

УДК 541.127+546.98:386

## ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА *n*-БЕНЗОХИНОНОМ, ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II) В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ АЦЕТОНИТРИЛ–ВОДА И ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ–ВОДА

© 2019 г. Г. Е. Ефремов<sup>1</sup>, Е. А. Бовырина<sup>1</sup>, А. В. Подтягина<sup>1</sup>, И. В. Ошанина<sup>1</sup>, О. Н. Темкин<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), просп. Вернадского, 86, Москва, 119571, Россия

\*E-mail: olegtemkin@mail.ru

Поступила в редакцию 03.07.2018 г.

После доработки 21.08.2018 г.

Принята к публикации 27.08.2018 г.

Выбраны оптимальные условия реакций окисления этилена и циклогексена в системе ацетонитрил (AN)–вода в условиях существования комплексов  $\text{Pd}(\text{AN})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}^{2+}$ . Показано, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  окисляет гидрохинон ( $\text{QH}_2$ ) в ацетонитрильных растворах и в ионной жидкости (ИЖ) ( $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ ), причем скорости окисления этилена в ИЖ  $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$  в присутствии Q и  $\text{QH}_2$  одинаковы. Показано, что твердые и растворимые фталоцианиновые комплексы железа катализируют окисление олефинов кислородом в кислых ацетонитрильных средах, превращая *n*-бензохинон в третий катализатор процесса. Определены наблюдаемые константы скорости первого порядка реакции окисления гидрохинона кислородом. Установлено, что использованные системы ИЖ– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$  не являются подходящими средами для синтеза циклогексанона вследствие образования побочных продуктов превращения циклогексена.

**Ключевые слова:** этилен, циклогексен, окисление, ацетонитрил, ионные жидкости, *n*-бензохинон, пероксид водорода, кислород, катионные комплексы, палладий

**DOI:** 10.1134/S0453881119010052

Интерес к катализу катионными комплексами палладия реакций окисления олефинов вызван рядом причин: сильно выраженной суперэлектрофильностью катионных комплексов металлов (Hg, Pt, Pd, Rh и Au) в различных реакциях [1–14], необычным кинетическим поведением катионных комплексов палладия [7, 11, 15, 16] в так называемом Вакер-окислении олефинов [17, 18], а также их высокой активностью в реакции окисления циклогексена (ЦГ) до циклогексанона (ЦГ-он) в водно-органических бинарных растворителях [7, 11, 19, 20] по сравнению с процессами в классических каталитических системах в растворах хлоридных комплексов палладия [21–23], что делает этот процесс перспективной технологией производства циклогексанона.

Ранее в Лаборатории кинетики и катализа Кафедры химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ была получена следующая

информация по системе ацетонитрил (AN)–вода с окислителем *n*-бензохиноном (Q).

1. Изучена кинетика и предложена кинетическая модель процесса окисления циклогексена в системе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--HClO}_4\text{--LiClO}_4\text{--CH}_3\text{CN--H}_2\text{O}$  [11].

2. Исследован процесс формирования активных комплексов  $\text{Pd}(\text{AN})_x(\text{H}_2\text{O})_{4-x}^{2+}$  методами ЯМР и электронной спектроскопии [24].

3. Установлена бимодальная зависимость начальной скорости окисления циклогексена от мольной доли воды ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ) [20] и изучены фазовые равновесия в системе циклогексен–ацетонитрил–вода [20, 25].

4. Измерены кинетические изотопные эффекты в реакциях окисления циклогексена и этилена в системе  $\text{AN--H}_2\text{O/D}_2\text{O}$  [15] и в реакции окисления этилена в системе  $\text{AN--H}_2\text{O--C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$  [16].

5. Изучена кинетика окисления этилена *n*-бензохиноном, и предложена кинетическая модель для начальных скоростей реакции [26].

Впервые *n*-бензохинон в качестве стехиометрического окислителя олефинов до карбонильных соединений в растворах хлоридных комплексов палладия был применен Моисеевым и сотр. [18, 27]. *n*-Бензохинон и сульфонафтохинон использовались также и в водных растворах катионных комплексов палладия(II) [28, 29] без дополнительной стабилизации  $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  лигандами. Использование хинонов в качестве стехиометрических окислителей в растворах катионных комплексов в кислых средах свидетельствует об окислении гидридных комплексов палладия хинонами на этапе регенерации  $\text{Pd}^{2+}$  или о стабилизации комплексов  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pd}_2^{2+}$  комплексобразованием с хинонами ( $\text{Pd}(\text{Q})^0$ ,  $\text{Pd}(\text{Q})_2^0$  и  $\text{Pd}_2(\text{Q})^{2+}$ ). При взаимодействии этих комплексов с протоном происходит регенерация Pd(II) (см., например, [30]). Известно также использование других стехиометрических окислителей в реакциях окисления олефинов в растворах комплексов палладия –  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ROOH [31–33] и  $\text{O}_2$  [34–37].

Кислород в качестве окислителя олефинов и диенов в растворах комплексов палладия применяют непосредственно (например, [35]), с катализаторами активации кислорода (комплексы Co(II) с различными порфиринами [38]) или в присутствии третьего катализатора – *n*-бензохинона (Q) [6, 39–41]. При этом комплексы Co(II) [39–41], Cu(II) [42, 43] и фталоцианинат Fe(II) [6, 41] применяют для катализа окисления гидрохинона ( $\text{QH}_2$ ) кислородом, используя  $\text{QH}_2$  в качестве компонента исходной каталитической системы.  $\text{QH}_2$  окисляется кислородом в хлороформе при катализе комплексами Co(II) и Mn(II) с макроциклическими лигандами [44]. Известно также окисление  $\text{QH}_2$  пероксидом водорода в ацетонитриле, катализируемое бромидными комплексами Cu(II), Fe(II), Co(II) и Mn(II) [45].

Для дальнейшего развития этой области окисления олефинов и выбора бинарных растворителей для проведения процесса окисления циклогексена было необходимо исследовать возможность применения таких окислителей, как  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ , в сильно кислых средах в условиях существования катионных комплексов палладия в водно-органических растворителях, а также катализаторов регенерации *n*-бензохинона окислением гидрохинона стехиометрическими окислителями ( $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{O}_2$ ). Кроме того, для решения ряда технологических задач процесса окисления цикло-

гексена было необходимо исследовать возможность использования ионных жидкостей (ИЖ), применяемых в процессах окисления [46–51], в качестве бинарных растворителей ИЖ–вода в условиях существования катионных комплексов палладия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Использованные реактивы

В работе использовали следующие реактивы: ацетонитрил  $\text{CH}_3\text{CN}$  (ТУ 2636-092-44493179-04, “ч.”,  $\rho = 0.7828 \text{ г/см}^3$ ), хлорную кислоту  $\text{HClO}_4$  (“AcrosCAS”, 70%), этилен (ГОСТ 25070-87), *n*-бензохинон (“Acros organics”, 99%) (перед опытами *n*-бензохинон возгоняли) и перхлорат лития (безводн.)  $\text{LiClO}_4$  (ТУ 6-09-3360-73, “ч.”).

Тример диацетата палладия  $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$  получали окислением Pd-черни азотной кислотой (конц.) в среде ледяной уксусной кислоты [52, 53]. Подтверждением тримерной кристаллической структуры полученного диацетата палладия и отсутствия примесей кето-поли-формы являлась его хорошая растворимость в органических растворителях [54].  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры растворов  $\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$  в  $\text{CDCl}_3$  подтвердили симметричную структуру молекулы с шестью эквивалентными ацетатными группами и отсутствие заметных количеств нитритных комплексов палладия [55, 56].

Ионные жидкости – тетрафтороборат бутилметилимидазолия  $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$  (ИЖ-1) с содержанием > 97% и гексафторофосфат бутилметилимидазолия  $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$  (ИЖ-2) с содержанием > 98.5% произведены фирмой “Merck”, а трифлат триэтиламония  $\text{TEA}^+\text{Tf}^-$  (ИЖ-3) с содержанием > 99% был синтезирован нами. Чистоту ИЖ проверяли  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{19}\text{F}$  ЯМР-методами.

Фталоцианиновые комплексы металлов Fe и Co ( $\text{PcFe}$ ,  $\text{PcCo}$ ,  $^*\text{PcFe}$  и  $^*\text{PcCo}$ , где  $^*\text{Pc}$  – тетра-4-(*N*-дибутилсульфомаил)фталоцианин) были синтезированы в ГНЦ “НИОПИК”.

### Методика проведения опытов

Реакции окисления этилена *n*-бензохиноном и пероксидом водорода, гидрохинона кислородом и циклогексена кислородом проводили в вольметрической установке, помещенной в термостатируемый шкаф. Опыты проводили при  $30^\circ\text{C}$  в реакторе, снабженном магнитной мешалкой с числом оборотов 1000–1500 в минуту. Суммарный объем раствора в реакторе ~10 мл. Было уста-

новлено, что скорость реакции в реакторе с магнитной мешалкой не зависит от объема раствора в интервале 5–15 мл, что указывало на отсутствие диффузионных ограничений. Методика проведения опытов и приготовления катализаторов в ацетонитрильной системе подробно изложена в работах [11, 26]. Методика приготовления катализатора в ионных жидкостях описана ниже.

#### Анализ продуктов окисления

Продукты реакции анализировали методами газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрометрии. В случае системы AN–H<sub>2</sub>O кислоту перед анализом нейтрализовали бикарбонатом натрия или поташом. В случае ионных жидкостей после нейтрализации кислоты продукты экстрагировали диэтиловым эфиром или гексаном. Ацетальдегид после отдувки из ИЖ азотом определяли оксимным методом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Окисление этилена в бинарных растворителях

Как было отмечено выше, олефины весьма эффективно окисляются *n*-бензохиноном в системе AN–H<sub>2</sub>O в растворах палладиевых комплексов Pd(AN)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4-x</sub><sup>2+</sup>. Так, например, частота оборотов катализатора (ТОФ) в окислении этилена примерно в 130 раз выше, чем в растворах хлоридных комплексов [15, 26]. Исследование закономерностей формирования активных катионных комплексов Pd(II) показало [24], что возможно существование трех каталитических систем (III, IV и V), отличающихся распределением комплексов с различными значениями *x* (1, 2 и 3 соответственно) в исходном растворе Pd(OAc)<sub>2</sub>–HClO<sub>4</sub>–LiClO<sub>4</sub>–AN–H<sub>2</sub>O. Систему III готовили после 20-мин выдерживания свежеприготовленного раствора Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub>–AN с добавленной хлорной кислотой и водой. Для приготовления системы IV раствор Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>6</sub>–AN выдерживали 7 сут, затем добавляли к порции раствора хлорную кислоту и воду и через 20 мин вводили в реактор. Если систему IV (после добавления кислоты и воды) выдерживали еще 7 сут, то получали систему V. Эти три системы незначительно отличаются по каталитической активности в окислении этилена *n*-бензохиноном при α<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.67 м. д. [26]. LiClO<sub>4</sub> использовали для поддержания ионной силы раствора.

Исследование влияния мольной доли воды в системе AN–H<sub>2</sub>O на начальную скорость окисления этилена *n*-бензохиноном показало экс-

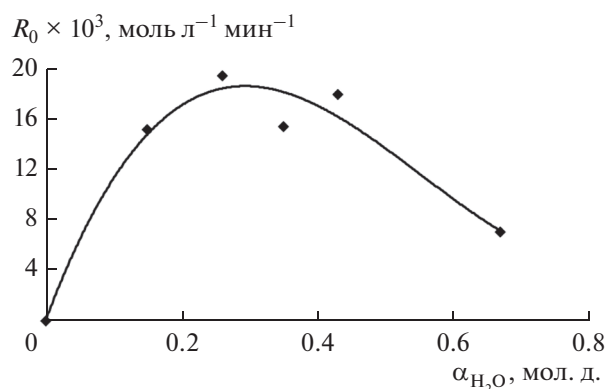


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции от мольной доли воды в каталитической системе III.  $P_{C_2H_4} = 0.87$  атм,  $[Pd]_{\Sigma} = 5.0 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[Q]_0 = 0.2$  моль/л,  $[HClO_4] = 0.2$  моль/л,  $[LiClO_4] = 0.3$  моль/л.

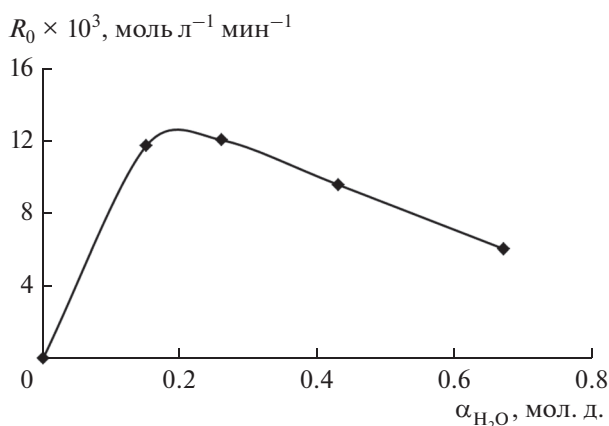


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от мольной доли воды в каталитической системе IV.  $P_{C_2H_4} = 0.87$  атм,  $[Pd]_{\Sigma} = 5.0 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[Q]_0 = 0.2$  моль/л,  $[HClO_4] = 0.2$  моль/л,  $[LiClO_4] = 0.3$  моль/л.

тремальные зависимости в области α<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0.2–0.3 мол. д. для каталитических систем III (рис. 1) и IV (рис. 2). Заметим, что в процессе окисления циклогексена в системе III [11, 20] была получена бимодальная зависимость начальной скорости от α<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. Как было показано в магистерской диссертации Мартыновым И.В. (Московский технологический университет (МИТХТ), 2016, неопубликованные данные) и в работе [24], в системе III в интервале 0.2–0.3 мол. д. воды сумма концентраций комплексов Pd(AN)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup> и Pd(AN)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>2+</sup> близка к 99% от суммарной концентрации палла-

**Таблица 1.** Влияние  $[QH_2]$  на скорость окисления этилена *n*-бензохиноном

№ опыта	[Q]	[QH <sub>2</sub> ]	$R_0(C_2H_4) \times 10^3$ , моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>
	моль/л		
1	2.0	—	5.33
2		0.06	5.34
3		0.10	5.67

$[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[HClO_4] = 0.2$  моль/л,  $[LiClO_4] = 0.3$  моль/л,  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д.

дия. Вероятно, что оптимальная концентрация суммы активных комплексов в менее активной системе IV в точке максимума достигается при меньшей мольной доле воды вследствие различных процессов, протекающих в ходе возникновения этих систем. В системе III вода и кислота реагируют с тримером ацетата палладия, а в системе IV — с ацетонитрильным комплексом мономерного ацетата палладия [24].

Повышение  $\alpha_{H_2O}$  более 0.8 мол. д. приводит к заметному снижению скорости реакции окисления этилена *n*-бензохиноном и к появлению неустойчивости каталитической системы. В интервале  $\alpha_{H_2O} = 0.8-0.93$  мол. д. в ходе процесса происходит частичное восстановление палладия до металла. Эти результаты свидетельствуют о важной роли ацетонитрила в качестве лиганда, стабилизирующего в растворе восстановленные формы катализатора (Pd(0) и Pd(I)). О специфической роли ацетонитрила можно судить и по результатам сравнения активности каталитических систем с различными компонентами бинарных растворителей (AN, диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО)). В системе, содержащей  $5 \times 10^{-4}$  М Pd, 0.2 М HClO<sub>4</sub>, 0.2 М Q, 0.3 М LiClO<sub>4</sub>, при  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д. скорость реакции окисления этилена ( $R_0(C_2H_4)$ , моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>) растет в ряду ДМФ ( $0.74 \times 10^{-3}$ ) < ДМСО ( $2.4 \times 10^{-3}$ ) < AN ( $5.5 \times 10^{-3}$ ).

Замена хлорной кислоты, использовавшейся в работах [11, 15, 16, 24], на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при одинаковой мольной концентрации снижает начальную скорость окисления этилена не более чем на 12%. Ра-

нее было установлено, что при  $[H^+] > 0.2$  моль/л скорость реакции остается практически постоянной до  $[H^+] = 0.5$  моль/л [26]. Эксперименты показали также, что существует линейная зависимость начальной скорости окисления от  $[Pd]_{\Sigma}$  [26] и что практическое постоянство ее наблюдается при добавках гидрохинона к раствору 0.2 М *n*-бензохинона (табл. 1). Скорость окисления этилена остается постоянной и при сравнении опытов с 0.1 М Q ( $7.22 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>) и с  $[Q]/[QH_2] = 1$  ( $7.21 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>).

Далее изучали возможность использования пероксида водорода в качестве стехиометрического окислителя в бинарных растворителях.

**Система AN–H<sub>2</sub>O с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** В “стандартной” каталитической системе с  $[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-4}$  моль/л и  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д. при 30°C не наблюдается ни разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при концентрации пероксида водорода 0.3 моль/л, ни поглощения этилена. И только при добавлении 0.2 М раствора *n*-бензохинона (в 1 мл AN) процесс окисления начинается, но идет с низкой скоростью ( $1.8 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>). Чтобы сделать эффект добавления *n*-бензохинона более заметным, увеличили в 5 раз концентрацию Pd(II) до  $2.5 \times 10^{-3}$  моль/л и  $\alpha_{H_2O}$  до 0.93 мол. д. При этом скорость окисления этилена только по H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> возросла практически от 0 до  $2.25 \times 10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>. После добавления *n*-бензохинона (0.18 моль/л) значение  $R_0$  резко выросло до  $4.2 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>. Повышение  $[H_2O_2]$  до 1.07 моль/л при тех же значениях  $\alpha_{H_2O}$  увеличивает скорость реакции в отсутствие *n*-бензохинона. Добавление же *n*-бензохинона ( $0.84 \times 10^{-3}$  моль/л) повышает скорость в ~2 раза, а при увеличении  $[HClO_4]$  до 1 моль/л скорость реакции возрастает до  $3.7 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>.

Таким образом, скорость окисления этилена пероксидом водорода в отсутствие *n*-бензохинона примерно в 18 раз ниже скорости с его добавкой ( $\alpha_{H_2O} = 0.93$  мол. д.) и растет с повышением  $[H_2O_2]$ ,  $[HClO_4]$  и  $\alpha_{H_2O}$ . Вероятно, взаимодействие H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с AN замедляет процесс окисления или ацетонитрильный комплекс Pd(0) медленнее окисляется пероксидом водорода. Увеличение  $\alpha_{H_2O}$  повышает скорость окисления пероксидом водорода, но уменьшает скорость окисления с добавленным *n*-бензохиноном.

Далее была проверена способность H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> окислять этилен в ацетонитрильной системе в присутствии гидрохинона (QH<sub>2</sub>). Оказалось, что этилен

в этих условиях окисляется со скоростью  $R_0(\text{C}_2\text{H}_4) = 1.0 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>.

[QH <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Pd]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$R_0(\text{C}_2\text{H}_4) \times 10^3$
моль/л				мол. д.	моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>
0.1	0.3	0.005	1.0	0.67	1.03

Поскольку H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> практически не окисляет этилен в отсутствие Q, заметная скорость окисления этилена в этом эксперименте свидетельствует о способности H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> окислять QH<sub>2</sub> без дополнительных катализаторов.

**Системы ИЖ–H<sub>2</sub>O.** Также использовали ионные жидкости, применяющиеся в окислительном катализе, включая Вакер-окисление [47], – BMIM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (ИЖ-1), BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (ИЖ-2) и ИЖ TEA<sup>+</sup>Tf<sup>-</sup> (ИЖ-3). По нашим и литературным [49] данным, ИЖ-1 хорошо смешивается с водой, образуя гомогенные системы вплоть до 76% H<sub>2</sub>O. ИЖ-2 растворяет воду до 5% при 25°C, а вода растворяет до 4% ИЖ-2. Активность каталитической системы в ИЖ в реакции окисления этилена *n*-бензохиноном с катализатором, добавленным в ИЖ в 1 мл AN, при V<sub>Σ</sub> = 10 мл представлена в табл. 2.

**Системы ИЖ–H<sub>2</sub>O с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** При [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.2 моль/л и [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.2 моль/л процесс окисления этилена пероксидом водорода в ИЖ-2 начинается в отсутствие *n*-бензохинона, но к 10-ой мин останавливается и только после добавления 0.1 М раствора *n*-бензохинона поглощение этилена происходит со скоростью 1.1 × 10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>, т.е. примерно в 3 раза ниже, чем без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Повышение [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] до 1 моль/л при совместном использовании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и *n*-бензохинона приводит к росту скорости окисления до 3.6 × 10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>. В ИЖ-1 при тех же условиях R<sub>0</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) равна 5.3 × 10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>.

Использование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с добавлением гидрохинона показало, что в ИЖ-2 гидрохинон очень быстро окисляется пероксидом водорода, поскольку скорости окисления этилена практически совпадают (с 0.1 М QH<sub>2</sub> (R<sub>0</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 2.4 × 10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup> и с 0.1 М Q (R<sub>0</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) = 3.0 × 10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>) (рис. 3). Увеличение [Pd]<sub>Σ</sub> в ИЖ приводит к пропорциональному росту скорости R<sub>0</sub>, а повышение [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] в 5 раз в ИЖ-2, содержащей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и QH<sub>2</sub>, также примерно в 5 раз повышает скорость окисления этилена. Отметим, что в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в ИЖ на кинетических

**Таблица 2.** Активность каталитических систем в ионных жидкостях в реакции окисления этилена *n*-бензохиноном

ИЖ	$\alpha_{\text{ИЖ}}$	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$\alpha_{\text{AN}}$	$R_0(\text{C}_2\text{H}_4) \times 10^3$ , моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>
	мол. д.			
BMIM <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.34	0.50	0.16	19.4
BMIM <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>		0.49	0.17	3.2
TEA <sup>+</sup> Tf <sup>-</sup>		0.49	0.17	21.6

[Q] = 0.2 моль/л, [Pd]<sub>Σ</sub> = 2.5 × 10<sup>-3</sup> моль/л, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.2 моль/л.

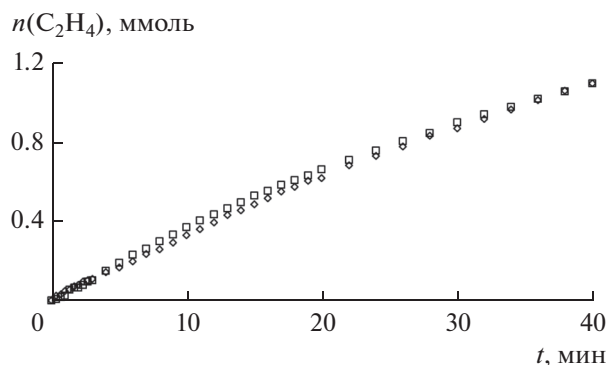
**Таблица 3.** Сравнение способов приготовления каталитических систем в ИЖ-1 при окислении этилена пероксидом водорода

Способ приготовления катализатора	Компонент	$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	$\alpha_{\text{ИЖ-1}}$	$R_0(\text{C}_2\text{H}_4) \times 10^3$ , моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>
	мол. д.			
AN	0.19 (AN)	0.43	0.38	4.42
УК	0.17 (УК)	0.46	0.37	2.47
ИЖ	–	0.66	0.34	1.24

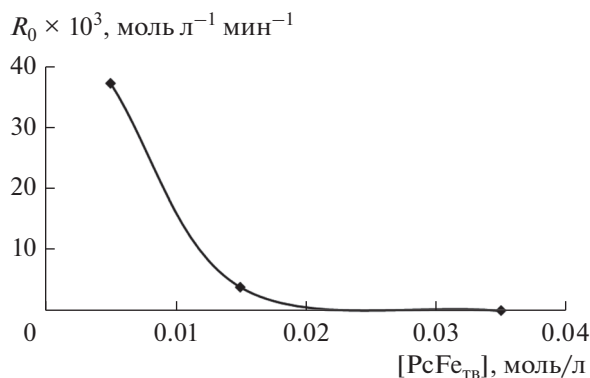
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.2 моль/л, [QH<sub>2</sub>] = 0.1 моль/л, [Pd]<sub>Σ</sub> = 2.5 × 10<sup>-3</sup> моль/л, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 моль/л.

кривых отсутствуют четко выраженные быстрые и медленные участки, характерные для реакций с участием хинонов в ацетонитрильных системах [11, 15, 26].

**Приготовление катализатора для систем, содержащих ИЖ.** В ходе изучения процесса окисления в ионных жидкостях возник вопрос о методике



**Рис. 3.** Зависимость количества поглощенного этилена от времени в присутствии *n*-бензохинона (□, 0.1 моль/л) или гидрохинона (◇, 0.1 моль/л). [Pd<sup>2+</sup>] = 2.5 × 10<sup>-3</sup> моль/л, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.2 моль/л, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1 моль/л,  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.46$  мол. д.,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.20$  мол. д.,  $\alpha_{\text{ИЖ-2}} = 0.34$  мол. д.



**Рис. 4.** Зависимость начальной скорости реакции окисления этилена от концентрации твердого фталоцианина железа.  $[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[Q] = 0.1$  моль/л,  $[HClO_4] = 0.2$  моль/л,  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д.,  $\alpha_{AN} = 0.33$  мол. д.,  $V_{\Sigma} = 10$  мл.

приготовления катализатора. Ранее каталитические системы III и IV готовили с AN. В реактор вносили 1 мл раствора  $Pd(OAc)_2$  с кислотой в AN. При работе с ионными жидкостями катализаторы готовили в 1 мл ацетонитрила, в уксусной кислоте (УК) и в ИЖ (навеску ацетата палладия растворяли в порции уксусной кислоты, добавляли хлорную или серную кислоты и выдерживали 20 мин или в 2 мл  $BMIM^+BF_4^-$ , добавляли 0.5 мл воды и 0.6 мл 92%-ной серной кислоты и также выдерживали 20 мин). Опыты показали, что лучшим способом является вариант с ацетонитрилом (табл. 3)

Отдувкой ацетальдегида азотом при 40–60°C из ИЖ-1 с  $[H_2SO_4] = 0.3$  моль/л,  $[QH_2] = 0.3$  моль/л и  $[H_2O_2] = 4.8$  моль/л в течение 2 ч получили 70% ацетальдегида на поглощенный этилен и небольшое количество  $CH_3COOH$  с селективностью ~8%. Интересно отметить, что в ИЖ-3 без  $Pd(II)$  при  $\alpha_{H_2O} = 0.56$  мол. д. и  $[H_2SO_4] = 1$  моль/л этилен поглощается с низкой скоростью (0.3 ммоль за 140 мин) с образованием небольшого количества этанола.

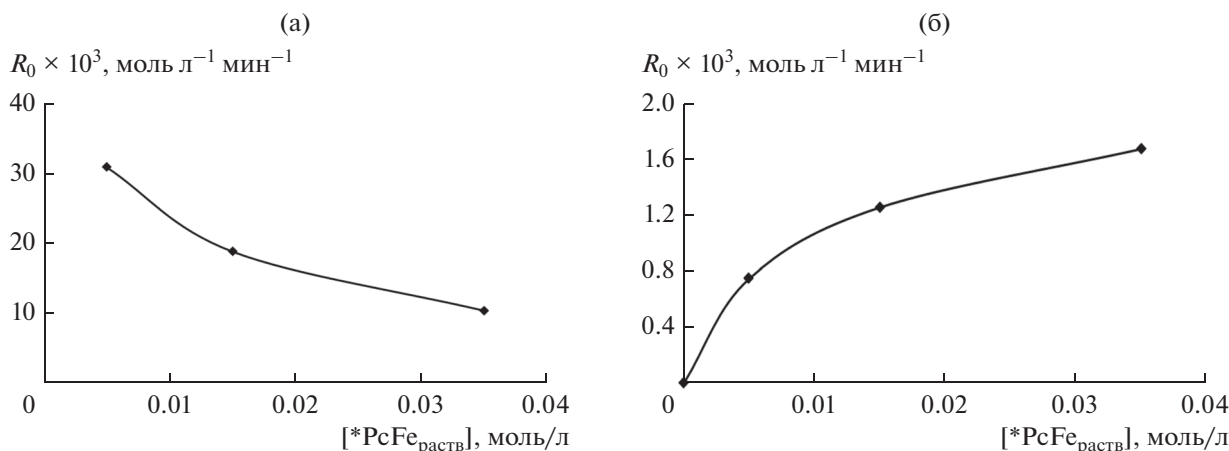
#### Выбор условий окисления гидрохинона кислородом в системе AN–H<sub>2</sub>O

В качестве катализаторов окисления  $QH_2$  использовали твердые  $PcFe_{ТВ}$ ,  $PcCo_{ТВ}$  и растворимые  $*PcFe_{раств}$ ,  $*PcCo_{раств}$ , а также  $Cu(OAc)_2$  при  $P_{O_2} = 0.87$  атм (30°C) в растворах с  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д. при следующих концентрациях реагентов:  $Pd(OAc)_2$  ( $5 \times 10^{-4}$  моль/л),  $HClO_4$  (0.1 моль/л) и

$QH_2$  (0.2 моль/л). Гидрохинон окисляется кислородом с заметной скоростью ( $R_0(O_2) = (5.0–5.76) \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>) только при больших концентрациях  $PcFe_{ТВ}$  (0.035–0.07 моль/л). При исследовании активности  $*PcFe_{раств}$  было установлено, что присутствие  $Pd(OAc)_2$  в концентрации  $5 \times 10^{-4}$  моль/л практически не влияет на скорость окисления гидрохинона ( $R_0(O_2) = (2.4–2.9) \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>). В случае кобальтовых катализаторов  $PcCo_{ТВ}$  и  $*PcCo_{раств}$  на порядок меньшая скорость окисления ( $3.9 \times 10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>) получена только при большой концентрации этих катализаторов (0.07 моль/л), хотя катализ порфириновыми и селеновыми комплексами  $Co(II)$  известен. Известно также, что  $Cu(OAc)_2$  катализирует окисление гидрохинона кислородом в  $CH_3COOH$  (50°C) [42] и в AN [43]. В AN процесс при 25°C протекает очень медленно (72 ч с выходом хинона 50%), и только при давлении  $P_{O_2} = 6–8$  атм процесс идет быстро и селективно. При этом  $CuSO_4$  в AN и при таких условиях не катализирует окисление  $QH_2$  [43].

Катализ ацетатом меди был нами протестирован при  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д. с хлорной (0.3 моль/л) и уксусной (0.35 моль/л) кислотами. В обоих случаях в течение 1 ч не наблюдалось поглощения кислорода. Между тем, известно, что  $Cu_2(OAc)_4 \cdot 2H_2O$  в этаноле быстро окисляет  $QH_2$  с образованием комплекса  $Cu^I(OAc)$  с  $Q - [Cu_2^{I}(syn-\mu_2-\eta^2\eta^2-Q)(OAc)_2] - c$  очень небольшим расстоянием  $Cu-Cu$  (2.73 Å) [57]. В опытах с хлорной и серной кислотами в условиях существования катионных комплексов  $Pd(II)-Cu(II)$  будет также находиться в виде  $Cu(ClO_4)_2$  и  $CuSO_4$ , т.е. преимущественно в катионной форме.

Отсутствие каталитического эффекта в реакции окисления  $QH_2$  в AN кислородом в этом случае связано, вероятно, с очень большими константами устойчивости ацетонитрильных комплексов  $Cu(I)-Cu(AN)_2^+$  и  $Cu(AN)_4^+$  в органических растворителях [58], достигающими  $10^4–10^6$ . Это обстоятельство отражается на величине окислительного потенциала пары  $Cu^{2+}/Cu^+$  в AN, равного 1.21 В по отношению к стандартному водородному электроду [59] (по сравнению с 0.15 В в воде). Вследствие указанных причин ацетонитрильные комплексы  $Cu(I)$  плохо окисляются кислородом, что и приводит к отсутствию катализа в реакции окисления гидрохинона.



**Рис. 5.** Зависимость начальной скорости окисления этилена (а) и гидрохинона (б) от концентрации растворимого фталоцианина железа.  $[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[Q] = 0.1$  моль/л,  $[HClO_4] = 0.2$  моль/л,  $\alpha_{H_2O} = 0.67$  мол. д.,  $\alpha_{AN} = 0.33$  мол. д.,  $V_{\Sigma} = 10$  мл.

При проведении процесса окисления этилена *n*-бензохиноном (0.1 моль/л) в стандартных условиях с  $[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-4}$  моль/л мы обнаружили, что присутствие твердого фталоцианината железа  $PcFe_{ТВ}$  (0.035 моль/л) полностью ингибирует процесс окисления. Оказалось, что только повышение концентрации Pd(II) на порядок и снижение количества  $PcFe_{ТВ}$  приводит к окислению этилена с начальными скоростями  $R_0(C_2H_4)$ , представленными на рис. 4. При нулевой концентрации  $PcFe_{ТВ}$  скорость окисления этилена *n*-бензохиноном при данном составе каталитической системы составляет  $\sim 72 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup>. Оказалось также, что скорости окисления кислородом  $R_0(O_2)$  образовавшегося  $QH_2$  (в концентрации 0.1 моль/л) в присутствии  $PcFe_{ТВ}$  падают при увеличении отношения  $[Fe]/[Pd] > 3$ . Среди возможных объяснений торможения  $PcFe_{ТВ}$  процесса окисления этилена *n*-бензохиноном наиболее вероятным является адсорбция катионных комплексов Pd(II) на поверхности фталоцианината железа, препятствующая активированию и окислению этилена палладием. Причины ингибирования активации  $O_2$  на активных центрах поверхности  $PcFe_{ТВ}$  при увеличении его количества пока не понятны. Интересно, что ингибирование процесса окисления этилена вероятным взаимодействием Pd(II) с фталоцианинатом железа происходит и в случае растворимого  $*PcFe_{раств}$  (рис. 5а), но в растворе этого комплекса процесс окисления  $QH_2$  протекает закономерно быстрее с ростом концентрации  $*PcFe_{раств}$  (рис. 5б).

В системе с  $*PcFe_{раств}$  при  $[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[Q] = 0.1$  моль/л и  $[H_2SO_4] = 0.2$  моль/л было обнаружено, что при увеличении  $[Fe]/[Pd]$  до 3 и 7 количество поглощенного этилена превышает стехиометрию по *n*-бензохинону примерно в 1.3 раза. ГЖХ-анализ обнаружил, кроме ацетальдегида, смесь трех изомерных линейных бутенов.

Аналогичное торможение процесса окисления олефина  $PcFe_{ТВ}$  было отмечено и при окислении циклогексена (ЦГ) *n*-бензохиноном в присутствии  $PcFe_{ТВ}$ , очищенного промыванием водой на фильтре (табл. 4), при малой концентрации Pd(II), когда  $QH_2$  практически не образуется при отношении  $[Fe]/[Pd] = 70$  (оп. 5), но введенный  $QH_2$  (оп. 4) окисляется кислородом.

Только повышение концентрации Pd(II) на порядок, как и в случае этилена, приводило к окислению циклогексена до циклогексанона, появ-

**Таблица 4.** Влияние  $[PcFe_{ТВ}]$  на процесс окисления циклогексена кислородом

№ опыта	[ЦГ]	[QH <sub>2</sub> ]	[Q]	[PcFe <sub>ТВ</sub> ]	$R_0(O_2) \times 10^3$ , моль л <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>
	моль/л				
4	0.16	0.2	—	0.035 (очищ.)	3.73
5	—	—	0.2	—	—

$[Pd]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[HClO_4] = 0.1$  моль/л,  $\alpha_{H_2O} = 0.32$  мол. д.

**Таблица 5.** Окисление циклогексена кислородом в присутствии  $\text{PcFe}_{\text{тв}}$ 

№ опыта	[ЦГ]	[ $\text{PcFe}_{\text{тв}}$ ]	$R_0(\text{O}_2) \times 10^3$ , моль $\text{л}^{-1}$ мин $^{-1}$	Время опыта, мин	Погло- щенный $\text{O}_2$	Окисленный $\text{QH}_2$	[ЦГ-он] (после опыта), моль/л	Выход ЦГ-он, %
	моль/л				ммоль			
6	0.16	0.01	0.85	40	0.13	0.26	0.091	57
7	0.16	0.005	1.26	90	0.28	0.57	0.085	53
8	0.16	0.0025	0.66	40	0.12	0.23	0.104	65

$[\text{Pd}]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Q}] = 0.1$  моль/л,  $[\text{HClO}_4] = 0.2$  моль/л,  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.32$  мол. д.,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.68$  мол. д.,  $V_{\Sigma} = 10$  мл.

лению  $\text{QH}_2$  и его окислению кислородом (табл. 5). Средняя за время опыта производительность по циклогексанону в оп. 6 и 8 составила 0.23–0.26 моль  $\text{л}^{-1}$  мин $^{-1}$ .

Исследование кинетики окисления  $\text{QH}_2$  в системе  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  кислородом показало, что реакция описывается уравнение первого порядка по  $\text{QH}_2$  в присутствии как твердого  $\text{PcFe}_{\text{тв}}$ , так и растворимого фталоцианинина железа  $^*\text{PcFe}_{\text{раств}}$  (табл. 6).

Понижение констант скорости в оп. 9 и 10 также пока не имеет объяснения. Окисление  $\text{QH}_2$  кислородом в присутствии  $\text{PcFe}_{\text{тв}}$  (0.035 моль/л) происходит и в ИЖ-1 ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.57$  мол. д.,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.22$  мол. д.,  $\alpha_{\text{ИЖ-1}} = 0.21$  мол. д.) со скоростью  $R_0(\text{O}_2) = 2.3 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$  мин $^{-1}$  и  $k = 27.7 \times 10^{-3}$  с $^{-1}$ .

#### Окисление циклогексена в бинарных растворителях

По результатам исследования реакции окисления этилена и гидрохинона в системах  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  и

**Таблица 6.** Константы скорости окисления  $\text{QH}_2$  кислородом в присутствии катализаторов  $\text{PcFe}$ 

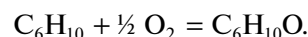
№ опыта	$\text{PcFe}$	$[\text{Pd}]_{\Sigma}$	$k \times 10^3$ , с $^{-1}$
	моль/л		
9	0.005 (тв.)	0.005	9.8
10	0.015 (тв.)	0.005	4.8
11	0.005 (раств.)	0.005	8.1
12	0.015 (раств.)	0.005	12.3
13	0.035 (раств.)	0.005	15.3

ИЖ– $\text{H}_2\text{O}$  были выбраны условия проведения реакции окисления ЦГ.

**Система  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  с *n*-бензохиноном.** Изучение фазовых равновесий в тройной системе  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{10}$  [20, 25] показало (рис. 6) наличие областей трехфазного (I) и двухфазного (II) расслаивания и гомогенной области (III) и позволило выбрать составы растворов в гомогенной и двухфазной областях для проведения реакции окисления циклогексена *n*-бензохиноном. В гомогенной области при  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$  мол. д. и  $[\text{ЦГ}]_0 = 0.15-0.16$  моль/л в системе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  ( $4 \times 10^{-3}$  моль/л)– $\text{HClO}_4$  (0.2 моль/л)– $\text{Q}$  (0.2 моль/л) при 30°C были получены следующие результаты (табл. 7).

Селективность процесса по циклогексанону (ЦГ-он) в двух опытах составляет 93%. Переход в двухфазную область (II) к растворам с  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.26$  мол. д.,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.64$  мол. д.,  $\alpha_{\text{ЦГ}} = 0.1$  мол. д. и с  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$  мол. д.,  $\alpha_{\text{AN}} = 0.08$  мол. д.,  $\alpha_{\text{ЦГ}} = 0.12$  мол. д. (реактор, укрепленный на вибраторе) сопровождается резким снижением селективности по ЦГ-ону до 45% в первой области ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.26$ , точка 1) и 10% во второй ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.8$ , точка 2). В этих системах на хроматограммах, кроме ЦГ и ЦГ-она, появились высококипящие продукты вероятной олигомеризации ЦГ [2]. Таким образом, переход к гетерогенным системам с большими концентрациями ЦГ приводит к его побочным превращениям в растворах, содержащих кислоту и  $\text{Pd}^{2+}$ .

Выше было показано (табл. 5), что циклогексен в системе  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  может окисляться кислородом в присутствии твердого фталоцианината железа и *n*-бензохинона:



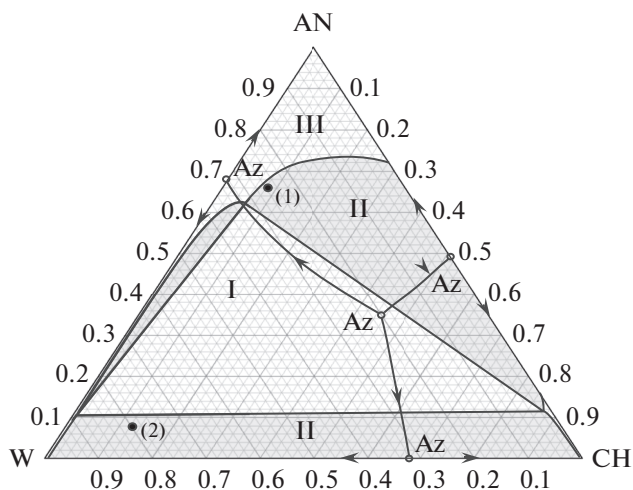


В результате равновесий жидкость–жидкость в системе AN–H<sub>2</sub>O–ЦГ–ЦГ-он было установлено [60], что гомогенная система может быть разделена на компоненты экстрактивной ректификацией. Для упрощения технологии выделения продукта циклогексанона целесообразно расширить набор органических высококипящих растворителей для водно-органических систем.

**Система ИЖ–H<sub>2</sub>O в окислении ЦГ.** В отличие от реакции окисления этилена, окисление ЦГ в системах с ИЖ протекает не столь эффективно и селективно. Так, например, в случае ИЖ-1 циклогексен превращается в присутствии серной кислоты и без ацетата палладия с образованием высококипящих олигомеров. При этом циклогексанон, введенный в раствор, содержащий катионные комплексы палладия, не превращается в течение 1 ч. В системе с ИЖ-3 циклогексен практически не окисляется *n*-бензохиноном в течение 30 мин – в экстракте (диэтиловый эфир) обнаружено ~96% исходного ЦГ. Окисление ЦГ кислородом в ИЖ-1 в присутствии гидрохинона и  $PcFe_{тв}$  в течение 2 ч привело к полному превращению ЦГ, но к небольшим выходам ЦГ-она и продукта гидратации ЦГ – циклогексанола (5.5%). В экстракте диэтилового эфира методом хромато-масс-спектрометрии обнаружены 2-циклогексен-1-ол, 2-циклогексен-1-он, бензол и насыщенные продукты олигомеризации ЦГ (додекан и др.), а также продукты окисления олигомеров (гексадеценная, октадеценная и другие кислоты). По-видимому, более сильные кислотные свойства ИЖ-1 с 0.2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и приводят к катализу реакций неокислительного типа – олигомеризации ЦГ и его гидратации. Введение  $PcFe_{тв}$ , вероятно, также способствует побочным превращениям ЦГ. Образование бутенов из этилена, как отмечалось выше, было обнаружено и в ацетонитрильной системе при проведении реакции в присутствии  $PcFe_{тв}$ .

Переход к двухфазным системам в случае ИЖ-1 и ИЖ-2 в условиях повышения концентрации ЦГ в каталитической системе приводит к снижению селективности по ЦГ-ону до 10–30% в реакции окисления ЦГ *n*-бензохиноном.

Из полученных результатов следует, что изученные ИЖ не являются подходящими средами для реакции окисления ЦГ. Возможно, ИЖ с менее выраженными кислотными свойствами [49] окажутся более подходящими в качестве компонентов бинарных растворителей для этой реакции, катализируемой катионными комплексами палладия.



**Рис. 6.** Диаграмма фазового равновесия тройной системы вода (W)–ацетонитрил (AN)–циклогексен (CH), содержащая области трехфазного (I) и двухфазного (II) (затемненная) расслаивания и гомогенную область (III), а также расположение выбранных точек состава (1) и (2) [25]. Az – азеотроп.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение закономерностей реакции окисления этилена *n*-бензохиноном в системе AN–H<sub>2</sub>O в условиях существования катионных комплексов палладия показало, что оптимальными условиями при 30°C являются:  $\alpha_{H_2O} = 0.3$  мол. д., [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.2 моль/л, [Q] = 0.1–0.2 моль/л при  $P_{C_2H_4} = 0.8–0.9$  атм. Селективность по ацетальдегиду составляет не менее 95%. Показано, что скорость окисления этилена пероксидом водорода в этой системе очень низка и возрастает примерно

**Таблица 7.** Изменение концентраций ЦГ и ЦГ-она во время опытов

№ опыта	<i>t</i> , мин	[ЦГ]	[ЦГ-он]
		моль/л	
14	0	0.153	0
	1	0.091	0.043
	30	0	0.124
	60	0	0.137
15	0	0.154	0
	1	0.100	0.077
	45	0	0.154
	–	–	–

в 10 раз только при добавлении *n*-бензохинона в раствор.

Окисление циклогексена *n*-бензохиноном в гомотенных условиях целесообразно проводить при  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 0.3$  мол. д. (возможно и при 0.6–0.7 мол. д.),  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2$  моль/л,  $[\text{Q}] = 0.1$  моль/л и  $[\text{ЦГ}] < 0.2$  моль/л. Селективность по ЦГ-ону достигает 93%.

Сравнение активности каталитических систем в окислении ЦГ в бинарных растворителях (с катионными комплексами палладия) с водными или водно-органическими каталитическими системами на основе хлоридных комплексов Pd(II) с окислителями хиноном и  $\text{CuCl}_2$  весьма затруднительно. Сравнение величин TOF для различных каталитических систем корректно только при одинаковых концентрациях субстрата и, конечно, при одинаковых порядках по субстрату и катализатору (при использовании  $[\text{M}]_{\Sigma}$ , см. обзор в [61]). Особенно сложно судить о порядках величин активности при определении TOF по начальным скоростям реакции в случае различных кинетических моделей [11] с разной структурой наблюдаемых констант скорости. По данным работы [7], переход к катионным комплексам Pd(II) в кислых растворах в бинарном растворителе  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  приводит к ускорению процесса окисления ЦГ в ~50 раз по сравнению со всеми известными системами. Из этой работы, к сожалению, не ясно, как была получена эта величина. Если принять первый порядок по ЦГ, по данным работы [7], можно оценить величину наблюдаемой константы скорости ( $k \approx 0.08$  мин<sup>-1</sup>) и рассчитать TOF для  $[\text{ЦГ}] = 0.16$  моль/л и  $[\text{Pd}]_{\Sigma} = 5 \times 10^{-3}$  моль/л. Получим  $\text{TOF} = 2.56$  мин<sup>-1</sup>. По результатам работ [11, 20] и нашей работы, значения TOF в системе  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  (по начальным скоростям) находятся в интервале 9–25 мин<sup>-1</sup> (30°C). В растворах хлоридных комплексов палладия при  $[\text{Cl}]/[\text{Pd}] = 19.2$  и том же окислителе *n*-бензохиноне  $\text{TOF} = (0.6-4.3) \times 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> [22] (25°C). В этанольном растворе  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [23] при 60°C  $\text{TOF} = 0.3$  мин<sup>-1</sup>.

Окисление этилена в ИЖ-1, ИЖ-2 и ИЖ-3 *n*-бензохиноном протекает эффективно со скоростями, близкими к системе  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$ . При этом скорости окисления этилена пероксидом водорода существенно выше, чем в ацетонитрильной системе. Показано также, что в ионных жидкостях гидрохинон окисляется пероксидом водорода до хинона, причем скорости с добавками как Q, так и  $\text{QH}_2$  практически одинаковы. Установлено, что в присутствии катализатора активации кисло-

рода  $\text{PcFe}_{\text{тв}}$  гидрохинон окисляется кислородом в системах  $\text{AN}-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ИЖ}-\text{H}_2\text{O}$  с превращением *n*-бензохинона в третий катализатор процесса окисления олефинов ( $\text{Pd}^{2+}-\text{Q}-\text{PcFe}$ ) в соответствии с литературными данными [6, 39–41].

Определены наблюдаемые константы скорости первого порядка в реакции окисления гидрохинона кислородом. Большие концентрации  $\text{PcFe}$  (тв. и раств.) при  $[\text{PcFe}]/[\text{Pd}] > 3-7$  приводят к торможению процесса окисления этилена и циклогексена.

Использованные в работе ИЖ в присутствии серной кислоты оказались неподходящими средами для окисления циклогексена. Так, в ИЖ-1 происходит превращение циклогексена в побочные продукты неокислительного и окислительного типа даже при  $[\text{Pd}]_{\Sigma} = 0.01$  моль/л, а в ИЖ-3 процесс окисления при 25°C практически не идет.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10632, И.В. Ошанина, Г.Е. Ефремов).

Авторы выражают благодарность проф. Каля О.Л. и проф. Лукьянцу Е.А. за предоставленные образцы фталоцианиновых комплексов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sen A., Lai T.-W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4627.
2. *Sen A., Lai T.-W.* // Organometallics. 1982. V. 1. P. 415.
3. *Lai T.-W., Sen A.* // Organometallics. 1984. V. 3. P. 866.
4. *Hegedus L.S., Mulbern T.A., Asada H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 6224.
5. *Tsuji J., Minato M.* // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. № 32. P. 3683.
6. *Bäckvall J.-E., Hopkins R.B.* // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 23. P. 2885.
7. *Miller D.G., Wayner D.D.M.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2924.
8. *Scumov M., Balbolov E.* // Catal. Lett. 2000. V. 69. P. 103.
9. *Hahn C., Morvillo P., Vitagliano A.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. P. 419.
10. *Cucciolioto M., Amora A., Vitagliano A.* // Organometallics. 2005. V. 24. P. 3359.
11. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Захарова Д.С., Одинцов К.Ю., Кацман Е.А., Петров И.В., Истомина О.Ю.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 715.
12. *Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 2. С. 181.

13. Soriano E., Marco-Contelles J. // Top. Curr. Chem. 2011. V. 302. P. 1.
14. *Modern Gold Catalyzed Synthesis* / Eds. Hashmi A.S., Toste F.D. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
15. Темкин О.Н., Захарова Д.С., Черткова О.А., Челкин А.С., Брук Л.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 843.
16. Мартынов И.В., Ефремов Г.Е., Темкин О.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2017. № 5. С. 922.
17. Jira R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 9034.
18. Моисеев И.И. π-Комплексы в жидкофазном окислении. М.: Наука, 1970. 270 с.
19. Ogata H., Fujinami H., Taya K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. P. 1274.
20. Захарова Д.С., Семеняко А.Н., Черткова О.А., Фролкова А.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 77.
21. Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 139. С. 1396.
22. Kolb M., Bratz E., Daler K. // J. Mol. Catal. 1977. P. 399.
23. Takehira K., Oh H.J., Martinez V.C., Chavira R.S., Hyakawa T., Orita H., Shimitzu M., Ishikawa T. // J. Mol. Catal. 1987. V. 42. P. 237.
24. Захарова Д.С., Мартынов И.В., Носова В.М., Темкин О.Н. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 2. С. 57.
25. Frolkova A., Zakharova D., Frolkova A., Balbenov S. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 408. P. 10.
26. Мартынов И.В., Ефремов Г.Е., Бовырина Е.А., Кацман Е.А., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 5. С. 436.
27. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Я.К. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130. С. 820.
28. Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Жижина Е.Г. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 893.
29. Жижина Е.Г., Шитова Н.Б., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1451.
30. Grennberg H., Gogoll A., Backvall J.-E. // Organometallics. 1993. V. 12. P. 1790.
31. Roussel M., Mimoun H. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 5387.
32. Mimoun H. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2389.
33. Mimoun H. // Angew. Chem. Int. Ed. 1982. V. 21. P. 734.
34. Stahl S.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 3400.
35. Popp B.V., Stahl S.S. // Top. Organomet. Chem. 2007. V. 22. P. 149.
36. Anderson B.J., Keith J.A., Sigman M.S. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 11872.
37. Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives / Eds. Stahl S.S., Alsters P.L. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. 428 p.
38. Grennberg H., Backvall J.E. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. P. 1331.
39. Backvall J.E., Awasthi A.K., Renko Z.D. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 15. P. 4750.
40. Grennberg H., Faizon S., Backvall J.E. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. № 2. P. 263.
41. Backvall J.-E., Hopkins R.B., Grennberg H., Mader M.M., Awasthi A.K. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5160.
42. Bystrom S.E., Larsson M.E., Akermark B. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 5674.
43. Radel R.J., Sullivan J.M., Hatfield J.D. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1982. V. 21. № 4. P. 566.
44. Tevatia P., Anuj S., Singh R. // J. Appl. Chem. 2014. V. 7. P. 51.
45. Meng X.-G., Guo Y., Hu C.-W., Zeng X.-C. // J. Inorg. Biochem. 2004. V. 98. P. 2107.
46. Wassercheid P., Keim W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 3772.
47. Namboodiri V.V., Varma R.S., Sahle-Demessie E., Pillai U.R. // Green Chem. 2002. V. 4. P. 170.
48. Seddon K.R., Stark A. // Green Chem. 2002. V. 4. P. 119.
49. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 6. С. 13.
50. *Ionic Liquids in Synthesis* / Eds. Wassercheid P., Welton T. 2-nd ed. Weinheim: Wiley, 2008.
51. MacFarlane D.R., Kar M., Pringle J.M. Fundamentals of Ionic Liquids from Chemistry to Application. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
52. Загородников В.П., Рябов А.Д., Яцимирский А.К. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 131.
53. Столяров И.П., Демина Л.И., Черкашина Н.В. // Журн. неорганической химии. 2011. № 10. Т. 56. С. 1611.
54. Мулагалеев Р.Ф., Кирик С.Д., Головнёв Н.Н. // Журн. Сибирского федерального университета. Сер. Химия. 2008. Т. 1. № 3. С. 249.
55. Bakhmutov V.I., Berry J.F., Cotton F.A., Ibragimov S., Murillo C.A. // Dalton Trans. 2005. P. 1989.
56. Nosova V.M., Ustynyuk Y.A., Bruk L.G., Temkin O.N., Kisin A.V., Storozhenko P.A. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 19. P. 9300.
57. Masaoka S., Akiyama G., Horike S., Kiagawa S., Ida T., Endo K. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 123. P. 1152.
58. Manahan S., Iwamoto R.T. // Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1967. V. 98. P. 2107.
59. Temkin O.N. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. Kinetic Aspects and Mechanisms. Chichester: Wiley, 2014. Ch. 8.
60. Фролкова А.В., Балбенев А.К., Фролкова А.К., Акушина А.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 10. С. 2330.
61. Темкин О.Н. О различных взаимосвязях кинетики и термодинамики. Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing, 2016.

## Ethylene and Cyclohexene Oxidation by *p*-Benzoquinone, Hydrogen Peroxide, and Oxygen in the Solutions of Cationic Pd(II) Complexes in Acetonitrile–Water and Ionic Liquid–Water Binary Solvents

G. E. Efremov<sup>a</sup>, E. A. Bovyrina<sup>a</sup>, A. V. Podtyagina<sup>a</sup>, I. V. Oshanina<sup>a</sup>, and O. N. Temkin<sup>a, \*</sup>

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

\*e-mail: olegtemkin@mail.ru

Received July 03, 2018

**Abstract**—Optimal conditions are selected for ethylene and cyclohexene oxidation reactions in the acetonitrile (AN)–water system in the presence of Pd(AN)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4-x</sub><sup>2+</sup> complexes. It is shown that hydrogen peroxide oxidizes hydroquinone (QH<sub>2</sub>) in acetonitrile solutions and in ionic liquids (BMIM<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), and the rates of ethylene oxidation in the BMIM<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ionic liquid in the presence of *p*-benzoquinone (Q) and hydroquinone are the same. It is shown that solid and soluble phthalocyanine iron complexes catalyze oxidation of olefins by oxygen in acidic acetonitrile media by converting *p*-benzoquinone to the third catalyst of the process. The apparent first-order rate constants of hydroquinone oxidation by oxygen are determined. The use of the IL–H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system is found to be inappropriate for cyclohexanone synthesis because of the formation of byproducts of cyclohexene conversion.

**Keywords:** ethylene, cyclohexene, oxidation, acetonitrile, ionic liquids, *p*-benzoquinone, hydrogen peroxide, oxygen, cationic complexes, palladium