УДК 544.412.1:546.98:547-316:544.43

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СОЛИ K₂PdCl₄

© 2020 г. Т. В. Краснякова^{*a*}, Д. В. Никитенко^{*a*}, О. В. Хазипов^{*b*}, С. А. Митченко^{*a*, *b*, *}

^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина

^bΦГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: samit RPt@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2020 г. После доработки 23.04.2020 г. Принята к публикации 30.04.2020 г.

На поверхности предварительно механоактивированной соли K₂PdCl₄ протекает каталитическая реакция присоединения метилового спирта к тройной связи ацетилена с образованием диметилацеталя и побочного продукта винилхлорида. Присоединение спирта происходит региоселективно в соответствии с правилом Марковникова. Стереоселективность гидрохлорирования ацетилена отвечает *транс*присоединению H и Cl к тройной C≡C-связи ацетилена. Определены эффективные энергии активации маршрутов реакции. Предложен возможный механизм образования H₃C−CH(OCH₃)₂ и H₂C=CHCl.

Ключевые слова: ацетилен, метанол, гидрометоксилирование, гетерогенный катализ, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881120060040

введение

Каталитическое присоединение спиртов к алкинам представляет собой один из путей функционализации тройной связи [1]. Такая реакция является начальным этапом многих каскадных процессов с участием ненасыщенных соединений [2], приводящих к созданию сложных молекул [3–5]. Получаемые в результате присоединения двух молекул спирта к тройной С≡С-связи алкинов ацетали широко используются в качестве синтетических промежуточных соединений в медицинской химии и материаловедении, исходных реагентов в органическом синтезе [6], а также рекомендованы в качестве присадок к дизельному топливу для повышения цетанового числа [7].

Реакции присоединения RX (X = O, S, Se) к алкинам с образованием виниловых эфиров и ацеталей являются 100% атом-экономными и протекают в присутствии металлокомплексных катализаторов, как правило, в гомогенных условиях [1, 2, 8–18]. Гетерогенные каталитические системы гидроалкоксилирования тройной С≡С-связи алкинов представлены слабо [7, 19].

Ранее нами было обнаружено, что поверхность предварительно механоактивированных в атмосфере ацетилена или пропилена хлоридных солей платины K₂PtCl₄ [20, 21] и палладия K₂PdCl₄ [22, 23] проявляет каталитическую активность в реакции гидрохлорирования ацетилена газообразным хлороводородом. При обработке в атмосфере непредельных соединений на поверхности соли образуются активные центры катализатора - комплексы с дефицитом хлорид-лигандов в координационной сфере $[MCl_3^*]^-$ (M = Pt, Pd) [21, 23, 24]. Механизм реакции (схема 1) включает *п*-координацию ацетилена к координационно ненасыщенным комплексам, последующее скоростьопределяющее хлорметаллирование под действием молекулы HCl при участии соседнего комплекса металла с генерированием о-винильного производного соответствующего металла и регенерацией комплекса с координационной вакансией. Завершает цикл протодеметаллирование указанного интермедиата с образованием конечного продукта.

Сокращения: TON — количество каталитических циклов в расчете на один активный центр катализатора; ГМ — гидрометоксилирование; ГХ — гидрохлорирование; ВХ — винилхлорид; ДМА — диметилацеталь.



Схема 1. Стадийный механизм каталитического гидрогалогенирования ацетилена на механоактивированных солях K₂MCl₄ (M = Pt, Pd) [20–23].

Если галоген в молекуле HCl заменить на метоксигруппу, то можно полагать, что в подобных условиях аналогичным образом будет протекать реакция гидрометоксилирования ацетилена — присоединение к тройной связи ацетилена молекулы метилового спирта. Целью настоящей работы являлась проверка этой гипотезы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилен получали методом [25], соль K_2PdCl_4 синтезировали по стандартной методике [26] и высушивали в сушильном шкафу при температуре 120–140°С в течение 3 сут. Навески соли массой 0.25 г подвергали предварительной механической обработке в атмосфере ацетилена в течение 1 ч. Механообработку образцов осуществляли в стеклянном виброреакторе объемом 13.7 мл, содержащем стеклянные мелющие тела, при помощи микровибромельницы MMVE-0.005 ("Гефест", Россия) с удельной энергонапряженностью ~15 Вт/кг.

После предварительной механообработки соли реактор продували аргоном, герметизировали и через резиновую уплотняющую прокладку вводили микрошприцем 10 мкл¹ СН₃ОН (х. ч.), 1 мл ацетилена и метан (внутренний стандарт). Реактор, содержащий катализатор и газовую смесь, помещали в термостат. Пробы газовой фазы замкнутого реактора отбирали через определенные промежутки времени шприцем-дозатором фиксированного объема 0.121 мл, не нарушая герметичности реактора, и анализировали. Расходование ацетилена и накопление винилхлорида контролировали методом ГЖХ с применением хроматографа ЛХМ-8-МД ("Хроматограф", Россия) с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой, заполненной Силахромом С 120. Сбор и обработку данных осуществляли с помощью системы МультиХром фирмы "Амперсенд".

Относительную концентрацию ацетилена ϕ_{Ac} и винилхлорида определяли из отношения площадей соответствующих хроматографических пиков и метана. Количество вещества рассчитывали с использованием калибровочных зависимостей для ацетилена. Калибровку хроматографа проводили путем введения в пустой реактор известного количества C₂H₂, после чего состав газовой фазы реактора подвергали хроматографическому анализу. Количество выделившегося винилхлорида оценивали с учетом различия в 1.26 раза чувствительности детектора ионизации пламени хроматографа к C₂H₂ и C₂H₃Cl [27].

Независимо выход продуктов реакции определяли ЯМР-спектрометрически. Для этого после проведения реакции ацетилена в реактор вводили 1 мл дейтерированного хлороформа, в полученную взвесь добавляли 1 мкл гексаметилдисилана в качестве внутреннего стандарта. Содержимое реактора помещали в пробирку и центрифугировали, надосадочную жидкость переносили в ЯМР-ампулу. ЯМР-спектры продуктов реакции регистрировали на приборе AVANCE-II-400 ("Bruker BioSpin GmbH", Германия) с рабочей частотой 400 МГц.

Для оценки TON (количества каталитических циклов в расчете на один активный центр катализатора) после полного расходования ацетилена реактор продували сухим аргоном, заменяли герметизирующую прокладку и вновь вводили метанол, ацетилен и внутренний стандарт метан. Процесс осуществляли многократно.

Значения констант скорости накопления винилхлорида и диметилацеталя находили как произведение константы скорости расходования ацетилена на выход соответствующего продукта при данной температуре. Для определения кинетического изотопного эффекта реакцию проводили в присутствии CD₃OD ("Merck").

Оценку количества углеродистых отложений после проведения реакции осуществляли по потере массы путем сравнения отожженных на воздухе образцов механоактивированной соли K_2PdCl_4 до и после реакции. Предварительно в сушильном шкафу при температуре 100°С с поверхности образцов 4 ч десорбировали низкокипящие соединения. Затем навеску соли выдерживали в муфельной печи при температуре 400°С в течение 3 ч – вре-

¹Давление насыщенных паров CH₃OH при температуре 50°C составляет примерно 54 кПа. Рассчитанное с учетом объема газовой фазы реактора парциальное давление 10 мкл спирта около 37 кПа позволяет заключить, что весь метанол находится в газообразном состоянии.



Рис. 1. Фрагмент ЯМР-спектра продуктов H_3C -CH(OCH₃)₂ и H_2C =CHCl реакции гидрометоксилирования ацетилена на поверхности механоактивированной соли K_3PdCl_4 .

мени, необходимого для прекращения потери массы.

ИК-спектры образцов соли получали с использованием ИК-Фурье-спектрофотометра FT/IR-4200 ("JASCO", Япония). В агатовой ступке перетирали 10 мг катализатора с 200 мг КВг и прессовали таблетку.

Рентгеновские исследования катализаторов проводили при помощи дифрактометра ДРОН-3 ("Буревестник", Россия), оснащенного автоматизированной системой сбора и обработки данных, в Си K_{α} -излучении с использованием никелевого фильтра в диапазоне углов 2 θ от 10° до 70° (геометрия съемки по Брэггу–Брентано).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Предварительно механоактивированная в атмосфере ацетилена соль K_2PdCl_4 проявляет активность в реакции присоединения метилового спирта к ацетилену:

$$C_2H_2 + 2CH_3OH \rightarrow CH_3CH(OCH_3)_2.$$
 (I)

На поверхности неактивированной соли реакция с заметной скоростью не протекает.

Кроме сигналов, принадлежащих 1,1-диметилацеталю, в ¹Н-ЯМР спектре обнаружены сигналы, отнесенные к винилхлориду (рис. 1).

¹Н-ЯМР-спектр H₃C–CH(OCH₃)₂, δ , м. д.: 4.55 (q, $J_{\text{H-H}} = 5.3 \,\Gamma \text{u}$, H^b), 3.29 (s, H^c), 1.27 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.3 \,\Gamma \text{u}$, H^a).

¹Н-ЯМР-спектр H₂C=CHCl, δ , м. д.: 6.27 (dd, $J_{mpanc(H-H)} = 14.7 \Gamma_{II}, J_{цис(H-H)} = 7.1 \Gamma_{II}, H^{a}$), 5.49 (d, $J_{mpanc(H-H)} = 14.7 \Gamma_{II}, H^{c}$), 5.41 (d, $J_{циc(H-H)} = 7.1 \Gamma_{II}, H^{b}$).



Рис. 2. Типичная кинетика расходования ацетилена в системе механоактивированная соль K_2PdCl_4 – $CH_3OH-C_2H_2$ при 50°C. Точки отвечают экспериментальным значениям, огибающая кривая – расчет по уравнению (1).

Региоселективность образования диметилацеталя формально отвечает правилу Марковникова.

Каталитическая реакция протекает в отсутствие непрерывной механической обработки. При избытке метилового спирта расходование ацетилена из газовой фазы замкнутого реактора отвечает кинетическому уравнению реакции псевдопервого порядка (рис. 2):

$$v(C_2H_2) = v_0(C_2H_2) \times e^{-k_{\rm ef}t},$$
(1)

где $v_0(C_2H_2)$ – количество ацетилена в начальный момент времени, $v(C_2H_2)$ – количество ацетилена к моменту времени *t*, k_{ef} – наблюдаемая константа скорости реакции псевдопервого порядка.

Значения наблюдаемых констант скорости расходования ацетилена и выходов продуктов при различных температурах приведены в табл. 1. При многократном повторении реакции на одной загрузке катализатора существенного падения каталитической активности не наблюдалось.

Количество загруженной соли палладия массой m = 0.25 г отвечает 767 мкмоль. Зная параметры решетки кристаллической структуры K_2 PdCl₄

Таблица 1. Значения наблюдаемой константы скорости расходования ацетилена $k_{\rm ef}$ и выходов продуктов реакции — винилхлорида ($Y_{\rm BX}$) и диметилацеталя ($Y_{\rm IMA}$) — в расчете на прореагировавший ацетилен

<i>T</i> , °C	$k_{\rm ef}, 10^{-4} {\rm c}^{-1}$	$Y_{\rm BX},$ %	$Y_{\text{ДМА}}, \%$
30	1.5 ± 0.1	5 ± 1	15 ± 2
50	2.1 ± 0.1	11 ± 1	27 ± 3
80	3.7 ± 0.1	20 ± 1	28 ± 3
103	7.9 ± 0.2	30 ± 2	27 ± 2



Рис. 3. Температурные зависимости наблюдаемых констант скорости расходования ацетилена (I), на-копления 1,1-диметилацеталя (2) и винилхлорида (3) в реакции ацетилена с метанолом в системе с механо-активированной солью K₂PdCl₄.

(a = b = 7.05 Å и c = 4.1 Å [28]) и удельную поверхность соли $(S_{ya} \approx 6.7 \text{ м}^2/\text{г} [23])$, можно оценить верхний предел количества комплексных анионов палладия, находящихся на поверхности:

$$N = \frac{S_{y\pi} \times m}{a \times c},\tag{2}$$

что составляет ~ 6×10^{18} анионов и соответствует ~10 мкмоль Pd на поверхности. В наших экспериментах максимальное количество ацетилена, переработанного на одной загрузке катализатора, было не менее 1.7 ммоль. В таком случае минимальное число каталитических циклов в расчете на комплексы палладия, находящиеся на поверхности соли, TON, равно ~170, что отвечает ~2.2 циклам в расчете на массивный палладий. При этом существенного падения каталитической активности не наблюдалось.

Проведение гидрометоксилирования ацетилена при 50°С в присутствии дейтерированного метилового спирта CD₃OD показало, что наблюдаемая константа скорости расходования ацетилена $(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-4} c^{-1}$ совпадает в пределах экспериментальной погрешности с константой, полученной в аналогичных условиях в реакции с CH₃OH (табл. 1). В ¹Н-ЯМР-спектре продуктов обнаружена смесь недейтерированного и монодейтерированного (следы) изотопомеров винилхлорида. Стереохимия монодейтерированного винилхлорида отвечает *транс*-присоединению атомов дейтерия и хлора к тройной связи ацетилена.

Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости каталитической реакции (рис. 3) позволила определить значения эффективной энергии активации для протекающих в конкурентных условиях гидрометоксилирования (ГМ) и гидрохлорирования (ГХ) ацетилена, которые составляют $E_{\Gamma M} = 27 \pm 5$ кДж/моль и $E_{\Gamma X} = 43 \pm 6$ кДж/моль соответственно.

Протекание реакции сопровождается потемнением катализатора, а отжиг на воздухе возвращает ему первоначальный цвет. После отжига потеря массы в пересчете на загрузку катализатора 0.25 г для свежеобработанного образца (до проведения реакции при 50°С, образец 1) составляет ~4.5 мг, а для катализатора после проведения реакции (переработано около 1.7 ммоль ацетилена. образец 2) – 28.0 мг. Эти данные позволяют оценить количество углерода, отложившегося на поверхности соли палладия в ходе реакции - ~2.0 ммоль. Полученная величина практически совпадает с количеством углерода (~2.1 ммоль), содержавшемся в прореагировавшем ацетилене, но не давшим наблюдаемые продукты реакции (диметилацеталь и винилхлорид). В ИК-спектре образца 2 наблюдается полоса 1708 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям С=С-связи [29]. В спектре образца 1 эта полоса отсутствует, а в спектре образца 2 после отжига исчезает.

Исследования кристаллической структуры образцов загружаемой в реакцию механоактивированной соли палладия показали присутствие всех рентгеновских максимумов, отвечающих единственной фазе K_2PdCl_4 [28]. Проведение реакции не вносит изменения в структуру соли: дифрактограммы свежеобработанной соли и катализатора после осуществления реакции идентичны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По аналогии с реакцией каталитического гидрохлорирования ацетилена газообразным HCl [23] (схема 1), возможный стадийный механизм гидрометоксилирования ацетилена на поверхности механообработанной соли K₂PdCl₄ можно представить схемой 2. В реакции принимают участие два соседних поверхностных комплекса палладия(II), расположенных на кристаллографической плоскости (100) [27], один из которых комплекс с вакансией $[PdCl_3^*]^-$ [24], способный координировать метанол. Реакция начинается с замещения по диссоциативному механизму молекулы спирта из координационной сферы металла ацетиленом с образованием π-ацетиленового комплекса. Подобное вытеснение наблюдалось для комплексов Pt(II) [30]. Последующее метоксипалладирование π-координированного ацетилена молекулой спирта при участии соседнего комплекса палладия приводит к о-винильному производному Pd(II), образованию молекулы HCl и регенерирует комплекс с координационной вакансией. Протодеметаллирование о-винильного производного палладия под действием молекулы хлороводорода (схема 2, A) или метанола (схема 2, B) дает метилвиниловый эфир и, соответственно, комплекс $[PdCl_4]^{2-}$ или $[PdCl_3(OCH_3)]^{2-}$. Однако реакция не останавливается на стадии образования $CH_3OCH=CH_2$ – последний быстро реагирует еще с одной молеку-

лой спирта, давая диметилацеталь. Присоединение двух молекул спирта к алкинам с образованием ацеталей в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе Au(I), Au(III), Pt(II), Pd(II), Zn(II) ранее отмечалось в гомогенных [8– 12] и гетерогенных [7, 19] системах.



Схема 2. Возможный механизм каталитической реакции присоединения метанола к ацетилену на поверхности механоактивированной соли K₂PdCl₄.

Доводами в пользу предложенного механизма являются следующие соображения. Во-первых, в реакции присоединения спиртов к алкинам зафиксированы промежуточные σ-винилэфирные производные металла для комплексов Pd(II) [11] и Pt(II) [30-32]. Во-вторых, промежуточные продукты реакции – виниловые эфиры – обнаружены в гомогенных условиях при катализе комплексами платины и палладия [9], а также в гетерогенной системе ZnO/SiO₂ [7, 19]. В последнем случае диметилацеталь получается [7] при температурах 200-270°С в результате быстрой равновесной реакции между метанолом и метилвиниловым эфиром, причем с повышением температуры выход Н₃С-СН(ОСН₃)₂ уменьшается. Аналогично, при алкоксилировании этилвиниловых эфиров в интервале температур 15–120°С равновесие сильно сдвинуто в сторону образования ацеталей [33]. Возможно, по этой причине нам не удалось зафиксировать промежуточный продукт реакции метилвиниловый эфир.

Считается, что присоединение второй молекулы спирта осуществляется быстро и катализируется кислотой [2, 7]. Действительно, в предложенном механизме на стадии гидрометоксилирования ацетилена выделяется молекула HCl, потенциально способная выступать катализатором. Однако в гетерогенной системе при отсутствии сольватации нет возможности образования свободных H^+ -ионов. Гидрометоксилирование промежуточного продукта — метилвинилового эфира — вероятно осуществляется через π -координацию его двойной C=C-связи к комплексам палладия с последующим ее метоксипалладированием подобно стадийному механизму, приведенному на схеме 2. Отметим, что способность активировать двойную

связь олефинов комплексами $[PdCl_3^*]^-$ была продемонстрирована в [23] при гидрохлорировании пропилена с получением изопропилхлорида.

Предложенный механизм предполагает участие молекулы СН₃ОН на стадии метоксипалладирования π-координированного ацетилена с разрывом связи О-Н. В эксперименте с изотопномеченым спиртом кинетический изотопный эффект не был обнаружен, следовательно, эта стадия не является скоростьопределяющей. Поскольку протолиз обычно протекает быстро [34-37], более вероятно лимитирование реакции стадией замещения спирта в координационной сфере металла ацетиленом за счет его π -координации. Реакция гидрометоксилирования ацетилена включает такое лимитирующее замещение независимо от возможного маршрута А или В (схема 2): предложенные механизмы отличаются только стадией протодеметаллирования σ-винильного производного палладия и оба предполагают вытеснение спирта из координационной

853

сферы металла ацетиленом с промежуточным образованием π-ацетиленового комплекса. Отметим, что в случае газофазного гидрохлорирования связывание ацетилена в π-комплекс осуществлялось быстро [37], и очевидной причиной замедления этой стадии в присутствии спирта является блокирование последним вакансии в координационной сфере металла. В реакции гидрохлорирования ацетилена молекулы субстратов адсорбируются на одних и тех же участках поверхности, не конкурируя между собой из-за разных механизмов взаимодействия с поверхностью [23]: ацетилен связывается в π -комплекс, оккупируя вакантное место в кооординационной сфере металла, а полярная молекула хлористого водорода удерживается вблизи этого активного центра электростатическими силами.

Расходование ацетилена осуществляется в параллельных процессах – с образованием диметилацеталя и винилхлорида. Соотношение выходов продуктов коррелирует с различием в значениях наблюдаемой энергии активации маршрутов реакции. Относительно небольшой суммарный выход ацеталя и винилхлорида может быть следствием конкурирующей олигомеризации ацетилена и продуктов его превращений, наблюдавшейся как в гомогенных [34], так и в гетерогенных [7, 38–40] условиях. Подтверждением такого предположения является близость количества углерода, потерянного образцом 2 при отжиге, и содержащегося в части прореагировавшего ацетилена, который не превратился в наблюдаемые продукты реакции диметилацеталь и винилхлорид. С этим также согласуется наличие в ИК-спектре образца 2 ожидаемой для продуктов олигомеризации полосы валентных колебаний С=С-связи, которая исчезает после отжига и отсутствует у свежеобработанной соли.

Источником атомов Cl в образующемся винилхлориде может быть только хлор из матрицы катализатора². По данным ЯМР-спектроскопии стереоселективность продукта отвечает транс-присоединению атомов H и Cl к ацетилену. Такая стереоселективность позволяет исключить внутрисферную атаку хлорид-лиганда на π -ацетиленовый комплекс металла [41]. Минимальное расстояние между соседними комплексами металла в кристалле K_2 PdCl₄ составляет порядка 4.1 Å [23], что при заторможенной подвижности в твердых телах делает невозможным присоединение галогена от соседнего металлокомплекса. Поэтому можно полагать, что в образовании винилхлорида принимает участие молекула хлороводорода, формирующаяся в процессе присоединения молекулы спирта к тройной связи алкина на стадии метоксипалладирования π -координированного ацетилена: HCl может приводить к протолизу метоксивинильного производного палладия (схема 2, В) или хлорпалладированию π -координированного ацетилена (схема 1). Малое количество монодейтерированного винилхлорида, образующегося в присутствии дейтерированного спирта, может быть обусловлено высоким значением (4.2) изотопного эффекта стадии протодепалладирования промежуточного хлорвинильного производного Pd(II) при температуре 50°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительно механоактивированная соль K₂PdCl₄ проявляет каталитическую активность в реакний гилрометоксилирования анетилена с получением диметилацеталя. Параллельно выделяется винилхлорид. Региоселективность образования диметилацеталя отвечает правилу Марковникова, а стереохимия винилхлорида – транс-присоединению атомов водорода и хлора к тройной C=C-связи ацетилена. Возможный механизм присоединения молекулы метилового спирта к ацетилену предполагает: 1) вытеснение ацетиленом метанола из координационной сферы Pd(II) (лимитирующая стадия); 2) метоксипалладирование π-координированного ацетилена под действием молекулы СН₃ОН при участии соседнего комплекса палладия с образованием σ-винильного производного Pd(II), молекулы хлороводорода и комплекса с координационной вакансией; 3) протодеметаллирование σ-винильного производного палладия с получением промежуточного метилвинилового эфира. Быстрое присоединение к последнему второй молекулы спирта дает конечный продукт CH₃CH(OCH₃)₂. Образование винилхлорида происходит при участии молекулы хлороводорода, генерируемой на стадии метоксипалладирования ацетилена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10100).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Konkol M., Schmidt H., Steinborn D.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2007. V. 269. № 1–2. P. 119.
- Roithová J., Janková Š., Jašíková L., Váňa J., Hybelbauerová S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. № 33. P. 8378.
- 3. Mizushima E., Sato K., Hayashi T., Tanaka M. // Angew. Chem. 2002. V. 114. № 23. P. 4745.
- 4. Lein M., Rudolph M., Hashmi S.K., Schwerdtfeger P. // Organometallics. 2010. V. 29. № 10. P. 2206.
- 5. Nolan S.P. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. № 2. P. 91.
- 6. Ushimaru R., Nishimura T., Iwatsuki T., Naka H. // Chem. Pharm. Bull. 2017. V. 65. № 11. P. 1000.
- Trimm D., Cant N., Lei Y. // Catal. Today 2009. V. 145. № 1–2. P. 163.
- Fukuda Y., Utimoto K. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 11. P. 3729.

 $^{^{2}}$ В наших экспериментах максимальное количество винилхлорида, образовавшегося на одной загрузке катализатора, составило около 14 мкмоль; при этом с поверхности снимается около трети от общего числа атомов хлора.

- 9. *Steinborn D., Nünthel R., Krause K.* // J. Organomet. Chem. 1991. V. 414. № 2. P. 54.
- Teles J.H., Brode S., Chabanas M. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 10. P. 1415.
- 11. Kataoka Y., Matsumoto O., Ohashi M., Yamagata T., Tani K. // Chem. Lett. 1994. V. 23. № 7. P. 1283.
- Hartman J.W., Sperry L. // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. № 19. P. 3787.
- Corma A., Ruiz V.R., Leyva-Pérez A., Sabater M.J. // Adv. Synth. Catal. 2010. V. 352. № 10. P. 1701.
- 14. Ananikov V.P., Orlov N.V., Zalesskiy S.S., Beletskaya I.P., Khrustalev V.N., Morokuma K., Musaev D.G. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 15. P. 6637.
- 15. Malyshev D.A., Scott N.M., Marion N., Stevens E.D., Ananikov V.P., Beletskaya I.P., Nolan S.P. // Organometallics. 2006. V. 25. № 19. P. 4462.
- Chinchilla R., Nájera C. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 3. P. 1783.
- Lam R.H., Walker D.B., Tucker M.H., Gatus M.R.D., Bhadbhade M., Messerle B.A. // Organometallics. 2015. V. 34. № 17. P. 4312.
- 18. *Ketcham J.M., Biannic B., Aponick A.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 39. P. 4157.
- Breuer K., Teles J.H., Demuth D., Hibst H., Schäfer A., Brode S., Domgörgen H. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 10. P. 1401.
- 20. Митченко Р.С., Шубин А.А., Краснякова Т.В. // Теорет. и эксперим. химия. 2006. Т. 42. № 5. С. 306.
- Mitchenko S.A., Krasnyakova T.V., Mitchenko R.S., Korduban A.N. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 275. № 1–2. P. 101.
- 22. *Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. //* Теорет. и эксперим. химия. 2008. Т. 44. № 5. С. 306.
- Krasnyakova T.V., Zhikharev I.V., Mitchenko R.S., Burkhovetski V.I., Korduban A.M., Kryshchuk T.V., Mitchenko S.A. // J. Catal. 2012. V. 288. P. 33.
- 24. Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Теорет. и эксперим. химия. 2010. Т. 46. № 1. С. 32.
- 25. *Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А.* Лабораторные методы получения чистых газов. Москва: Госхимиздат, 1963. 362 с.

- 26. *Черняева И.Н.* Синтез комплексних соединений металлов платиновой группы. Справочник Москва: Наука, 1964. 239 с.
- Замащиков В.В., Литвиненко С.М., Шологон В.И. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 5. С. 1059.
- 28. JCPDS: International Centre for Diffraction Data, № 9-367.
- Беллами Л.Д. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. Под ред. Пентина Ю.А. Москва: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.
- Chisholm M.H., Clark H.C. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. № 11. P. 2557.
- Avshu A., O'Sullivan R.D., Parkins A.W., Alcock N.W., Countryman R.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983. № 8. P. 1619.
- 32. Kataoka Y., Matsumoto O., Tani K. // Organometallics. 1996. V. 15. № 24. P. 5246.
- Kankaanpera A., Salomaa P., Juhala P., Aaltonen R., Mattsen M. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 11. P. 3618.
- 34. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Климова Е.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1091.
- 35. Митченко С.А., Краснякова Т.В., Жихарев И.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 764.
- 36. *Zhdanko A., Maier M.E.* // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 7. P. 1918.
- 37. *Митченко С.А., Краснякова Т.В.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 741.
- Nkosi B., Adams M.D., Coville N.J., Hutchings G.J. // J. Catal. 1991. V. 128. P. 378.
- Conte M., Davies C.J., Morgan D.J., Davies T.E., Carley A.F., Johnstonb P., Hutchings G.J. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 128.
- Malta G., Kondrat S.A., Freakley S.J., Davies C.J., Dawson S., Liu X., Lu L., Dymkowski K., Fernandez-Alonso F., Mukhopadhyay S., Gibson E.K., Wells P.P., Parker S.F., Kiely C.J., Hutchings G.J. // ACS Catal. 2018. V. 8. № 9. P. 8493.
- 41. Темкин О.Н., Шестаков Т.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций и технология. Москва: Химия, 1991. 429 с.

Catalytic Hydrometoxylation of Acetylene over Mechanically Pre-Activated Salt K₂PdCl₄

T. V. Krasnyakova¹, D. V. Nikitenko¹, O. V. Khazipov², and S. A. Mitchenko^{1, 2, *}

¹Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine ²Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, 346428 Russia *e-mail: samit RPt@mail.ru

The catalytic addition of methyl alcohol to the triple bond of acetylene with the formation of dimethyl acetal and vinyl chloride as a by-product occurs on the surface of the mechanically pre-activated salt K_2PdCl_4 . The addition of alcohol occurs regioselectively in accordance with the Markovnikov rule. The stereoselectivity of vinyl chloride formation corresponds to the *anti*-addition of H and Cl to the acetylene triple bond. The apparent activation energies of the reaction pathways were determined. A possible mechanism of $H_3C-CH(OCH_3)_2$ and $H_2C=CHCl$ formation is proposed.

Keywords: acetylene, methanol, hydromethoxylation, heterogeneous catalysis, reaction mechanism