

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

На правах рукописи

КНИЖНИК Аркадий Гершкович

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ПАЛЛАДИЯ,  
КАТАЛИЗИРУЮЩИХ ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

(Специальность 02.00.04 - физическая химия)

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

Москва 1981

Работа выполнена в лаборатории металлкомплексного катализа  
ордена Ленина Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова АН СССР и в лаборатории металлкомплексного  
катализа в нефтепереработке и нефтехимии Электрогорского филиала  
Всероссийского научно-исследовательского института по переработке  
нефти Миннефтехимпрома СССР.

Научные руководители:

кандидат химических наук старший научный сотрудник А.С. Беренблум,  
доктор химических наук профессор И.И. Моисеев.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук профессор О.Н. Темкин,  
кандидат химических наук старший научный сотрудник Л.К. Шубочкин.

Ведущее учреждение: Отделение Института химической физики  
АН СССР (пос. Черноголовка, Московской области).

Защита диссертации состоится 25 марта 1981 г. в 10  
часов на заседании Специализированного совета по присуждению уче-  
ной степени кандидата наук (К 002.37.01) в Институте общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу:  
г. Москва, П7071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической ли-  
тературы АН СССР.

Автореферат разослан 24 февраля 1981 г.

Ученый секретарь Совета,  
кандидат химических наук

(И.Ф. АЛЕНЧИКОВА)

*Аленчикова*

Актуальность темы. Процессы селективного гидрирования играют важную роль в нефтехимической промышленности. Однако сравнительно низкая удельная активность и невысокая селективность промышленных гетерогенных катализаторов не удовлетворяет современную нефтехимию. В последние годы значительно возрос интерес к металлокомплексным катализаторам гидрирования непредельных углеводородов, которые по этим показателям превосходят гетерогенные контакты. Из известных металлокомплексных катализаторов наиболее перспективны для промышленного использования в селективном гидрировании диенов и ацетиленов системы на основе комплексов ацетата палладия с трифенилфосфином. Опыт, накопленный при применении этих контактных растворов в условиях пилотных испытаний, показал, однако, что активность катализатора способна меняться в широком интервале под действием неконтролируемых факторов. Для управления процессом формирования комплексов, ответственных за катализ, необходимо располагать сведениями об их природе и механизме возникновения. Эти данные к началу настоящей работы отсутствовали.

Работа проводилась в соответствии с тематическим планом ИОНХ АН СССР на 1975–1980 г.г. и координационным планом научно-исследовательских опытных и проектных работ Миннефтехимпрома СССР по пиролизу и газоразделению на 1979–1985 г.г., утвержденным Зам. Министра Миннефтехимпрома СССР 28 мая 1979 г.

Цель работы. Целью работы явилось исследование механизма формирования и состава комплексов палладия, ответственных за каталитическое гидрирование непредельных углеводородов в системе трифенилфосфиновые комплексы ацетата палладия – водород, и разработка на этой основе металлокомплексного катализатора селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов.

Практическое значение работы. На основании проведенного исследования разработан металлокомплексный катализатор селективной гидроочистки пирогаза от ацетилена и предложена методика

приготовления катализатора. Разработанный катализатор успешно прошел пилотные испытания в Куйбышевском филиале ВНИИ ОС'а, обеспечив высокие активность и селективность в режиме непрерывной работы, и рекомендован для опытно-промышленных испытаний на Куйбышевском заводе синтетического спирта. По данным этого завода, ожидаемый экономический эффект от внедрения металлокомплексного катализатора составит 470 тыс. руб.

Научная новизна. В результате исследования стехиометрии и кинетики взаимодействия водорода с трифенилфосфиновыми производными ацетата палладия выяснен механизм восстановления комплексов палладия (II), выявлены и выделены кластерные комплексы палладия, ответственные за катализ гидрирования ненасыщенных соединений. Получены и охарактеризованы элементарным анализом и физико-химическими методами исследования новые комплексы  $(Ph_3P)_2Pd_2$  и  $(Ph_3P)_2Pd_2(OAc)_2$ , образующиеся при реакции  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  с  $H_2$ . Установлено, что эта реакция представляет собой автокаталитический процесс, в котором  $(Ph_3P)_2Pd_2$  выполняет функции катализатора. Рассчитаны значения констант скоростей отдельных стадий реакции  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  с  $H_2$ .

Установлено, что активные в гидрировании комплексы палладия образуются при взаимодействии комплекса  $(Ph_3P)_2Pd_2$  и  $HOAc$  со смесью водорода и кислорода. В присутствии  $(Ph_3P)_2Pd_2$  и  $HOAc$   $H_2$  реагирует с  $O_2$ , давая перекись водорода, которая окисляет этот комплекс до  $[Pd(OAc)_2]_3$ . При реакции  $[Pd(OAc)_2]_3$  с  $H_2$  и не вступившим в окисление  $(Ph_3P)_2Pd_2$  формируется кластер состава  $(PPH)_2Pd_5$ , ответственный за катализ гидрирования ненасыщенных соединений. Этот кластер выделен в индивидуальном виде и охарактеризован элементарным анализом и физико-химическими методами исследования.

Установлено, что растворы  $(PPH)_2Pd_5$  в ДМФА катализируют при 20° и I атм реакции гидрирования олефинов, диенов, ацетиленов, нитросоединений, нитрозосоединений, оснований Швиффа, азосоедине-

ний, органических перекисей, хинонов, альдегидов,  $O_2$  ! При  $70^\circ$  и I атм  $O_2$  эти растворы катализируют необычную для гомогенного катализа реакцию окислительного дегидрирования циклогексена кислородом в бензол. Исследована кинетика реакции, предложен механизм и рассчитаны значения констант скорости и равновесия отдельных стадий.

Методы исследования. Полученные в работе комплексы исследовались методами ИК- и УФ-спектроскопии (*Specord 75JR*, *Specord UV VIS*), ПМР-спектроскопии (*Bruker HX90*), рентгеноэлектронной спектроскопии (*VIEE -I5*), магнитной восприимчивости. Контроль за протеканием реакций  $H_2$  с комплексами и с непредельными соединениями осуществляли с помощью волномо- и манометрических методов, ИК- и УФ-спектроскопии (*UR -20*, *Specord UV VIS*), ГЛХ-анализа (ЛХМ-8МД). Кинетические данные реакции  $[Ph_3PPd(OAc)_2]$  с  $H_2$  обрабатывали на ЭВМ ЕС-1020.

Апробация работы. Результаты работы доложены на XIII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Москва, 1978), на I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979), на V Всесоюзном совещании по гомогенному катализу (Алма-Ата, 1979), на Всесоюзном семинаре "Комплексы металлов платиновой группы в синтезе и катализе" (Черноголовка, 1980).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в восьми печатных работах.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения (главы 2, 3, 4), экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 139 названий. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста и содержит 35 рисунков и **10** таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе проведен анализ литературных данных по комплексам палладия в катализе гидрирования непредельных соединений. Показано, что хотя комплексы палладия в катализе реакций гидрирования исследованы значительно меньше, чем соединения других переходных металлов (родий, иридий, кобальт и др.), за последние годы накопился определенный материал в этой области, в частности, относящийся к комплексам палладия с фосфиновыми лигандами, отличающимися сравнительно высокой селективностью и стабильностью в каталитическом гидрировании. Из известных катализаторов этого типа наиболее активны и селективны комплексы на основе ацетатных комплексов палладия. Однако, как для этой, так и для других каталитических систем на основе соединений палладия, практически отсутствуют экспериментальные данные о природе и механизме формирования в них комплексов, ответственных за катализ гидрирования органических соединений. Тем не менее, в большинстве работ постулируется, что такими комплексами являются гидриды палладия.

Вторая глава посвящена исследованию реакции  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  с  $H_2$ . Растворы этого комплекса в органических растворителях (толуол, бензол, ДМФА, спирт, хлористый метилен, ацетонитрил) поглощают  $\sim 1$  моль  $H_2$  на 1 г-атом  $Pd$ , выделяя 2 моля  $HOAc$  в расчете на 1 г-атом  $Pd$ . После проведения реакции в  $CH_2Cl_2$  выделен димерный диамагнитный комплекс состава  $(Ph_3P)_2Pd_2$ . По данным ИК- и ПМР-спектроскопии в этом соединении нет связи  $Pd-H$  а данные РЭС указывают на низкую степень окисления атомов  $Pd$  в этом комплексе (табл. I).

По-видимому, образованию биядерных молекул  $(Ph_3P)_2Pd_2$  способствует биядерное строение восстанавливаемых комплексов  $Pd(II)$ , содержащих мостиковые ацидוליганды. В пользу этого предположения

Таблица I.

Комплексы палладия, образующиеся в системе  $[Pd(OAc)_2]_3 - PPh_3 - H_2$ 

Методы исследования	Элементный анализ		найдено (вычислено)		Молекулярная масса		ИК-спектр, см <sup>-1</sup>		РЭС, эв		ЭПР		Магнитная восприимчивость
	C	H	P	Pd	(найдено)	(вычислено)	лириная	лириная	δ, м. д.	g	g	гиперфинная структура	
$(PPh_3)_2 Pd_2$	$\frac{58,4}{58,7}$	$\frac{4,7}{4,1}$	$\frac{8,2}{8,4}$	$\frac{28,2}{28,8}$	$\frac{700}{736}$		500, 510, 520		336, 8	131, 2	7, 5		диамагнитен
$(PPh_3)_2 Pd_2(OAc)_2$	$\frac{56,2}{56,2}$	$\frac{4,6}{4,2}$	$\frac{7,0}{7,3}$	$\frac{24,5}{24,8}$	$\frac{800}{854}$		1580, 340, 490, 510		337, 1	131, 2	-		диамагнитен
$(PPh_3)_2 Pd_5$	$\frac{19,6}{19,3}$	$\frac{1,5}{1,3}$	$\frac{8,3}{8,3}$	$\frac{70,0}{71,1}$			495, 505, 515		335, 9	130, 6	-		диамагнитен

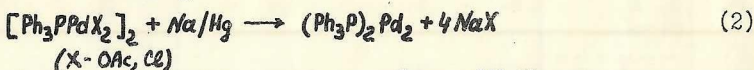
х) ИК-спектры комплексов сняты к.х.н. Г.Я.Мазо в ИОНХ АН СССР (лаб. проф. Г.Н.Шелкова)

xx) Исследование комплексов методом РЭС проведено Я.В.Сальцем в ИОНХ АН СССР (лаб. д.х.н. В.И.Нефедова).

свидетельствует то, что из моноядерного  $(Ph_3P)_2Pd(OAc)_2$  при реакции с  $H_2$  получен моноядерный  $(Ph_3P)_4Pd$  (50°, 40 атм  $H_2$ ):



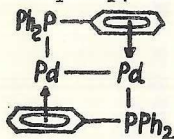
Бис(трифенилфосфин)дипалладий получен нами также при использовании вместо  $H_2$  другого восстановителя, например, амальгамы натрия (20°,  $CH_2Cl_2$ ):



Комплекс  $(Ph_3P)_2Pd_2$  окисляется  $Br_2$  и  $CH_2Cl_2$ . При этом выделены известные соединения Pd (II)  $[Ph_3PPdBr_2]_2$  и  $(Ph_3P)_2PdCl_2$ :



На основании литературных данных о природе и прочности связи Pd-Pd в комплексах палладия (0) сделано предположение, что атомы палладия в  $(Ph_3P)_2Pd_2$  связаны не только друг с другом и атомами P трифенилфосфина, но и с фенильными кольцами  $PPh_3$ , например, по схеме:



Комплекс  $(Ph_3P)_2Pd_2$  легко окисляется соединением Pd (II)  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ .

Стехиометрию этой реакции исследовали

ИК-спектроскопически. При добавлении к раствору  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  комплекса  $(Ph_3P)_2Pd_2$  оптическая плотность полосы поглощения концевой ацетатной группы  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  при  $1630\text{ см}^{-1}$  линейно уменьшается и полоса исчезает при достижении мольного соотношения комплексов 1:1 (рис. I). После реакции выделен комплекс состава  $(Ph_3P)_2Pd_2(OAc)_2$  (табл. I).



Значение  $E_{Pd}3d_{5/2}$  в ЭС этого комплекса (табл. I) занимает промежуточное значение между наблюдаемыми для комплексов палладия (0) в спектре  $(Ph_3P)_2Pd_2$  и палладия (II) в спектре  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ .

Полученные результаты позволяют предложить для  $(Ph_3P)_2Pd_2(OAc)_2$  следующее строение:



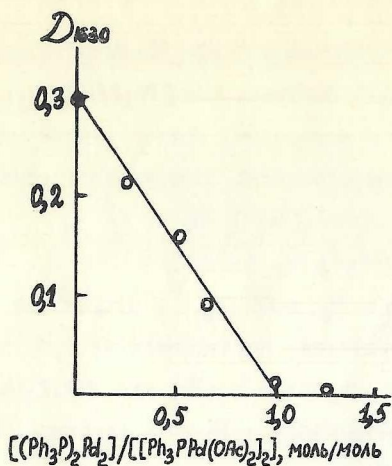


Рис. 1. Изменение оптической плотности полосы поглощения концевой ацетатной группы  $\nu(\text{>CO}) = 1630 \text{ см}^{-1}$  комплекса  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  при добавлении  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ . ( $20^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

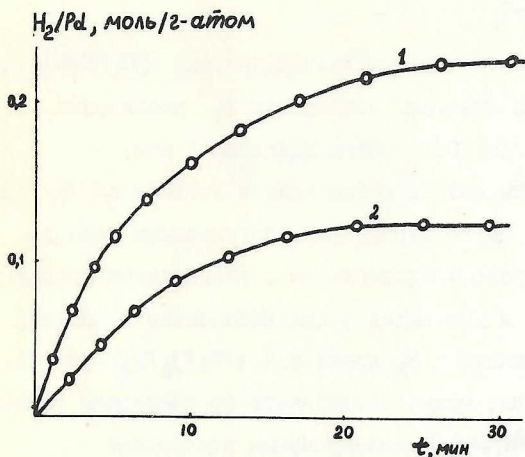
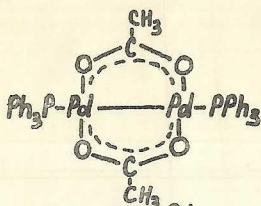


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения  $\text{H}_2$  раствором  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $20^\circ$ , общее давление 1 атм).

1 -  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2]_0 = 5,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 -  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2]_0 = 6,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, объемное соотношение  $\text{H}_2/\text{Ar} = 1$ .

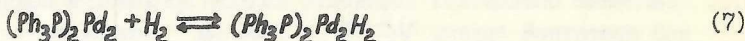


Бис(трифенилфосфин)-*M*-диацетатодипалладий (I) быстрее, чем  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ , реагирует с водородом. После реакции методом ИК-спектроскопии обнаружено 1 моль  $\text{HOAc}$

на 1 г-атом  $\text{Pd}$  и выделен комплекс  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  :



При реакции  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  с  $\text{H}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в отличие от большинства исследованных растворителей, поглощается не 1,0, а 1,2 моля  $\text{H}_2$  на 1 г-атом  $\text{Pd}$ . Это связано с тем, что  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ , возникающий при реакции  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  с  $\text{H}_2$ , в растворе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  обратимо поглощает  $\text{H}_2$  (рис.2):



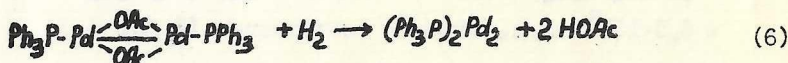
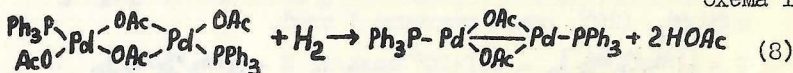
Реакция подчиняется первому порядку по концентрациям  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  и  $\text{H}_2$ . Из данных рис.2 найдены значения  $k_7 = 26 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$  и  $k_{-7} = 0,079 \text{ мин}^{-1}$ .

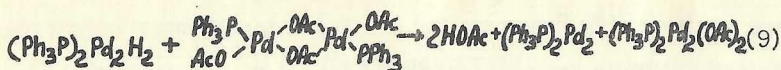
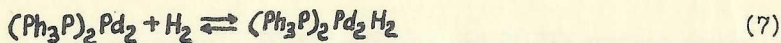
С целью изучения механизма взаимодействия  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  с водородом исследовали кинетику поглощения  $\text{H}_2$  растворами этого комплекса в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$  и общем давлении 1 атм.

Установлено, что кинетические кривые поглощения  $\text{H}_2$  имеют S-образный вид с четко выраженным индукционным периодом ( $\tau$ ), протяженность которого увеличивается с уменьшением концентрации  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  или  $\text{H}_2$  и уменьшается при добавлении в раствор  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  до реакции с  $\text{H}_2$  комплекса  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  (рис.3).

Полученные данные можно согласовать со следующей схемой восстановления  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  молекулярным водородом:

Схема I.





В относительно медленной стадии (8) образуется комплекс палладия (I), быстро реагирующий с водородом, давая  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  (реакция 6). В стадии (5) расходуется одна молекула  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  и получаются две молекулы  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ , гидрирование которых (реакция 6) приводит к двум молекулам  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ . Аналогично, после расходования в стадии (7) одной молекулы  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  в стадиях (9) и (6) появляются две молекулы  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ .

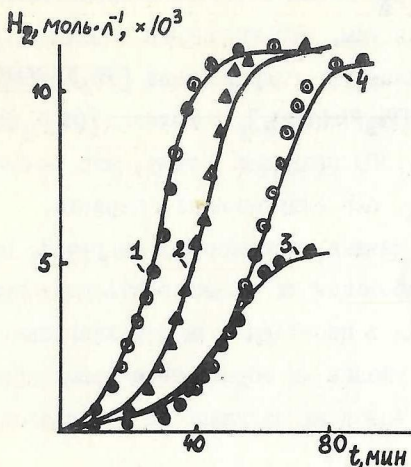


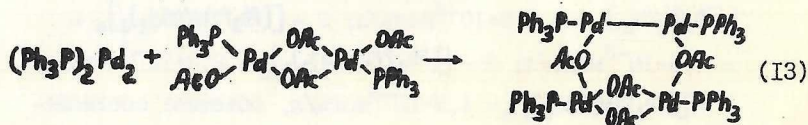
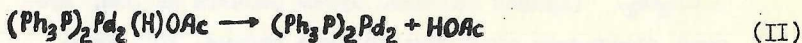
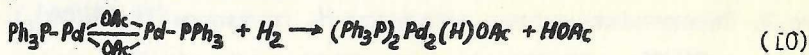
Рис. 3. Кинетические кривые поглощения  $\text{H}_2$  раствором  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (Кривые получены путем расчета на ЭВМ, точками обозначены экспериментальные данные.  $20^\circ$ , общее давление 1 атм). 1 -  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_0 = 4,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 -  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_0 = 4,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 -  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 -  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_0 = 4,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л, объемное соотношение  $\text{H}_2/\text{Ar} = 1:1$ .

Это, а также реакции  $(Ph_3P)_2Pd_2$  или  $(Ph_3P)_2Pd_2H_2$  с исходным комплексом палладия (II) [реакции (5) и (9)] обуславливают автокаталитический характер реакции  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  с  $H_2$ . Из реакций (5), (6) и (7), (9), (6) складывается весь наблюдаемый процесс.

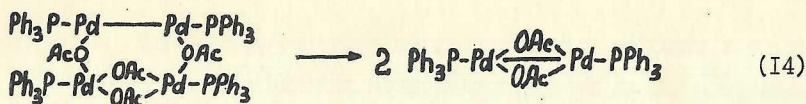
В рамках схемы I получает объяснение увеличение  $\tau$  при уменьшении концентрации  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  или  $H_2$ , поскольку при этом уменьшается скорость реакции (8). Сокращение  $\tau$  при добавлении  $(Ph_3P)_2Pd_2$  в раствор  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  до реакции с  $H_2$  обязано каталитическому действию  $(Ph_3P)_2Pd_2$ .

Способность  $(Ph_3P)_2Pd_2H_2$  катализировать восстановление  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  подтверждается тем, что гидридные комплексы родия, как показано нами, катализируют гидрирование  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ . Так, введение в раствор  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  комплекса  $[(Ph_3P)_2Rh(H_2)OAc]_2$  (соотношение  $Rh/Pd = 1:50$ ) приводит к тому, что комплекс  $Pd(II)$  реагирует с  $H_2$  без индукционного периода.

Анализ кинетических данных, приведенных на рис.3, на ЭВМ<sup>х</sup>) методом числового моделирования не только подтвердил предложенный механизм, но и привел к необходимости детализировать механизм реакций (5) и (6), указав на образование новых промежуточных соединений, которые из-за их лабильности не удалось выделить в синтетических опытах:



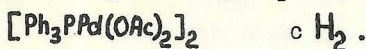
х) Составление программы и расчет выполнены к.х.н. Е.А.Капманом (лаб. к.х.н. Григорьева А.А.) в ВНИИ ОС'е, г.Москва.



Как видно из рис. 3, рассчитанные на ЭВМ кинетические кривые хорошо согласуются с полученными экспериментально. Значения констант скоростей отдельных стадий приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Константы скорости стадий реакции



№ реак- ции	8	9	10	11	12	13	14
<i>k</i>	I, 14	692	235	I, 10	I, 14	39,0	0,38
	л.МОЛЬ <sup>-1</sup> . ·МИН <sup>-1</sup>	л.МОЛЬ <sup>-1</sup> . ·МИН <sup>-1</sup>	л.МОЛЬ <sup>-1</sup> . ·МИН <sup>-1</sup>	МИН <sup>-1</sup>	л.МОЛЬ <sup>-1</sup> . ·МИН <sup>-1</sup>	л.МОЛЬ <sup>-1</sup> . ·МИН <sup>-1</sup>	МИН <sup>-1</sup>

Сопоставление констант скоростей показывает, что наиболее медленно протекает реакция  $\text{H}_2$  с комплексом  $\text{Pd}(\text{II})$   $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ . Значительно быстрее гидрируется комплекс  $\text{Pd}(\text{I})$   $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ . Более высокая реакционная способность по отношению к  $\text{H}_2$  комплекса  $\text{Pd}(\text{I})$  может быть связана с тем, что в этом случае реализуется механизм окислительного присоединения  $\text{H}_2$ . Этому благоприятствует как низкая степень окисления атомов палладия, так и димерное строение комплекса.

Окислительное присоединение  $\text{H}_2$  к соединениям  $\text{Pd}(\text{II})$  термодинамически невыгодно, так как окислительное состояние  $\text{Pd}(\text{IV})$  энергетически лежит достаточно высоко. Молекула  $\text{H}_2$  является слишком слабым окислителем по отношению к  $\text{Pd}(\text{II})$ . Напротив, в случае двухядерных группировок  $\text{Pd}_2^{2+}$  присоединение  $\text{H}_2$  представляется вполне возможным, поскольку в итоге должны возникать комплексы  $\text{Pd}(\text{II})$ .

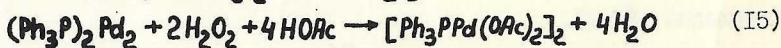
Реакции между соединениями  $\text{Pd}(\text{II})$  и комплексами  $\text{Pd}$  в более низкой степени окисления протекают сравнительно быстро. Вероят-

но, эти реакции происходят путем переноса электронов, сопровождающегося затем перераспределением лигандов.

В главах 3 и 4 изложено исследование путей формирования и состава комплексов, ответственных за катализ гидрирования непредельных соединений. Установлено, что ни растворы  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  после обработки их  $\text{H}_2$ , тщательно очищенным от следов  $\text{O}_2$ , ни растворы  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  не катализируют гидрирование кратных связей углерод-углерод. Для появления каталитической активности у растворов  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ , обработанных  $\text{H}_2$ , необходим контакт этих растворов с  $\text{O}_2$ . Аналогичные результаты получены при использовании растворов  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  в присутствии  $\text{HOAc}$ .

Однако, раздельная обработка комплексов в ДМФА сначала  $\text{O}_2$ , а затем  $\text{H}_2$  не приводит к появлению каталитической активности. Каталитически активные растворы возникают только после контакта восстановленных растворов одновременно с  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Из рис. 4 видно, что каталитическая активность растворов растет симбатно с количеством поглощенной смеси водорода и кислорода. При этом поглощенные газы расходуются в стехиометрическом соотношении, отвечающем образованию воды (данные волнометрии). Кроме воды в системе в небольших количествах получается перекись водорода (качественные реакции с  $\text{KJ}$  и  $\text{TiCl}_4$ ). Добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  к содержащему  $\text{HOAc}$  раствору  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  в атмосфере  $\text{H}_2$  также приводит к появлению комплексов, активных в гидрировании непредельных соединений. При этом контакта растворов со смесью  $\text{H}_2\text{-O}_2$  для появления каталитической активности не требуется.

Генерирующаяся в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{HOAc}$  окисляет  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ . Выделены в индивидуальном виде продукты окисления — комплексы  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  и  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$ :



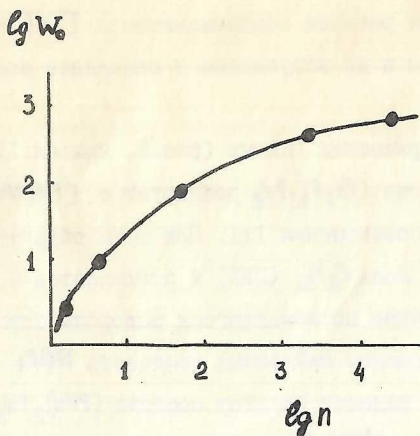


Рис. 4. Зависимость начальной удельной скорости гидрирования пентадиена-1,3 ( моль/г-атом Pd · мин) от количества молей ( $n$ ) смеси состава  $H_2/O_2 = 2$ , поглощенных раствором  $(Ph_3P)_2Pd_2$  в расчете на 1 г-атом Pd. (ДМФА,  $20^\circ$ , общее давление 1 атм,  $[(Ph_3P)_2Pd_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

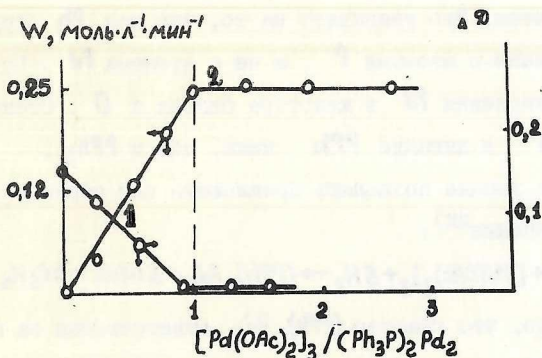


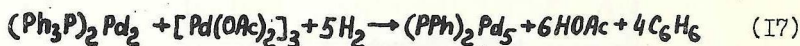
Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности максимума (412 мкм) полосы поглощения  $(Ph_3P)_2Pd_2$  (1-  $[(Ph_3P)_2Pd_2]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и скорости гидрирования пентадиена-1,3 (2-  $[(Ph_3P)_2Pd_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) от мольного отношения  $[Pd(OAc)_2]_3 / (Ph_3P)_2Pd_2$  при реакции  $[Pd(OAc)_2]_3$  с  $(Ph_3P)_2Pd_2$  и  $H_2$ . (ДМФА,  $20^\circ$ , общее давление 1 атм).

Комплекс, катализирующий гидрирование непредельных углеводов, формируется при реакции образовавшегося  $[Pd(OAc)_2]_3$  с молекулярным водородом и не вступившим в окисление комплексом  $(Ph_3P)_2Pd_2$ .

Из спектрофотометрических данных (рис.5, кривая I) следует, что в атмосфере водорода  $(Ph_3P)_2Pd_2$  реагирует с  $[Pd(OAc)_2]_3$ , расходуясь в мольном соотношении 1:1. При этом образуется 6,0 молей  $HOAc$  (ГЖХ), 3,0 моля  $C_6H_6$  (ГЖХ) и поглощается 4,5 моля  $H_2$ . Таким образом, количество поглощаемого водорода совпадает с необходимым для образования найденных количеств  $HOAc$  и  $C_6H_6$ .

После реакции был выделен кластер состава  $(PPh)_2Pd_5^x$  (табл. I). В ИК-спектре  $(PPh)_2Pd_5$  наблюдаются полосы поглощения связи  $P-C$  и отсутствуют полосы поглощения в области  $1560-2200\text{ см}^{-1}$ , характерные для карбонильных групп ацетатных лигандов, координированного ДМФА,  $CO$  и для связи  $Pd-H$ . При реакции с  $Bz_2$  в отличие от известных фенильных комплексов палладия бромбензол не образуется. Это указывает на то, что все  $Ph$ -группы в  $(PPh)_2Pd_5$  связаны с атомами  $P$ , а не с атомами  $Pd$ . По данным РЭС степень окисления  $Pd$  в кластере близка к 0. Степень окисления атомов  $P$  в лиганде  $PPh$  ниже, чем в  $PPh_3$ .

Полученные данные позволяют предложить для образования  $(PPh)_2Pd_5$  уравнение<sup>xx</sup>):



Установлено, что кластер  $(PPh)_2Pd_5$  ответственен за каталитическое гидрирование непредельных соединений. Об этом свидетельствует совпадение скорости гидрирования пентадиена-1,3 (в расчете на 1 г-атом  $Pd$ ) растворами  $(PPh)_2Pd_5$  и растворами, содержа-

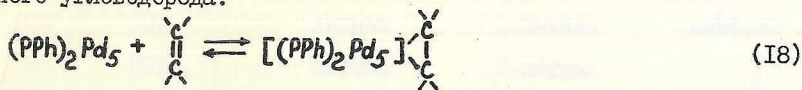
х) Т.к. из-за низкой растворимости молекулярную массу кластера определить не удалось, для его обозначения используется элементарная формула  $(PPh)_2Pd_5$ .

ж) Заниженное против стехиометрии реакции (I7) количество поглощенного  $H_2$  и выделяющегося  $C_6H_6$ , возможно, связано с тем, что наряду с  $(PPh)_2Pd_5$  в системе формируются соединения типа  $(PPh)_nPd_5$ , где  $n = 2, 3$ .

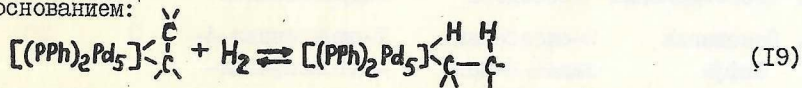


цими  $[Pd(OAc)_2]_3$  и  $(Ph_3P)_2Pd_2$  (мольное соотношение комплексов 1:1) в атмосфере  $H_2$ . Кроме того, как видно из рис. 5, каталитически активные комплексы формируются в системе  $[Pd(OAc)_2]_3 - (Ph_3P)_2Pd_2 - H_2$  при том же соотношении реагентов, что и кластер  $(PPh)_2Pd_5$ . После опытов по каталитическому гидрированию циклопентадиена в циклопентан из раствора (ДМФА) с количественным выходом выделен исходный комплекс  $(PPh)_2Pd_5$ .

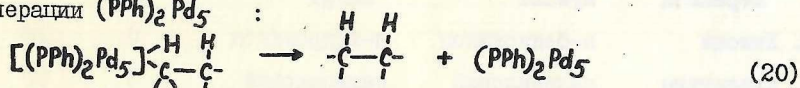
Проведенное исследование показало, что в отличие от общепринятых представлений, ответственным за катализ в системах на основе комплексов ацетата палладия с трифенилфосфинном является не гидридный комплекс палладия, а кластер состава  $(PPh)_2Pd_5$ . Это соединение в отсутствие органического субстрата не поглощает водород, однако, катализирует гидрирование непредельных соединений. По-видимому, низкая степень окисления палладия в кластере благоприятствует окислительному присоединению непредельного углеводорода:



Образовавшийся комплекс, в котором степень окисления палладия выше, чем в  $(PPh)_2Pd_5$ , вероятно, может легко подвергаться гидрированию молекулярным  $H_2$  по гетеролитическому механизму, причем  $H^+$  акцептируется алкильным лигандом, являющимся сильным основанием:



Внутримолекулярный перенос координированного H к атому C, связанному с палладием, приводит к образованию парафина и регенерации  $(PPh)_2Pd_5$ :



Из стадий типа (18), (19) и (20), вероятно, складывается каталитический процесс гидрирования непредельных соединений.

Кластер  $(PPh)_2Pd_5$  катализирует гидрирование широкого круга органических соединений (табл.3). С наибольшими скоростями протекает гидрирование непредельных углеводородов. Для гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов в присутствии  $(PPh)_2Pd_5$  характерна селективность, близкая к 100%, при конверсиях, достигающих 95–98% (рис.6). Это делает кластер  $(PPh)_2Pd_5$  перспективным для практического использования в процессах селективного гидрирования диенов и ацетиленов.

Таблица 3.

Каталитические свойства диметилформамидных растворов  $(PPh)_2Pd_5$  в гидрировании органических соединений.

№№ : : соединений	Класс :	Субстрат	Продукт : гидрирования	$W_0$ , моль/г-: : атом Pd · мин:	$^{\circ}C$
1.	Ацетилены	фенилацетилен	стирол	120	20
2.	Диены	пентадиен-1,3	пентен-1 и пентен-2	1000	20
3.	Олефины	пентен-1	пентан	100	20
		пентен-2	пентан	100	20
4.	Нитросоединения	пикриновая кислота	2,4,6-триаминофенол	2	20
5.	Нитрозосоединения	$\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол	$\alpha$ -амино- $\beta$ -нафтол	3	20
6.	Азосоединения	азобензол	гидразобензол	2	20
7.	Основания Шиффа	2-оксибензилден-4-метоксифениламин	2-оксибензил-4-метоксифениламин	2	20
8.	Органические перекиси	перекись кумола	кумиловый спирт	2	40
9.	Киноны	п-бензохинон	п-гидрохинон	5	20
10.	Альдегиды	салициловый альдегид	салициловый спирт	2	20

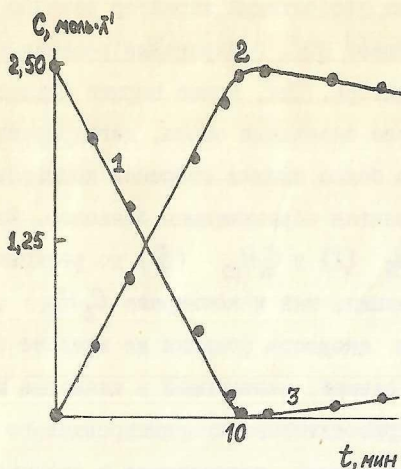
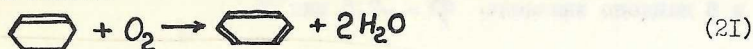


Рис. 6. Кинетические кривые гидрирования  $C_5H_8$  в присутствии  $(PPh)_2Pd_5$  ( $20^\circ$ , I атм, ДМФА,  $[(PPh)_2Pd_5]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $[C_5H_8]_0 = 2,5$  моль/л). 1 -  $C_5H_8$ , 2 -  $C_5H_{10}$ , 3 -  $C_5H_{12}$ .

Кластерный катализатор на основе  $(PPh)_2Pd_5$  испытывался на пилотной установке в процессе селективного гидрирования ацетилен в пирогазе. Испытания показали, что этот катализатор проявляет высокую активность и селективность. Так, при объемной скорости  $12000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $90^\circ$  и I0 атм катализатор обеспечивает исчерпывающее (остаточное содержание  $< 0,0001$  об.%) гидрирование ацетилена в пирогазе. При этом вследствие высокой селективности содержание этилена в пирогазе не только не уменьшается, но и несколько увеличивается за счет образующегося при гидрировании ацетилена. После 400-часовых испытаний активность и селективность катализатора не изменяются.

Кроме реакций гидрирования растворы  $(PPh)_2Pd_5$  в мягких условиях ( $70^\circ$ , I атм  $O_2$ ) катализируют необычную для гомогенного катализа реакцию окислительного дегидрирования циклогексена кислородом в бензол:



Обнаружено, что несмотря на необратимый характер реакции (2I), конверсия  $C_6H_{10}$  не превышает 80%. Прекращение реакции не связано с разрушением катализатора. Так, новые порции циклогексена, добавленные к раствору после окончания опыта, дегидрируются, хотя и с меньшей скоростью и до более низких степеней конверсии. Установлено, что реакция тормозится образующимся бензолом. Введение  $C_6H_6$  (P) в раствор  $(PPh)_2Pd_5$  (I) и  $C_6H_{10}$  (S) до реакции с  $O_2$  уменьшает как скорость реакции, так и конверсию  $C_6H_{10}$ . В интервале  $P_{O_2}$  от I до 0,25 атм скорость реакции не зависит от  $P_{O_2}$ . Эти данные согласуются со схемой, включающей в качестве медленной стадии окислительное присоединение координированного  $C_6H_{10}$  к кластеру  $(PPh)_2Pd_5$ , по-видимому, протекающее с разрывом связи C-H и образованием связей Pd-C и Pd-H. Получающееся соединение  $(I \cdot S)'$  быстро, в отличие от некоординированного  $C_6H_{10}$ , реагирует с  $O_2$ , при этом регенерируется  $(PPh)_2Pd_5$  и получаются  $C_6H_6$  и  $H_2O$ . Кластер  $(PPh)_2Pd_5$  в присутствии  $C_6H_6$  обратимо образует комплекс  $(I \cdot P)$ , неактивный в дегидрировании:



Схеме 2 при  $[S]_0 \gg K_{25}$  и  $K_{25} \ll K_{22}$ , удовлетворяет уравнение:

$$\frac{[P]}{t} = \phi [I]_0 + [S]_0 \frac{1}{t} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]} \quad (26)$$

где  $\phi = R_{23} / (1 - K_{22} / K_{25})$ ,  $K_{22} = \frac{R_{-22}}{R_{22}}$ ,  $K_{25} = \frac{R_{-25}}{R_{25}}$

Экспериментальные данные линеаризуются в координатах  $(\frac{[P]}{t}; \frac{1}{t} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]})$  (рис.7,8), свидетельствуя об удовлетворительном описании экспериментальных данных уравнением (26). Из рис.7 и 8 найдено значение  $\phi = -7,5 \text{ мин}^{-1}$ .

$[P]/t, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^2$

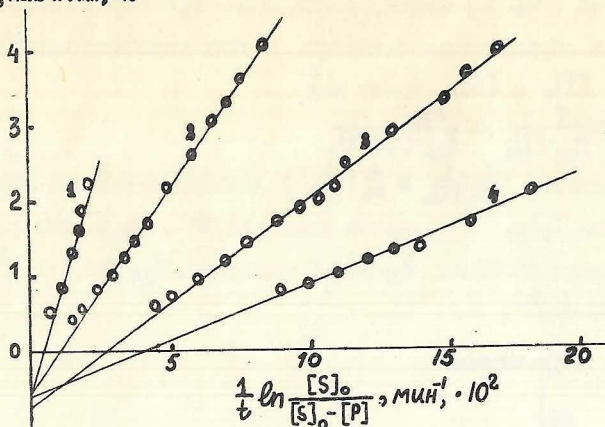


Рис. 7. Зависимость  $[P]/t$  от  $\frac{1}{t} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}$  для реакции (2I);  
 (ДМФА,  $70^\circ$ , общее давление 1 атм,  $[I]_0 = 8,35 \cdot 10^{-4}$  моль/л)  
 1 -  $[S]_0 = 1,00$  моль/л; 2 -  $[S]_0 = 0,50$  моль/л;  
 3 -  $[S]_0 = 0,25$  моль/л; 4 -  $[S]_0 = 0,12$  моль/л.

$\frac{[P]}{t}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot 10^2$

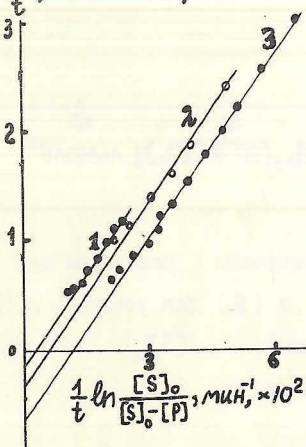


Рис. 8. Зависимость  $[P]/t$  от  $\frac{1}{t} \ln \frac{[S]_0}{[S]_0 - [P]}$  для реакции (2I);  
 (ДМФА,  $70^\circ$ , общее давление 1 атм,  $[S]_0 = 0,50$  моль/л).  
 1 -  $[I]_0 = 2,10 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 -  $[I]_0 = 4,18 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
 3 -  $[I]_0 = 8,35 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Значения отдельных констант были рассчитаны из начальных скоростей ( $W_0$ ) реакции, когда можно пренебречь ингибированием процесса образующимся бензолом. В этих условиях зависимость  $W_0$  от  $[I]_0$  и  $[S]_0$  имеет вид:

$$\frac{1}{W_0} = \frac{1}{k_{23} \cdot [I]_0} + \frac{k_{22}}{k_{23} \cdot [I]_0 \cdot [S]_0} \quad (27)$$

В координатах ( $\frac{1}{W_0}; \frac{1}{[S]_0}$  и  $\frac{1}{W_0}; \frac{1}{[I]_0}$ ) экспериментальные данные линеаризуются (рис.9). С учетом значения  $\Phi$ , из данных рис.9 найдены значения констант  $k_{22} \approx 0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $k_{25} \approx 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ,  $k_{23} \approx 150 \text{ мин}^{-1}$ .

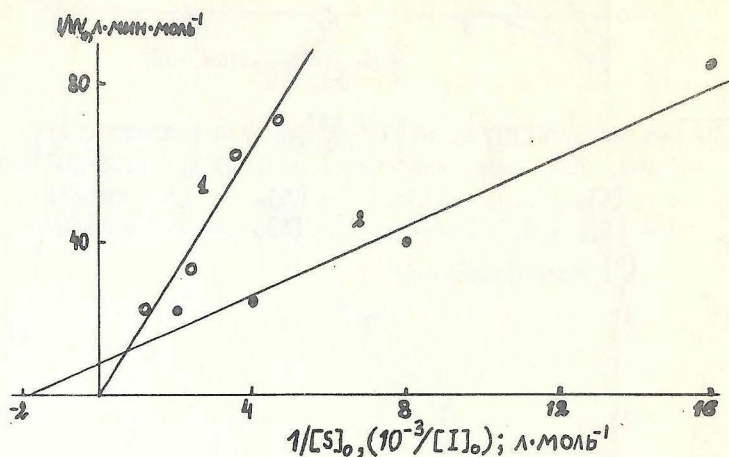


Рис.9. Зависимость начальной скорости расходования  $S$  от исходных концентраций ( $I$ ) и ( $S$ ) для реакции (2I) (ЖМА,  $70^\circ$ , общее давление 1 атм). 1 -  $[S]_0 = 0,50 \text{ моль/л}$ ; 2 -  $[I]_0 = 8,35 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

1. С целью выяснения природы комплексов, ответственных за катализ гидрирования непредельных углеводородов в растворах, содержащих ацетат палладия и трифенилфосфин, и разработки методики приготовления контактного раствора для гидроочистки пирогаза от примесей ацетиленов исследованы стехиометрия, кинетика и механизм реакции диацетато- $\mu$ -диацетатобис(трифенилфосфин)дипалладия (II) с водородом, выделены образующиеся промежуточные соединения и кластер, ответственный за катализ. Выявлены условия, обеспечивающие превращения исходных веществ в этот кластер с максимальным выходом, и предложена апробированная в масштабах пилотной установки методика приготовления катализатора для гидрирования ацетиленов в пирогазе.

2. При исследовании взаимодействия  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  с  $H_2$  впервые получен двухядерный комплекс палладия (0) состава  $(Ph_3P)_2Pd_2$ . При реакции этого комплекса с  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  впервые получен новый комплекс палладия (I)  $(Ph_3P)_2Pd_2(OAc)_2$ . Обнаружена способность растворов  $(Ph_3P)_2Pd_2$  обратимо реагировать с  $H_2$ , давая  $(Ph_3P)_2Pd_2H_2$ . Исследована кинетика этой реакции и рассчитаны значения констант скоростей.

3. Исследование кинетики реакции  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$  с  $H_2$  привело к выводу, что процесс протекает по автокаталитическому механизму, в котором комплексы  $(Ph_3P)_2Pd_2$  и  $(Ph_3P)_2Pd_2H_2$  катализируют восстановление исходного комплекса палладия (II). Предложенный на основании кинетических данных механизм реакции удовлетворительно описывает экспериментальные данные. С помощью ЭВМ рассчитаны константы скорости отдельных стадий этого процесса.

4. Установлено, что, в отличие от общепринятых представлений, ответственным за каталитическое гидрирование является не гидридный комплекс палладия, а кластер  $(PPh)_2Pd_5$ , выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный элементным анализом и

методами РЭС и ИК-спектроскопии.

5. Ответственный за катализ гидрирования кластер  $(PPh)_2 Pd_5$  образуется при взаимодействии комплекса  $(Ph_3P)_2 Pd_2$  и  $HOAc$  со смесью водорода и кислорода. В этих условиях из  $H_2$  и  $O_2$  возникает перекись водорода, окисляющая в присутствии  $HOAc$  комплекс  $(Ph_3P)_2 Pd_2$  до ацетата палладия. Последний при реакции с  $(Ph_3P)_2 Pd_2$  и  $H_2$  дает  $(PPh)_2 Pd_5$ .

6. Обнаружена способность растворов  $(PPh)_2 Pd_5$  в ДМФА катализировать при  $20 + 40^\circ$  и I атм гидрирование широкого круга органических соединений: диенов, ацетиленов, олефинов, нитросоединений, нитрозосоединений, оснований Шиффа, азосоединений, органических перекисей, хинонов, альдегидов и  $O_2$ .

7. Найдено, что растворы  $(PPh)_2 Pd_5$  в ДМФА при  $70^\circ$  и I атм  $O_2$  катализируют необычную для гомогенного катализа реакцию окислительного дегидрирования циклогексена кислородом в бензол. Результаты исследования кинетики согласуются со схемой, включающей обратимое образование комплекса  $(PPh)_2 Pd_5$  с  $C_6H_{10}$ , медленный разрыв C-H связи координированного циклогексена и реакцию образующегося при этом комплекса с  $O_2$ , приводящую к  $C_6H_6$  и регенерации  $(PPh)_2 Pd_5$ . Продукт реакции  $C_6H_6$  обратимо взаимодействует с  $(PPh)_2 Pd_5$ , образуя комплекс, неактивный в дегидрировании  $C_6H_{10}$ . Рассчитаны значения констант равновесия  $(PPh)_2 Pd_5$  с  $C_6H_{10}$  и  $C_6H_6$  и константа скорости реакции.

8. Разработан кластерный катализатор для процесса селективного гидрирования ацетилена в пирогазе и предложена методика приготовления контактного раствора. На основании пилотных испытаний установлено, что катализатор проявляет высокую активность, селективность и стабильность в процессе эксплуатации. По данным Куйбышевского завода синтетического спирта, для которого проводилась разработка катализатора, ожидаемый экономический эффект от его внедрения составит 470 тыс. рублей.



Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И.  
Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение 1. Автокатализ в гидрировании  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ . - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 12, с. 2711-2715.
2. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение 2. Образование комплексов палладия (0) и (I) со связью металл-металл при гидрогенолизе  $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ . - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 8, с. 1687-1690.
3. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Лажман Л.И., Моисеев И.И. Образование гидридных комплексов родия в системе трис(трифенилфосфин)ацетатородий - молекулярный водород - уксусная кислота. - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № II, с. 2584-2586.
4. *Nefedov V.I., Moiseev I.I., Salyn ja. V., Sadowski G.P., Bezenblyum A.S., Knizhnik A.G., Mund S.L. ESCA and X-Ray Spectral Study of Pd(0), Pd(I) and Pd(II) Compounds with Triphenylphosphine Ligands. - Inorg. Chim. Acta, 1979, v.35, p. 1343.*
5. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Кластеры палладия в катализе гидрирования ненасыщенных соединений - Тезисы докладов XIII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. М., 1978, с. 41.
6. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Комплексы палладия в катализе дегидрирования олефинов и гидрирования альдегидов. - Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. М., 1979, № 297.
7. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Новый полиядерный комплекс  $(PPh)_2 Pd_5$  - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 9, с. 2157.
8. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Окислительное дегидрирование циклогексена кислородом в бензол, катализируемое кластером палладия. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, № 12 с. 2700-2704.

*A. Kuznetsov*