

*Назначен
в библиотеку в
Екат. совет*

Академия наук СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. КУРНАКОВА

Для служебного пользования
Экз. № 00043

БЕРЕНБ ЛЮМ
Анатолий Семенович

**КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ
ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.04 — Физическая химия.

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени доктора химических наук

Москва - 1982

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР и в Электрогорском филиале Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке нефти Миннефтехимпрома СССР.

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН СССР,
доктор химических наук профессор

М.Е. Вольпин

член-корреспондент АН СССР,
доктор химических наук профессор
доктор химических наук профессор

А.Е. Шлюв

Р.Н. Шелоков

Ведущая организация -

Московский институт тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова

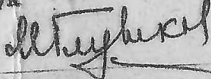
Защита диссертации состоится 26 " октября 1982 г.
в 11 часов на заседании Специализированного совета по
присуждению ученой степени доктора наук (Д.002.37.01) при
Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР
по адресу: 117071, Москва, Ленинский проспект, 31.

О диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря
Совета ИОНХ АН СССР.

Автореферат разослан 24 " сентября 1982 г.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук

М.А. Глушкова



Актуальность проблемы. Гидрогенизационные процессы принадлежат к числу наиболее крупнотоннажных в химической промышленности. Постоянный рост цен на нефть предъявляет к промышленным катализаторам новые требования, которые существующие гетерогенные контакты не могут удовлетворить. Их сравнительно низкая селективность приводит к большим потерям целевых продуктов, а недостаточно высокая эффективность вызывает необходимость увеличивать в катализаторе содержание активного компонента и использовать их при повышенных температурах, т.е. к непроизводительным затратам металлов и энергии. Все это приводит к усложнению аппаратуры (изотермические реактора) и технологических схем (рециркуляции сырья).

Начиная с 50-х годов отмечается повышенный интерес промышленности к катализу комплексами переходных металлов, которые по ряду показателей способны превзойти гетерогенные контакты. Однако, несмотря на очевидную потребность в пригодных для практического использования металлокомплексных катализаторах, а также обилие публикаций по гомогенному гидрированию, к началу настоящей работы (1972 г.) такие катализаторы не применялись.

Хотя в промышленности для процессов гидрирования, как правило, применяются палладиевые гетерогенные катализаторы, сведения о каталитических свойствах координационных соединений палладия в гидрировании были весьма ограничены и отрывочны. Практически не было данных о реакционной способности координационных соединений палладия по отношению к молекулярному водороду, механизме этой реакции и составе образующихся комплексов. В ряде работ без каких-либо оснований постулировалось, что за катализ ответственны гидриды палладия. Экспериментальные данные о природе комплексов палладия, катализирующих гидрирование неопределенных соединений, отсутствовали.

Работа проводилась в соответствии с Координационным планом

научно-исследовательских работ АН СССР на 1976-1980 г.г. по направлению "Катализ", Программой работ по проблеме ОI.ОII (СЭВ), утвержденной Постановлением ГКНТ СМ СССР (№ 435 от 10.12.1976 г.) и Президиумом АН СССР (РАН № 10 103-176 от 28.01.1977 г.), Программой работ, утвержденной РАН № 10103-1535 от 20.09.1979 г., Постановлением ГКНТ СМ СССР (№ 407 от 9.08.1979 г.) "О мероприятиях по обеспечению Постановления СМ СССР от 2.01.1979 г. № I "О дальнейшем повышении технического уровня химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности за счет применения более эффективных катализаторов", Координационным планом НИР и ОПР Миннефтехимпрома СССР по пиролизу и газоразделению на 1979-1983 г.г., утвержденным 28.05.1979 г., тематическими планами ИОНХ АН СССР и ЭФ НИИ НП на 1973-1981 г.г.

Цель работ - создание перспективных для промышленного использования высокоактивных, селективных и стабильных катализаторов гидрирования непредельных соединений. Для решения этой проблемы были поставлены следующие задачи:

- исследовать механизм взаимодействия координационных соединений палладия с молекулярным водородом. Выявить связь между природой лигандов в исходных комплексах палладия и их реакционной способностью по отношению к водороду. Выделить и идентифицировать комплексы, образующиеся в этих системах;

- выявить комплексы, ответственные за катализ гидрирования непредельных соединений, и изучить условия их формирования. Установить связь между природой комплексов палладия и их каталитической активностью;

- исследовать кинетику и механизм гидрирования различных классов ненасыщенных соединений в растворах комплексов палладия и выявить закономерности, управляющие активностью и селективностью этих систем;

- исследовать возможность практического использования полученных катализаторов в гидрогенизационных процессах. Разработать методику приготовления эффективных металлокомплексных палладиевых катализаторов в промышленных условиях.

Практическое значение работы. На основе проведенного исследования созданы эффективные кластерные палладиевые металлокомплексные катализаторы селективного гидрирования непредельных углеводородов в органических растворителях и в воде. Разработана методика приготовления кластерных катализаторов, апробированная в опытно-промышленном масштабе. Катализатор на основе $[(Ph_3P)_2Pd_2SiH]$ испытан в промышленных условиях и внедрен на Редкинском опытном заводе в процессе селективного гидрирования циклопентадиена в циклопентен. Полученные в работе данные вошли в регламент на проектирование установки получения бромистана - сырья для фармацевтической промышленности. Кластерный катализатор успешно прошел пилотные испытания в Куйбышевском филиале ВНИМОС'а, обеспечив высокие активность и селективность в процессе селективного гидрирования ацетилена в газах пиролиза. На Куйбышевском заводе синтетического спирта этот процесс испытывается на опытно-промышленной установке производительностью по пирогазу ~ 25 тыс. т / год. По данным этого завода ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения кластерного катализатора превысит 400 тыс. руб.

Полученные в работе данные используются в лекционных курсах, читаемых в МИТХТ им. М. В. Ломоносова на кафедре химии и технологии основного органического синтеза и на базовой кафедре металлокомплексного катализа при ОИХФ АН СССР, а также включены в учебное пособие по этим курсам.

Научная новизна. Выявлены закономерности влияния лигандов на реакционную способность координационных соединений палладия (II) по отношению к молекулярному водороду. Получены и охарактеризо-

ваны элементарным анализом и физико-химическими методами исследования комплексы палладия, образующиеся в этой реакции. Обнаружена характерная для взаимодействия фосфиновых комплексов палладия с молекулярным водородом реакция - разрыв связи P-C и образование координационных соединений, содержащих в качестве лигандов фосфинную (PR_2) или фосфеновую (PR) группы.

Впервые показано, что за катализ гидрирования непредельных соединений (алкинов, алкадиенов, алкенов, альдегидов, хинонов, нитросоединений, нитросоединений, азосоединений, оснований Вилера, пероксидов и молекулярного кислорода) ответственны не моноядерные гидриды, а кластерные комплексы палладия, не содержащие связи $Pd-H$. Раскрыты и изучены пути формирования выделенных в индивидуальном виде кластеров, содержащих P- и N- лиганды.

Обнаружено, что кластер $[(PhP)_2Pd_5]_n$ в ДМФА катализирует необычную для гомогенного катализа реакцию окислительного дегидрирования циклогексена кислородом в бензол при $70^\circ C$ и 1 атм. Открыта способность кластеров палладия катализировать гидратацию олефинов в соответствующие спирты.

Впервые для кластерных металлокомплексных катализаторов исследованы кинетика гидрирования алкенов, алкадиенов, алкинов, альдегидов и нитросоединений в органических растворителях и H_2O и механизм реакции. Рассчитаны значения констант равновесия и скоростей отдельных стадий. Найдены пути управления активностью и селективностью процесса гидрирования непредельных соединений в растворах кластеров палладия. Химия кластеров палладия и их использование в катализе гидрирования ненасыщенных соединений составляет новое научное направление в координационной химии и металлокомплексном катализе.

Методы исследования. Синтезированные в работе комплексы исследовали методами ИК- и УФ-спектроскопии (Specord 75 IR, UR -20,

Record UV V15), ЯМР-спектроскопии (Bruker HX 90), рентгеноэлектронной спектроскопии (VIEE-15), рентгенографии ("ДРОН-1,5"), магнитной восприимчивости. Контроль за протеканием исследуемых реакций осуществляли с помощью волюмо- и манометрического методов, ИК-, УФ-, ГХХ-анализа и масс-спектрометрически. Кинетические данные обрабатывали на ЭВМ ЕС-1020.

Апробация работы. Результаты работы доложены на IV Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1974 г.; XII Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений, Новосибирск, 1975 г.; Межинститутском семинаре по катализу, ИХФ АН СССР, Москва, 1975 г.; III Международном семинаре "Активация молекул комплексами металлов", Киев, 1977 г.; XII Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений, Москва, 1978 г.; V Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, 1978 г.; Координационном совещании Миннефтехпрома СССР по пиролизу и газоразделению, Новокуйбышевск, 1979 г.; Семинаре "Химия кластерных и полиядерных соединений металлов", г. Шушенское, 1979 г.; I Всесоюзной конференции по металлорганической химии, Москва, 1979 г.; V Всесоюзном совещании по гомогенному катализу, Алма-Ата, 1979 г.; Всесоюзном семинаре "Комплексы металлов платиновой группы в синтезе и катализе", Черногородка, 1980 г.; Международном симпозиуме "Современное состояние и новые направления совершенствования процесса пиролиза" с участием Французского института нефти и фирмы "Текнип", Новокуйбышевск, 1980 г.; V Всесоюзной школе по металлорганической химии, Звенигород, 1981 г.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 40 печатных работах и 8 авторских свидетельствах.

Объем работ. Диссертационная работа состоит из введения, результатов и их обсуждения (главы 2-5), экспериментальной части,

выводов, списка цитируемой литературы из 371 названия и приложения. Работа изложена на 352 страницах машинописного текста и содержит 79 рисунков и 22 таблицы.

Содержание работы.

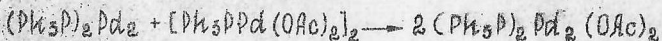
В первой главе (введение) после краткого рассмотрения основных тенденций развития современной нефтехимии, обусловленных дефицитом нефтяного сырья, проанализированы имеющиеся данные по промышленным катализаторам процессов гидрирования непредельных соединений и на основании этого определена актуальность и сформулирована цель работы.

Вторая глава посвящена обсуждению результатов, полученных при исследовании влияния природы лигандов на реакционную способность координационных соединений палладия (II) по отношению к H_2 . Как показали полученные нами данные, активность комплексов палладия (II) по отношению к H_2 определяется основностью лигандов, находящихся в координационной сфере центрального атома. Так, комплексы палладия, содержащие сравнительно сильные основания (ацетатная, гидросильная и фенильная группы, органические амины) реагируют с молекулярным водородом в мягких условиях ($20-70^\circ C$, I атм).

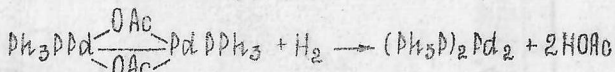
Подробное изучение этого процесса на примере взаимодействия $[Ph_3P Pd(OAc)_2]_2$ с H_2 показало, что в органических растворителях поглощается ~ I моль H_2 на I г-атом Pd, при этом выделяется 2 моля HOAc в расчете на I г-атом Pd. Основным продуктом реакции в CH_2Cl_2 является впервые полученный диамагнитный двухядерный комплекс палладия (0) $(Ph_3P)_2 Pd_2$ (табл. I):



Комплекс $(Ph_3P)_2 Pd_2$ сравнительно легко окисляется соединениями палладия (II), например, $[Ph_3P Pd(OAc)_2]_2$:



Образующийся бис(трифенилфосфин)- μ -диацетатодипалладий в соответствии с данными магнитной восприимчивости, измерения молекулярной массы и РЭС (табл. I) является комплексом палладия (I) со связью Pd-Pd и, в отличие от исходного $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$, реагирует с H_2 практически мгновенно, образуя $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ и I моль HOAc на I г-атом Pd (данные ИК-спектроскопии):



Кинетические кривые поглощения H_2 растворами $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ в CH_2Cl_2 (20°C , I атм) имеют S-образный вид, причем величина индукционного периода увеличивается с уменьшением концентрации комплекса или H_2 , уменьшается при добавлении $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ в раствор $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ до реакции с H_2 (рис. I) и не зависит от концентрации вводимой HOAc .

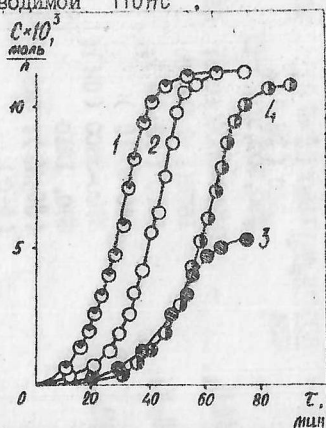


Рис. I. Кинетические кривые поглощения H_2 I л раствора $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ (комплекс A) в CH_2Cl_2 (кривые получены расчетным путем, точками обозначены экспериментальные данные) 20°C , I атм; 1 - $[A]_0 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2]_0 = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$; 2 - $[A]_0 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; 3 - $[A]_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$; 4 - $[A]_0 = 4,9 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, смесь $\text{H}_2 / \text{Ar} = 1/1$.

Таблица I. Координационные соединения палладия

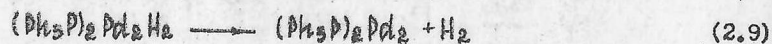
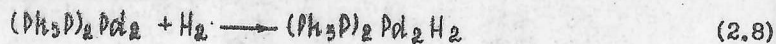
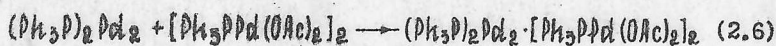
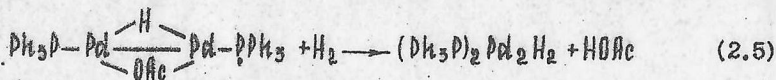
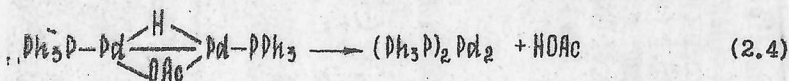
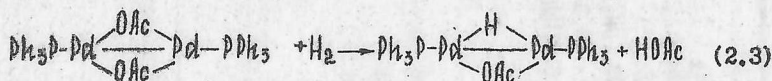
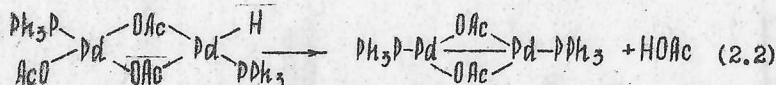
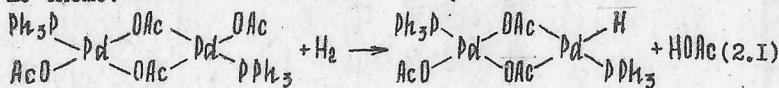
Методы исследования	Мол. масса (найдено/ вычислено)	ИК-спектр, см ⁻¹	РЭС, эв ^X	ЯМР, б, м.д	Магнитная: Электро- восприимчивость, ом ⁻¹ см ²	7	8
I. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$	$\frac{700}{736}$ $(\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2)$	500, 510, 520 (P-C)	336, 8	131, 2	ИМР (C) $\rho_{1,2}$: 7, 5 (P ₁)	диаманти- тен	-
2. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{OH})_2$	$\frac{800}{854}$ $(\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2)$	1580 (C=O); 340 (Pd-O); 490, 500, 510 (P-C)	337, 1	131, 2	-	диаманти- тен	-
3. $[(\text{Ar}^1)\text{Ph}_2\text{Pd}(\text{OH})(\text{OHCl})]_2$, где Ar ¹ - C ₆ H ₄ SO ₃ Na	-	3200-3500 (OH); 1575 (C=O); 630, 1210 (SO ₃ Na); 540 (P-C)	337, 7	131, 8	-	-	-
4. $[(\text{Ar}^1)\text{Ph}_2\text{Pd}(\text{OH})_2]$	-	3200-3800 (OH); 630, 1210 (SO ₃ Na); 540 (P-C)	-	-	-	-	-
5. $[(\text{H}_2\text{O})\text{Pd}(\text{OH})\text{Ph}(\text{Ar}^1)]_2$	$\frac{780}{855}$ (H ₂ O)	3200-3800 (OH); 630, 1210 (SO ₃ Na)	336, 9	132, 2	-	-	-
6. $[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Pd}_3\text{XIX}]$	-	-	337, 1	131, 3	ЯМР ³¹ P(H ¹) (C ₆ H ₅ NH ₂): δA = 11, 80, δB = 18, 77, δC = 220, 59	-	57 (CH ₃ NO ₂ , 24°C, 10 ⁻³ моль/л)

где X - Cl, Br

I	2	3	4	5	6	7	8
7. $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{PdCl}(\text{PPh}_2)]_2$ · 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	-	-	-	-	ЭМР ³¹ р (H) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$): 10,1 (PPh ₂), 28,1 (PPh ₂) ИМР: 0,93 (CH ₃), 1,6 (CH ₂), 4,3 (NH ₂), 6,8 (C ₆ H ₅)	-	-
8. $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ L - Phen, Dipy	-	1570 (C=O) 1360 (C=N)	-	-	-	-	60 (H ₂ O), 25°C, 10 ⁻³ мол/л
9. $[\text{Pd}_4\text{L}_4(\text{O}_2)\text{I}(\text{OAc})_2]$	I510 (H ₂ O) I998	I580 (C=O)	-	-	ИМР: 1,82 (CH ₃ COO); 6,97, 7,82, 8,86 (Phen)	-	90 (H ₂ O) 210 4·10 ⁻¹ моль/л
10. $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{Si}]_n$	-	495, 605, 515 (P-C)	335, 9	130, 6	-	-	диаметр нитен
11. $(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Pd}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{Ph})_2]$	II10 (H ₂ O) II90	3200-3700 (OH), I210 (Si ₂ Ma)	-	-	-	-	-

х) ГЭС получены в лаборатории проф. Нефедова В.И. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР)

Кинетические данные методом числового моделирования проанализированы с помощью ЭВМ в предположении, что процесс протекает по схеме:



Расчетные на ЭВМ^{х)} кинетические кривые хорошо совпадают с экспериментальными (среднее отклонение расчетных значений от найденных в опытах не превышает 4,4%) (рис.1).

х) Расчеты на ЭВМ проведены совместно с к.х.н. Кацманом Е.А.
 (дас. к.х.н. Григорьева А.А., ВНИИОС, г. Москва).

Таблица 2

Значения констант скоростей отдельных стадий реакции $[\text{Rh}_3\text{DPd}(\text{OAc})_2]_2$ с H_2 , рассчитанные с помощью ЭВМ (размерность констант скоростей стадий 2.1; 2.3; 2.5; 2.6; 2.8 и 2.10 - л·мол⁻¹·мин⁻¹; стадий 2.4; 2.7 и 2.9 - мин⁻¹).

№ стадии :	2.1	: 2.3	: 2.4	: 2.5	: 2.6	: 2.7	: 2.8:2.9:2.10
k x)	1,14	235	1,10	1,14	39	0,38	26 0,079 692

x) Значения $k_{2.6}$ и $k_{2.3}$ измерены в независимом прямом эксперименте.

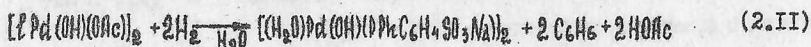
Анализ полученных констант скоростей (табл.2) показывает, что одна из наиболее медленных стадий - взаимодействие H_2 с исходным соединением Pd (II). Образующийся гидридный комплекс быстро отщепляет HOAc , давая выделенное нами соединение Pd (I). В согласии с прямым экспериментом $k_{2.1} \ll k_{2.3}$.

Расходование в стадии (2.5) одной молекулы $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ приводит к возникновению двух молекул $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ (стадия 2.7), гидрирование которых вызывает образование двух молекул $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ (стадии 2.3 и 2.4). Аналогично, вслед за расходованием в стадии (2.8) одной молекулы $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ получаются 2 молекулы $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ (стадии 2.10, 2.3, 2.4). Это, а также тот факт, что при реакции $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ и $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2\text{H}_2$ с комплексом $[\text{Rh}_3\text{DPd}(\text{OAc})_2]_2$ образуется соединение $(\text{Rh}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ быстрее, чем исходный комплекс Pd (II), реагирующее с H_2 , и обуславливают разветвление цепи и автокаталитический характер исследуемой реакции.

Реакция $[\text{Rh}_3\text{DPd}(\text{OAc})_2]_2$ с H_2 в других растворителях (особенно в HOAc) сопровождается образованием C_6H_6 (метод ГЛХ), а при использовании PvH_3 вместо PRH_3 образуется бутан, свидетельствуя о расщеплении связи $\text{P}-\text{C}$ в PA_3 в условиях взаимодействия фосфинового комплекса палладия (II) с H_2 . Специальные опыты пока-

зали, что связь P-C разрывается в реакции H₂ с комплексом палладия (I) (Ph₃P)₂PdCl₂(OAc)₂.

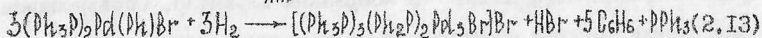
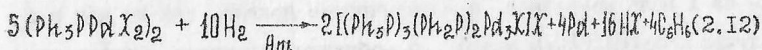
С целью изучения реакций комплексов Pd (II) с H₂ в водных растворах были синтезированы (табл. I) координационные соединения, содержащие гидрофильный лиганд — натриевую соль м-сульфофенилендифенилфосфина PdH₂C₆H₄SO₃Na. Было установлено, что и в этих системах при реакции комплексов Pd (II) с молекулярным H₂ в воде наблюдается разрыв связи P-C в фосфинах с образованием координационных соединений, содержащих фосфинидные лиганды. Так, при 20°C и I атм водные растворы комплекса [Pd(ОН)(OAc)]₂ (х), где $\ell = \text{PdH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, поглощают I моль H₂ на I г-атом Pd, в результате чего образуется выделенное в индивидуальном виде соединение [(H₂O)Pd(ОН)(PdH₂C₆H₄SO₃Na)]₂ (табл. I) и ~ 0,85 молей бензола (данные ГЖХ):



Как показали наши опыты, аминные комплексы палладия состава (Ph₃P)(Am)₂PdX₂ (где X = Cl, Br), образующиеся при растворении (Ph₃P)₂PdX₂ в Am (анилин, п-, м- и о-толуидины) и фенильный комплекс (Ph₃P)₂Pd(Ph)Br так же, как и комплексы с кислородсодержащими лигандами, реагируют с H₂ в мягких условиях (30°C, I атм), погло-

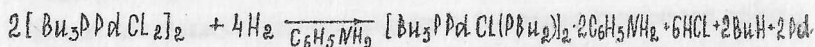
х) В атмосфере Ar этот комплекс в H₂O сравнительно быстро и обратно (константы скорости прямой и обратной реакции составляет 5,6 · 10⁻² мин⁻¹ и 5,1 · 10² л · моль⁻¹ · мин⁻¹) выделяет свободную HOAc, а образующееся при этом координационное соединение $[\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ медленно (эффективная константа скорости составляет 3,7 · 10⁻³ мин⁻¹) разлагается до Pd(ОН)₂ и ℓ . В атмосфере H₂ с процессом разложения дигидроксикомплекса конкурирует реакция этого комплекса с H₂, в результате чего образование Pd(ОН)₂ не наблюдается.

ая ~ I моль H_2 на I г-атом Pd . В продуктах реакции найдены трехядерные комплексы $[(Ph_3P)_3(Ph_2P)_2Pd_3X]X^x$ (табл. I) и C_6H_6 (метод ГЖХ):



Кинетика реакций галогенидных комплексов с H_2 также, как и в случае ацетатных, описывается S-образными кривыми. Индукционный период уменьшается с повышением концентрации исходного комплекса, давления водорода, температуры и при введении в раствор до гидрирования комплекса $[(Ph_3P)_3(Ph_2P)_2Pd_3X]X$.

Реакция комплекса $[(Bu_3P)PdCl_2]_2$ с H_2 в анилине приводит к соединению $[Bu_3P)PdCl(PBu_2)]_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ (табл. I) и бутану:



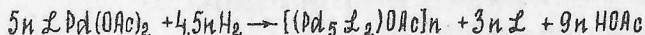
Как показали полученные нами данные, понижение положительного заряда на атоме Pd в исходном комплексе, которое по данным РЭС наблюдается при увеличении донорной способности лигандов (например, при замене PPH_3 на PBu_3) или при возрастании числа донорных лигандов во внутренней координационной сфере (например, при переходе от $[Ph_3P)Pd(OAc)_2]_2$ к $(Ph_3P)_2Pd(OAc)_2$ или от $[Pd(OH)(OAc)]_2$ к $\{Pd(OH)_2\}$, приводит к замедлению реакции с водородом.

Не только P-лиганды, но и N-гетероатомные хелатирующие лиганды, например, о-фенантролин и α,α' -дипиридил (\mathcal{L}), явля-

х) Кроме этих соединений в продуктах реакции с выходом 4% от веса исходного комплекса образуется смесь неидентифицированных продуктов черного цвета, в которых по данным элементного анализа соотношение $Pd/P > 1$.

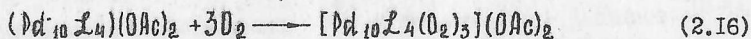
ющиеся лигандами \bar{L} -акцепторного типа, способны стабилизировать^{х)} низковалентные комплексы палладия, образующиеся в результате восстановления соединений палладия (II) молекулярным водородом. Так, растворы комплексов состава $\bar{L} Pd(OAc)_2$ (табл. I) поглощают ~ 1 моль H_2 на 1 моль комплекса, а кинетические кривые, так же как и в случае $[Ph_3PdCl(OAc)_2]_2$, имеют S-образный характер. Образующиеся в результате реакции низковалентные комплексы палладия катализируют гидрирование исходных соединений палладия.

Полученные данные, а также состав реакционной смеси после поглощения H_2 (1,8 моля свободных $HOAc$ и ~ 0,6 моля \bar{L} в расчете на 1 г-атом палладия) согласуются с уравнением:



Исходя из того, что число n , вероятно, четное (в противном случае комплексы должны быть парамагнитными, что крайне редко в химии соединений палладия) и из результатов определения молекулярной массы аддуктов этих комплексов с кислородом (табл. I), можно думать, что они имеют состав $(Pd_{10} \bar{L}_4)(OAc)_2$. В этой формуле опущены молекулы H_2O , возможно, занимающие вакантные места в координационной сфере кластеров палладия.

Водные растворы $(Pd_{10} \bar{L}_4)(OAc)_2$ поглощают 0,3 моля O_2 в расчете на г-атом Pd . В результате реакции выделены кластеры состава $[Pd_{10} \bar{L}_4(O_2)_3](OAc)_2$ (табл. I).

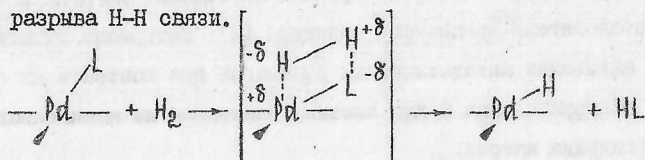


При действии на кислородные комплексы $4n H_2SO_4$ обнаружена H_2O_2 (качественные реакции с Ti^{+4} и J^-). Наличие OAc^- во внешней координационной сфере оксигенильных комплексов подтвер-

х) Способность \bar{L} стабилизировать низковалентные кластеры палладия, активные в ацетоксилировании олефинов, обнаружена независимо М. Н. Варгафтиком с соотр.

ждается тем, что в водных растворах они являются электролитами (табл. I), и, в отличие от соединений палладия, содержащих связь $Pd-OAc$, не реагируют с H_2 .

Все изложенное, а также сведения об электронном строении и энергетических характеристиках комплексов палладия (физико-химические свойства координационных соединений с различными лигандами, оценки энергий гетеролиза связи палладий-ацидполиганд, квантово-химические расчеты (А.А.Багатурьянц с сотр.) взаимодействия H_2 с соединениями палладия) согласуются с гетеролитическим механизмом разрыва Н-Н связи.



В переходном состоянии такой реакции атом Pd захватывает гидрид-ион, а протон акцептируется нуклеофильным лигандом. Очевидно, что переходное состояние будет достигаться тем легче, чем выше эффективный заряд на атоме палладия, чем легче поляризуемость связи $Pd-L$ и чем выше основность лиганда, акцептирующего протон.

Образующиеся при этом гидридные комплексы Pd (II), вероятно, неустойчивы по отношению к восстановительному отщеплению HX (где X - ацидполиганд), в результате чего образуются соединения палладия в более низких степенях окисления. Возможно, в координационной сфере таких комплексов может происходить окислительное присоединение фосфиновых лигандов к атому Pd с разрывом $P-C$ связи и образованием соединений, содержащих лиганды PR_2 и R . В результате гидрогенолиза связи $Pd-C$ возникают RH и частицы, из которых и формируются выделенные нами в индивидуальном виде би- и полиядерные комплексы.

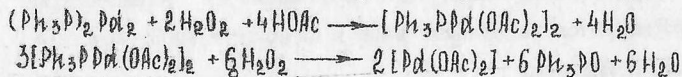
В главе 3 приведены результаты исследования путей формирования и состава комплексов, ответственных за катализ гидрирования

ненасыщенных соединений. Было установлено, что ни растворы $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$, обработанные H_2 , ни растворы $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ не катализируют гидрирование непредельных углеводородов. Каталитическая активность этих растворов возникает лишь после контакта с водородом, содержащим хотя бы следы O_2 . Активность таких растворов в гидрировании диенов растет симбатно количеству поглощенной смеси H_2 и O_2 , расходующихся в стехиометрическом отношении 2:1, отвечающем образованию воды.

Такая же обработка смесью H_2 и O_2 для получения каталитически активных растворов необходима при использовании NaBH_4 в качестве восстановителя комплексов палладия (II). Интересно отметить, что эффект активации каталитических растворов при контакте их с кислородом обнаружен нами и для систем, состоящих из комплексов родия и боргидрида натрия.

При реакции H_2 с O_2 в растворах $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ кроме H_2O в не больших количествах образуется H_2O_2 (качественные реакции с KI и TiCl_4). Возникновение каталитической активности у растворов $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ связано с действием на них H_2O_2 . Так, добавление H_2O_2 к раствору $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$ в атмосфере H_2 приводит к появлению каталитической активности без их обработки смесью H_2 и O_2 . Такой же эффект наблюдается и для каталитической системы, в которой PPH_3 заменен на PBH_3 .

Перекись водорода в присутствии HOAc сравнительно легко окисляет комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$, причем реакция протекает ступенчато: вначале происходит окисление Pd , а затем окислению подвергается и PPH_3 . Выделены в индивидуальном виде продукты окисления — координационные соединения $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$ и $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$.



Комплекс, ответственный за катализ, формируется при взаимо-

действии $[Pd(OAc)_2]_3$ с H_2 и не вступившим в реакцию $(Ph_3P)_2Pd_2$. Так, при добавлении $[Pd(OAc)_2]_3$ к раствору $(Ph_3P)_2Pd_2$ в атмосфере H_2 возникают растворы, активные в гидрировании без обработки их H_2O_2 или смесью H_2 и O_2 . Причем, как следует из данных рис.2, при образовании каталитически активных комплексов $(Ph_3P)_2Pd_2$ и $[Pd(OAc)_2]_3$ расходуются в соотношении 1:1. В результате реакции образуется 6,0 молей $HOAc$ (ГЖХ), 3,0 моля C_6H_6 (ГЖХ) и поглощается 4,5 моля H_2 (волюмометрия). После реакции выделен кластер состава $[(PhP)_2Pd_5]_n$ (табл.1), не содержащий связей $Pd-H$ (данные ИК-спектров комплекса $[(PhP)_2Pd_5]_n$ и ИК- и ПМР-спектров растворов аналогичного комплекса на основе PBu). При реакции с Br_2 в отличие от описанных в литературе комплексов, содержащих связи $M-Ph$, бромбензол не образуется (ГЖХ). Это дает основание полагать, что все Ph - группы в кластере связаны не с атомами Pd , а с атомами P . По данным РЭС степень окисления атомов Pd в кластере близка к 0, а значение E_{D_2p} аналогично наблюдаемому для известных комплексов, содержащих PR -лиганды.

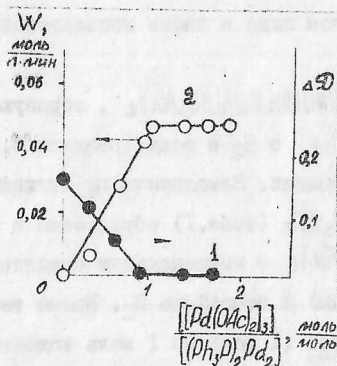
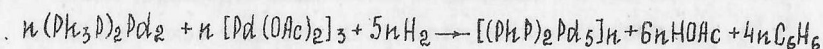


Рис.2. Зависимость изменения оптической плотности поглощения $(Ph_3P)_2Pd_2$ при 412 мк и скорости гидрирования пентадиена-1,3 от соотношения $[Pd(OAc)_2]_3 / (Ph_3P)_2Pd_2$ в ДМФА. 20°C, 1 атм; 1 - $[(Ph_3P)_2Pd_2]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹; 2 - $[(Ph_3P)_2Pd_2]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹.

Кластер в ДМФА не поглощает H_2 ($20^\circ C$, I атм), но по данным спектрофотометрии (см. стр. 25) обратимо взаимодействует с непредельными соединениями (алкадиены, алкины).

Низкая растворимость комплекса $[(PhP)_2Pd_5]_n$ и способность его растворяться лишь в таком сравнительно полярном растворителе как ДМФА, а также формальная координационная ненасыщенность атомов металла в этом соединении (даже с учетом полидентантности лиганда PPh по рентгеноструктурным данным для известных комплексов) могут быть объяснены в предположении, что в твердом виде полученный кластер полимерен.

Полученные результаты согласуются с образованием каталитически активного кластера по уравнению^{x)}

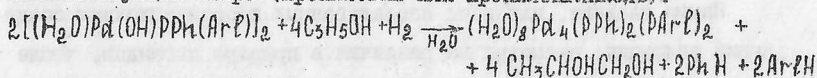


Специальными опытами показано, что кластер $[(PhP)_2Pd_5]_n$ ответственен за гидрирование непредельных углеводородов. После опытов по гидрированию алкенов и алкадиенов в растворах $[(PhP)_2Pd_5]_n$ этот кластер может быть выделен практически с количественным выходом в индивидуальном виде и вновь использован в каталитическом опыте.

Комплекс $[(H_2O)Pd(OH)PPhC_6H_4SO_3Na]_2$, образующийся при взаимодействии $[Pd(OH)(OAc)]_2$ с H_2 в воде (реакция 2.II), не катализирует реакцию гидрирования. Каталитически активный комплекс $(H_2O)_8Pd_4(PPh)_2(OC_6H_4SO_3Na)_2$ (табл. I) образуется в реакции $[(H_2O)Pd(OH)PPhC_6H_4SO_3Na]_2$ с непредельным соединением (пропиленом или аллиловым спиртом) в атмосфере H_2 . Кроме тетраядерного кластера обнаружены бензол (I моль на I моль исходного комплекса) и

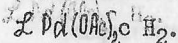
x) Наблюдаемые экспериментально заниженные против стехиометрии реакции количества поглощенного H_2 и выделяющегося C_6H_6 указывают, что наряду с комплексами состава $[(PhP)_2Pd_5]_n$, возможно, образуются соединения типа $[(PhmP)_2Pd_5]_n$, где $m = 2; 3$.

соответствующий спирт (пропиловый или пропиленгликоль).



Можно думать, что вначале происходит внедрение молекул олефина по связям Pd-OH в комплексе $[(H_2O)_2Pd(OH)PPhC_6H_4SO_3Na]_2$ с образованием σ -алкильного соединения. Такое соединение содержит сильное основание - O-лиганд, благодаря чему оно, вероятно, и реагирует с H_2 , генерируя наблюдаемый пропиленгликоль и соответствующий гидридный комплекс. В координационной сфере этого комплекса, по-видимому, происходит расщепление P-C связи фосфидогруппы с элиминированием бензола и образованием выделенного нами фосфенового кластера палладия.

Как и в случае комплексов с P-лигандами, исследования координационных соединений палладия с о-фенантролином и α, α' -дипиридилом показали, что ответственными за катализ гидрирования непредельных соединений также являются кластеры Pd. Эти соединения образуются непосредственно при реакции исходного комплекса



Таким образом, в отличие от общепринятых представлений о природе активных комплексов Pd в гидрировании непредельных соединений, за катализ ответственны не гидриды, а кластерные комплексы, содержащие атомы металла в степенях окисления, близ их к нулю.

Поскольку все исследованные нами каталитически активные кластеры не реагируют с молекулярным водородом, ключевую роль в плане катализа гидрирования непредельных соединений приобретает их способность взаимодействовать с восстанавливаемым субстратом. Действительно активные в гидрировании кластеры $[(RP)_2Pd_5]_n$,

$(H_2O)_2Pd_4(PPh)_2(OC_6H_4SO_3Na)_2$ и $(Pd_{10}L_4)(OAc)_2$ реагируют с непредельными субстратами, образуя комплексы, взаимодействующие с H_2 . С другой стороны, кластеры (например, $[(Ph_3P)_3(Ph_2P)_2Pd_5X]X$,

$[Bu_2PdCl(PBu_2)] \cdot 2C_6H_5NH_2$), не взаимодействующие с непредельными сое-

динениями, не активны в гидрировании.

Иными словами, для всех исследованных координационных соединений палладия, несмотря на различия в природе лигандов, числе атомов металла, составляющих остов кластера, и их формальной степени окисления, а также отношении металл/лиганд и, вероятно, структуре кластера выполняется одна и та же закономерность: соединение активно в катализе гидрирования непредельных соединений, если оно способно образовывать комплекс с субстратом. Есть основания полагать, что эти же закономерности справедливы не только для катализаторов, получающихся при действии на комплексы молекулярным H_2 , но и другими восстановителями, например, гидразином, боргидридом натрия и алюминийорганическими соединениями.

Глава 4 посвящена исследованию каталитических свойств синтезированных кластеров палладия. Несмотря на большой интерес к катализаторам этого типа, лишь ограниченное число работ посвящено гидрированию непредельных соединений в растворах кластеров металлов, практически отсутствуют сведения о кинетике и механизме каталитического гидрирования в присутствии этих катализаторов.

Было установлено, что растворы $[(PhP)_2Pd_5]_n$ в ДМФА активны в гидрировании различных классов органических соединений, причем по сравнению с другими известными металлокомплексными катализаторами этот кластер отличается более широким спектром каталитических свойств (табл.3). Катализатор характеризуется высокой активностью (табл.3) и стабильностью (после превращений $7 \cdot 10^4$ молей пентадена-I,3 на 1 г-атом Pd активность катализатора практически не меняется). Такой же эффективностью характеризуется фосфеновый кластер на основе $PbCl_2$, причем он катализирует реакцию не только в ДМФА, но и в других растворителях, например, в бензоле и уксусной кислоте.

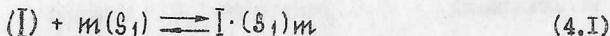
Кинетика гидрирования олефинов в растворах, содержащих

Таблица 3

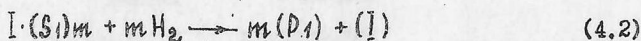
Каталитические свойства $(\text{Pd} \cdot \text{P})_2 \text{Pd} \cdot \text{In}$ в гидрировании органических соединений. 20°C , I атм, ДМФА

№ п/п	Класс соединений	Субстрат	Продукт гидрирования	W, моль/г-атом·мин
1	2	3	4	5
1.	Алкены	бензилацетилен	стирол	120
2.	Алкадиены	пентадиен-1,3	пентены	1000
		циклопентадиен	циклопентен	330
3.	Алканы	пентен-1	пентан	100
		пентен-2	пентан	100
		циклопентен	циклопентан	70
4.	Альдегиды	бензальдегид	бензиловый спирт	0,4 (45°C)
		салициловый альдегид	салициловый спирт	2
5.	Хиноны	п-бензохинон	гидрохинон	5
		ализарин	1,2,9,10-тетраоксидантрацен	5
6.	Нитросоединения	нитробензол	анилин	15
		нитрометан	метиламин	0,2
7.	Нитрозосоединения	α -нитрозо- β -нафтол	α -амино- β -нафтол	3
8.	Азосоединения	азобензол	гидразобензол	30
9.	Основание Шиффа	2-оксидбензил-ден-4-метокси-фениламин	2-оксидбензил-4-метоксифениламин	2
10.	Органические пероксиды	перекись кумола	кумольный спирт	2 (40°C)

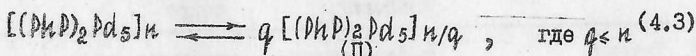
$[(PhP)_2Pd_5]_n$ (комплекс I), изучена на примере циклопентена (S_1) при 20°C, 1 атм в ДФА. Способность (I) поглощать H_2 лишь после добавления в раствор непредельных соединений, в том числе (S_1), нелинейная зависимость W от концентрации (S_1), H_2 и Pd (рис. 3) могут быть интерпретированы в рамках следующей схемы, включающей в себя обратимое образование комплекса кластера с алкеном:



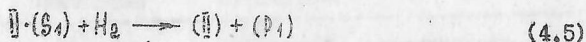
и реакцию этого аддукта с H_2 , завершающуюся образованием продукта (P_1) и регенерацией (I):



В растворе также наблюдается диссоциация кластера на частицы с меньшей молекулярной массой по реакции:



Комплекс (II), так же как и (I), способен обратимо взаимодействовать^х с (S_1), образуя комплекс, который после реакции с H_2 генерирует (P_1) и (II):



Скорость гидрирования (W), при увеличении концентрации $[(PhP)_2Pd_5]_n$ в растворе более $3 \cdot 10^{-4}$ г-атом Pd, практически не растет (рис. 3), указывая на то, что комплекс $I \cdot (S_1)_m$, по сравнению с комплексом $II \cdot (S_1)$, менее активен и, следовательно, реакцией (4.2) можно пренебречь.

Для схемы (4.1, 4.3-4.5) в приближении стационарности концен-

х) В пользу образования в реакции (4.4) аддукта состава I:I говорят данные спектрофотометрии (стр. 25).

траций $[\Pi] \cdot (S_1)$ справедливо уравнение

$$\frac{[\Pi]_{\Sigma}}{W_1} = q K_{4,3} (1 + K_{4,4} [S_1])^m \left(\frac{k_{-4,4} + k_{4,5} [H_2]}{k_{4,4} \cdot k_{4,5} [H_2] [S_1]} \right)^2 W_1^{q-1} + \frac{k_{-4,4}}{k_{4,4} k_{4,5} [H_2] [S_1]} + \frac{1}{k_{4,4} [S_1]} + \frac{1}{k_{4,5} [H_2]} \quad (4.6)$$

где $[\Pi]_{\Sigma}$ - суммарная концентрация свободного (Π) и связанного в комплексе с (S_1).

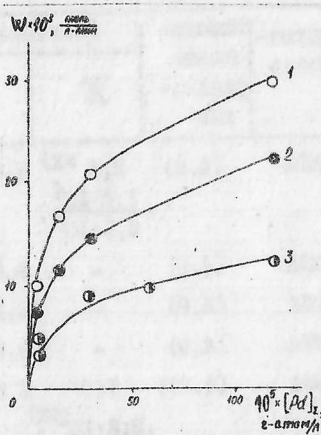


Рис.3. Зависимость скорости гидрирования циклопентена в ДМФА от концентрации $[(RhD)_2Pd_5]n$. $20^\circ C$, 1 атм; 1 - $[C_5H_8] = 1,15$ моль·л $^{-1}$; 2 - $[C_5H_8] = 0,34$ моль·л $^{-1}$; 3 - $[C_5H_8] = 0,23$ моль·л $^{-1}$.

Экспериментальные данные линейризуются в координатах $([\Pi]_{\Sigma} / W_1) \cdot W_1^{q-1}$ при $q = 4$; найденные значения соответствующих констант приведены в табл.4. Аналогичные закономерности наблюдаются и при гидрировании (S_1) в присутствии кластера, содержащего Pb и, в других растворителях, например, $HOAc$. И в этом случае зависимость $([\Pi]_{\Sigma} / W_1) \cdot W_1^{q-1}$ линейризуется при $q = 4$. Таким образом, полимерное строение $[(RhD)_2Pd_5]n$, а также полученные кинетические данные

указывают на то, что исследуемые кластеры переходят в раствор ($[Pd] \approx 10^{-3}$ г-атом/л) в виде фрагментов $[(RD)_2Pd_5]_{4p}$ (I), где $4p \leq n$, диссоциирующих при дальнейшем разбавлении растворов ($[Pd] \approx 10^{-5}$ г-атом/л) на активные в гидрировании олефинов соединения $[(RD)_2Pd_5]_p$ (II) x). В простейшем

x) В формулах $[(RD)_2Pd_5]_{4p}$ и $[(RD)_2Pd_5]_p$ опущены молекулы растворителя, возможно, занимающие в растворах вакантные места в координационной сфере Pd .

Таблица 4

Константы равновесия образования (K , л·моль⁻¹) комплексов между катализатором и субстратом и константы скорости реакции возникающих комплексов с молекулярным водородом (k , л·моль⁻¹·мин⁻¹) при 30°C.

№ п/п	Субстрат	Катализатор ^{x)}	Растворитель	Кинетическое уравнение	Константы	
					K	k
1.	Циклопентен	$[(Ph)_2Pd_5]_n$ (II)	DMFA	(4.6)	2,3 ^{xx)} $(\frac{1,4 \cdot 10^4}{6,1 \cdot 10^3})$	$1,3 \cdot 10^6$
2.	Циклопентадиен	$[(Ph)_2Pd_5]_n$ (II)	DMFA	(4.9)	-	$9,6 \cdot 10^5$
3.	Пентадиен-1,3	$[(Ph)_2Pd_5]_n$ (II)	DMFA	(4.9)	-	$3,1 \cdot 10^6$
4.	Фенилацетилен	$[(Ph)_2Pd_5]_n$ (II)	DMFA	(4.9)	-	$3,5 \cdot 10^5$
5.	Салициловый альдегид	$[(Ph)_2Pd_5]_n$ (I)	DMFA	(4.13)	140 $(\frac{2,8 \cdot 10^{2xx})}{2,0})$	$2,8 \cdot 10^4$
6.	Митробензол	$[(Ph)_2Pd_5]_n$ (I)	DMFA	(4.13)	170	$6,8 \cdot 10^5$
7.	Аллиловый спирт	$[Pd_{10}(Phen)_4](OAc)_2$	H ₂ O	(4.19)	4,7 ^{xxx)}	$2,4 \cdot 10^5$
8.	Аллиловый спирт	$(H_2O)_8Pd_4(OPh)_2(OAr)_2$	H ₂ O	(4.19)	2,6	$1,1 \cdot 10^5$
9.	Пронаргтиловый спирт	$(H_2O)_8Pd_4(OPh)_2(OAr)_2$	H ₂ O	(4.9)	-	$2,2 \cdot 10^3$

x) В круглых скобках указана активная форма $[(Ph)_2Pd_5]_n$

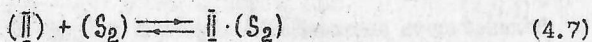
xx) В числителе приведена константа скорости (л·моль⁻¹·мин⁻¹) реакции образования комплекса между катализатором и субстратом, а в знаменателе - константа скорости (мин⁻¹) его распада.

xxx) Опыты проводились при 30°C

случае можно полагать, что $\rho = 1$.

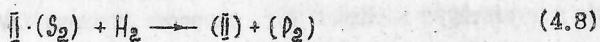
Гидрирование алкадиенов и алкинов в растворах $[(\rho H \rho)_2 \rho d_5]$ и исследовали при 1 атм и 10-60°C, используя в качестве субстратов циклопентадиен (ЦПД), пентадиен-1,3 (ПД) и фенилацетилен (ФА). Наблюдаемые кинетические закономерности для этих субстратов (S_2) идентичны в области $[\rho d]_{\Sigma} = 2,5-30 \cdot 10^{-5}$ г-атом/л, где согласно кинетике восстановления алкенов, кластер существует преимущественно в форме (II).

По спектрофотометрическим данным константы равновесия реакции



имеют значение $7,2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹ (фенилацетилен) и $5,0 \cdot 10^2$ л·моль⁻¹ (циклопентадиен). Константа равновесия для $\rho \rho H_3$ равна $3,2 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹.

Инертность кластера по отношению к H_2 в отсутствие субстратов позволяет полагать, что процесс, как и в случае гидрирования алкенов, включает в себя стадии (4,7) и (4.8):



Величины K_{47} для ЦПД, ПД и ФА достаточно велики, чтобы практически весь (II) был связан в комплексе $\bar{II} \cdot (S_2)$. Следовательно, уравнение для скорости гидрирования при условии, что $[\bar{II} \cdot (S_2)] \approx [II]_{\Sigma}$ должно иметь вид:

$$W_2 = k_{48} \cdot [II]_{\Sigma} \cdot [H_2] \quad (4.9)$$

Уравнение (4.9) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными: скорость гидрирования ФА, ЦПД и ПД не зависит от концентрации субстратов в интервале 0,1-1,0 моль/л и подчиняется первому порядку относительно концентрации (II) и H_2 .

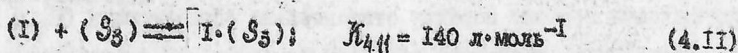
Зависимость константы скорости гидрирования фенилацетилена (k_{48}^I) и циклопентадиена (k_{48}^{II}) от температуры подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k_{4,8}' = 4,45 \cdot 10^{10} \cdot \exp \frac{-7000}{RT} \quad k_{4,8}'' = 5,21 \cdot 10^{10} \cdot \exp \frac{-6400}{RT}$$

Исследование гидрирования салицилового альдегида и нитробензола в растворах $[(\text{Ph})_2\text{Pd}]_n$ показало, что кинетические закономерности восстановления этих двух субстратов (S_3) одинаковы. При гидрировании нитробензола другие продукты реакции кроме анилина не обнаружены (данные ГЖХ). Это свидетельствует в пользу того, что после сравнительно медленного восстановления одной из связей $N=O$ дальнейшие превращения образовавшегося промежуточного соединения в анилин происходят быстро.

Нелинейность зависимости скоростей гидрирования этих соединений от концентрации субстрата и H_2 указывает на то, что, как и в случае других непредельных соединений, реакции с H_2 предшествует обратимое образование комплекса субстрата с молекулой катализатора. В отличие от алкенов и азосоединений зависимость скорости реакции от концентрации катализатора имеет другой характер: при небольших значениях $[\text{Pd}]_{\Sigma}$, когда в растворе преимущественно присутствует комплекс (II), скорость реакции (W_3) мало зависит от $[\text{Pd}]_{\Sigma}$, а при высоких концентрациях катализатора, т.е. когда кластер находится в виде комплекса (I), W_3 пропорциональна концентрации комплекса (рис.4). Эти данные позволяют полагать, что, в отличие от алкенов, в гидрировании альдегидов и нитросоединений активен кластер (I).

Спектрофотометрические исследования при $[\text{Pd}]_{\Sigma} = 5 \cdot 10^{-3}$ г-атом/л (область преимущественного существования кластера (I)), показали, что салициловый альдегид обратимо взаимодействует с катализатором:



Можно полагать, что гидрирование нитробензола и салицилового альдегида включает в себя стадии (4.3), (4.11) и (4.12):



Для этой схемы кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{[I]_z}{W_3^{3/4}} = \left(\frac{k_{-4.11} + k_{4.12} [H_2]}{K_{4.3} \cdot k_{4.11} \cdot k_{4.12} [S_3] [H_2]} \right)^{1/4} \cdot \frac{1}{4} + W_3^{3/4} \frac{k_{-4.11} + k_{4.11} [S_3] + k_{4.12} [H_2]}{k_{4.11} k_{4.12} [H_2] [S_3]} \quad (4.13)$$

Экспериментальные данные спрямляются в координатах $([I]_z / W_3^{3/4}) - W_3^{3/4}$, свидетельствуя о соответствии предложенной схемы наблюдаемым кинетическим зависимостям.

При высоких концентрациях катализатора уравнение скорости имеет вид:

$$\frac{1}{W_3} = \frac{k_{-4.11} + k_{4.12} [H_2]}{k_{4.11} \cdot k_{4.12} [I]_z [H_2] [S_3]} + \frac{1}{k_{4.12} [I]_z [H_2]} \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{W_3} = \frac{k_{-4.11} + k_{4.12} [S_3]}{k_{4.11} \cdot k_{4.12} [I]_z [S_3] [H_2]} + \frac{1}{k_{4.11} [I]_z [S_3]} \quad (4.15)$$

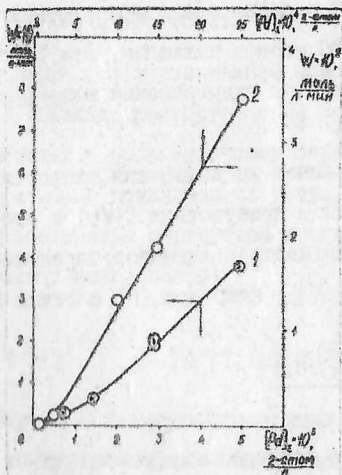


Рис. 4. Влияние концентрации $[PdCl_2 \cdot PdCl_3]$ на скорость гидрирования салицилового альдегида (1) и нитробензола (2) в ДМФА, 20°C, 1 атм, $[C_7H_6O_2] = 0,23$ моль · л⁻¹, $[C_6H_5NO_2] = 0,1$ моль · л⁻¹.

Графически вычисленные константы скорости образования и распада комплекса между (I) и салициловым альдегидом (табл.4) хорошо совпадают с величиной $K_{4.11}$, определенной спектрофотометрически. Из экспериментальных данных получены значения $K_{4.3} = 1,7 \cdot 10^{12}$ л³ · моль⁻³ (нитробензол) и $1,9 \cdot 10^{12}$ л³ · моль⁻³ (салициловый альдегид), подтверждающие предполо-

жение о том, что эти субстраты восстанавливаются на одной и той же форме кластера.

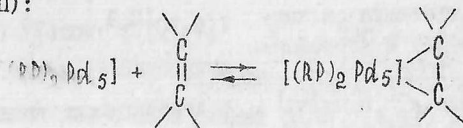
С целью получения дополнительных данных о составе активных центров, ответственных за катализ гидрирования в растворах $[(\text{PhPd})_2\text{Pd}_5]_n$, исследовали восстановление циклопентадиена и салицилового альдегида H_2 в присутствии лигандов, которые, реагируя с кластерами, тормозят гидрирование.

При восстановлении циклопентадиена в условиях преимущественного существования кластера (II) ($[\text{Pd}]_E = 5 \cdot 10^{-5}$ г-атом·л⁻¹) введение I моля дифенилсульфида на 5 г-атомов Pd обращает скорость гидрирования в нуль (рис. 5), т.е. активный центр содержит 5 атомов палладия. Установлено, что в растворах, содержащих в основном кластер (I) ($[\text{Pd}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г-атом·л⁻¹), по данным определения скорости гидрирования салицилового альдегида в присутствии PPH_3 , активный центр включает в себя 20 атомов палладия. Эти результаты согласуются с исследованиями кинетики гидрирования непредельных соединений.

Методом ингибирования, основанном на измерении скорости гидрирования непредельных соединений в присутствии (W_L) и отсутствии (W) не способных восстанавливаться лигандов, определены константы комплексообразования (K_L) кластера (II) с этими лигандами L (табл. 5)

$$K_L = \frac{K_{4,7}[S_2]W/W_L - K_{4,7}[S_2] \cdot 1}{[L]}$$

Можно думать, что гидрируемые непредельные углеводороды окислительно присоединяются к одному или нескольким атомам Pd кластера (II):



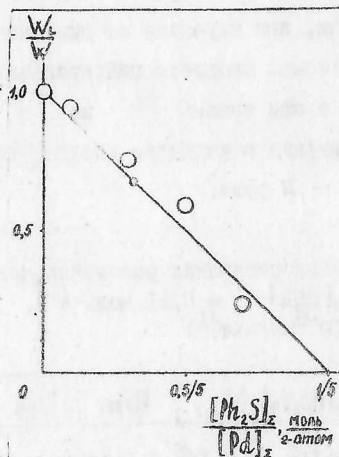
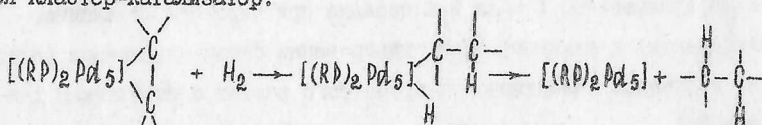


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования циклопентадиена в растворах $[(PhP)_2 Pd_5]_n$ от концентрации дифенилсульфида. ДМФА, 20°C, 1 атм, $[Pd]_x = 5,0 \cdot 10^{-5}$ г-атом/л, $[C_5H_6] = 0,12$ моль·л⁻¹, W_1, W - скорости гидрирования в присутствии и отсутствии Ph_2S .

Вероятно, образовавшийся комплекс, содержащий сильное основание - C-лиганд, реагирует с H_2 по гетеролитическому механизму, приводящему к промежуточному образованию весьма лабильного гидридалкильного комплекса. В результате внутрисферного превращения этого соединения образуется продукт гидрирования и регенерируется кластер-катализатор:




Изучение взаимодействия кластера $[(PhP)_2 Pd_5]_n$ с различными L , а также исследование кинетики гидрирования непредельных соединений позволило выявить факторы, влияющие на активность и селективность процесса. Константы скорости гидрирования комплексов непредельных углеводородов с кластером $[(PhP)_2 Pd_5]_n$ мало зави-

сят от природных субстратов, растворителя и радикала \dot{R} при атом-
ме \dot{P} в кластере. Так, при переходе от циклопентена к циклопент-
тадиену величина константы скорости гидрирования меняется всего
в 1,3 раза (табл.4), а при замене Ph на Bu в PR или
бензола на диметилформамид в качестве растворителя при гидрирова-
нии циклопентена - в ~ 2 раза.

Таблица 5

Константы комплексообразования различных лигандов с класте-
ром (II) ($20^\circ C$, ДМФА, [ЩД] = $0,11$ моль·л⁻¹, $[H_2] = 1,7 \cdot 10^{-3}$
моль·л⁻¹, $[M]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹)

L	: CO	: (Ph ₂) ₂ C ₂ H ₄	: PPh ₃	: Phen	: DiPr	: C ₅ H ₅ N	: Ам ^{x)}
K_{cl} · моль ⁻¹	$7,6 \cdot 10^{II}$	$9,8 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	$2,8 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^2$	14-33
L	: 	: C ₆ H ₆	: H ₂ O				
K_{cl} · моль ⁻¹	$1,0 \cdot 10^2$	4,6	2,3				

x) Ам -анилин, гексиламин, диэтиламин, триэтиламин, втор-бутил-
амин.

Селективность процесса при совместном гидрировании нескольких
непредельных углеводородов определяется, главным образом, соотно-
шением констант устойчивости комплекса субстрата с катализатором,
которые, в отличие от констант скоростей гидрирования, меняются
весьма существенно (\sim на 2-4 порядка при переходе от алкинов
(алкадиенов) к алленам). При гидрировании смеси алкадиенов (алки-
нов) и алкенов селективность кроме того растет с повышением дав-
ления H_2 .

Другие возможности управления селективностью открывает разли-
чие в реакционной способности гидрируемых субстратов по отноше-
нию к кластерам (I) и (II). С изменением суммарной концентрации PR ,
а значит и с изменением соотношения между концентрациями ком-

плексов в растворе фактически меняется концентрация активных частиц, ответственных за гидрирование того или иного субстрата. Так, при совместном гидрировании нитробензола и циклопентена, как следует из данных рис.6, при малых концентрациях палладия в основном гидрируется алкен, а при сравнительно высоких - преимущественно восстанавливается нитробензол.

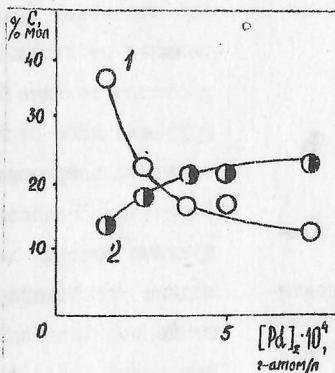


Рис.6. Влияние концентрации $[(Ph)_2Pd_5]_n$ на состав продуктов (после поглощения 1 л раствора 0,08 молей H_2) при совместном гидрировании нитробензола и циклопентена в ДМФА, $20^\circ C$, $[C_6H_5NO_2] = [C_5H_8] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; I - C_5H_{10} , 2 - $C_6H_5NH_2$.

Еще один путь управления селективностью процесса основан на введении в раствор катализатора лигандов, способных к комплексообразованию с кластером. Используя значения K_L (табл.5) и соответственно выбирая концентрации L , определяемые по ур.4.16, можно с помощью этих лигандов понизить скорость гидрирования одних субстратов,

например алкадиенов (S_2''), не ингибируя восстановления других (алкинов S_2').

$$\frac{K_{4.7}' [S_2'] - 1 - K_{4.7}'' [S_2'']}{K_L} > [L] > \frac{K_{4.7}'' [S_2''] + 1}{K_L} \quad (4.16)$$

Введение в каталитический раствор $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} DDH_3$ су-

ественно повышает селективность гидрирования смеси фенилацетилена и пентадиена-1,3 (рис.7).

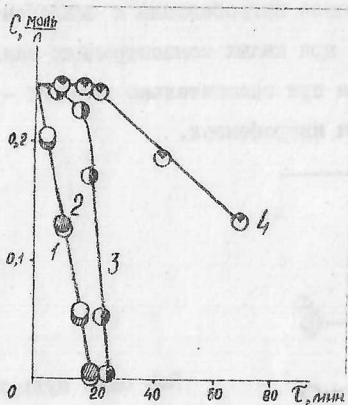


Рис.7. Изменение концентрации пентадиена-1,3 (1,4) и фенилацетилена (2,3) при их совместном гидрировании в растворе $[(Ph)_2Pd_5]$ и $20^{\circ}C, 1 \text{ атм}; [C_5H_7] = [C_6H_5] = 0,25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$
 2 - $[PdH_5] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$
 4 - $[PdH_5] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$

Внедрение металлокомплексных катализаторов в промышленности иногда сдерживается из-за того, что отделение продуктов реакции от контактного раствора технически затруднено либо связано с большими энергозатратами. В случае процессов, продуктами которых являются жидкие углеводороды, решение этой проблемы облегчается, если в качестве растворителя используется вода. В процессах, где сырье и продукты реакции газообразны, отпадает необходимость в воз-

врате уносимого потоком газа растворителя, если в качестве катализатора используют водные растворы координационных соединений.

Синтезированные кластеры палладия состава

$(H_2O)_8Pd_4(PPh)_2(C_6H_4SO_2Na)_2, (Pd_{10}L_4)(OAc)_2$ катализируют гидрирование алкенов (пропилен, аллиловый спирт, акролеин), алкадиенов (пентадиен-1,2), алкинов (пропаргиловый спирт), нитросоединений (пикриновая кислота), хинонов (бензохинон) и молекулярного O_2 в воде. Гидрирование осуществляется как в гомогенных условиях, когда субстрат растворим в H_2O , так и в эмульсии вода - органический суб-

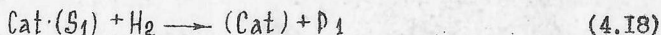
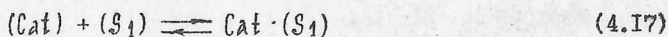
страт. В последнем случае каталитический раствор можно отделить от продуктов реакции расклаиванием и вновь возвратить в процесс. После превращений $\sim 2,3 \cdot 10^4$ молей пентадиена-1,3 на 1 г-атом Pd активность катализатора на основе $(H_2O)_8 Pd_4 (PPH)_2 (PC_6H_4SO_3Na)_2$ существенно не меняется.

Так же как в случае (I) и (II), гидрирование в растворах этих комплексов включает в себя стадию окислительного присоединения субстрата к кластеру. Так, водные растворы $(Pd_{10}L_4)(OAc)_2$, не взаимодействующие с H_2 , поглощают O_2 (реакция 2.16). Возникающие при этом комплексы состава $[Pd_{10}L_4(O_2)_3](OAc)_2$, содержащие Pd в более высокой степени окисления, чем исходные, и сильное основание - O-лиганд, взаимодействуют с H_2 (1 моль комплекса поглощает 6 молей H_2); вероятно, по гетеролитическому механизму с образованием в конечном итоге H_2O и регенерацией кластера.

Многочисленное повторение этих операций или контакт раствора $(Pd_{10}L_4)(OAc)_2$ непосредственно со смесью O_2 и H_2 (состава 1:2) приводит к каталитическому превращению H_2 и O_2 в H_2O .

Таким образом, выделенные нами кластеры состава $[Pd_{10}L_4(O_2)_3](OAc)_2$ являются промежуточными соединениями с гидрирования O_2 молекулярным водородом.

Подробное исследование кинетики гидрирования в водных растворах кластеров $[Pd_{10}(Phen)_4(O_2)_3](OAc)_2$ и $(H_2O)_8 Pd_4 (PPH)_2 (PC_6H_4SO_3Na)_2$ аллилового и пропаргилового спиртов - непредельных соединений, растворяющихся в H_2O , также согласуется с этим механизмом. Так, кинетические зависимости гидрирования аллилового спирта в растворах кластеров (Cat) дают основание полагать, что этот субстрат восстанавливается H_2 по схеме:



С учетом линейной зависимости скорости реакции гидрирования аллилового спирта от концентрации H_2 , для схемы (4.17 и 4.18) справедливо уравнение:

$$\frac{1}{W_1} = \frac{k_{4.17} + k_{4.18} [H_2]}{k_{4.17} \cdot k_{4.18} [Cat]_2 [H_2]} \cdot \frac{1}{[S_1]} + \frac{1}{k_{4.18} [Cat]_2 [H_2]} \quad (4.19)$$

Линеаризация экспериментальных данных в координатах $1/W_1 - 1/[S_1]$, первый порядок скорости реакции по $[Cat]_2$ и наблюдаемый изотопный эффект (при замене H_2 на D_2 скорость реакции уменьшается в 1,9 раза) свидетельствуют об адекватности предложенной схемы процесса наблюдаемым кинетическим зависимостям. Значения констант скоростей гидрирования аллилового спирта в водных растворах $[Pd_{10}(Phen)_4](OAc)_2$ и $(H_2O)_8Pd_4(PPh)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2$ близки (табл. 4).

Кинетические закономерности гидрирования пропаргилового спирта (ПС), исследованные нами в водных растворах комплекса $(H_2O)_8Pd_4(PPh)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2$, близки наблюдаемым при восстановлении алкинов в растворах $[(Ph)_2Pd_5]$ и в органических растворителях. Так, скорость гидрирования в исследованных интервалах концентраций субстрата ($0,5-2,5$ моль·л⁻¹) не зависит от концентрации ПС и подчиняется первому порядку по концентрациям (Cat) и H_2 .

Кроме реакций, связанных с активацией кратных связей (гидрирование $C=C$, $C=O$, $C=N$, $N=O$ и др.), кластеры катализируют процессы, для протекания которых необходима активация и обычных связей, например C-H и O-H. Так, в диметилформамидных растворах $[(Ph)_2Pd_5]$ и наблюдается изотопный обмен C_6H_6 с D_2 : при 20°C, 1 атм из C_6H_6 образуется C_6H_5D со скоростью 100 ч⁻¹.

Растворы этого кластера катализируют необычную для гомогенного катализа реакцию окислительного дегидрирования циклогексена (S_4) кислородом в бензол:



Кинетические исследования реакции (4.19) согласуются с механизмом, включающим в качестве медленной стадии (константа скорости - $6 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$) превращение координированного с кластером (I) циклогексена без участия молекулярного кислорода, приводящее к ослаблению C-H связей CH_2 групп алкена. Можно думать, что по мере ослабления связей C-H возникает ароматическая система, делокализация электронов которой обуславливает снижение энергии активации реакции дегидрирования. Бензол образует с катализатором более прочный комплекс (константа нестойкости - $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), чем циклогексен (константа нестойкости - $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), неактивный в дегидрировании, что и объясняет наблюдаемое торможение процесса продуктом реакции.

Вероятно, окислительное дегидрирование циклогексена представляет пример многоцентрового катализа окислительно-восстановительных превращений. По-видимому, реализация такого процесса становится принципиально возможной при наличии в активном центре катализатора нескольких соответствующим образом расположенных атомов металла.

Кластер $[(\text{PhP})_2 \text{Pd}_5]_n$ также в мягких условиях (20°C , 1 атм) катализирует окислительное дегидрирование гидрохинонов (например, 1,2,9,10-тетраоксидантрацена) в хиноны.

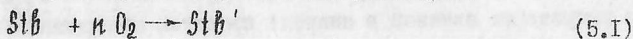
Обнаружено, что кластер $(\text{H}_2\text{O})_8 \text{Pd}_4(\text{PPH})_2(\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$, в отличие от моноядерных комплексов палладия, катализирует в мягких условиях гидратацию алкенов в спирты: пропилен превращается в изопропанол, а алиловый спирт в 1,2-пропилентгликоль. При 20°C , концентрациях катализатора $6,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, спирта $3,67 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и воды $27,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в атмосфере Ar гидратация алилового спирта протекает со скоростью 22 ч^{-1} .

Сопоставление сведений об активности, селективности и стабильности в гидрировании непредельных соединений синтезированных клас-

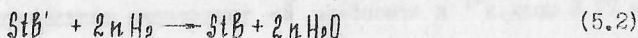
таров и описанных в литературе комплексов палладия (глава 5) показывает, что полученные в работе катализаторы превосходят все описанные к настоящему времени комплексные катализаторы палладия. Это сделало целесообразным изучение возможности применения синтезированных соединений в селективном гидрировании практически важных продуктов.

При изучении каталитических свойств $[(Ph)_2Pd_5]_n$, наиболее эффективного из всех полученных кластеров, установлено, что контакт с раствором при гидрировании субстратов даже небольших количеств O_2 приводит к разложению катализатора и соответственно к падению каталитической активности раствора. В лабораторных условиях стабильность растворов и хорошая воспроизводимость уровня каталитической активности достигалась тщательной очисткой от кислорода растворителей, субстратов, водорода и удалением кислорода из установки, в которой проводили опыты. При приготовлении и эксплуатации катализатора в промышленных условиях весьма сложно избежать попадания O_2 в реактор гидрирования. Поэтому для обеспечения стабильности каталитических растворов в условиях их практического использования необходимо было найти приемы, защищающие контактный раствор от действия кислорода.

Можно было полагать, что введение в раствор катализатора стабилизатора (Stb), способного быстрее, чем комплекс реагировать с O_2 , приведет к предотвращению разложения растворов:



Если удастся восстановить окисленную форму стабилизатора (Stb') в растворе катализатора молекулярным водородом до (Stb),



то это позволит избежать расхода добавки в процессе гидрирования, а кислород, попадающий в систему, каталитически будет превращаться в H_2O в результате чередования реакций (5.1) и (5.2).

Было установлено, что гидроксозамещенные орто-хиноны, особенно ализарин, которые, как отмечалось, могут в растворах кластера реагировать с H_2 , образуя гидрохиноны, окисляющиеся молекулярным O_2 до хинона и H_2O , эффективно стабилизируют растворы кластера в атмосфере H_2-O_2 . Аналогичные результаты получены и при использовании в качестве добавок красителей, низкая величина окислительно-восстановительного потенциала которых обеспечивает легкость протекания реакций (5.1) и (5.2). Активность контактных растворов практически не изменяется после введения в них ализарина, конго красного и индигосульфоната калия.

Исходя из этого была разработана удобная для промышленного использования методика получения контактных растворов, содержащих $[(PhP)_2Pd_5]n$. В основу этой методики было положено получение диметилформамидных растворов $[(PhP)_2Pd_5]n$ из ацетата палладия, трифенилфосфина и стабилизирующей добавки путем обработки их водородом без выделения кластера в чистом виде. Как показали специальные опыты активность в гидрировании пентадиена-1,3 растворов, приготовленных таким образом из промышленных реагентов без их специальной очистки, практически не отличается от активности катализатора, полученного в лабораторных условиях из специально синтезированного $[(PhP)_2Pd_5]n$.

Разработана техническая документация для получения контактного раствора на промышленном оборудовании, методика апробирована в опытно-промышленном масштабе (Московский нефтеперерабатывающий завод, Куйбышевский завод синтетического спирта, Редкинский опытный завод).

Испытания катализатора на Редкинском опытном заводе в процессе селективного гидрирования пентадиена показали, что катализатор обеспечивает в промышленных условиях высокую селективность (более 99,9%) при конверсии 100%. Катализатор внедрен на

этом заводе.

В результате испытания катализатора на пилотной установке филиала Всесоюзного научно-исследовательского института органического синтеза было установлено, что при объемных скоростях 12000 ч^{-1} , 15 атм и 90°C катализатор обеспечивает исчерпывающее гидрирование ацетилен в пирогазе, снижая его содержание с 0,18 об.% до менее 0,0001 об.%. При этом в отличие от применяемых гетерогенных катализаторов содержание этилена не только не падает, но растет за счет восстановления ацетилен. Катализатор способен обеспечить очистку пирогаза, содержащего более 1 об.% ацетилен. Как показали пилотные испытания кластерного катализатора в гидрировании бутадиена в пропан-пропиленовой фракции на Московском НИИ, после 1000 ч работы катализатор сохраняет свою активность и селективность.

ВЫВОДЫ

I. С целью создания перспективных для промышленного использования металлокомплексных катализаторов гидрирования непредельных соединений изучено взаимодействие координационных соединений палладия (II) с молекулярным водородом, выделены и охарактеризованы образующиеся при этом комплексы, выявлены соединения кластерного типа, ответственные за катализ гидрирования непредельных субстратов, изучены условия формирования кластеров и получены высокоактивные, селективные и стабильные катализаторы селективного гидрирования в органических растворителях и воде. Исследована кинетика гидрирования различных классов непредельных соединений в растворах, содержащих кластеры палладия, предложен механизм этого процесса, найдены значения констант отдельных стадий и на основании этого определены факторы, управляющие активностью и селективностью исследованных систем. Разработана рецептура промышленного катализатора, в опытно-промышленном масштабе освоена методика приго-

товления контактного раствора, содержащего кластерный катализатор, и апробированы процессы селективного гидрирования дненов и ацетиленов с использованием этого контактного раствора.

2. Исследовано влияние природы лигандов на реакционную способность комплексов Pd (II) по отношению к молекулярному водороду. Установлено, что способность координационных соединений палладия (II) реагировать с H_2 определяется основностью лигандов, эффективным зарядом центрального атома и прочностью связи металл-лиганд. Присутствие в координационной сфере центрального атома оснований (органические амины, ацетатная, гидроксильная и фенильная группы) облегчает взаимодействие комплекса палладия (II) с водородом, обеспечивая протекание реакции в мягких условиях (20-70°C, I атм). Понижение эффективного заряда на палладии, достигаемое введением сравнительно сильных донорных лигандов либо увеличением числа таких лигандов при центральном атоме, приводит к падению реакционной способности комплексов палладия (II) по отношению к молекулярному водороду. Все полученные данные согласуются с предположением о гетеролитическом разрыве связи H-H в координационной сфере палладия (II).

3. Выделено 10 новых комплексов, содержащих атомы палладия в степенях окисления от 0 до +2, которые образуются в реакции молекулярного водорода с соединениями Pd (II). Эти комплексы охарактеризованы данными элементного анализа и физико-химическими методами исследования. Впервые для реакций молекулярного водорода с координационными соединениями переходных металлов на основе фосфинов обнаружено расщепление P-C связей фосфинового лиганда с образованием комплексов, содержащих координированные фосфидные (PR_2) или фосфеновые (PR) группы. Ни одно из выделенных координационных соединений не содержит связей Pd-H. Полученные результаты объяснены на основе предположения, согласно которому гидридные

комплексы палладия, образующиеся в результате реакции исходного соединения палладия (II) с молекулярным водородом, быстро элиминируют HX (X - ацидольганд) либо RH (R - радикал фосфинового лиганда).

4. Обнаружено, что реакции комплексов палладия (II) с молекулярным водородом носят автокаталитический характер вследствие каталитического действия продуктов реакции - низковалентных комплексов палладия, ускоряющих взаимодействие исходных соединений палладия (II) с водородом. Механизм реакции, подробно исследованный на примере взаимодействия $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ с H_2 кинетическим методом и путем моделирования отдельных стадий, включает медленную реакцию исходного соединения палладия (II) с H_2 , приводящую к комплексу Pd (I) состава $(Ph_3P)_2Pd_2(OAc)_2$, который сравнительно быстро реагирует с молекулярным водородом, давая комплекс палладия (0) $(Ph_3P)_2Pd_2$. Это соединение, а также находящийся с ним в равновесии комплекс $(Ph_3P)_2Pd_2H_2$, взаимодействуют с исходным комплексом палладия (II), образуя в конечном итоге из одной молекулы $[Ph_3PPd(OAc)_2]_2$ две молекулы $(Ph_3P)_2Pd_2(OAc)_2$. Рассчитанные с помощью ЭВМ кинетические кривые совпадают с экспериментальными результатами; найдены константы скорости отдельных стадий.

5. Установлено, что в отличие от общепринятых представлений за катализ гидрирования непредельных соединений ответственны не гидридные комплексы, а кластерные координационные соединения палладия. Исследованы пути формирования этих выделенных в индивидуальном виде соединений и показано, что цепь превращений, приводящая к кластеру, а также состав образующегося кластера определяются природой лигандного окружения и растворителя.

В системе на основе фосфиновых комплексов ацетата палладия в органических растворителях каталитически активный кластер $[(Ph_3P)_2Pd_2]_n$ образуется при взаимодействии бис(трифенилфосфин)дипал-

ладия $(Ph_3P)_2Pd_2$ с ацетатом палладия и водородом. Тот же кластер может быть получен при взаимодействии $(Ph_3P)_2Pd_2$ со смесью водорода и кислорода в присутствии уксусной кислоты. В этих условиях из H_2 и O_2 возникает перекись водорода, окисляющая в присутствии HNO_3 комплекс $(Ph_3P)_2Pd_2$ до ацетата палладия, что объясняет наблюдающуюся "активирующую" роль кислорода в процессе приготовления палладиевых катализаторов.

Активный в гидрировании в воде кластер состава $(Pd_{10}L_4)(OAc)_2$ (L - о-фенантролин, α , α' -дипиридил) образуется непосредственно при реакции исходного соединения $L_2Pd(OAc)_2$ с молекулярным водородом. Для образования кластера $(H_2O)_8Pd_4(PPH)_2(PS_6H_4SO_3Na)_2$, ответственного за катализ восстановления непредельных соединений в воде, необходимо участие не только H_2 , но и молекул гидрируемого субстрата.

6. Вне зависимости от состава, полиядерности и природы лиганда ни одно из синтезированных кластерных соединений палладия не реагирует с молекулярным водородом. Кластеры, катализирующие гидрирование ненасыщенных соединений, в отличие от каталитически неактивных, способны образовывать комплексы с молекулами гидрируемого субстрата. Определены константы равновесия образования комплекса $[(Ph_3P)_2Pd_5]_n$ с 18 субстратами и лигандами, не подвергающимися гидрированию молекулярным водородом. Тенденция к образованию комплексов падает в ряду окись углерода, фосфины, алкины, о-фенантролин, α , α' -дипиридил, алкадиены, пиридин, нафталин, органические амины, бензол, алкены, вода.

Выделены в индивидуальном виде комплексы каталитически активных кластеров на основе о-фенантролина и α , α' -дипиридила (L) с неорганическим субстратом - молекулярным кислородом $[Pd_{10}L_4(O_2)_3](OAc)_2$.

7. Растворы кластеров палладия в органических растворителях

и воде катализируют гидрирование широкого круга ненасыщенных соединений: алкинов, алкадиенов, алкенов, альдегидов, хинонов, нитросоединений, нитрозосоединений, азосоединений, оснований Шиффа, органических и неорганических пероксидов, молекулярного кислорода. Впервые для кластерных металлокомплексных катализаторов исследован механизм гидрирования различных субстратов и получены кинетические уравнения гидрирования алкенов, алкинов, алкадиенов, альдегидов и нитросоединений.

Установлено, что независимо от природы восстанавливаемого субстрата и растворителя, а также состава кластерного палладиевого катализатора механизм их действия в принципе одинаков и включает в себя обратимое присоединение молекулы гидрируемого субстрата к кластеру палладия и реакцию с H_2 образующегося при этом комплекса, приводящую к наблюдаемому продукту и регенерации катализатора. Найдены значения констант равновесия и скоростей отдельных стадий, являющиеся количественной характеристикой реакционной способности кластеров по отношению к различным лигандам, а также комплексов кластеров с лигандами по отношению к водороду.

8. Выявлены причины наблюдаемой селективности при гидрировании непредельных соединений в растворах кластеров палладия и найдены пути управления этим показателем процесса.

Установлено, что при гидрировании смеси алкадиенов (или алкинов) требуемую селективность процесса можно обеспечить, поддерживая соотношение концентрации гидрируемых соединений на определенном уровне, значение которого определяется величинами констант комплексообразования кластера с этими субстратами.

При восстановлении смеси алкенов с алкадиенами (или алкинами) селективностью можно управлять также, варьируя давление водорода.

Эффективным способом повышения селективности является введение в раствор катализатора инертных по отношению к H_2 лигандов,

под влиянием которых изменяется степень закомплексованности кластера конкурирующими ненасыщенными субстратами.

Обнаруженная кинетически диссоциация кластера $[(PhP)_2Pd_5]_n$ на частицы $(PhP)_2Pd_5$ позволяет, используя разную реакционную способность этих форм кластера по отношению к субстратам, регулировать селективность путем изменения суммарного содержания палладия в растворе.

9. Кластер $[(PhP)_2Pd_5]_n$ в ДМФА активировал связи C-H в циклогексене и бензоле. Найдено, что при 70° и I атм. осуществляется необычная для гомогенного катализа реакция окислительного дегидрирования циклогексена кислородом в бензол. Предложен механизм реакции и определены значения констант отдельных стадий. Растворы $[(PhP)_2Pd_5]_n$ катализируют также изотопный обмен бензола с молекулярным дейтерием.

10. Впервые для комплексов палладия обнаружено, что водные растворы кластера $(H_2O)_3Pd_4(Ph)_2(OSO_3Na)_2$ в мягких условиях ($20^\circ C$, I атм, pH $\sim 4,0$) катализируют гидратацию олефинов в соответствующие спирты без участия протонов среды в качестве катализаторов.

11. Разработана методика получения кластерного катализатора $[(PhP)_2Pd_5]_n$, пригодная для применения в промышленных условиях. Подобраны добавки (оксизамещенные хиноны, конго красный и индиго-сульфонат калия), обеспечивающие стабильность каталитического раствора и не расходующиеся в условиях его практического использования, когда возможен контакт катализатора одновременно с водородом и небольшими количествами кислорода. Методика приготовления кластерного металлокомплексного катализатора апробирована в опытно-промышленном масштабе.

12. Разработаны процессы селективного гидрирования неопределенных соединений, использующие кластерный металлокомплексный ката-

лизатор на основе $[(\text{PhP})_2\text{Pd}_5]_{\text{H}}$.

Процесс получения циклопентена из циклопентадиена с селективностью свыше 99,9% при конверсии 100% апробирован в промышленных условиях и внедрен на Редкинском опытном заводе.

Данные, полученные по селективному гидрированию пентадиена-1,3 в пентены, положены в основу разработанного филиалом Всесоюзного научно-исследовательского института органического синтеза Миннефтехимпрома СССР регламента на проектирование промышленной установки получения бромпентана - сырья для фармацевтической промышленности.

Процесс селективного гидрирования ацетилена в газах пиролиза испытан с положительными результатами на пилотных установках Филиала НИИОС и отрабатывается на опытно-промышленной установке Куйбышевского завода синтетического спирта. Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения этого процесса по данным завода превышает 400 тыс. рублей.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Беренблум А.С., Лахман Л.И., Моисеев И.И., Радченко Е.Д. Роль кислородсодержащих лигандов в активации молекулярного водорода комплексами палладия. Изв. АН СССР, Сер.хим., 1975, № II, с. 2417-2421.
2. Беренблум А.С., Лахман Л.И., Моисеев И.И., Радченко Е.Д., О механизме активации молекулярного водорода комплексами палладия. XII Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. - Новосибирск, 1975, с. 187.
3. Беренблум А.С., Лахман Л.И., Ронжин Л.К., Хидекель М.Л., Гидрогенолиз молекулярного кислорода комплексами родия (I) в полярных средах. Изв. АН СССР, Сер.хим., 1973, № 2, с. 483.
4. Беренблум А.С., Лахман Л.И., Хидекель М.Л. Взаимодействие ацетилацетонатородий (I) дикарбонила с натрийборгидридом. Изв. АН СССР, Сер.хим., 1974, № 4, с. 910-912.
5. Беренблум А.С., Лахман Л.И., Моисеев И.И., Радченко Е.Д., Кале-

- щиц И.В., Хидекель М.Л. Металлокомплексные катализаторы на носителях. Сообщение 1. Синтез и исследование каталитической активности родийсодержащего комплекса на анионообменной смоле в реакции гидрирования олефинов. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 6, с. 1283-1287.
6. Беренблом А.С., Лахман Л.И., Моисеев И.И., Радченко Е.Л., Калечиц И.В., Хидекель М.Л. Металлокомплексные катализаторы на носителях. Сообщение 2. Сопоставление каталитической активности нанесенного металлического родия и родийсодержащего комплекса на анионообменной смоле в гидрировании олефинов. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 6, с. 1287-1291.
 7. Литвин Е.Ф., Беренблом А.С., Козлова Л.М., Лахман Л.И., Фрейдлин Л.Х., Каталитические свойства родиевого комплекса, нанесенного на смолу, в реакции гидрирования ациклических олефинов и диенов. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1975, № 9, с. 2119-2121.
 8. Бродский Е.С., Золотухин В.Е., Беренблом А.С., Лахман Л.И., Лукашенко И.М. Изучение структуры металлокомплексных соединений с помощью пиролизической масс-спектрологии. III Всесоюзная конференция по аналитической химии органических соединений: Тез. докл. - М., 1976, с. 135.
 9. Беренблом А.С., Кижжик А.Г., Лахман 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.
 10. Беренблом А.С., Асеева А.П., Лахман Л.И., Моисеев И.И. Роль диметилформамида в активации водорода комплексами палладия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, № 9, с. 2163-2165.
 11. Беренблом А.С., Асеева А.П., Лахман Л.И. Причины возникновения каталитической активности галогенидов палладия, закрепленных на поверхности носителя, в реакции гидрирования непредельных соединений. Международный семинар "Синтез и каталитические свойства комплексов переходных металлов, закрепленных на носителях": Тез. докл., Новосибирск, 1977, № 36, с. 155.
 12. Беренблом А.С., Лахман Л.И., Бродский Е.С., Золотухин В.Е., Моисеев И.И. Разрыв связи Р-С трифенилфосфина в комплексе $(Ph_3P)_2Pd(O_2)$ Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1976, № 9, с. 2150.

13. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Кластеры палладия в катализе гидрирования ненасыщенных соединений. XII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл., М., 1978, с. 41.
14. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение I. Автокатализ в гидрировании $[Rh_3PPh_2(OAc)_2]_2$. Изв. АН СССР, Сер.хим., 1978, № 12, с. 2711-2715.
15. Беренблум А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Растворимые в воде комплексы Pd (II) в гидрировании непредельных соединений. Координационная химия, 1979, т.5, № 5, с. 773-774.
16. Беренблум А.С., Горанская Т.П., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Комплексы ацетата платины (II) в гидрировании непредельных соединений. Изв. АН СССР, Сер.хим., 1979, № 6, с. 1387-1388.
17. Nefedov V. I., Salyn Ya.V., Moiseev I.I., Sadovskii A.P., Berenblyum A.S., Knizhnik A.G. and Mund S.L., ESCA and X-Ray Spectral Study of Pd(0), Pd(I) and Pd(II) Compounds with Triphenylphosphine Ligands, Inorganica Chemica Acta, 1979, v.35, 1343-1344.
18. Беренблум А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение 2. Образование комплексов Pd (0) и Pd (I) со связью металл-металл при гидрогенолизе $[Rh_3PPh_2(OAc)_2]_2$. Изв. АН СССР, Сер.хим., 1979, № 8, с. 1687-1690.
19. Беренблум А.С., Моисеев И.И., Кластеры палладия и платины в гидрировании органических соединений. I Всесоюзная конференция по металлоорганической химии: Тез. докл., - М., 1979, № 296.
20. Беренблум А.С., Асеева А.П., Лахман Л.И., Моисеев И.И. Механизм реакции H_2 с фосфингалогенидными комплексами Pd (II). I Всесоюзная конференция по металлоорганической химии: Тез. докл., М., 1979, № 298.
21. Беренблум А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Гидрирование непредельных соединений в водных растворах фосфиновых комплексов палладия. I Всесоюзная конференция по металлоорганической химии: Тез. докл., - М., 1979, № 317.
22. Беренблум А.С., Асеева А.П., Лахман Л.И., Петровский В.В., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами

- переходных металлов. Сообщение 3. Гидрирование фосфингалогенидных комплексов палладия в среде аминов. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, № 6, с. 1227-1231.
23. Туркова Т.В., Беренблом А.С., Моисеев И.И. Гидролитический распад комплексов Pd (II) с μ - (дифенилфосфин)фениленсульфонатом натрия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, № 7, с. 1645-1648.
24. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Гидрирование фосфинового комплекса Pd (II) в воде. Изв. АН СССР Сер. хим., 1980, № 9, с. 2153-2156.
25. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Новый полиядерный комплекс $(Pd)_2Pd_5$. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, № 9, с. 2157.
26. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение 5. Механизм гидрирования аллилового спирта в водном растворе комплекса Pd (II) с μ - (фенилфосфид)бензолсульфонатом натрия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, № 3, с. 514-518.
27. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Горанская Т.П., Моисеев И.И. Оксигенильный полиядерный комплекс палладия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, № 8, с. 1948-1949.
28. Беренблом А.С., Лахман Л.И., Моисеев И.И., Рацченко Е.Д., Золотухин В.Е., Белозеров А.Л., Изотопный обмен бензола с дейтерием, катализируемый комплексами палладия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, № 2, с. 474.
29. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. Комплексы палладия в катализе дегидрирования олефинов и гидрировании альдегидов. I Всесоюзная конференция по металлорганической химии. Тез. докл.: - М., 1979, № 297.
- V 30. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Данилова Л.Г., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение 4. Кинетика гидрирования аллилового альдегида, катализируемая кластером палладия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, № 8, с. 1761-1764.
31. Беренблом 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, 2700-2704.

32. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Данилова Л.Г., Моисеев И.И. Кинетика каталитического гидрирования циклопентадиена и фенилацетилену в присутствии кластера палладия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, № 3, ч. 677-681.
33. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Гидратация олефинов, катализируемая комплексом палладия. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, № 1, с. 235.
34. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Данилова Л.Г., Моисеев И.И. Кинетика каталитического гидрирования циклопентена в присутствии кластера палладия $[(Pd)_2 Pd_2]n$. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, № 4, с. 905-908.
35. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Горанская Т.П., Моисеев И.И. Катализ гидрирования кластерным комплексом палладия с фенантролином. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, № II, с. 2472-2475.
36. Лахман Л.И., Туманова В.А., Карельский В.В., Радченко Е.Д., Саламова Т.М., Беренблом А.С., Катализаторы очистки олефиновых фракций от примесей диеновых и ацетиленовых углеводородов путем селективного гидрирования. НТРС "Нефтепереработка и нефтехимия", 1978, № 10, с. 56-57.
37. Беренблом А.С., Лахман Л.И., Карельский В.В., Моисеев И.И., Радченко Е.Д., Скворцова Е.И., Коновалов В.П., Звягин О.М., Комплексы палладия в катализе селективной гидрогенизации диеновых и ацетиленовых углеводородов в олефиновых фракциях. У Всесоюзная конференция по каталитическим реакциям в жидкой фазе: Материалы, Алма-Ата, 1978, № 1, с. 136.
38. Беренблом А.С., Лахман Л.И., Карельский В.В., Моисеев И.И., Радченко Е.Д., Скворцова Е.И., Коновалов В.П., Звягин О.М. Палладиевый металлокомплексный катализатор селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов в пропанпропиленовой фракции. НТРС "Нефтепереработка и нефтехимия", 1979; № 12, с. 26-30.
39. Чернухина В.Г., Беренблом А.С., Лахман Л.И., Зеленцова Н.И., Горбунова Л.Ю., Малиновский А.С., Суворова Г.С., Радченко Е.Д. Селективное гидрирование ацетилена в пирогазе и этан-этиленовой фракции на металлокомплексном катализаторе. НТРС "Нефтепереработка и нефтехимия", 1980, № 5, с. 29-31.
40. Чернухина В.Г., Беренблом А.С., Лахман Л.И., Зеленцова Н.И.,

Горбунова Х.Ю., Малиновский А.С., Суворова Г.С. Селективное гидрирование ацетилена в пирогазе и этиленовой фракции на металлокомплексном катализаторе. Отраслевое координационное совещание по получению низших олефинов (пиролиз и газоразделение): Материалы, М., 1979, с. 197-205.

41. А.С. 415904 (СССР). Способ получения катализатора для гидрирования непредельных соединений (А.С.Беренблум, М.В.Ермолаев, И.В.Калвчиц, Л.И.Лахман, М.Л.Хидекель). - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
42. А.С. 414978 (СССР). Катализатор для гомогенного гидрирования ненасыщенных органических соединений (А.С.Беренблум, М.В.Ермолаев, И.В.Калвчиц, Л.И.Лахман, М.Л.Хидекель). - Оpubл. в Б.И., 1974, № 5.
43. А.С. 493244 (СССР). Способ приготовления катализатора для гидрирования непредельных соединений (А.С.Беренблум, И.В.Калвчиц, М.Л.Хидекель, Л.И.Лахман). - Оpubл. в Б.И., 1975, № 44.
44. А.С. 710482 (СССР). Катализатор для селективного гидрирования непредельных соединений (А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, Е.Д.Радченко, И.И.Моисеев). - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
45. А.С. 631194 (СССР). Катализатор для гидроочистки олефинов от примесей диеновых и ацетиленовых углеводородов (А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, И.И.Моисеев, В.В.Карельский, Е.Д.Радченко, В.П.Коновалов, А.Х.Целиди, В.Ф.Петрова, О.М.Звягин) - Оpubл. в Б.И., 1978, № 41.
46. А.С. 738234 (СССР). Катализатор для гидроочистки олефинов от ацетилена (А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, А.Г.Книжник, С.Л.Мунд, Е.Д.Радченко, И.И.Моисеев, В.Г.Чернухина, Л.Ю.Горбунова, В.Е.Попов, А.С.Малиновский, А.Н.Кезин). - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
47. А.С. 873518 (СССР). Каталитическая система для избирательного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов (А.С.Беренблум, Л.И.Лахман, Е.Д.Радченко, В.В.Карельский). - Не подлежит опубликованию в открытой печати.
48. Положительное решение от 10.03.81 г. по заявке № 2964653/23-04 (1181199) от 31.07.80 г. Катализатор для селективного

гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов (А.С. Беренблом, А.Г. Книжник, С.Л. Мунд, Л.И. Лакман, Л.Г. Данилова, В.В. Карельский, И.И. Моисеев, В.Г. Чернухина, Г.С. Суворова, В.Е. Попов, А.С. Малиновский, В.А. Левштейн, А.Н. Кезин). - Не подлежит опубликованию в открытой печати.



Подписано в печать 4.06.82г. Формат 60x90/16
Объем 3,02 п.л. Заказ №69дсп. Тираж 100 экз.

П М М