

— ОХМ  
ВХ  
КОНТРОЛЬНЫЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР

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

на правах рукописи

ТУРКОВА

Татьяна Васильевна

ФОСФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В ГИДРИРОВАНИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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 - 1982

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексного ката-  
лиза ордена Ленина Института общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители:

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

А.С.Беренслим,

доктор химических наук, профессор И.И.Моисеев.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Р.Н.Шелоков,

доктор химических наук В.М.Фролов.

Ведущее учреждение: Ленинградский технологический институт.

Защита диссертации состоится \_\_\_\_\_ 1982 г. в

10 часов на заседании специализированного совета по присужде-  
нию ученой степени кандидата химических наук (К 002.37.01) в

Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР

по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической  
литературы АН СССР .

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 1982 г.



Ученый секретарь совета,

кандидат химических наук

*И.Ф.Аленчикова*

( И.Ф.Аленчикова)

Актуальность темы. В последнее время координационные соединения все шире применяются в качестве катализаторов в различных промышленно важных процессах. Металлокомплексные катализаторы, как правило, более активны и селективны, чем традиционные гетерогенные, позволяют работать при более низких температуре и давлении. Однако внедрение этих катализаторов в промышленную практику иногда сдерживается из-за того, что отделение продуктов реакции от контактного раствора затруднено технически или связано с существенными энергозатратами. В случае процессов, продуктами которых являются углеводороды, решение задачи облегчается, если в качестве растворителя используется вода. В процессах, где исходные соединения и продукты реакции газообразны, отпадает необходимость в возврате уносимого потоком газа растворителя, если растворителем для катализаторного раствора служит вода.

Таким образом, создание растворимых в воде металлокомплексных катализаторов - важная научная и практическая задача.

В литературе описаны эффективные катализаторы гомогенного гидрирования на основе фосфиновых комплексов палладия, используемые, однако, из-за своей растворимости только в органических средах. К началу настоящей работы отсутствовали сведения о перспективных для промышленного применения растворимых в воде палладиевых комплексных катализаторах.

Работа проводилась в соответствии с программой работ по решению научно-технической проблемы О.Ю.ИИ (СЭВ), утвержденной постановлением ГКНТ СМ СССР № 435 от 10.12.1976 г. и РАИ № IOIO3-176 от 28.01.1977 г., программой, утвержденной РАИ № IOIO3-1535 от 20.09.1979 г. и тематическим планом ИОНХ АН СССР на 1975-1980 г.

Цель работы. Цель работы - синтез растворимых в воде фосфиновых комплексов палладия и разработка на их основе катализаторов гидрирования; исследование путей формирования и состава соединений ответственных за катализ гидрирования; изучение кинетики и механизма восстановления непредельных соединений в растворах этих комплексов; создание перспективного для промышленного использования катализатора селективного гидрирования диеновых углеводородов в воде.

Практическое значение работы. На основании проведенного исследования найден растворимый в воде металлокомплексный катализатор селективного гидрирования диенов. Катализатор успешно прошел пилотные испытания в Электрогорском филиале ВНИИ НП, обеспечив высокие активность и селективность в режиме непрерывной работы.

Научная новизна. В результате изучения взаимодействия ацетата палладия с растворимым в воде фосфином состава  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na(L)}$  выделены растворимые в воде комплексы палладия  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{OAcL}]_2$  и  $\text{Pd}(\text{HO})_2\text{L}_2$ , охарактеризованные данными элементного анализа и физико-химическими методами исследования. Обнаружено, что водные растворы этих комплексов на воздухе или в атмосфере аргона подвергаются гидролитическому разложению с выделением гидроокиси палладия и свободного фосфинового лиганда. Исследованы равновесие и кинетика этого процесса.

В результате реакции комплекса  $[\text{Pd}(\text{OH})\text{OAcL}]_2$  с водородом в воде впервые выделен индивидуально в виде дядерный комплекс состава  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{H}_2\text{O}(\text{PPhC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]_2$ .

Найдено, что в водных растворах  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{H}_2\text{O}(\text{PPhC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]_2$  в результате реакции его с непредельным соединением и водородом формируется тетрадерный комплекс состава  $\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{PPh})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$ , выделенный и охарактеризованный элементным анализом и физико-химическими методами исследования. Обнаружено, что водные растворы  $\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{PPh})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$  в мягких условиях катализируют гидрирование широкого круга непредельных соединений. Изучена кинетика гидрирования алилового и пропаргилового спиртов.

На примере  $\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{PPh})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$  впервые обнаружена способность комплексов палладия катализировать гидратацию олефинов с образованием спиртов.

Методы исследования. Полученные в работе комплексы исследовали методами ИК-спектроскопии (SPECORD-IR-75) и рентгеноэлектронной спектроскопии (VIEE-15). Протекание реакций комплексов с водой контролировали с помощью УФ-спектроскопии и рН-метрии (SPECORD-UVVIS и рН-метр-2I). Реакции, сопровождающиеся поглощением  $\text{H}_2$ , изучали волюмометрически и с помощью ГЖХ-анализа (ЛХМ-8МД, ЦВЕТ-102).

Апробация работы. Результаты работы доложены на I-ой Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979г)

и на Всесоюзном семинаре "Комплексы металлов платиновой группы в синтезе и катализе", (Черноголовка, 1980 г.)

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в шести печатных работах.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, глав, посвященных обсуждению результатов (главы 2, 3, 4, 5, 6), экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включющего 152 названия. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста и содержит 29 рисунков и 14 таблиц.

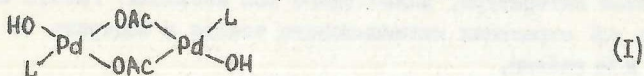
### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы, цель и выбор объектов исследования, кратко излагаются основные результаты.

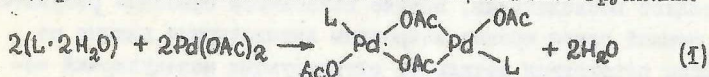
В первой главе проанализированы литературные данные по комплексам переходных металлов, активирующих молекулярный водород в водных растворах. Показано, что для активации водорода в водных растворах перспективно использовать комплексы переходных металлов с фосфиновыми лигандами, содержащими гидрофильные группы. Однако, известные к началу настоящей работы соединения этого типа по своей активности, селективности и стабильности существенно уступали лучшим катализаторам на основе фосфиновых комплексов палладия, способным катализировать гидрирование в органических растворителях. Растворимые в воде соединения  $Pd(CN)_2(PPh_2C_6H_4SO_3Na)_2$  и  $PdCl_2(PPh_2C_6H_4SO_3Na)_2 \cdot 3H_2O$  не проявили активности в гидрировании в водных растворах.

Вторая глава посвящена изучению взаимодействия  $Pd(OAc)_2$  с  $PPh_2C_6H_4SO_3Na \cdot 2H_2O$ . Состав продуктов реакции зависит от молярного соотношения реагентов. При соотношениях  $Pd:L = 1:1$  и  $1:2$  в ацетоне получены комплексы состава  $[Pd(HO)OAc(L)]_2$  и  $Pd(HO)_2L_2$  охарактеризованные данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах комплекса  $Pd(HO)_2L_2$  (II) не наблюдается интенсивных полос поглощения в области  $1570-1800 \text{ см}^{-1}$ , что согласуется с отсутствием в нем групп  $-OAc^-$ . Поглощение при  $3200-3800 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии координированных  $OH^-$  - групп. Совпадение ИК-частот поглощения  $SO_3^-$ -группы в ИК-спектрах

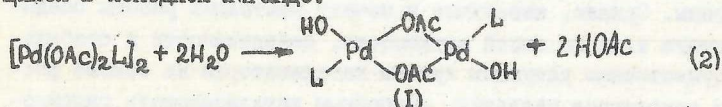
свободного  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  и комплекса  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{OAcL}]_2$ , смещение на  $20\text{--}40\text{ см}^{-1}$  после координации полосы колебаний связи P-C, наблюдающейся в свободном лиганде при  $500\text{--}520\text{ см}^{-1}$ , наличие частот, характерных для мостиковых групп  $-\text{OAc}^-$  ( $\nu_{\text{ас}} 1415, \nu_s 1575\text{ см}^{-1}$ ), а также частот, указывающих на наличие координированной группы  $-\text{OH}$  ( $\nu 1620, 3800\text{ см}^{-1}$  широкая полоса), а также данные РЭС (энергия связи  $\text{Pd } 5d_{5/2} - 337,7\text{ эв}$ , характерная для палладия в степени окисления +2) позволяют считать, что соединение имеет строение:



Можно полагать, что на I-ой стадии взаимодействие L с  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  приводит, как и в случае трифенилфосфина, к образованию бидерного комплекса с мостиковыми ацетатными группами:



Концевые ацетатные группы, в отличие от мостиковых, замещаются на гидроксильные группы, вероятно, за счет молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , содержащихся в исходном лиганде:



По-видимому, при наличии в реакционной смеси избытка L рвутся ацетатные мостики в I и образуется моноядерный комплекс, содержащий концевую ацетатную группу:

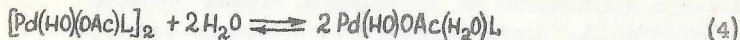


В результате гидролитического замещения концевой ацетатной группы образуется выделенный комплекс  $\text{Pd}(\text{HO})_2\text{L}_2$ .

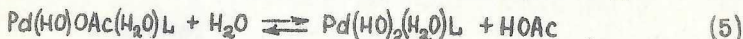
Оба выделенных соединения хорошо растворимы в воде. При хранении водных растворов комплексов как в атмосфере  $\text{Ar}$ , так и на воздухе происходит их гидролиз с образованием гидроокиси палладия и свободного лиганда  $[\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}]$ .

В растворах  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{OAcL}]_2$ , кроме сравнительно медленного

накопления  $\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  (2-2,5 ч), наблюдается падение pH, заканчивающееся за 12-15 мин при  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{OAcL}]_2 \leq 0,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Падение pH происходит за счет выделения HOAc при гидролитическом замещении иона  $\text{OAc}^-$  в  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{OAcL}]_2$ . Полученные данные согласуются со следующей схемой:



Вслед за этим ацетат-ион замещается молекулой воды:



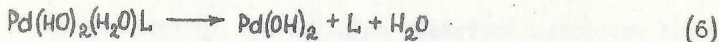
Измерения pH привели к выводу, что стадия 5 обратима и характеризуется константой равновесия, равной  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Константа скорости прямой реакции составляет  $0,056 \text{ мин}^{-1}$  (табл. I).

Таблица I

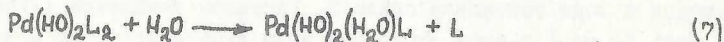
Константы скорости реакции 5

№ п/п	Время, мин	$X \cdot 10^4$ моль л <sup>-1</sup>	$k_5$ -I мин <sup>-1</sup>	$k_{5-I}$ мин
1	5	3,25	0,062	563,6
2	6	3,33	0,056	509,0
3	7	3,40	0,052	472,8
4	8	3,50	0,053	481,9
5	9	3,58	0,058	527,3
			$k_{5\text{ср}} = 0,056$	$k_{5\text{ср}} = 509,6$

Комплекс  $\text{Pd}(\text{HO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$ , образовавшийся по реакции 5, медленно (эффективная константа скорости  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ) отщепляет фосфин:



Комплекс  $\text{Pd}(\text{HO})_2\text{L}_2$  разлагается в воде значительно медленнее. Можно полагать, что в первой и, вероятно, медленной стадии процесса только один из фосфиновых лигандов замещается на молекулу вод. I:



Образовавшийся комплекс по реакции 6 превращается в  $Pd(OH)_2$  и свободный  $L$ .

В атмосфере водорода с гидролитическими превращениями комплексов  $[Pd(NO)OAcL]_2$  и  $Pd(NO)_2L_2$  конкурирует их гидрогенолиз, благодаря чему распад с образованием гидроокиси палладия и свободного лиганда практически не наблюдается. Водные растворы комплекса  $[Pd(NO)OAcL]_2$  после обработки их водородом катализируют гидрирование непредельных соединений различных классов (табл. 2).

Таблица 2  
Гидрирование ненасыщенных соединений в водных растворах комплекса  $[Pd(NO)OAcL]_2$ ,  $20^\circ$ , общее давление 1 атм

№	Класс соединения	Субстрат	Гидрируемая связь	Продукты гидрирования	Концентрация катализатора г-атом Pd/л	Скорость моль/г-атом·мин
1	Алкены	пропилен	$>C=C<$	пропан	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,06
		акролеин	$>C=C<$	пропаналь	- " -	21,9
		аллиловый спирт	$>C=C<$	пропанол	- " -	5,6
		пропаргиловый спирт	$-C \equiv C-$	аллиловый спирт	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,4
3	Алкадиены	пентадиен-1,3	$>C=C<$	пентены	$1,84 \cdot 10^{-3}$	7,5
4	Хиноны	бензохинон	$>C=O$	гидрохинон	$3,7 \cdot 10^{-4}$	6,8
5	Нитросоединения	пикриновая кислота	$-N^+=O$	триаминофенол	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,045
6	Соединения кислорода	$O_2$	$O=O$	$H_2O$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,006
		$H_2O_2$	$-O-O-$	$H_2O$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,6

С наибольшей скоростью протекает гидрирование кратных связей  $>C=C<$ . Каталитические растворы стабильны во времени. Активность, наблюдаемая в растворах комплекса  $Pd(NO)_2L_2$  ниже, чем в растворах  $[Pd(NO)OAcL]_2$ .

Изучению взаимодействия комплекса  $[Pd(NO)OAcL]_2$  с молекулярным водородом в воде посвящена глава 3. Растворы комплекса (I) поглощают 1 моль  $H_2$  на 1 г-атом Pd. При этом выделяется 0,85 моля



бензола на I г-атом Pd . По окончании поглощения  $H_2$  из реакционного раствора выделен комплекс состава  $[Pd(NO)H_2O(PPhC_6H_4SO_3Na)_2]$ .

Данные ИК-спектроскопии, а именно, отсутствие поглощения в области  $1500-1800\text{ см}^{-1}$ , отсутствие смещения полосы колебаний  $SO_3^-$ -группы, а также наличие поглощения в области  $3200-3800\text{ см}^{-1}$  указывают на то, что это соединение не содержит  $OAc^-$ - групп, сульфогруппа фосfidного лиганда не связана с центральным атомом, в комплексе присутствуют координированные  $OH^-$ - группы. Учитывая высокую тенденцию фосfidного лиганда к образованию мостиков, по аналогии с известными комплексами палладия с лигандами  $-PR_2$ , можно предположить для выделенного соединения III следующую структуру:



Начальная скорость поглощения водорода растворами комплекса  $[Pd(NO)OAcL]_2$  в воде пропорциональна начальной концентрации комплекса и давлению водорода. Скорость реакции не зависит от концентрации ацетат-ионов и времени, прошедшего от момента приготовления раствора до начала реакции.

С позиции формальной кинетики наблюдаемые зависимости скорости реакции от концентраций реагентов можно объяснить как в рамках предположения о том, что в лимитирующей стадии молекулярный водород реагирует с двухядерным комплексом I, так и в рамках схемы, предполагающей в качестве медленной стадии реакцию  $H_2$  с мономером  $[Pd(NO)(H_2O)OAcL]$ , образовавшимся из исходного соединения по реакции 4, скорость которой, возможно, велика, а равновесие сдвинуто вправо из-за большого избытка воды. Первый из этих механизмов реализуется в органических растворителях при гидрогенолизе  $[Pd(OAc)_2(PPh_3)]_2$  и приводит к образованию  $(PPh_3)_2Pd_2$ . (А.С.Беренблом, А.Г.Книжник и др. 1978 г.) . Отсутствие подобного продукта при восстановлении растворов комплекса I можно рассматривать как указание на то, что в рассматриваемой реакции водород взаимодействует с моноядерным комплексом  $[Pd(NO)OAc(H_2O)L]$ .

Рассмотрен механизм реакции, включающий в себя гидрогенолиз связи  $Pd-OH$  в комплексе  $[Pd(NO)OAc(H_2O)L]$ , восстановительное

элиминирование HOAc от возникшего гидридного комплекса с образованием соединения палладия (0) состава  $1.Pd(H_2O)_n$ . Окислительное присоединение фосфидогруппы и ароматического радикала в этом комплексе с последующим гидрогенолизом связи Pd-Ph объясняют наблюдаемое на опыте выделение бензола в ходе гидрирования комплекса I. Промежуточно образующийся при этом гидридный комплекс  $[Pd(H)(PPhC_6H_4SO_3Na)(H_2O)_2]$  превращается в координационно ненасыщенное соединение  $[Pd(HO)(PPhC_6H_4SO_3Na)(H_2O)]$ , димеризация которого и приводит к возникновению продукта реакции  $[Pd(HO)(PPhC_6H_4SO_3Na)(H_2O)]_2$ .

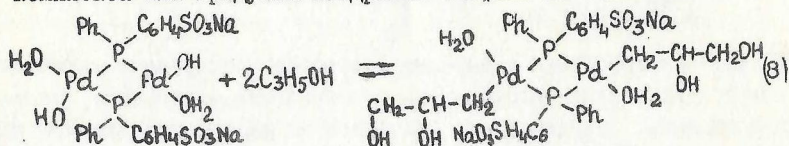
В системе помимо рассмотренных превращений, очевидно, протекают реакции с участием координационно ненасыщенных комплексов типа  $[Pd(HO)H_2O(PPhC_6H_4SO_3Na)]$  и исходного соединения  $[Pd(HO)OAc(H_2O)L]$ , приводящие к соединениям, медленнее, чем исходное реагирующим с  $H_2$ . Вероятно этим объясняется отклонение кинетических кривых поглощения  $H_2$  от ожидаемых для уравнения I-го порядка по текущей концентрации комплекса  $[Pd(HO)OAc(H_2O)L]$ .

При добавлении в раствор  $[Pd(HO)OAcL]_2$  избытка  $PPh_2C_6H_4SO_3Na$  скорость поглощения  $H_2$  сильно падает, что, по-видимому, связано с образованием  $Pd(HO)_2L_2$ . Действительно, восстановление  $Pd(HO)_2L_2$  происходит медленнее, чем  $[Pd(OH)OAcL]_2$ . Низкая активность комплекса  $Pd(OH)_2L$  (II) в реакции с  $H_2$ , можно думать, обязана наличию в его молекуле 2-х фосфиновых лигандов, которые, вероятно, понижают эффективный заряд на атоме палладия, затрудняя тем самым гетеролиз молекулы  $H_2$  во внутренней координационной сфере соединения (II). Комплекс  $[Pd(HO)(H_2O)PPhC_6H_4SO_3Na]_2$ , эффективный заряд атома палладия в котором по данным PЭС (энергия связи Pd 3d  $\frac{5}{2}$  - 336,9 эв) значительно ниже, чем обычно реализующийся в соединениях палладия (II), вообще не реагирует с водородом. Количество поглощенного  $H_2$  при реакции  $Pd(HO)_2L_2$ , как и в случае  $[Pd(HO)OAcL]_2$  составляет 1 моль на 1 г-атом Pd. В продуктах гидрирования  $Pd(HO)_2L_2$  так же как и в случае комплекса (I), обнаружен бензол.

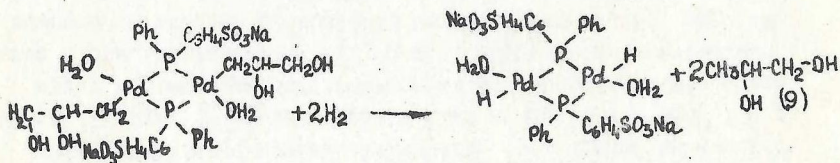
Водные растворы соединения  $[Pd(HO)H_2O(PPhC_6H_4SO_3Na)]_2$ , как отмечалось, не поглощают водород. Однако, после добавления к

этим растворам ненасыщенного субстрата начинается поглощение  $H_2$ , обязанное каталитическому гидрированию. Инертность комплекса III по отношению к молекулярному водороду в отсутствие ненасыщенного субстрата и довольно активное поглощение  $H_2$  растворами, содержащими одновременно (III) и непредельное соединение, указывает на то, что с молекулярным  $H_2$  реагирует продукт присоединения субстрата к комплексу (III). В соединении (III) имеются связи Pd-OH, по которым способны внедряться олефиновые углеводороды.

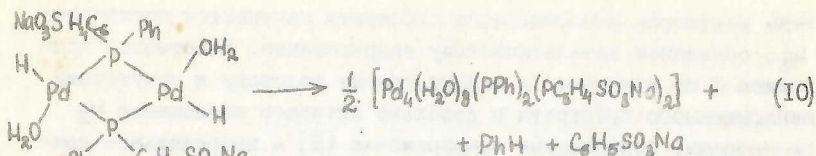
Наши опыты показали, что при добавлении к водному раствору комплекса  $[Pd(HO)H_2O(PPhC_6H_4SO_3Na)]_2$  аллилового спирта (S) появляется максимум поглощения в области 209 нм, отсутствующий в спектрах как комплекса, так и аллилового спирта и, возможно, обязанный поглощению промежуточно образующегося  $\pi$ -комплекса или продукта внедрения олефина по связи Pd-OH:



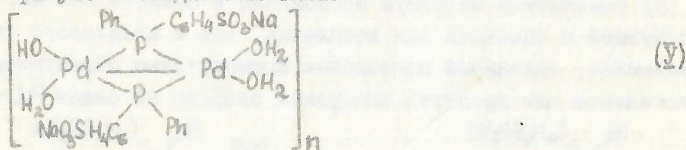
Возникший ацидодолганд  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ , подобно другим C-основаниям, способен акцептировать протон, отщепляющийся от молекулярного водорода в процессе его гетеролиза во внутренней координационной сфере атома палладия. Этим можно объяснить, что образовавшийся комплекс довольно активно реагирует с  $H_2$ , приводя к наблюдавшемуся в наших опытах пропиленгликолю-I,2:



Дальнейшие превращения комплекса (IV), содержащего одновременно координированную фосфидо-группу и гидрид-ион, вероятно, включающие в себя расщепление P-C связи лиганда, приводят к обнаруженному нами методом ГЖХ, бензолу:



Выход пропиленгликоля-1,2 зависит от отношения  $\frac{[\text{S}]}{[\text{Pd}]}$ . Так, в условиях когда  $\frac{[\text{S}]}{[\text{Pd}]} < 100$  выделяется менее 1-го моля на 1 г-атом палладия пропиленгликоля-1,2. Это указывает на то, что внедрение  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  может также происходить только по одной связи Pd-OH комплекса  $[\text{Pd}(\text{HO})\text{H}_2\text{O}(\text{PPh})(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]_2$ . При этом, возможно, образуются соединения типа:



В условиях обработки водородом растворов, содержащих аллиловый спирт и комплекс III наблюдается изомеризация аллилового спирта в пропаналь. Возможно, что ответственны за это превращение комплексы типа Y, которые подобно другим соединениям палладия (I) должны быть способны катализировать позиционную и геометрическую изомеризацию олефинов. Действительно, выход пропанала возрастает при уменьшении  $\frac{[\text{S}]}{[\text{Pd}]}$ , когда доля комплекса (Y) должна увеличиваться.

Соединение состава  $[\text{Pd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PPh})(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]$ , согласно данным ИК-спектроскопии, содержит координированные молекулы воды ( $\nu_{\text{OH}} 3700 \text{ см}^{-1}$ ). Сульфогруппа фосфенового лиганда не связана с центральным атомом ( $\nu_{\text{SO}_2} 1210 \text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах этого комплекса отсутствует полоса поглощения, характерная для связи Pd-H. Наши результаты и литературные данные по структурным исследованиям комплексов, содержащих лиганды  $>\text{P-R}$ , позволяют предположить для  $[\text{Pd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PPh})(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})]$  тетрамерную структуру, в которой каждый лиганд  $>\text{P-R}$  расположен над гранями тетраэдра из атомов палладия.

Сыты показывают, что именно комплекс  $[\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{O})_8(\text{PPh})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2]$  катализирует гидрирование непредельных соединений. На это ука-

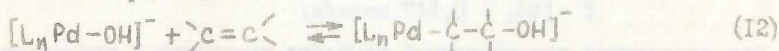
зывает совпадение скоростей гидрирования аллилового спирта (в расчете на I г-атом Pd) растворами  $[Pd(NO)OAcL]_2$  и  $[Pd_2(H_2O)_4(PPH)(PC_6H_4SO_3Na)_2]_2$ . После опытов по гидрированию  $C_3H_5OH$  из растворов с количественным выходом был выделен комплекс  $[Pd_2(H_2O)_8(PPH)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2]$ , который вновь может быть использован для гидрирования.

Кроме гидрирования водные растворы  $[Pd_2(H_2O)_8(PPH)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2]$  в аргоне катализируют гидратацию  $>C=C<$  связей. До настоящей работы способность комплексов палладия катализировать гидратацию не была известна. Вода присоединяется к олефину по правилу Марковникова; пропилен при гидратации превращается в изопропиловый спирт, а аллиловый спирт - в пропиленгликоль-I,2. При  $[V] = 0,006$  моль/л и  $\frac{[H_2O]}{[C_3H_5OH]} = 8$  достигается скорость реакции  $\sim 22$  моля/моль·час, конверсия 11%.

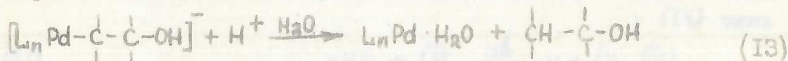
По-видимому, каталитическая гидратация включает в себя депротонирование молекулы воды в координационной сфере комплекса (VI):



Олефин внедряется по связи Pd-OH с образованием  $\beta$ -оксикильного производного:



Образовавшийся комплекс подвергается ацидолизу, давая спирт:



Однако скорость гидратации во много раз меньше скорости гидрирования.

Изучение кинетики гидрирования олефинов на примере аллилового спирта в присутствии  $[Pd_2(H_2O)_8(PPH)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2]$  (VI) показало, что количество образовавшегося  $C_3H_5OH$  соответствует количеству поглотившегося  $H_2$ . Начальная скорость реакции нелинейно зависит от концентрации субстрата (рис. I), что, вероятно, свидетельствует о наличии обратимой стадии образования комплекса аллилового спирта (S) с катализатором:

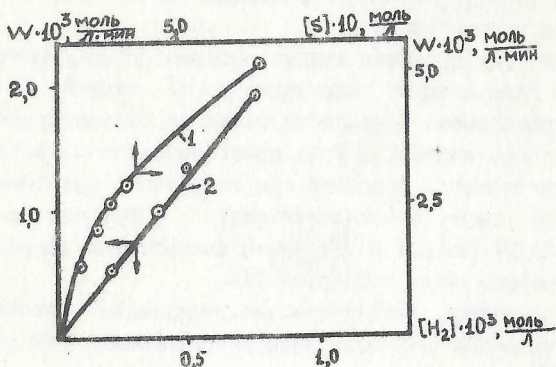
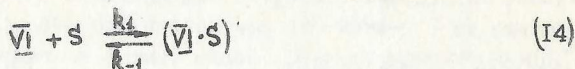
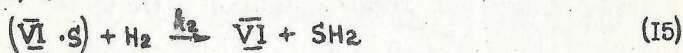


Рис. I. Зависимость начальной скорости гидрирования ( $w$ ) аллилового спирта ( $S$ ) от начальной концентрации  $S$  и  $H_2$ ;  $20^\circ$ , общее давление I атм,  $[\bar{V}] = 0,93 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $I - [H_2] = 8,04 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $2 - [S]_0 = 0,147$  моль/л.

Образовавшийся промежуточный комплекс реагирует с водородом, давая продукт восстановления и регенерируя исходный комплекс ( $\bar{V}I$ ):



При условии стационарности концентрации комплекса ( $\bar{V}I \cdot S$ ) справедливо следующее уравнение для скорости гидрирования:

$$W = \frac{k_1 k_2 [\bar{V}I]_{\Sigma} [S]_{\Sigma} [H_2]}{k_{-1} + k_2 [H_2] + k_1 [S]_{\Sigma}} \quad (I6)$$

где  $k_i$  - константы скоростей стадий I4, I5;  $[\bar{V}I]_{\Sigma}$ ,  $[S]_{\Sigma}$  - суммарные аналитические концентрации катализатора и субстрата.

Наблюдаемая зависимость I-го порядка скорости реакции от концентрации  $H_2$  (рис. I) говорит о том, что  $k_2 [H_2] \ll k_{-1}$ . С учетом этого уравнение I6 примет вид:

$$W = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\bar{V}]_E \cdot [S]_E \cdot [H_2]}{k_{-1} + k_1 \cdot [S]_E} \quad (17)$$

Из экспериментальных данных в координатах  $\left(\frac{1}{W}\right) - \left(\frac{1}{[S]_E}\right)$  (рис.2) графически определены численные значения величин  $\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\bar{V}]_E \cdot [H_2]}{k_{-1} + k_1 \cdot [S]_E} = 4,5$  и  $\frac{k_2 \cdot [\bar{V}]_E \cdot [H_2]}{k_{-1} + k_1 \cdot [S]_E} = 120$ , на основании которых вычислены  $k_1 = 1,12 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>,  $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 2,63$  л·моль<sup>-1</sup>.

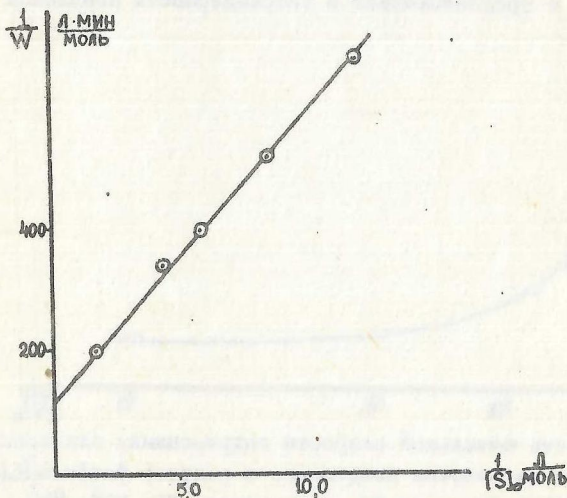
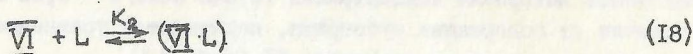


Рис. 2. Анаморфоза кривой I рис.1. в координатах  $\left(\frac{1}{W}\right) - \left(\frac{1}{[S]_E}\right)$

Обнаружено, что гидрирование  $C_6H_5OH$  тормозится при введении свободного лиганда  $PPh_2C_6H_4SO_3Na$  (L) в раствор катализатора. Скорость гидрирования при увеличении концентрации L падает нелинейно (рис.3). Эти результаты могут быть объяснены в предположении, что комплекс VI обратимо реагирует с L :



Имеющиеся кинетические данные удается количественно описать в рамках схемы, согласно которой процесс гидрирования аллилового спирта в присутствии свободного L описывается уравнениями 14, 15, 18, причем комплекс  $(\bar{V} \cdot L)$  в гидрировании неак-

тивен, а константы образования комплексов, содержащих более одной молекулы  $L$  на I молекулу  $VI$  пренебрежимо малы. На основании экспериментальных данных вычислена величина  $K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = 2 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>. Для схемы, включающей возникновение комплекса  $\{[Pd_2(N_2O)_4(PPh)_2(Ph_3C_6H_4SO_3Na)] \cdot L\}$ , получается  $K_2$  имеющее физического смысла отрицательное значение константы равновесия образования такого соединения. Таким образом, полученные кинетические данные согласуются с предположением о тетраэдрности комплекса  $VI$ .

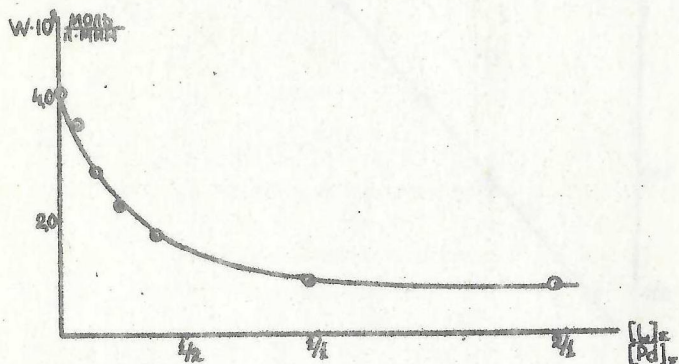


Рис.3. Зависимость начальной скорости гидрирования аллилового спирта от количества введенного в раствор фосфина  $(\frac{[L]_0}{[Pd]_0})$  в расчете на I г-атом Pd в комплексе VI. 20°,  $[Pd] = 7,4 \cdot 10^{-4}$  г-атом/л,  $[S]_0 = 0,147$  моль/л,  $[N_2] = 8,04 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Кинетические закономерности гидрирования соединений, содержащих тройную связь  $-C \equiv C-$ , исследовали на примере пропаргилового спирта ( $S'$ ). Скорость гидрирования пропаргилового спирта в изученном интервале концентраций (0,043 моль/л - 0,22 моль/л) не зависит от содержания субстрата, подчиняется уравнению I-го порядка по концентрации комплекса VI (табл.3).



Таблица 3

Зависимость скорости гидрирования пропаргилового спирта от концентрации катализатора, 20°, общее давление 1 атм

№№	[S'] моль/г	[VI] · 10 <sup>3</sup> моль/л	W · 10 <sup>3</sup> моль/л	$\frac{W}{[VI]}$
1		0,9	1,7	1,88
2	0,17	1,3	2,5	1,92
3		1,7	3,2	1,88

Отсутствие зависимости скорости реакции от концентрации субстрата и пропорциональность концентрации комплекса VI в условиях, когда  $[VI] < [S']$  можно объяснить тем, что пропаргиловый спирт в отличие от аллилового спирта образует более прочные координационные соединения с катализатором и в условиях опытов практически полностью связывает его в соответствующий аддукт.

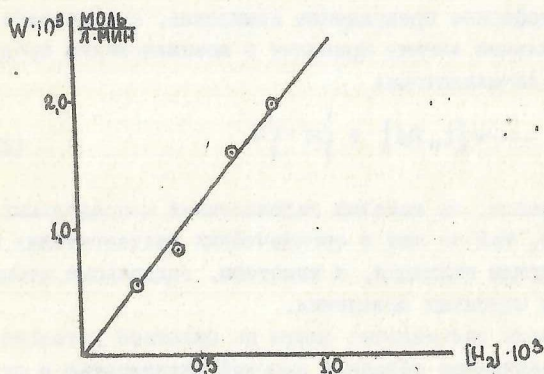


Рис. 4. Зависимость начальной скорости гидрирования (W) пропаргилового спирта от концентрации водорода, 20°, [VI] = 0,9 · 10<sup>-3</sup> моль/л, [S'] = 0,17 моль/л.

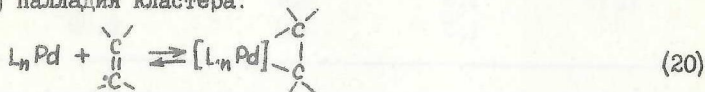
Пропорциональность между скоростью реакции и парциальным давлением H<sub>2</sub> (рис. 4.) указывает на то, что реакцию лимитирует взаимодействие аддукта (VI · S') с молекулярным водородом. Вслед-

ствии этого, кинетическое уравнение упрощается и приобретает вид:

$$W = k_{\text{набл.}} [\text{VI}]_{\Sigma} \cdot [\text{H}_2] \quad (19)$$

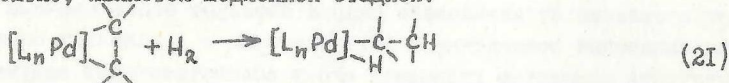
где наблюдаемая константа скорости гидрирования пропаргилового спирта  $k_{\text{набл.}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Можно думать, что неопределенный субстрат путем окислительного присоединения взаимодействует с атомом (либо атомами) палладия кластера:

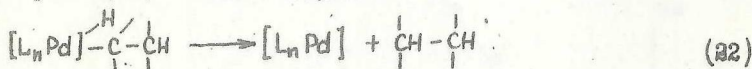


где  $L_n = \text{Pd}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{PPh})_2(\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$ .

Гидрогенолиз связи Pd-C при реакции этого соединения с  $\text{H}_2$ , вероятно, является медленной стадией:



Быстрое внутрисферное превращение комплекса, содержащего гидрид-ион и алкильный лиганд приводит к возникновению продукта и регенерации катализатора:



Таким образом, за катализ гидрирования неопределенных соединений в воде, так же как в органических растворителях, ответственны не гидриды палладия, а кластеры, содержащие атомы палладия в низких степенях окисления.

Как показали специальные опыты на пилотной установке, разработанный катализатор обладает высокой активностью и стабильностью в условиях длительных непрерывных испытаний при гидрировании ненасыщенных углеводородов как в проточной, так и закрытой системах. Было установлено, что гидрирование жидких диенов, например, пентадиена-1,3 в эмульсии вода-углеводород при концентрации комплекса (VI)  $= 4,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л скорость реакции составляет 30 моль/моль·мин. Катализатор не теряет активности после превращения  $2 \cdot 10^4$  молей субстрата на I моль катализатора. Высокая стабильность комплекса дает возможность легко отделить

каталитический раствор от продуктов реакции путем расслаивания водного и органического слоев с последующим их разделением на воздухе без снижения активности.

Исследование показало, кроме того, что полученный катализатор можно использовать в процессах очистки олефинов от алкадиенов и алкинов путем гидрирования последних. Так 400 часовые пилотные испытания катализатора в гидрировании примесей бутадиена-1,3 в пропан-пропиленовой фракции показали, что он проявляет высокую активность и селективность. При  $[Pd] = 6,0 \cdot 10^{-3}$  г-атом/л, 7 атм,  $20^\circ$  и объемной скорости 12000 ч<sup>-1</sup> обеспечивается снижение содержания бутадиена-1,3 от 1% до 0,001%.

## ВЫВОДЫ

1. С целью получения растворимых в воде активных и стабильных катализаторов гидрирования синтезированы комплексы палладия с фосфином, содержащим гидрофильную группу  $-SO_3^-$ , натриевой солью м-сульфофенилендифенилфосфина,  $PPh_2C_6H_4SO_3Na$ , изучены равновесие и кинетика гидролитических превращений полученных комплексов в воде, стехиометрия и кинетика взаимодействия их с водородом. Установлено, что водные растворы  $[Pd(HO)OAcPPh_2C_6H_4SO_3Na]_2$  и  $Pd(HO)_2(PPh_2C_6H_4SO_3Na)_2$  после обработки их водородом становятся активны в гидрировании непредельных соединений различных классов. Исследован механизм формирования и выделен в индивидуальном виде комплекс  $Pd_4(H_2O)_8(PPh)_2(C_6H_4SO_3Na)_2$ , ответственный за катализ. Показано, что растворы его в воде могут быть использованы для катализа гидрирования ненасыщенных углеводородов в воде и в эмульсии углеводород-вода, а также для каталитической гидроочистки олефиновых углеводородов и их фракций от примесей алкадиенов и алкинов. Разработанный катализатор проявляет высокую активность и стабильность в условиях длительных испытаний.

2. Исследована реакция  $Pd(OAc)_2$  с  $PPh_2C_6H_4SO_3Na$  (L). Показано, что при мольных отношениях  $Pd:L = 1:1$  и  $1:2$  образуются соответственно комплексы бис (м-сульфофенилендифенилфосфин)- $M_2$ -диацетатодигидроксодипалладий  $[Pd(HO)OAcL]_2$  (I) и бис(м-

сульфифенилендифенилфосфин) дигидроксопалладий  $Pd(NO)_2L_2$  (II), выделенные и охарактеризованные данными элементного анализа, ИК-спектрами и РЭС.

3. В водных растворах комплексы  $[Pd(NO)OAcL]_2$  и  $Pd(NO)_2L_2$  подвергаются гидролитическому расщеплению с образованием в качестве конечного продукта гидроокиси палладия и свободного лиганда. На основании данных, полученных при исследовании равновесия и кинетики гидролитического замещения OAc-иона в комплексе (I) вычислены константа равновесия ( $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) и константа скорости этой реакции ( $0,056$  мин $^{-1}$ ), а также эффективная константа скорости ( $3,7 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ ) распада соединения  $[Pd(NO)_2H_2O \cdot L]$  с образованием  $Pd(OH)_2$  и некоординированного  $PPH_2C_6H_4SO_3Na$ .

4. В атмосфере водорода при 20 $^{\circ}$  и 1 атм значительно быстрее гидролитических превращений комплексов  $[Pd(NO)OAcL]_2$  и  $Pd(NO)_2L_2$  протекает их гидрогенолиз, благодаря чему распад с образованием гидроокиси палладия и L практически не наблюдается. Волнометрически установлено, что при реакции  $[Pd(NO)OAcL]_2$  с  $H_2$  поглощается 1 моль водорода на 1 г-атом Pd, ГЭХ обнаружен 1 моль бензола на 1 г-атом палладия. Выделен и охарактеризован данными элементного анализа, измерением молекулярной массы, методами ИК- и РЭ- спектроскопии продукт реакции, комплекс состава  $[Pd(NO)H_2O(PPH_2C_6H_4SO_3Na)]_2$ , инертный по отношению к молекулярному водороду.

5. Исследовано взаимодействие комплекса  $[Pd(NO)(H_2O)(PPH_2C_6H_4SO_3Na)]_2$  с неопределенным субстратом и водородом. Получен тетраядерный комплекс  $Pd_4(H_2O)_8(PPH_2)(PC_6H_4SO_3Na)_2$ , охарактеризованный данными элементного анализа, измерением молекулярной массы, ИК-спектрами. Молекулярный состав комплекса подтвержден кинетическими данными методом ингибирования. Согласно данным ИК-спектроскопии это соединение не содержит связей палладий-водород.

6. Водные растворы комплекса  $[Pd_4(H_2O)_8(PPH_2)(PC_6H_4SO_3Na)]_2$  в мягких условиях катализируют гидрирование широкого круга ненасыщенных соединений: алкенов, алкадиенов, алкинов, нитросоединений, хинонов,  $O_2$ , а также восстановление перекиси водорода.

7. Изучена кинетика гидрирования аллилового и пропаргилового спиртов в присутствии  $[Pd_4(H_2O)_8(PPH_2)(PC_6H_4SO_3Na)]_2$ . Получен-

ные кинетические данные согласуются со схемами, включающими обратимое образование промежуточного соединения катализатора с субстратом и последующее взаимодействие этого интермедиата с молекулярным водородом, завершающиеся регенерацией катализатора и возникновением продуктов. Константа скорости реакции молекулярного водорода с промежуточным аддуктом для аллилового спирта составляет  $1,12 \cdot 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, для пропаргилового -  $2,2 \cdot 10^3$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

8. Водные растворы комплекса  $[Pd_4(H_2O)_8(PPh)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2]$  активны в гидрировании примесей бутадиена-1,3 в пропан-пропиленовой фракции и проявляют высокие стабильность и селективность в условиях 400-часовых пилотных испытаний.

Раствор  $[Pd_4(H_2O)_8(PPh)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2]$  в воде катализирует гидрирование пентадиена-1,3 в эмульсии вода-углеводород со скоростью 30 молей/моль мин ( $20^\circ$ , 1 атм  $H_2$ ). Каталитический раствор не теряет активности после отделения продуктов реакции на воздухе.

9. Впервые для комплексов палладия обнаружено, что в растворах  $[Pd_4(H_2O)_8(PPh)_2(PC_6H_4SO_3Na)_2]$  в мягких условиях (аргон,  $20^\circ$ , 1 атм, pH = 4,0) олефины превращаются в соответствующие спирты без участия протонов среды в качестве катализаторов.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Беренблум А.А., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Растворимые в воде фосфиновые комплексы Pd (II) в гидрировании непредельных соединений. Коорд. хим., 1979, т.5, №5, с.773-774.

2. Беренблум А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Гидрирование непредельных соединений в водных растворах фосфиновых комплексов палладия. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по металлоорганической химии. М., 1979, № 317.

3. Туркова Т.В., Беренблум А.С., Моисеев И.И. Гидролитический распад комплексов Pd (II) с м-(дифенилфосфин)фениленсульфонатом натрия. Изв. АН СССР, сер.хим., 1980, № 7, с.1645-1648.

4. Беренблум А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Гидриро-

вание фосфинового комплекса Pd(II) в воде. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 9, с.2153-2156.

5. Беренблум А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Гидратация олефинов, катализируемая комплексом палладия. Изв. АН СССР, сер.хим., 1981, № 1, с.235.

6. Беренблум А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. Активация молекулярного водорода комплексами переходных металлов. Сообщение 5. Механизм гидрирования аллилового спирта в бодном растворе комплекса палладия (II) с м-(фенил-фосфид)бензолсульфонатом натрия. Изв. АН СССР, сер.хим., 1981, № 2, с.514-518.

Т-05880 от 10.03.1982г.Объем I уч-изд.л.,заказ 241,  
тираж 100 экз.Бесплатно.  
Ротапринт ИПКОН АН СССР.Москва,Крюковский тупик,4