{PdBr}_2$  (0.004 М) и  $\text{Pc}^*\text{Co}$  (0.001 М) в ацетонитриле.

**Fig. 6.** Calculated and experimental data for solutions obtained by mixing of equal volumes of  $\text{PdBr}_2$ -AN (0.004 М) and  $\text{Pc}^*\text{Co}$ -AN (0.001 М).

г) Введение LiBr в раствор  $Pc^*Co$  в AN приводит к увеличению оптической плотности в 1.25 раза и к уменьшению полуширины п.п. 661 нм до 790  $cm^{-1}$ . Добавление LiBr к смеси  $Pc^*Co$  и  $PdBr_2$  в AN приводит к увеличению  $D_{661}$  в 1.4 раза, сопровождаемому уменьшением полуширины п.п. с  $1290 \pm 20$  до  $776 cm^{-1}$ , что свидетельствует о разрушении бромид-ионом ассоциатов  $Pc^*Co$  как в отсутствие, так и в присутствии  $PdBr_2$ . Одной из причин разрушения ассоциатов может быть процесс окисления  $Pc^*Co$  до  $Pc^*Co^{III}Br$  растворенным кислородом.

### **Исследование карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) методом ИК-спектроскопии в разных системах**

ИК-спектры ряда карбонильных комплексов Pd(II) [41, 42] и Pd(I) [42–45], а также структура некоторых комплексов [41, 42, 45–49] описаны в литературе. Для получения информации о возможных интермедиатах реакции окисления CO контактные растворы анализировали методом ИК-спектроскопии. Отсутствие интенсивных полос поглощения в области  $1600\text{--}2200 cm^{-1}$  и  $2320\text{--}2400 cm^{-1}$  в ацетонитриле позволяет получить информацию о состоянии карбонильных комплексов палладия и содержании  $CO_2$  (п.п.  $2341 cm^{-1}$ ) в контактном растворе.

Процесс окисления CO проводили в закрытом реакторе. Компоненты каталитической системы ( $[PdBr_2] = 0.025 M$ ,  $[LiBr] = 0.05 M$ ) загружали в реактор в соответствии с методикой Б. Введение контактного раствора в реактор приводило к поглощению CO и образованию карбонильного комплекса с п.п.  $2121 cm^{-1}$ , характерной для карбонильных комплексов Pd(II) [41, 42, 45]. При низкой концентрации воды (менее  $0.1 M$ ) количество молей CO, поглощенного в системе  $PdBr_2\text{--}LiBr\text{--}AN\text{--}H_2O$  ( $\alpha = 2$ ) практически равно количеству  $PdBr_2$ . Этот факт согласуется с образованием карбонильных комплексов, в которых на каждый атом палладия приходится одна молекула CO. Интенсивность п.п.  $2121 cm^{-1}$ , полученной в опытах с разной концентрацией  $PdBr_2$ , использовали для определения коэффициента экстинкции карбонильного комплекса Pd(II). Дioxid углерода хорошо растворим в контактном растворе. Коэффициент экстинкции растворенного  $CO_2$  определяли, измеряя интенсивность п.п.  $2341 cm^{-1}$  для растворов с концентрацией  $CO_2$  не выше  $0.02 M$ .

Повышение концентрации воды в растворе  $PdBr_2\text{--}LiBr\text{--}AN$  до  $0.4 M$  приводит к уменьшению интенсивности п.п.  $2121 cm^{-1}$  (карбонильного комплекса Pd(II)) и появлению в растворе п.п.  $2341 (CO_2)$ ,  $1908$  и  $1966 cm^{-1}$ . Образования других п.п. в контактном растворе не зафиксировано.

В соответствии с литературными данными о строении комплексов  $[Pd_2(\mu-CO)_2Cl_4]^{2-}$  с разными

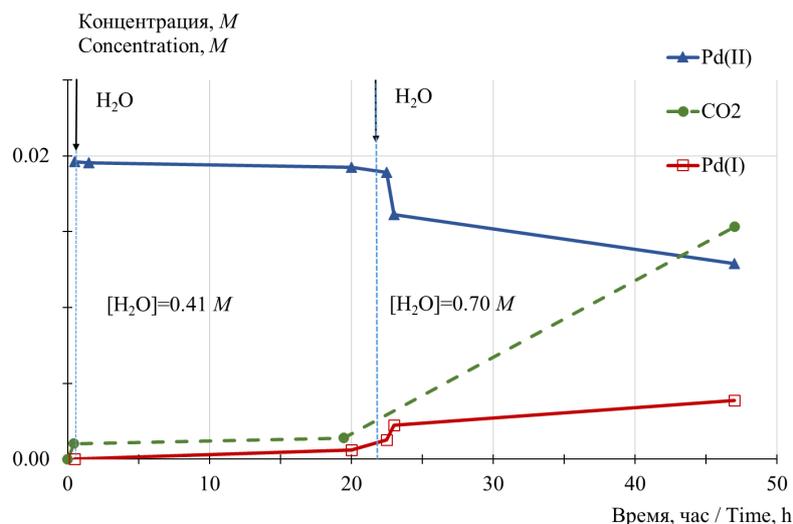
катионами ( $Pr_4N^+$  [44],  $NBu_4^+$  [46],  $NH_4^+$  [47],  $PBu_4^+$  [48]) и об ИК-спектрах растворов комплексов ( $Pr_4N$ )  $[Pd_2(\mu-CO)_2Br_4]$  [42] и  $Li_2[Pd_2(\mu-CO)_2Cl_4]$  [43] полосы поглощения при  $1906$  и  $1966 cm^{-1}$  можно отнести к карбонильным комплексам Pd(I). Первая полоса более интенсивная и может быть обусловлена асимметричными, а вторая (малоинтенсивная) полоса – симметричными колебаниями мостикового CO [48]. Коэффициент экстинкции карбонильного комплекса Pd(I) определяли по интенсивности п.п. при  $1906 cm^{-1}$ , с учетом материального баланса по катализатору (в предположении невысокой концентрации карбонильных комплексов Pd(0) [45]), с учетом образования димерного карбонильного комплекса палладия(I). Полученные коэффициенты экстинкции карбонильного комплекса Pd(II), Pd(I), и  $CO_2$  равны  $850$ ,  $980$  и  $425 M^{-1}cm^{-1}$ .

Отметим, что при отнесении п.п.  $1906$  и  $1966 cm^{-1}$  к карбонильным бромидным комплексам Pd(I) учитывали, что в растворе бромидных комплексов палладия в тетрагидрофуране, полученных при замене  $Cl^-$  на  $Br^-$  в димерных комплексах Pd(I) или в результате восстановления  $PdBr_4^{2-}$  монооксидом углерода, наблюдаются п.п.  $1908 cm^{-1}$  для мостикового CO в смеси димерных комплексов Pd(I) и Pd(0) и п.п.  $2106 cm^{-1}$  для терминального CO в комплексах Pd(0) [45].

Концентрацию  $CO_2$  в газовой фазе определяли хроматографически. Первые 3–5 ч опыты проводили при  $40^\circ C$ , а далее в течение 40–50 ч при температурах  $25 \pm 3^\circ C$ .

### **А. $PdBr_2\text{--}LiBr\text{--}AN\text{--}H_2O$ в атмосфере CO**

В этой серии экспериментов изучали стехиометрическое окисление CO бромидными комплексами палладия(II) в растворах  $[PdBr_2] = 0.025 M$  и  $[LiBr] = 0.05 M$  ( $\alpha = 2$ ) в системе  $AN\text{--}H_2O$ . После введения первой порции воды ( $[H_2O] = 0.41 \pm 0.02 M$ ) в растворе появляется небольшое количество  $CO_2$ , а концентрация карбонильного комплекса Pd(II) незначительно понижается в течение 20 ч (рис. 7). После введения дополнительного количества воды ( $[H_2O] = 0.70 \pm 0.02 M$ ) наблюдается рост скорости образования  $CO_2$  и начинается быстрое падение концентрации карбонильного комплекса Pd(II) с одновременным образованием комплекса Pd(I), концентрация которого понижается при продолжении опыта от 50 до 70 ч вследствие его участия в образовании  $CO_2$  и, вероятно, комплексов палладия(0) с мостиковыми и концевыми CO-группами, существование которых описано в работе [45]. Общее количество  $CO_2$  соответствует 60%-ной конверсии палладия. Металлический палладий не появляется даже после введения второй порции воды.



**Рис. 7.** Изменение концентраций  $\text{CO}_2$  и карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) в процессе стехиометрического окисления CO.

Условия:  $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$ .

**Fig. 7.** Changes in concentrations of  $\text{CO}_2$  and carbonyl complexes of Pd(II) and Pd(I) during stoichiometric CO oxidation.

Conditions:  $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$ .

Процесс на первом этапе можно представить стадиями (5–9) с участием карбонилбромиацетонитрильного комплекса Pd(II), образующегося при взаимодействии CO с димерным комплексом.

Стадии (9) и (10) иллюстрируют два механизма образования карбонильного комплекса Pd(I). Обратимость стадии (10) может привести к дисмутации  $\text{Pd}_2(\text{CO})_2(\text{AN})\text{Br}_2$ . Процессы, возникающие после 20 часов и введения дополнительного количества воды (стадии 5–9), приводят к ускорению образованию  $\text{CO}_2$  и к появлению второго вероятного маршрута реакции окисления CO – реакции (11), с последующим участием гидридных интермедиатов в стадиях (8) и (9).

#### Б. $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-AN-H}_2\text{O}$ в атмосфере CO и $\text{O}_2$

В той же каталитической системе по той же методике проводили опыт со смесью газов CO+ $\text{O}_2$  (1:1) (рис. 8). В течение первых 20 часов скорость образования  $\text{CO}_2$  значительно выше, чем в отсутствие кислорода (см. рис. 7). Выше и скорость

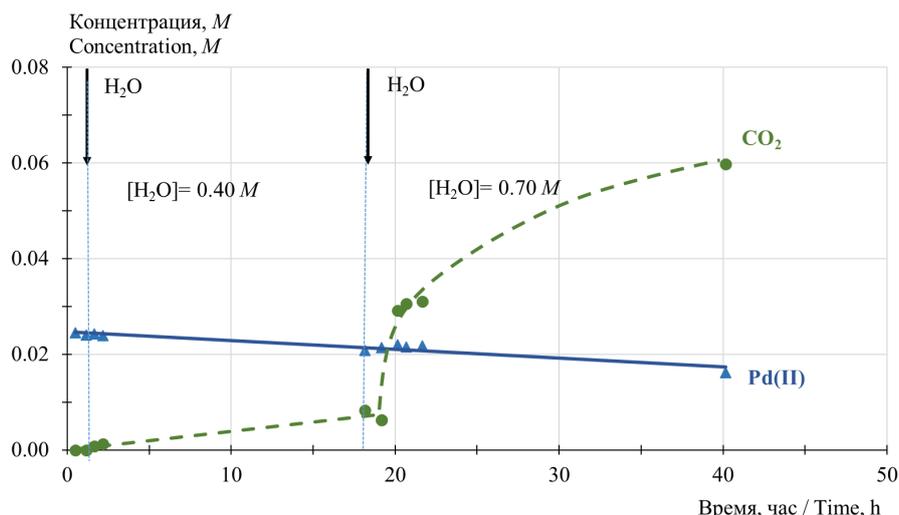
расходования карбонильного комплекса Pd(II), но только после введения дополнительного количества воды развивается каталитический процесс с резким возрастанием скорости окисления CO при уменьшении концентрации карбонильного комплекса Pd(II) всего на 25%. При этом к 40-му часу число оборотов катализатора составляет всего 2.4.

Отметим, что в этих условиях не наблюдается образования карбонильного комплекса Pd(I) – вероятно, интермедиаты, образующиеся в стадиях (7) и (8), а также гидридные комплексы в реакции (11), окисляются кислородом (стадии 12–14) (см. [13–21]).

Пероксид водорода в изучаемой системе, по нашим данным, не разлагается и поэтому может участвовать в окислении всех форм восстановленного палладия, включая гидридные комплексы.

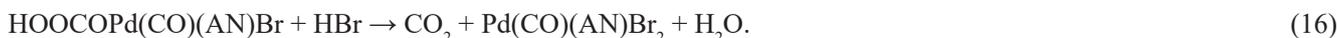
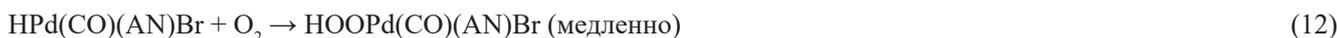
Среди механизмов окисления ненасыщенных соединений встречаются также схемы с прямым участием гидропероксидных комплексов палладия в образовании продуктов реакции [50].





**Рис. 8.** Изменение концентрации CO<sub>2</sub> и карбонильного комплекса Pd(II) в процессе окисления CO кислородом. Условия: [PdBr<sub>2</sub>] = 0.025 M, [LiBr] = 0.05 M.  
**Fig. 8.** Changes in concentrations of CO<sub>2</sub> and Pd(II) carbonyl complexes during CO oxidation using oxygen. Conditions: [PdBr<sub>2</sub>] = 0.025 M, [LiBr] = 0.05 M.

Применительно к CO такой механизм можно представить стадиями (15) и (16).

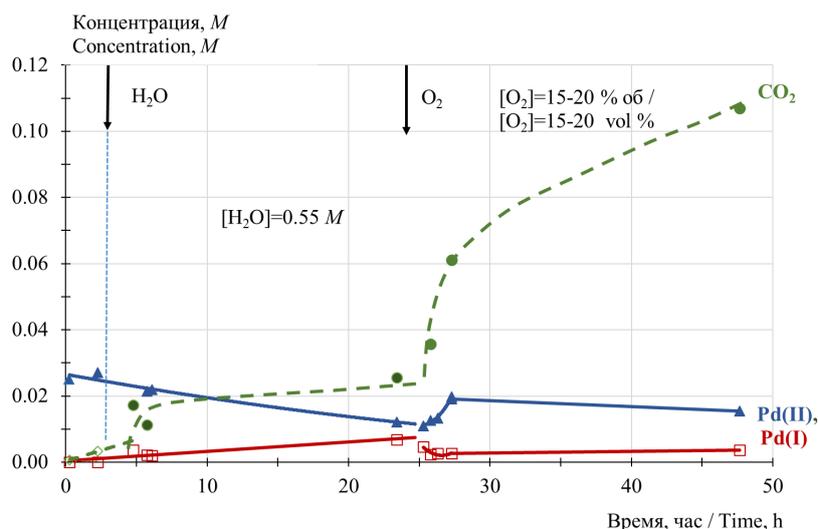


### B. PdBr<sub>2</sub>-LiBr-AN-H<sub>2</sub>O-PcCo<sub>тв</sub>

В той же каталитической системе проводили измерения с добавленным PсCo<sub>тв</sub> ([PсCo]<sub>тв</sub> = 0.025 M) (рис. 9). Первые 25 часов опыт проводили только с CO, затем в реактор добавляли 20 мл O<sub>2</sub> (~35%). За первые 5 ч без введения воды не наблюдалось изменений в составе продуктов и интермедиатов. Образуется 13% CO<sub>2</sub> на взятый палладий, вероятно, за счет примеси кислорода в CO и небольшого количества кислорода на поверхности PсCo<sub>тв</sub>.

После подачи воды через 5 часов после начала опыта ([H<sub>2</sub>O] = 0.55±0.02 M) начинается образование CO<sub>2</sub>, количество которого не превышает стехиометрии на Pd, со скоростью, незначительно превышающей скорость в отсутствие PсCo<sub>тв</sub>. При этом наблюдается падение концентрации карбонильного комплекса Pd(II) и рост концентрации карбонильного комплекса Pd(I). После введения кислорода процесс становится почти квазистационарным – концентрация карбонильных комплексов меняется с 0.019 до 0.0154 M для Pd(II) и с 0.0054 до 0.0073 M для Pd(I). Скорость образования CO<sub>2</sub> заметно возрастает и за первые 2 ч после впуска кислорода составляет 0.019 M/ч. Число оборотов катализатора равно 4.3.

Закономерности процесса окисления в присутствии PсCo<sub>тв</sub>, наблюдаемые на рис. 9, удовлетворительно соответствуют результатам оп. 16 в проточной системе, представленным на рис. 1. Поскольку при окислении CO кислородом образуется пероксид водорода, было интересно проверить возможность окисления CO пероксидом в той же системе и при тех же условиях (в отсутствие O<sub>2</sub>). После введения первой порции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.30 ммоль, 0.07 M) при [H<sub>2</sub>O] = 0.53±0.02 M, концентрация CO<sub>2</sub> за 20 часов достигла 0.04 M. Концентрация карбонильного комплекса палладия Pd(II) уменьшилась с 0.025 до 0.0167 M, а комплекса Pd(I) увеличилась от 0 до 0.012 M. После введения второй порции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.15 ммоль, 0.04 M) и одновременного увеличения концентрации воды до 0.82±0.03 M концентрация CO<sub>2</sub> возросла до 0.054–0.059 M. Концентрации карбонильных комплексов к 45-му часу практически сравнялись: на уровне 0.01–0.012 M. Пероксид водорода может, как было отмечено выше, участвовать в окислении гидридных комплексов палладия типа HPd(CO)Br, комплексов [Pd<sup>0</sup>](CO), а также непосредственно в образовании CO<sub>2</sub> через интермедиат HOOPd(CO)Br, в соответствии со стадиями (15) и (16). Возможность образования гидропероксидного интермедиата по реакции (17) не вызывает сомнений:



**Рис. 9.** Влияние  $\text{PcCo}_{\text{TB}}$  на процесс окисления CO. Условия:  $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{PcCo}_{\text{TB}}] = 0.025 \text{ M}$ .  
**Fig. 9.** Effect of  $\text{PcCo}_{\text{solid}}$  on CO oxidation. Conditions:  $[\text{PdBr}_2] = 0.025 \text{ M}$ ,  $[\text{LiBr}] = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{PcCo}_{\text{solid}}] = 0.025 \text{ M}$ .



Окисления карбонильного комплекса Pd(I) пероксидом водорода, по-видимому, не происходит, поскольку его концентрация монотонно растет в ходе процесса.

#### Сравнение активности РсМ в реакциях окисления СО и синтеза МА

Исследование реакции окислительного дикарбонилирования ацетилена в присутствии фталоцианинов разных металлов (Co, Fe, Mn) показало, что скорость образования и селективность МА по СО и доля МА от суммы ангидридов в растворах  $\text{PcMnOAc}$  ниже, чем в присутствии  $\text{PcCo}_{\text{TB}}$  и  $\text{Pc*Fe}$  (табл. 2).

Сравнение кинетических зависимостей реакции окисления СО с ранее полученными кинетическими зависимостями окислительного дикарбонилирования ацетилена до МА [12] показывает, что характер

зависимости определяется природой РсМ и не зависит от типа процесса. Так, в случае  $\text{PcCo}_{\text{TB}}$  скорость обоих процессов увеличивается линейно при увеличении его концентрации в растворах. Кривые «насыщения» с замещенным  $\text{Pc*Fe}$  получаются также для обоих процессов. Одной из причин понижения скоростей реакций при повышенных концентрациях растворимых РсМ может быть образование в растворах ассоциатов, а также возможное связывание  $\text{PdBr}_2$  фталоцианинатами металлов (см. ниже).

При сравнении значений скоростей рассматриваемых процессов получения  $\text{CO}_2$  и МА нужно учитывать разные условия проведения исследования. Несмотря на это обстоятельство, ряды активности РсМ при  $[\text{PcM}] = 0.05 \text{ M}$  идентичны.

Для  $R_{\text{МА}}$ :  $\text{PcCo}_{\text{TB}} > \text{Pc*Fe} > \text{Pc*Co} \gg \text{PcMnOAc}$ .

Для  $R_{\text{CO}_2}$ :  $\text{PcCo}_{\text{TB}} > \text{Pc*Fe} > \text{Pc*Co} \gg \text{PcMnOAc}$ .

**Таблица 2.** Результаты опытов по дикарбонилированию ацетилена до малеинового (МА) и янтарного (ЯА) ангидридов\*

**Table 2.** Synthesis of maleic anhydride (MA) and succinic anhydride (SA) via acetylene dicarbonylation reaction

№ оп./ Exp.	РсМ	[РсМ], М	$\alpha$	$\frac{[\text{O}_2]_{\text{вых}}}{[\text{O}_2]_{\text{exit}}}$ , % / %	$R$ , М/л·ч / $R$ , М/ч		Селективность МА, % / MA selectivity, %	
					МА / МА	ЯА / SA	МА + ЯА / МА + SA	СО
8	–	–	2	10	0.12	0.36	25.0	27.8
9	$\text{PcCo}_{\text{TB}} / \text{PcCo}_{\text{solid}}$	0.05	2	10	0.60	0.020	96.8	~ 100
10	$\text{Pc*Fe}$	0.04	2	10	0.39	0.01	97.5	82.6
11	$\text{Pc*Co}$	0.02	2	10	0.38	0.19	79.8	90.5
12	$\text{Pc*Co}$	0.05	2	20	0.43	0.01	97.3	85.0
13	$\text{PcMn}(\text{OAc})$	0.025	1	15	0.08	0.03	72.7	28.0
14	$\text{PcCo}_{\text{TB}} / \text{PcCo}_{\text{solid}}$	0.05	1	22	0.58	0.054	91.4	83.4

\* Условия / Conditions:  $[\text{PdBr}_2] = 0.05 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.1\text{--}0.2 \text{ M}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

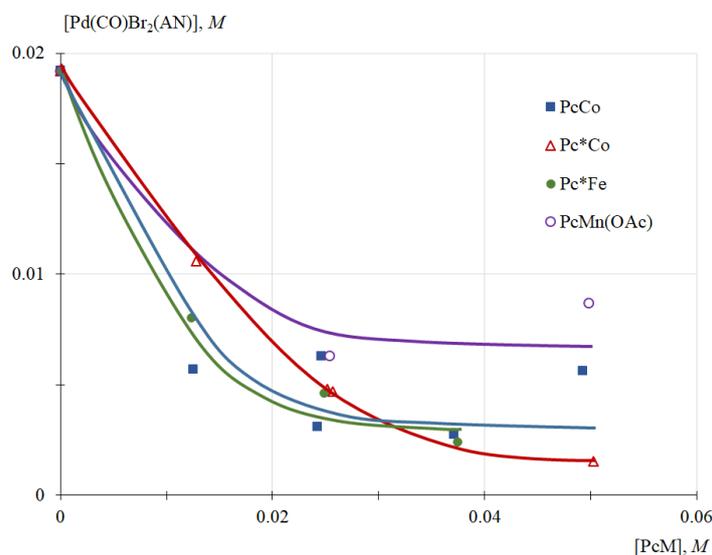
Низкая активность комплексов  $PcMnOAc$  объясняется, судя по результатам теоретических расчетов (метод DFT)<sup>2</sup>, большей прочностью супероксидных комплексов марганца по сравнению с  $PcCoO_2$  и  $PcFeO_2$ . Если для  $PcFe$  и  $PcCo$  изменение энергии Гиббса при образовании  $PcFeO_2$  и  $PcCoO_2$  близки и равны  $-0.6$  и  $0.2$  ккал/моль, соответственно, то при образовании  $PcMn(OAc)O_2$  значение  $\Delta G_{298}^0$  составляет  $-6.7$  ккал/моль. Это указывает на избыточную прочность связи кислорода с Mn, что может проявляться в повышенных активационных барьерах стадий окисления гидридных комплексов и комплексов  $Pd(0)$ . На примере незамещенных фталоцианиновых комплексов  $PcFe$ ,  $PcCo$  и  $PcMn(OAc)$  было выполнено сравнительное квантово-химическое исследование возможности их участия в реокислении  $Pd(0)$  и гидридных комплексов  $Pd(II)$ . Как показали расчеты, механизм взаимодействия комплексов  $PcFeO_2$ ,  $PcCoO_2$  и  $PcMn(OAc)O_2$ , например, с  $Pd(CO)_2(AN)_2^0$  имеет много общего. На первой стадии образуется интермедиат с фрагментом  $M-O-O-[Pd]$ , далее стадия протонирования атома O, ближайшего к Pd, и, наконец, стадия разрыва связи  $O-O$  с образованием оксо-комплексов фталоцианинатов металлов и  $Pd(CO)_2(OH)Br$ . Стадия восстановления промежуточного оксо-фталоцианината  $PcMn(OAc)=O$  оксидом углерода в  $PcMn(OAc)$  также протекает с очень высоким барьером (20 ккал/моль).

Некоторое отличие  $PcMn(OAc)$  от других  $PcM$  проявилось и в серии опытов по изучению влияния

концентраций различных  $PcM$  на концентрацию карбонильного комплекса  $Pd(II)$  (рис. 10). Опыты проводились в системе  $[PdBr_2] = 0.025$  M,  $[LiBr] = 0.0125$  M ( $\alpha = 0.5$ ),  $[H_2O] = 0.5-0.7$  M, при  $CO/O_2 = 1:1$ . Оказалось, что  $Pc^*Co$ ,  $Pc^*Fe$  и  $PcCo_{TB}$  по мере увеличения их концентрации примерно одинаково понижают концентрацию комплекса  $[Pd^{II}](CO)$ . Такой же эффект имеет место и в присутствии комплекса  $PcMn(OAc)$ , но понижение концентраций  $[Pd^{II}](CO)$  происходит менее резко и приводит к незначительно большей его концентрации при больших  $[PcM]$ , что согласуется с меньшей скоростью окисления CO.

Для объяснения неожиданных зависимостей, представленных на рис. 10, отметим сразу, что эта серия экспериментов проведена при соотношении  $\alpha = [LiBr]/[Pd]_{\Sigma} = 0.5$  так же, как и серии опытов, показавших высокие скорости окисления CO (рис. 1 и 3), в отличие от серий опытов при  $\alpha = 2$ , представленных на рис. 9, при тех же концентрациях палладия ( $[Pd]_{\Sigma} = 0.025$  M). Так, начальная скорость образования  $CO_2$  на рис. 1 равна  $0.17$  M·ч<sup>-1</sup>, а в серии опытов, представленных на рис. 3, в случае  $PcCo_{TB}$  и  $Pc^*Fe$  скорость реакции равна  $0.1$  и  $0.15$  M·ч<sup>-1</sup>, соответственно. В опытах при  $\alpha = 2$  (рис. 9) начальная скорость реакции в зависимости от времени реакции (2.4 или 3.9 ч) при тех же концентрациях  $PcM$  ( $[PcCo]_{TB} = 0.025$  M) составляет  $0.004$  или  $0.009$  M·ч<sup>-1</sup>.

Заметим также, что при больших скоростях окисления (рис. 3) при  $\alpha = 0.5$  концентрация карбонильного комплекса  $Pd(II)$  (рис. 10) в 5 раз ниже, чем



**Рис. 10.** Влияние природы и концентрации  $PcM$  на концентрацию комплекса  $[Pd(CO)Br_2AN]$  в контактном растворе после завершения 2-х-часовых опытов.

**Fig. 10.** The effect of  $PcM$  nature and concentration on  $[Pd(CO)Br_2AN]$  concentration in the contact solution after two hours.

<sup>2</sup> Шамсиев Р.С., Калия О.Л. и др., неопубликованные результаты. Статья Р.С. Шамсиева по результатам квантово-химических расчетов направлена в журнал Известия АН. Сер. химическая, 2019 г. / R.S. Shamsiev, O.L. Kaliya and others; unpublished data. The paper by R.S. Shamsiev, which contains the results of the quantum chemical calculations was submitted to the "Russian Chemical Bulletin" in 2019.

в условиях с  $\alpha = 2$  (рис. 9) при той же концентрации  $PcM$  0.025 М. Таким образом, при меньших концентрациях  $[LiBr]$  растет скорость реакции окисления  $CO$ , т.е. скорость образования и превращения интермедиатов, включая стадии регенерации  $Pd(II)$ , и понижается концентрация карбонильных комплексов  $Pd(II)$ . Первым естественным объяснением наблюдаемой зависимости является предположение, что фталоцианинаты  $Co$ ,  $Fe$  и  $Mn$ , ускоряя реакцию окисления  $CO$  (до концентрации  $PcM$  0.03 М), участвуют не толь-

ко в стадиях окисления интермедиатов – комплексов  $Pd(0)$ ,  $[Pd]-H$  и  $Pd(I)$ , но и непосредственно в стадиях образования  $CO_2$ , т.е. в появлении нового маршрута реакции окисления  $CO$ . Так, например, образование промежуточного комплекса при взаимодействии  $PcM(O_2)$  с карбонильным комплексом  $Pd(II)$  могло бы способствовать нуклеофильной атаке карбонильной группы молекулой  $H_2O$  вследствие повышения электрофильности атома  $C$  и понижению, соответственно, концентрации комплекса  $[Pd^{II}](CO)$  (схема 2):

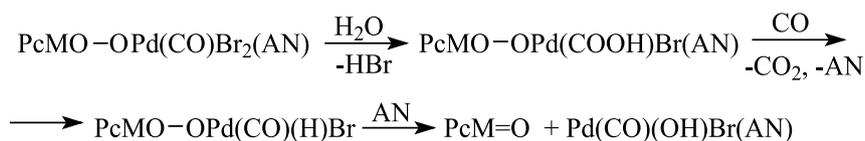


Схема 2

Квантово-химическое моделирование (см. сноску 2) подтверждает возможность образования комплексов  $PcM-O-O-[Pd]$  (схема 2) и  $PcM-[Pd]$ , что даёт основания и для второй гипотезы, по крайней мере, для растворимых фталоцианинатовых комплексов. Таким образом, связывание исходных комплексов  $Pd(II)$  растворимыми фталоцианинатами металлов или их оксигенильными комплексами  $PcMO_2$  может понижать концентрацию карбонильных комплексов  $Pd(II)$ .

### Заключение

В результате проведенных исследований показана важная роль фталоцианинатов переходных металлов в ускорении процесса синтеза МА. Так, например, в сравнимых условиях ( $\alpha = [LiBr]/[PdBr_2] = 2$ ,  $P_{O_2} = 0.1$  бар,  $[CO]/[C_2H_2] = 2$ ) при отсутствии  $PcCo_{тв}$  скорость синтеза МА равна  $0.12 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$  при селективности 25% по МА, а в присутствии  $[PcCo]_{тв} = 0.05 \text{ М}$  в тех же условиях  $R_{МА} = 0.60 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$  при селективности 96.8%. Главное достоинство фталоцианинатовых катализаторов заключается в значительном повышении селективности образования МА при низком содержании кислорода в газовой смеси ( $P_{O_2} \geq 0.05$  бар). Последнее обстоятельство исключительно важно в синтезах с участием ацетилена. Так, например, в присутствии  $PcCo_{тв}$  при  $P_{O_2} = 0.05$  бар (6.5% об.  $O_2$ ) синтез МА протекает со скоростью реакции  $R_{МА} = 0.35 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$  и селективностью 91%.

Комплексы  $PcM$  также значительно повышают и скорость побочной (модельной) реакции окисления  $CO$  до  $CO_2$ . Так, например, если при  $\alpha = 0.5$  и  $P_{O_2} = 0.38$  бар скорость окисления  $CO$  в отсутствие  $PcM$  равна  $0.013 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$ , то в присутствии  $0.025 \text{ М}$   $PcCo_{тв}$  скорость равна  $0.17 \text{ М} \cdot \text{ч}^{-1}$ , т.е. увеличивается в 13 раз.

Сравнение двух процессов – синтеза  $CO_2$  и МА с участием  $PcM$  позволило получить ряды активности растворимых и нерастворимых в ацетонитриле фталоцианинатов  $Co(II)$ ,  $Fe(II)$  и  $Mn(III)$ , близкие для

обоих процессов. В результате проведенного исследования для оптимизации процесса синтеза МА предлагаются следующие рекомендации, способствующие повышению скорости и селективности синтеза МА и стабильности каталитической системы, которые можно использовать для эффективной технологии процесса получения дважды  $^{13}C$ -меченного МА:

(1) в качестве катализаторов синтеза МА целесообразно использовать  $PcCo_{тв}$  и растворимый  $Pc^*Fe$  при концентрациях 0.3–0.4 М;

(2) концентрация  $LiBr$ , обеспечивающая стабильность каталитической системы, высокую скорость окисления и низкую скорость образования  $CO_2$  (скорость расходования  $^{13}CO$  в синтезе диагностиков), должна быть в интервале  $[LiBr]/[PdBr_2] = 0.5-2.0$ ;

(3) для снижения скорости побочной реакции образования  $CO_2$  концентрация воды не должна превышать 0.1–0.2 М.

### Выводы

1. В результате изучения кинетических закономерностей реакции окисления  $CO$  кислородом и процесса окислительного дикарбонилирования ацетилена до малеинового ангидрида (МА) и сравнения рядов активности фталоцианинатов металлов в обеих реакциях в одной и той же каталитической системе показано, что реакция окисления  $CO$  действительно является удачной моделью процесса окислительного дикарбонилирования ацетилена.

2. Изучена кинетика образования  $CO_2$ . Установлены ряды активности  $PcM$  в реакции окисления  $CO$  и синтеза МА и показана удовлетворительная корреляция характера зависимостей скоростей  $R_{CO_2}$  и  $R_{МА}$  от  $[PcM]$  и от природы металла во фталоцианинатовых комплексах в обоих процессах.

3. Проведено исследование электронных спектров в УФ- и видимой областях спектра растворов комплексов  $Pd(II)$  в ацетонитриле и адиподинитри-

ле и показана важная роль димерных комплексов  $[PdBr_2(AN)]_2$  в процессе окисления CO.

4. По результатам измерения концентраций промежуточных карбонильных комплексов Pd(II) и Pd(I) и концентраций CO<sub>2</sub> в ходе процесса методом ИК-спектроскопии предложены гипотезы о механизме образования CO<sub>2</sub>, а также установлено влияние [PcM] на концентрацию  $[Pd^{II}(CO)]$  в стационарных условиях в ходе каталитического процесса окисления CO.

5. Предложены рекомендации по условиям синтеза МА для эффективной технологии процесса получения дважды <sup>13</sup>C-меченного МА.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Е.А. Лукьянцу за предоставленные образцы фтало-

цианиновых комплексов и с.н.с. Ф.М. Долгушину за исследование структуры комплекса  $PdBr_2(AN)_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 16-29-10674 офу-м.

### Acknowledgments

The authors are grateful to Professor Ye.A. Lukyants for the samples of phthalocyaninate complexes, and to Senior Research Fellow F.M. Dolgushin for the structural analysis of the  $PdBr_2(AN)_2$  complex.

This work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, project 16-29-10674 ofi-m.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflicts of interest.

### Список литературы:

1. Klausner A., Jentsch J.D. Oxidative carbonylation. In: Cornils B., Herrmann W.A. (eds.) *Applied homogeneous catalysis with organometallics compounds*. Weinheim: Wiley-VCH; 1996. V. 1. P. 169-187.
2. Temkin O.N., Bruk L.G. Oxidative carbonylation – Homogeneous. In: Horvath I.T. (Ed.) *Encyclopedia of Catalysis*. Hoboken, NJ, USA: Willey-Int.; 2003. V. 3. P. 394-424.
3. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы палладия(II, I, 0) в реакциях окислительного карбонилирования. *Кинетика и катализ*. 2003;44(5):661-677.
4. Gabrielle B., Salerno G., Costa M. Oxidative carbonylations. In: Beller M. (Ed.) *Catalytic Carbonylation Reactions. Top. Organomet. Chem.* 2006;18:239-272. [https://doi.org/10.1007/3418\\_024](https://doi.org/10.1007/3418_024)
5. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. Окислительное карбонилирование и сопряженные процессы с участием оксида углерода, катализируемые комплексами палладия. *Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006;L(4):103-114.
6. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. Под ред. О.Н. Темкина. М.: Химия, 1991. 415 с.
7. Wu X.-F., Neumann H., Beller M. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation reactions. *Chem. Soc. Chem.* 2013;6:229-241. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200683>
8. Quintero-Duque S., Dyballa K.M., Fleischer I. Metal-catalyzed carbonylation of alkynes: Key aspects and recent development. *Tetrahedron Lett.* 2015;56(21):2634-2650. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.04.043>
9. Beller M., Wu X.-F. Transition Metal catalyzed carbonylation reactions. Carbonylative activation of C–X bonds. New York: Springer, 2013; pp. 147-166.
10. Temkin O.N. Homogeneous catalysis with metal complexes: Kinetic aspects and mechanisms. Chichester (UK): Wiley & Sons, 2012. 830 p.
11. Эльман А.Р., Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Хан В.Н., Шишкина Е.Ю., Негримовский В.М., Пономаренко Е.П., Кононов Л.О., Брук Л.Г., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Кузьмин С.Г. Синтез продуктов, меченных изотопом <sup>13</sup>C, для медицинской диагностики. *Рос. хим. журн. (Журнал Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2013;LVII(5):3-24.

### References:

1. Klausner A., Jentsch J.D. Oxidative carbonylation. In: Cornils B., Herrmann W.A. (eds.) *Applied homogeneous catalysis with organometallics compounds*. Weinheim: Wiley-VCH; 1996. V. 1. P. 169-187.
2. Temkin O.N., Bruk L.G. Oxidative carbonylation – Homogeneous. In: Horvath I.T. (Ed.) *Encyclopedia of Catalysis*. Hoboken, NJ, USA: Willey-Int.; 2003. V. 3. P. 394-424.
3. Temkin O.N., Bruk L.G. Palladium(II, I, 0) complexes in catalytic reactions of oxidative carbonylation. *Kinetics and Catalysis*. 2003;44(5):601-617. <https://doi.org/10.1023/A:1026161103700>
4. Gabrielle B., Salerno G., Costa M. Oxidative carbonylations. In: Beller M. (Ed.) *Catalytic Carbonylation Reactions. Top. Organomet. Chem.* 2006;18:239-272. [https://doi.org/10.1007/3418\\_024](https://doi.org/10.1007/3418_024)
5. Bruk L.G., Oshanina I.V., Gorodski S.N., Temkin O.N. Palladium complexes catalyzed of oxidative carbonylation and conjugated processes with carbon monoxide. *Rossiiskii khim. zhurnal = Russian Chem. J.* 2006;50(4):103-114 (in Russ.).
6. Temkin O.N., Shestakov G.K., Treger Yu.A. *Atsetilen: Khimiya. Mekhanizmy reaksii. Tekhnologiya* (Acetylene: Chemistry. Reaction mechanisms. Technology). Temkin O.N. (Ed.). Moscow: Khimiya; 1991. 415 p. (in Russ.).
7. Wu X.-F., Neumann H., Beller M. Palladium-catalyzed oxidative carbonylation reactions. *Chem. Soc. Chem.* 2013;6:229-241. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200683>
8. Quintero-Duque S., Dyballa K.M., Fleischer I. Metal-catalyzed carbonylation of alkynes: Key aspects and recent development. *Tetrahedron Lett.* 2015;56(21):2634-2650. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.04.043>
9. Beller M., Wu X.-F. Transition Metal Catalyzed Carbonylation Reactions. Carbonylative Activation of C–X Bonds. New York: Springer, 2013. P. 147-166.
10. Temkin O.N. Homogeneous catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester (UK): Wiley & Sons, 2012. 830 p.
11. Elman A.R., Korneeva G.A., Noskov Yu.G., Khan V.N., Shishkina E.Yu., Negrimovsky V.M., Ponomarenko E.P., Konokhov L.O., Bruk, L.G., Oshanina, I.V., Temkin, O.N. Isotope <sup>13</sup>C-products synthesized for medicine diagnosis. *Rossiiskii khim. zhurnal = Russian Chem. J.* 2013;57(5):3-24 (in Russ.).

12. Брук Л.Г., Козлова А.П., Маршаха О.В., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Калия О.Л. Новые каталитические системы для окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид. *Изв. АН. Сер. Хим.* 1999;10:1899-1905.
13. Nishimura T., Onoue T., Ohe K., Uemura S. Palladium(II)-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen. *J. Org. Chem.* 1999;64(18):6750-6755. <https://doi.org/10.1021/jo9906734>
14. Stahl S.S. Palladium oxidase catalysis: Selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004;43(26):3400-3420. <https://doi.org/10.1002/anie.200300630>
15. Konnick M.M., Guzei I.A., Stahl S.S. Characterization of peroxo and hydroperoxo intermediates in the aerobic oxidation of *N*-heterocyclic-carbene-coordinated palladium(0). *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(33):10212-10213. <https://doi.org/10.1021/ja046884u>
16. Landis C.R., Morales C.M., Stahl S.S. Insights into the spin-forbidden reaction between  $L_2Pd^0$  and molecular oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(50):16302-16303. <http://dx.doi.org/10.1021/ja044674b>
17. Popp B.V., Stahl S.S. Insertion of molecular oxygen into a palladium-hydride bond: Computational evidence for two nearly isoenergetic pathways. *J. Am. Chem. Soc.* 2007;129(14):4410-4422. <https://doi.org/10.1021/ja069037v>
18. Konnick M.M., Stahl S.S. Reaction of molecular oxygen with a Pd(II)-hydride to produce a Pd(II)-hydroperoxide: Experimental evidence for an HX-reductive-elimination pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2008;130(17):5753-5762. <https://doi.org/10.1021/ja7112504>
19. Popp B.V., Stahl S.S. Mechanism of Pd(OAc)<sub>2</sub>/pyridine catalyst reoxidation by O<sub>2</sub>: Influence of labile monodentate ligands and identification of a biomimetic mechanism for O<sub>2</sub> activation. *Chem. Eur. J.* 2009;15(12):2915-2922. <https://doi.org/10.1002/chem.200802311>
20. Konnick M.M., Decharin N., Popp B. V., Stahl S.S. O<sub>2</sub> insertion into a palladium(II)-hydride bond: Observation of mechanistic crossover between HX-reductive-elimination and hydrogen-atom-abstraction pathways. *Chem. Sci.* 2011;2:326-330. <https://doi.org/10.1039/C0SC00392A>
21. Decharin N., Popp B.V., Stahl S.S. Reaction of O<sub>2</sub> with [(-)-sparteine]Pd(H)Cl: Evidence for an intramolecular [H-L]<sup>+</sup> “reductive elimination” pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133(34):13268-13271. <https://doi.org/10.1021/ja204989p>
22. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. Сопряженные процессы при окислении монооксида углерода: кинетика и механизм окисления СО кислородом в системах PdX<sub>2</sub> – органический растворитель – вода. *Кинетика и катализ.* 2010;51(5):702-714.
23. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. Сопряженный процесс окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования ацетилена в циклогексанкарбоновую кислоту. *Вестник МИТХТ.* 2014;9(3):57-63.
24. Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V. Mechanistic study of acetylene carbonylation to anhydrides of dicarboxylic acids in solution of palladium complexes. *Mol. Catal.* 1995;104(1):9-16. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00108-2](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00108-2)
25. Голодов В.А., Шелудяков Ю.Л., Ди Р.И., Фоканов В.К. Роль промежуточных карбонильных комплексов в реакции восстановления Pd(II) и Cu(II) окисью углерода. *Кинетика и катализ.* 1977;18(1):234-237.
12. Bruk L.G., Kozlova A.P., Marshakha O.V., Oshanina I.V., Temkin O.N., Kaliya O.L. New catalytic systems for oxidative carbonylation of acetylene to maleic anhydride. *Russian Chem. Bull.* 1999;48(10):1875-1881. <https://doi.org/10.1007/BF02494740>
13. Nishimura T., Onoue T., Ohe K., Uemura S. Palladium(II)-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen. *J. Org. Chem.* 1999;64(18):6750-6755. <https://doi.org/10.1021/jo9906734>
14. Stahl S.S. Palladium oxidase catalysis: Selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2004;43(26):3400-3420. <https://doi.org/10.1002/anie.200300630>
15. Konnick M.M., Guzei I.A., Stahl S.S. Characterization of peroxo and hydroperoxo intermediates in the aerobic oxidation of *N*-heterocyclic-carbene-coordinated palladium(0). *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(33):10212-10213. <https://doi.org/10.1021/ja046884u>
16. Landis C.R., Morales C.M., Stahl S.S. Insights into the spin-forbidden reaction between  $L_2Pd^0$  and molecular oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(50):16302-16303. <http://dx.doi.org/10.1021/ja044674b>
17. Popp B.V. Stahl S.S. Insertion of molecular oxygen into a palladium-hydride bond: Computational evidence for two nearly isoenergetic pathways. *J. Am. Chem. Soc.* 2007;129(14):4410-4422. <https://doi.org/10.1021/ja069037v>
18. Konnick M.M., Stahl S.S. Reaction of molecular oxygen with a Pd(II)-hydride to produce a Pd(II)-hydroperoxide: experimental evidence for an HX-reductive-elimination pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2008;130(17):5753-5762. <https://doi.org/10.1021/ja7112504>
19. Popp B.V., Stahl S.S. Mechanism of Pd(OAc)<sub>2</sub>/pyridine catalyst reoxidation by O<sub>2</sub>: Influence of labile monodentate ligands and identification of a biomimetic mechanism for O<sub>2</sub> activation. *Chem. Eur. J.* 2009;15(12):2915-2922. <https://doi.org/10.1002/chem.200802311>
20. Konnick M.M., Decharin N., Popp B.V., Stahl S.S. O<sub>2</sub> insertion into a palladium(II)-hydride bond: Observation of mechanistic crossover between HX-reductive-elimination and hydrogen-atom-abstraction pathways. *Chem. Sci.* 2011;2:326-330. <https://doi.org/10.1039/C0SC00392A>
21. Decharin N., Popp B.V., Stahl S.S. Reaction of O<sub>2</sub> with [(-)-sparteine]Pd(H)Cl: Evidence for an intramolecular [H-L]<sup>+</sup> “reductive elimination” pathway. *J. Am. Chem. Soc.* 2011;133(34):13268-13271. <https://doi.org/10.1021/ja204989p>
22. Bruk L.G., Temkin O.N., Abdullaeva A.S., Timashova E.A., Bukina E. Yu., Odintsov K. Yu., Oshanina I.V. Coupled processes in carbon monoxide oxidation: Kinetics and mechanism of CO oxidation by oxygen in PdX<sub>2</sub>-organic solvent-water systems. *Kinetics and Catalysis.* 2010;51(5):678-690. <https://doi.org/10.1134/S0023158410050095>
23. Timashova E.A., Putin A. Yu., Bychkova L.G., Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V. The conjugated process of carbon monoxide oxidation and cyclohexane hydrocarboxylation to cyclohexanecarboxylic acid. *Vestnik MITKHT = Fine Chem. Technol.* 2014;9(3):57-63 (in Russ.).
24. Bruk L.G., Temkin O.N., Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V. Mechanistic Study of Acetylene Carbonylation to Anhydrides of Dicarboxylic Acids in Solution of Palladium Complexes. *Mol. Catal.* 1995;104(1):9-16. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00108-2](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00108-2)
25. Golodov V.A., Sheludyakov, Yu.L., Di R.I. Fokanov V.K. Role of intermediate carbonyl-complexes in reduction of Pd(II) and Cu(II) by carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis.* 1977;18(1):193-196.

26. Sheludyakov Yu.L., Golodov V.A. Catalytic copper(II) reduction by carbon monoxide in a hydrochloric acid medium. *J. Mol. Catalysis*. 1980;7(3):383-388. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80065-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80065-4)
27. Голодов В.А., Куксенко Е.Л., Танеева Г.В. Катализ соединениями Cu(I) реакции восстановления комплексов Pd(II) окисью углерода в водных растворах. *Кинетика и катализ*. 1982;23(1):248-249.
28. Голодов В.А., Куксенко Е.Л., Танеева Г.В., Алексеев А.М., Геминова М.В. Восстановление солей меди(II) окисью углерода в водных растворах комплексов палладия(II). *Кинетика и катализ*. 1984;25(2):268-272.
29. Грузинская Н.Г., Джумакаева Б.С., Голодов В.А. Восстановление комплексов Pd(II) оксидом углерода в водных растворах. Влияние окислителей. *Кинетика и катализ*. 1995;36(2):211-215.
30. Шестакова В.С., Куперман А.Ф., Брайловский С.М., Темкин О.Н. Кинетика и механизм окисления окиси углерода хлоридом трехвалентного железа в водных растворах хлористого палладия. *Кинетика и катализ*. 1981;22(2):370-374.
31. Golodov, V.A., Glubokovskikh, N.G., Taneeva, G.V. Catalytic reduction of Fe(III) by CO in the presence of Pd(II) complexes in aqueous-solutions. *Reaction Kinetics and Catalysis Lett.* 1983;22(1-2):101-105. <https://doi.org/10.1007/BF02064814>
32. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Шестакова В.С., Куперман А.Ф. О механизме присоединения воды к молекулам ацетилена, этилена и оксида углерода, координированным комплексами металлов. *Кинетика и катализ*. 1981;22(6):1446-1149.
33. Golodov, V.A., Jumakaeva, B.S. Catalytic oxidation of CO by heteropolyacids (HPA) and dioxygen in the presence of Pd(II) salt-HPA-H<sub>2</sub>O system. *J. Mol. Catalysis*. 1986;35(3):309-315. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)87078-X](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87078-X)
34. Жижина Е.Г., Кузнецова Л.А., Матвеев К.И. Окисление СО в СО<sub>2</sub> фосфорновольфрамванадиевыми гетерополиоксидными в присутствии аквакомплекса Pd(II). *Кинетика и катализ*. 1988;29(1):130-135.
35. Golodov V.A., Fasman A.V., Sokolsky D.V. Catalytic activation of carbon monoxide in homogeneous and heterogeneous systems. In: *Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis*, Miami Beach, Fla., 20-26 August, 1972. Amsterdam, London, NJ: Elsevier, 1973.
36. Кузнецова Л.И., Матвеев К.И., Жижина Е.Г. Окисление оксида углерода дикислородом в присутствии палладиевых катализаторов. Перспективы создания новых низкотемпературных катализаторов реакции. *Кинетика и катализ*. 1985;26(5):1029-1043.
37. Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Кузнецова Л.И. Окисление оксида углерода в диоксид углерода *n*-бензохиноном в присутствии аквакомплекса Pd(II). *Кинетика и катализ*. 1985;26(6):1349-1354.
38. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г. Состояние комплексов палладия в каталитической системе PdBr<sub>2</sub>-LiBr-CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O, используемой для получения янтарного ангидрида. *Журн. физ. химии*. 2019;93(2):199-207. <https://doi.org/10.1134/S0044453719010230>
39. Ademi L., Constable E.C., Neuburger M., Schaffner S., Housecroft C.E. Trans-Diacetonitriledibromopalladium (II). *Acta Crystallographica. Section E: Structure Reports Online*. 2006;62(5), c. m1059-m1061. <https://doi.org/10.1107/S1600536806013377>
40. Volchenskova, I.I., Yatsimirskii, K.B. State of Palladium Chloride in the system of acetonitrile – chloride anion. *Zh. Neorg. Khim. = Russian J. Inorg. Chem.* 1973; 18(7):1875-1882 (in Russ.).
26. Sheludyakov Yu.L., Golodov V.A. Catalytic copper (II) reduction by carbon monoxide in a hydrochloric acid medium. *J. Mol. Catalysis*. 1980;7(3):383-388. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(80\)80065-4](https://doi.org/10.1016/0304-5102(80)80065-4)
27. Golodov V.A., Kuksenko E.L., Taneeva G.V. Catalysis of the reduction of Pd(II) complexes by carbon-monoxide in aqueous-solutions, by means of Cu(I) compounds. *Kinetics and Catalysis*. 1982; 23(1):212-213.
28. Golodov, V.A., Kuksenko, E.L., Taneeva, G.V., Alekseev, A.M., Geminova, M.V. Reduction of copper(II) salts by carbon monoxide in aqueous solutions of palladium(II) complexes. *Kinetics and Catalysis*. 1984; 25(2):268-272.
29. Gruzinskaja N.G., Jumakaeva, B.S., Golodov, V.A. Reduction of Pd(II) complexes by carbon monoxide in aqueous solutions. The effect of oxidants. *Kinetics and Catalysis*. 1995; 36(2):191-195.
30. Sheludyakova, V.S., Kuperman A.F., Brailovsky S.M., Temkin O.N. Kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation by ferric – chloride aqueous palladium chloride solutions. *Kinetics and Catalysis*. 1981; 22(2):279-283.
31. Golodov, V.A., Glubokovskikh, N.G., Taneeva, G.V. Catalytic reduction of Fe(III) by CO in the presence of Pd(II) complexes in aqueous-solutions. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1983; 22(1-2):101-105. <https://doi.org/10.1007/BF02064814>
32. Brailovsky S.M., Temkin O.N. Shestakova, V.S., Kuperman A.F. Mechanism of the addition of water to molecules of acetylene, ethylene and carbon-monoxide coordinated by metal complexes. *Kinetics and Catalysis*. 1981; 22(6):1149-1152.
33. Golodov, V.A., Jumakaeva, B.S. Catalytic oxidation of CO by heteropolyacids (HPA) and dioxygen in the presence of Pd(II) salt-HPA-H<sub>2</sub>O system. *J. of Mol. Catalysis*. 1986; 35(3):309-315. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(86\)87078-X](https://doi.org/10.1016/0304-5102(86)87078-X)
34. Zhizhina E.G., Kuznetsova L.I., Matveev K.I. Oxidation of CO to CO<sub>2</sub> by phosphotungstovanadic heteropolyacids in the presence of Pd(II) aquacomplex. *Kinetics and Catalysis*. 1988; 29(1):113-117.
35. Golodov V.A., Fasman A.V., Sokolsky D.V. Catalytic activation of carbon monoxide in homogeneous and heterogeneous systems. In: *Proceeding of the Fifth International Congress on Catalysis*, Miami Beach, Fla., 20-26 August, 1972. Amsterdam, London, NJ: Elsevier, 1973.
36. Kuznetsova, L.I., Matveev K.I., Zhizhina, E.G. Oxidation of carbon-monoxide by dioxygen in the presence of palladium catalysts – prospects for the creation of new, low-temperature catalysts for the reaction. *Kinetics and Catalysis*. 1985; 26(5):887-900.
37. Zhizhina E.G., Matveev K.I., Kuznetsova L.I. Oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide by *p*-benzoquinone in the presence of an aqua-complexes of Pd(II). *Kinetics and Catalysis*. 1985; 26(6):1161-1167.
38. Putin, A.Y., Katsman, E.A., Bruk, L.G., State of Palladium Complexes in the PdBr<sub>2</sub>-LiBr-CH<sub>3</sub>CN-H<sub>2</sub>O Catalytic System, Used to Obtain Succinic Anhydride. *Russian J. Phys. Chem. A*. 2019; 93(2):222-230. <https://doi.org/10.1134/S0036024419010230>
39. Ademi L., Constable E.C., Neuburger M., Schaffner S., Housecroft, C.E. Trans-Diacetonitriledibromopalladium (II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. 2006; 62(5), c. m1059-m1061. <https://doi.org/10.1107/S1600536806013377>
40. Volchenskova, I.I., Yatsimirskii, K.B. State of Palladium Chloride in the system of acetonitrile – chloride anion. *Zh. Neorg. Khim. = Russian J. Inorg. Chem.* 1973; 18(7):1875-1882 (in Russ.).

40. Волченкова И.И., Яцимирский К.Б., Состояние хлорида палладия(II) в системе ацетонитрил – хлорид-ион. *Журн. неорган. химии*. 1973;18(7):1875-1882.
41. Andreini B.P., Dellamico D.B., Calderazzo F., Venturi M.G., Pelizzi G. Carbonyl complexes of noble metals with halide ligands. II. Palladium(II): Preparation of  $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{CO})_2$  and  $[\text{Pd}_3(\text{CO})]^-$ : crystal structures of  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PdX}_3(\text{CO})]$  X : Cl or Br). *J. Organomet. Chem.* 1988;354(3):369-380. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)80662-4](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)80662-4)
42. Стромнова Т.А., Моисеев И.И. Карбонильные комплексы палладия. *Успехи химии*. 1998;67(6):542-572.
43. Colton R., Farthing R.H., McCormick M.J. Carbonyl halides of the group VIII transition metals: VI. Compounds of palladium(I). *Austral. J. Chem.* 1973;26(12):2607-2614. <https://doi.org/10.1071/CH9732607>
44. Goggin P.L., Mink J. Palladium(I) carbonyl halide complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974;(5):534-540. <https://doi.org/10.1039/DT9740000534>
45. Кулик А.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г., Заводник В.Е., Бельский В.К., Минин В.В. Карбонилбромидные комплексы палладия(I) и палладия(0). *Изв. АН. Сер. Хим.* 2005;6: 1349-1355.
46. Goggin P.L., Goodfellow R.J., Herbert I.R., Orpen A.G. Bridging by carbonyl vs. halide ligands: X-ray crystal structure of  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$ . *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981:1077-1079. <https://doi.org/10.1039/C39810001077>
47. Кулик А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Александров Г.Г., Нефёдов С.Е., Еременко И.Л. Кристаллическая структура Pd(I) карбонилхлоридного комплекса  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$ . *Докл. Акад. наук*. 2002;42:218-220.
48. Baig S., Richard B., Serp P., Mijoule C., Hussein K., Gulhery N., Barhelat J., Kalck P. Synthesis and theoretical study of a series of dipalladium(I) complexes containing the  $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$  core. *Inorg. Chem.* 2006;45:1935-1944. <https://doi.org/10.1021/ic050910n>
49. Li H., Chen G.X., Yang H.Y., Wang X.L., Liang J.H., Liu P.X., Chen M., Zheng N.F. Shape-controlled synthesis of surface-clean ultrathin palladium nanosheets by simply mixing a dinuclear Pd(I) carbonyl chloride complex with  $\text{H}_2\text{O}$ . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013;52(32):8368-8372. <https://doi.org/10.1002/ange.201303772>
50. Mimoun H. Oxygen transfer from inorganic and organic peroxides to organic substrates: A common mechanism? *Angew. Chem. Int. Ed.* 1982;21(10):734-750. <https://doi.org/10.1002/anie.198207341>
41. Andreini B.P., Dellamico D.B., Calderazzo F., Venturi M.G., Pelizzi G. Carbonyl complexes of noble metals with halide ligands. II. Palladium(II): preparation of  $\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{CO})_2$  and  $[\text{Pd}_3(\text{CO})]^-$ : crystal structures of  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PdX}_3(\text{CO})]$  X : Cl or Br). *J. Organomet. Chem.* 1988; 354(3):369-380. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(88\)80662-4](https://doi.org/10.1016/0022-328X(88)80662-4)
42. Stromnova T.A., Moiseev I.I. Palladium carbonyl complexes. *Russian Chem. Rev.* 1998;67(6):485-514. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n06ABEH000414>
43. Colton R., Farthing R.H., McCormick M.J. Carbonyl halides of the group VIII transition metals: VI. Compounds of palladium (I). *Austral. J. Chem.* 1973;26(12):2607-2614. <https://doi.org/10.1071/CH9732607>
44. Goggin P.L., Mink J. Palladium (I) carbonyl halide complexes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1974;(5):534-540. <https://doi.org/10.1039/DT9740000534>
45. Kulik A.V., Temkin O.N., Bruk L.G., Zavadnik V.E., Belsky V.K., Minin V.V. Palladium(I) and palladium(0) carbonyl bromide complexes. *Russian Chemical Bulletin*. 2005; 54(6):1391-1397. <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0416-z>
46. Goggin P.L., Goodfellow R.J., Herbert I.R., Orpen A.G. Bridging by carbonyl vs. halide ligands: X-ray crystal structure of  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2\text{Cl}_4]$ . *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981:1077-1079. <https://doi.org/10.1039/C39810001077>
47. Kulik, A.V., Bruk, L.G., Temkin, O.N., Aleksandrov, G.G., Nefedov, S.E., Eremenko, I.L. Crystal structure of the Pd(I) carbonyl chloride complex  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$ . *Doklady Chemistry*. 2002;383(2):69-71. <https://doi.org/10.1023/A:1014731323864>
48. Baig S., Richard B., Serp P., Mijoule C., Hussein K., Gulhery N., Barhelat J., Kalck P. Synthesis and theoretical study of a series of dipalladium (I) complexes containing the  $\text{Pd}_2(\mu\text{-CO})_2$  core. *Inorg. Chem.* 2006;45:1935-1944. <https://doi.org/10.1021/ic050910n>
49. Li H., Chen G.X., Yang H.Y., Wang X.L., Liang J.H., Liu P.X., Chen M., Zheng N.F. Shape-controlled synthesis of surface-clean ultrathin palladium nanosheets by simply mixing a dinuclear Pd(I) carbonyl chloride complex with  $\text{H}_2\text{O}$ . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013;52(32):8368-8372. <https://doi.org/10.1002/ange.201303772>
50. Mimoun H. Oxygen transfer from inorganic and organic peroxides to organic substrates: A common mechanism? *Angew. Chem. Int. Ed.* 1982;21(10):734-750. <https://doi.org/10.1002/anie.198207341>

#### Об авторах:

**Ошанина Ирина Валерьевна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0003-4986-3010>

**Голобородько Софья Игоревна**, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86). <https://orcid.org/0000-0001-5390-989X>

**Робинова Екатерина Алексеевна**, студентка кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0001-9685-8623>

**Руснак Илья Николаевич**, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0002-3177-8515>

**Никифоров Сергей Александрович**, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0003-0460-4007>

**Прохоров Сергей Александрович**, студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0001-5917-8362>

**Темкин Олег Наумович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0002-5991-1154>

**Калия Олег Леонидович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры общей химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д.86). <https://orcid.org/0000-0002-6528-8215>

#### **About the authors:**

**Irina V. Oshanina**, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-4986-3010>

**Sofya I. Golobrood'ko**, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-5390-989X>

**Ekaterina A. Robinova**, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-9685-8623>

**Ilya N. Rusnak**, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-3177-8515>

**Sergey A. Nikiforov**, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-0460-4007>

**Sergey A. Prokhorov**, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-5917-8362>

**Oleg N. Temkin**, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-5991-1154>

**Oleg L. Kaliya**, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the Department of General Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-6528-8215>

*Поступила: 19.08.2019; Получена после доработки: 24.10.2019; Принята к опубликованию: 28.11.2019.  
Submitted: August 19, 2019; Reviewed: October 24, 2019; Accepted: November 28, 2019.*