

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

---

На правах рукописи  
УДК 541.128.12:546.98

ЗАГОРОДНИКОВ ВИКТОР ПЕТРОВИЧ

КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА

(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 - 1986

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

---

На правах рукописи  
УДК 541.128.12:546.98

ЗАГОРОДНИКОВ ВИКТОР ПЕТРОВИЧ

КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА

(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 - 1986

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

Научный руководитель:

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

М. Н. Варгафтик

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор

Р. Н. Шапоков

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

О. Л. Калля

Ведущая организация - Институт физической химии АН СССР

Защита диссертации состоится <sup>14</sup> мая 1986г. в 10 часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан

Гарин 1986 г.

Ученый секретарь

Специализированного совета

кандидат химических наук

Аленчикова

И. Ф. Аленчикова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Палладий и его комплексы способны катализировать разнообразные окислительно-восстановительные превращения ненасыщенных соединений, в том числе окисление этилена в винилацетат — многоотонажный продукт основного органического синтеза. Идея использовать палладий для катализа этой реакции основывается на открытой в 1960 г. советскими учеными реакции ацидокомплексов Pd с этиленом в уксусной кислоте, приводящей к образованию винилацетата и Pd(O), с последующим редуцированием Pd(O) до Pd(II)молекулярным O<sub>2</sub>. Синтез винилацетата может проводиться как в гомогенных, так и в гетерогенных каталитических системах, причем во втором случае в качестве катализатора обычно используют металлический палладий с добавками ( в том числе золота и ацетат калия) на инертном носителе. Механизм процессов, ответственных за превращение этилена в винилацетат на металлических Pd-катализаторах, а также природа активных центров этих катализаторов практически не изучены, хотя эти сведения необходимы для разработки новых поколений катализаторов, также как и для развития фундаментальных представлений металлокомплексного катализа. Анализ известных немногочисленных исследований позволяет предположить, что за окислительное ацетоксилирование этилена, возможно, ответственны полямерные комплексы палладия в низких степенях окисления.

Цель настоящей работы — выяснение природы соединений палладия, активных в катализе окислительного ацетоксилирования этилена, и поиск новых, не содержащих золота, палладиевых катализаторов низкотемпературного селективного синтеза винилацетата из этилена; исследование кинетики и механизма окисления этилена в присутствии синтезированных каталитически активных соединений.

Научная новизна работы. Впервые синтезированы гигантские класте-



ри палладия и установлено их строение. Обнаружено, что гигантские кластеры способны катализировать в мягких условиях окислительное ацетоксилирование этилена в винилацетат, окисление первичных спиртов в сложные эфиры, вторичных в кетоны и окислительно-восстановительное диспропорционирование альдегидов в сложные эфиры.

Установлено, что восстановление Pd (II) водородом в присутствии I,10-Фенантролина приводит к образованию полиядерного гидридокомплекса, проявляющего каталитическую активность в реакциях гидрирования, димеризации и позиционной изомеризации низших олефинов.

Установлено, что этилен окисляется в винилацетат на гигантских кластерах палладия по механизму, не требующему участия двухвалентного палладия.

Практическое значение работы. Разработаны новые, не содержащие золота катализаторы, позволяющие осуществлять окисление этилена молекулярным  $O_2$  в винилацетат с высокой производительностью и 100%-ной селективностью в мягких условиях. На основе полученных данных о механизме каталитического действия гигантских кластеров развиты новые представления о природе активных центров металлических Pd-катализаторов, позволяющие совершенствовать существующие и создавать новые типы промышленных катализаторов селективного окисления органических соединений. Предложен новый катализатор для окисления метанола в метилформиат, позволяющий усовершенствовать промышленный синтез муравьиной кислоты на установках малой и средней мощности без использования CO.

Апробация работы. Результаты исследований были доложены на конференции молодых ученых ИОНХ АН СССР 1980г., Всесоюзной конференции молодых ученых (Киев, 1981г.), на ежегодных научных конференциях

ИОНК АН СССР (1982, 1984 и 1985 г.г.), на I и II Всесоюзных конференциях по кластерам (Новосибирск, 1983г., Одесса, 1985г.), на IV Международном симпозиуме по гомогенному катализу (Ленинград, 1984г.), на IV Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе (Алма-Ата, 1983г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 10 научных публикациях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы на <sup>113</sup> страниц. Работа изложена на <sup>131</sup> страницах машинописного текста и содержит <sup>43</sup> рисунков и <sup>28</sup> таблиц.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### I. Изучение металлических палладиевых катализаторов окисления этилена в винилацетат

Совместное окисление этилена и уксусной кислоты молекулярным  $O_2$

$$C_2H_4 + 1/2 O_2 + AcOH = C_2H_3OAc + H_2O \quad (1)$$

реализуется в промышленности, используя в качестве катализатора металлический Pd с добавками на поверхности пористого носителя. Существующие схемы механизмов этого процесса основываются на взаимосключающих предположениях об участии соединений Pd(II), возникающих при окислении металлического Pd, либо соединений Pd в низших степенях окисления. С целью выяснения природы координационных соединений, ответственных за катализ реакции (1) в условиях гетерогенного процесса, мы исследовали образцы Pd-катализаторов в условиях, практически исключающих окисление Pd(0) до Pd(II). Металлический Pd, образующийся при восстановлении Pd(OAc)<sub>2</sub> этиленом как в присутствии, так и в отсутствие ацетатов щелочных

металлов, не катализирует реакцию (I). В отличие от этого Pd-чернь, полученная восстановлением  $Pd(OAc)_2$  водородом в растворах  $AsOH$ , содержащих  $NaOAc$ , катализирует эту реакцию. В этой системе в условиях протекания реакции (I) спектрофотометрически не обнаружен  $Pd(II)$  и не образуется ацетальдегид - продукт катализируемого  $Pd(II)$  гидролиза или ацидолиза винилацетата. Эти данные указывают на каталитическое действие в реакции (I) Pd-черни. Различия в свойствах черней, полученных восстановлением  $Pd(OAc)_2$  водородом и этиленом, по-видимому, обусловлены особенностями состава и строения этих черней.

Восстановление водородом растворов  $Pd(OAc)_2$ , не содержащих  $NaOAc$ , приводит к каталитически неактивным черням. Также неактивные контакты образуются при добавке ацетата натрия к уже сформировавшейся Pd-черни. Известно, что добавки  $NaOAc$  к растворам ацетата палладия, существующего в  $AsOH$  при  $20^\circ$  в гетерогенной форме, приводят к его деполлимеризации. Нами обнаружено, что восстановление раствора  $Pd(OAc)_2$  и  $NaOAc$  в  $AsOH$ , предварительно выдержанного для деполлимеризации в течение 2 сут., сопровождается снижением активности катализатора в 1,7 раза по сравнению с катализатором, полученным без предварительного выдерживания. Активирующее влияние анионов  $AsO^-$  объяснено, вероятно, участием этих анионов в формировании активных центров катализатора, при этом полиядерная структура  $Pd(OAc)_2$  благоприятствует формированию таких реакционно-способных кластерных центров. По-видимому, ацетатные ионы способны внедряться в решетку Pd-черни, повышая её способность к взаимодействию с субстратами, например с  $O_2$ . Образование комплексов с  $O_2$  в значительной мере облегчается  $\pi$ -донорным взаимодействием заполненных d-орбиталей Pd с вакантными орбиталями  $O_2$ . Ионы  $AsO^-$  рассматриваемой системе могут компенсировать дефицит

электронной плотности на атомах Pd, возникающий при комплексообразовании с O<sub>2</sub>, повышенная способность палладия к адсорбции O<sub>2</sub>.

## 2. Каталитические свойства продуктов восстановления Pd(OAc)<sub>2</sub> в присутствии азотсодержащих оснований

Активирующее влияние анионов AcO<sup>-</sup> в процессе формирования каталитически активных контактов наводило на мысль об использовании в ходе восстановления вместо AcO<sup>-</sup> других, например N- или P-содержащих оснований. Большинство исследованных лигандов, таких как NH<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>, этилендиамин, диаминопропан, орто-фенилендиамин, N, N'-диацетато-орто-фенилендиамин, 2,2'-диаминодифенил, азобензол, N-метилпиррол, имидазол, бензимидазол, 3,5-диметилпиразол, 2,3-дифенилсукцинимид, 3,4-бензо[с]пинолин, пиридин, пиперидин, акридин, 2,6-диаминопиперидин, N, N'-диацетато-4,4'-дипиридил, по-видимому, слабо координируются палладием в низших степенях окисления, что приводит к образованию каталитически неактивных Pd-черной. В отличие от этого, при восстановлении Pd(OAc)<sub>2</sub> в присутствии PPh<sub>3</sub> и гетероциклических N-лигандов, способных к хелатному связыванию с Pd в низших окислительных состояниях (феназин, дибензофеназин, 2-пипридил-2'-хинолинметан, 2,2'-дипиридил (Dipy), ди-(4-метил-2-хинолинил), 2,2'-дипиридил-3,3'-дикарбоновая кислота (Ddca), 2,2'-дихинолин, 1,10-фенантролин (Phen) и его производные с заместителями 2,9-Me<sub>2</sub>- (Daphen), 4,7-Ph<sub>2</sub>- (Bphen), 3-сульфо-, 5-нитро-), образуются темнокрасные каталитически активные в реакции (1) вещества, как правило, хорошо растворимые в AcOH и ДМАО.

Каталитически активные продукты восстановления Pd(II) образуются только при мольных соотношениях суммарных концентраций Pd(II) и

лигандов  $[L]_0/[Pd]_0 < 1$ . Зависимость начальной скорости реакции (1) от соотношения суммарных концентраций Pd(II) и лигандов имеет вид кривой с максимумом при  $[L]_0/[Pd]_0 = 0,25+0,6$  (рис. 1)

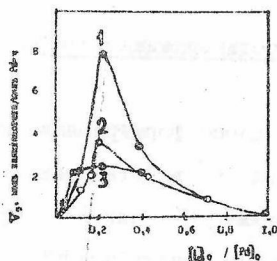


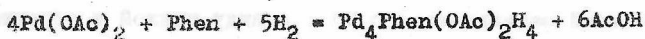
Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции (1) от соотношения  $[L]_0/[Pd]_0$ : 1 - Ddca, 2 - Phen, 3 - Dipy;  $[Pd(OAc)_2] = 0,022$  M,  $P = 0,1$  MПа,  $AcOH$ ,  $60^\circ$ .

Природа восстановителя, как и в случае Pd-черной, играет важную роль при формировании каталитически активных контактов. Использование других восстановителей вместо  $H_2$ , например, гидразингидрата, этилена, боргидрида натрия, муравьиной и аскорбиновой кислот, ацетата олова (II) и анион-радикалов  $Dipy^{2-}$  не приводит к каталитически активным в реакции (1) продуктам.

### 3. Синтез, строение, химические реакции и каталитические свойства полиядерного гидридокомплекса $[Pd_4Phen(OAc)_2H_4]_n$

В отсутствие лигандов типа Phen ацетат Pd(II) восстанавливается водородом в растворе  $AcOH$  до металла. В присутствии Phen при соотношении  $[Phen]_0/[Pd]_0 = 0,5$ , т.е. в условиях получения контактов с наибольшей каталитической активностью, восстановление ацетата Pd(II) молекулярным  $H_2$  приводит к образованию вещества, элементный состав которого удовлетворительно передается формулой  $Pd_4Phen(OAc)_2$ . Таким образом, можно было предположить, что в присутствии Phen палладий (II) восстанавливается не до нульвалентного состояния, а до Pd в формальной степени окисления (+1/2).

Однако количество  $H_2$ , поглощаемого при синтезе этого комплекса, существенно превышает величину, ожидаемую для стехиометрии восстановления  $Pd(II)$  до  $Pd(+I/2)$  и составляет 1,310,05 моля  $H_2$  на  $g$ -атом  $Pd$ , что могло бы отвечать следующей стехиометрии:



(I)

Для подтверждения гидридной природы I были исследованы его ПМР-спектры.\* В спектре высокого разрешения (частотный диапазон 25кГц) растворов I в  $CD_3CN$  и  $CD_3OD$  отсутствуют сигналы гидридных атомов в области  $\delta = 0 + (-80)$  м.д. Однако в широкополосном спектре (частотный диапазон 250кГц) наблюдается широкая полоса с максимумом  $\delta = (-30) + (-50)$  м.д. и шириной 5кГц. Спектр твердого образца, полученный при вращении под "магическим углом" с частотой 2кГц, содержит в этой области широкие полосы (рис. 2) с максимумами в области значений  $\delta = (-35) + (-50)$  м.д.

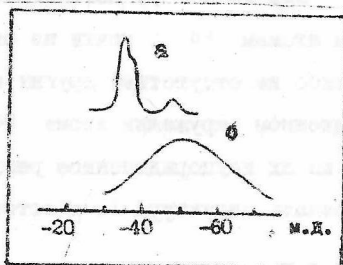


Рис.2. Широкополосные спектры ПМР: а - твердый образец I при вращении под магическим углом; б - раствор I в  $CD_3CN$

Наблюдаемые сильнополюсные сигналы свидетельствуют в пользу гидридной природы комплекса I. В ПМР-спектрах высокого разрешения протоны групп  $OAc$  найдены при  $\delta = 2,0$  м.д., протоны  $Phen$  проявля-

\* Спектры ПМР и  $^{19}F$  ПМР сняты В.М.Некшпиловым, В.М.Мастыхиным, В.Д.Чинаковым (Институт катализа СО АН СССР) и С.Г. Сахаровым (ИОНХ АН СССР).

ются в виде неразрешенного мультиплета в области  $\delta = 6+9$  м.д. По данным магнитных измерений<sup>ж</sup>, I обладает слабым температурно-независимым парамагнетизмом ( $\chi_T^{300} = 0,5 \cdot 10^{-6}$  СТСЕ) в интервале температур 77-300К. Наблюдаемый парамагнетизм не может быть обусловлен наличием примесей металлического Pd ввиду полной и обратной растворимости I в полярных растворителях и отсутствия осадка после длительного хранения растворов I. Слабый и почти независимый от температуры парамагнетизм может быть обусловлен тем, что входящие в состав I атомы Pd образуют полядерную структуру с протяженной системой связей металл-металл, близкой по свойствам к решетке металлического палладия.

С этим предположением согласуются данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения<sup>жж</sup>, согласно которым частицы I содержат металлическое ядро диаметром  $20 \pm 5 \text{ \AA}$ . Данные EXAFS для твердого образца I указывают на наличие двух межатомных расстояний  $2,62 \pm 0,05$  (Pd-Pd) и  $2,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$  (Pd-N или Pd-O). Интенсивность максимумов, отвечающих более удаленным атомам Pd, почти не отличается от уровня шума, что указывает либо на отсутствие других атомов Pd в ближайшем (3-4  $\text{\AA}$ ) координационном окружении атома Pd в структурной единице комплекса, либо на их неупорядоченное расположение. Данным EXAFS могла бы отвечать структура I, в которой

<sup>ж</sup> Магнетохимические измерения проведены О.Г.Элерт и В.М.Новоторцевым (ИОНХ АН СССР).

<sup>жж</sup> Электронномикроскопические и электроннодифракционные исследования проведены А.Л.Чувпилиным и В.И.Зайковским (Институт катализа СО АН СССР).

<sup>жжж</sup> Данные EXAFS получены Д.И.Кочубеем (Институт катализа СО АН СССР).



атомы Pd внедрены в решетку таким образом, что в ней сохраняется ближний порядок, например в виде тетраэдрических группировок Pd<sub>4</sub> с единственным межатомным расстоянием Pd-Pd 2,62 Å, а более удаленные атомы Pd соседних группировок расположены неупорядоченно. Лиганды Phen координированы не с каждым фрагментом Pd<sub>4</sub>, а лишь с поверхностными атомами Pd металлического ядра кластера. Анионы AsO<sup>3-</sup>, по-видимому, расположены во внешней сфере комплекса I, металлическое ядро которого несет положительный заряд - это согласуется с электропроводностью водных растворов I и наличием узкого спектра протона в спектре ПМР.

Исследование химических свойств I показало его высокую реакционную способность. Содержащиеся в I гидридные атомы легко вытесняются в виде H<sub>2</sub> при действии металлической ртути, при этом образуется металлический палладий, который связывается в амальгаму, аналогично тому как это происходит при действии Hg на насыщенную водородом Pd-чернь.

Обработка I трифенилфосфинем в растворе ДМФА приводит к кристаллическому комплексу нульвалентного палладия состава Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

I активно реагирует с NO. В растворах AsOH конечным продуктом реакции оказался описанный ранее четырехъядерный кластер Pd<sub>4</sub>(NO)<sub>2</sub>(OAc)<sub>6</sub> с плоским прямоугольным скелетом металлоостова. В растворах MeCN образуется комплекс состава Pd<sub>2</sub>Phen(OAc)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(MeCN). Таким образом, под действием окиси азота I подвергается окислению с разрушением металлического остова кластера. При взаимодействии с более мягким нитрозотирующим агентом - N-нитрозометиламинной образуются неустойчивые темноокрашенные продукты, которые превращаются далее в моноядерный изоцианатный комплекс PdPhen(NCO)<sub>2</sub> (II). При действии тетрагалортортохилона (C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) и фенаотрекимина (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) на аналоги I, содержащие вместо Phen - 4,7-дифенил-



I, IO-фенантролин (Brphen) и 2,9-диметил-I, IO-фенантролин (Dmphen), получены моноклассные комплексы Pd(II) состава  $(C_6O_2Cl_4)_2Pd(Brphen)$  (DMBA) (III) и  $(C_{14}H_8O_2)_2Pd(Dmphen)$  (IV) соответственно. По данным рентгеноструктурного анализа<sup>II</sup>, в комплексах II-IV атомы Pd имеют типичную для соединений Pd(II) плоско-квадратную конфигурацию. Атомы Pd хелатно связаны с двумя атомами N фенантролиновых лигандов; комплексы III и IV содержат, кроме того, плоские пятичленные металлотионы, образованные за счет хелатного связывания с атомами O катекولاتных лигандов (рис. 3). При действии тетраэтилсвинца на I образуется нерастворимое в обычных растворителях кристаллическое соединение состава  $(C_6O_2Cl_4)_3Pd_3(Phen)_2$ . Реакция I с солями фенантролиния  $PhenH^+X^-$ , где  $X=Br, PF_6, AsF_6$ , приводит к моноклассным комплексам  $[Pd(Phen)_2]^{2+}X_2^-$ . При взаимодействии I с LiCl образуется аморфное вещество состава  $Li_2[Pd_4Phen(OAc)Cl_3H_4]$ , в котором, по-видимому, сохранил металлический скелет исходного кластера, а часть группы  $AcO^-$  замещена анионами  $Cl^-$ .

Таким образом, в большинстве случаев первичные продукты взаимодействия кластера I с различными по природе электрофильными реагентами неустойчивы и распадаются с образованием соединений Pd(II).

Растворы I в AcOH проявляют каталитическую активность в гидрировании олефинов молекулярным  $H_2$  до соответствующих алканов. В отсутствие следов  $O_2$  растворы кластера I при 20° и 0,1 МПа катализируют димеризацию этилена в смесь н-бутенов. Смесь бутена-1, цис- и транс-бутена-2 того же состава образуется при контакте бутена-1 с раствором кластера I, откуда следует, что I катализирует и позиционирует изомеризацию низших олефинов

<sup>II</sup> Рентгеноструктурные исследования проведены Т.С.Ходашовой, М.Н.Порай-Копицем (ИОНХ АН СССР) и А.И.Яновским, Ю.Т.Стручковым (ИНЭОС АН СССР)

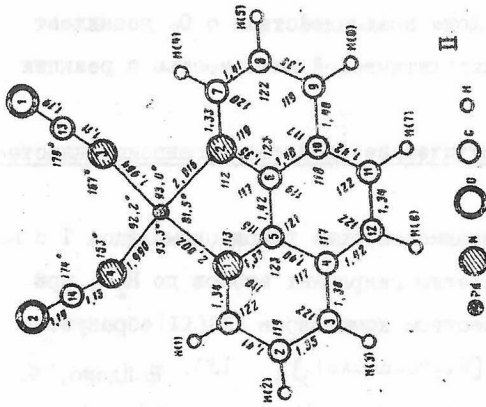
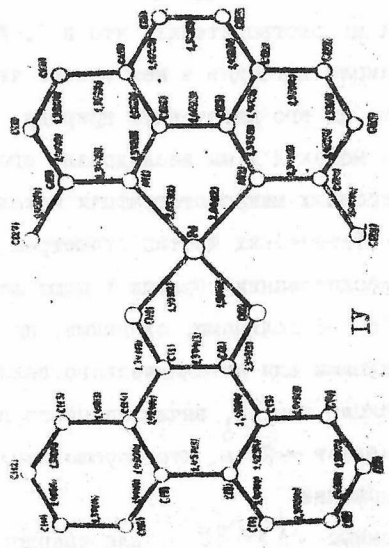
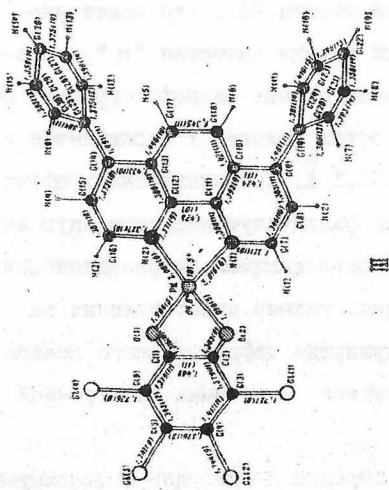


Рис. 3. Структура комплексов II, III и IV.



Комплекс I чрезвычайно чувствителен к действию  $O_2$ ; если к раствору I в ходе димеризации подать даже небольшое количество  $O_2$ , то вместо димеризации начинается быстрое окисление этилена в винилацетат. Это наводило на мысль, что в ходе взаимодействия с  $O_2$  возникает другое вещество, обладающее каталитической активностью в реакции (I).

#### 4. Синтез, строение и каталитические свойства гигантских кластеров палладия

Наши опыты показали, что взаимодействие гидридокомплекса I с молекулярным  $O_2$  приводит к окислению гидридных атомов до  $H_2O$ , при этом наряду с небольшим количеством комплексов Pd(II) образуется полиядерный комплекс состава  $[Pd_9Phen(OAc)_3]_n$  (Y). Найдено, %: C 15,8; H 1,1; N 1,8; Pd 69,6.  $C_{18}H_{17}O_6N_2Pd_9$ . Выч., %: C 16,4; H 1,3; N 2,1; Pd 72,8. Комплекс Y устойчив на воздухе и растворим в тех же растворителях, что и I. Из минимальной формулы Y видно, что число лигандов в нем меньше числа атомов Pd, что может указывать на его кластерную природу. Для оценки значения "n" и размеров молекул Y мы исследовали его электронные микрофотографии. На электронных микрофотографиях металлоостов молекул Y наблюдается в виде сферических частиц диаметром  $25 \pm 3,5$  Å. При электроннографическом исследовании образцы Y дают легко различимую дифракционную картину с 5-6 кольцами, сходными, но не совпадающими по расположению с кольцами для металлического палладия. Размер ответственных за дифракцию частиц, вычисленный по полуширине дифракционного кольца, составляет  $\sim 25$  Å, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии.

Данные EXAFS для твердого образца Y содержит 4 максимума, отвечающие кратчайшим расстояниям Pd-Pd (табл. I).

Таблица I

Сравнение экспериментальных (EXAFS) межатомных расстояний Pd-Pd в U со значениями, вычисленными для разных упаковок<sup>Ж</sup>.

Вид данных	Расстояния Pd-Pd, Å				
EXAFS	2,60 <sup>±</sup> 0,04	3,10 <sup>±</sup> 0,1	3,66 <sup>±</sup> 0,1	4,08 <sup>±</sup> 0,1	-
Упаковки: <sup>Ж</sup>					
г.ц.к.	2,60	-	3,66	-	-
г.п.у.	2,60	-	3,66	-	4,5
икосаэдр	2,60	3,10	3,66	4,1	-

<sup>Ж</sup>Кратчайшее расстояние для всех упаковок принято равным 2,60 Å

<sup>Ж</sup> г.ц.к. - гранецентрированная кубическая; г.п.у. - гексагональная плотнейшая.

Этот набор межатомных расстояний согласуется с моделью металлического ядра кластера U, в которой атомы Pd послойно упакованы вокруг центрального атома металла по типу икосаэдра (отношения расстояний между ближайшими соседними атомами составляет 1:1,2:1,4:1,6). Кристаллит в форме икосаэдра, состоящий из атомов Pd с кратчайшим расстоянием 2,60 Å и имеющий диаметр ~ 25 Å, должен состоять из 5 слоев и содержать 561 атом Pd. С учетом химического состава U полная идеализированная формула кластера должна быть Pd<sub>561</sub>Pheп<sub>60</sub>(OAc)<sub>180</sub>. Лиганды Pheп могут располагаться только на ребрах и вершинах икосаэдра из-за стерических препятствий, вызываемых H-атомами в  $\alpha$ -положении молекул Pheп. Координация групп AcO<sup>-</sup> затруднена объемными фенантролиновыми лигандами. Как показали наши опыты, кластер U диссоциирует на ионы в водных растворах, а ионы AcO<sup>-</sup> легко замещаются при действии других анионов и

кислот. Эти данные, а также разность частот валентных колебаний  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}) - \nu_{\text{с}}(\text{COO}) = 165 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре У позволяют предположить, что значительная часть, если не все группы  $\text{AsO}^-$  входят в состав У в виде внешнесферных анионов (рис. 4).

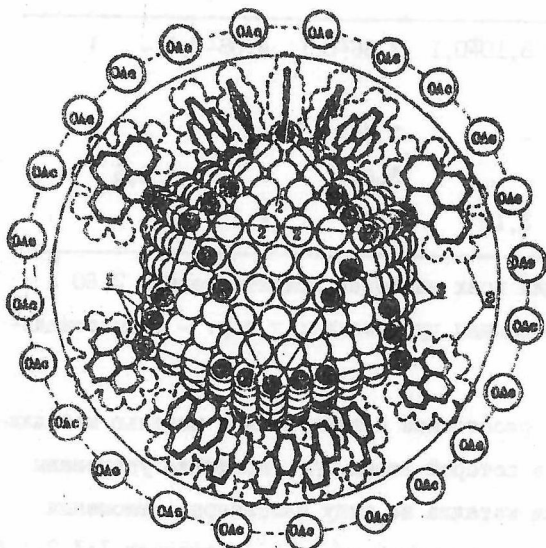
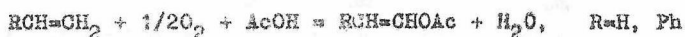


Рис. 4. Идеализированная модель кластера У; 1 - атомы Pd, координированные с лигандами Phen, 2 - атомы Pd, доступные для координации с субстратами, 3 - координированные молекулы Phen.

При взаимодействии У с  $\text{KPF}_6$  образуется кластер с идеализированной формулой  $\text{Pd}_{56}\text{I}^{\text{Phen}}_{80}(\text{PF}_6)_{60}$  (VI). Найдено, %: С 13,5; Н 0,76; N 2,55; F 7,3; Pd 71,3.  $\text{C}_{960}\text{H}_{640}\text{N}_{160}\text{P}_{60}\text{F}_{360}\text{Pd}_{56}\text{I}$ . Выч., %: С 3,9; Н 0,78; N 2,70; F 8,3; Pd 72,1. В ходе реакции происходит не только замещение анионов, но также меняется число координированных групп Phen и заряд металлоостова. По данным электронной микроскопии, диаметр металлического ядра в кластере VI ( $\sim 28 \text{ \AA}$ ) несколько больше, чем в У; данные EXAFS указывают на наличие в VI г.п.к. решетки с межатомными расстояниями Pd-Pd  $2,82 \pm 0,1$

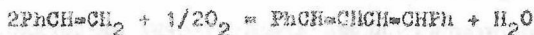
и  $3,90 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Идеализированный металлополиэдр в этом случае представляет собой кубооктаэдр, с поверхностными атомами которого координированы молекулы Phen. Данные  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектра VI (дублет  $\delta = 71,3$  м.д.,  $J(\text{P-F}) = 706 \text{ Гц}$ ) указывают на внешнесферный характер координации аннонов  $\text{PF}_6$ . Кластеры V и VI парамагнитны и характеризуются совпадающими между собой значениями  $\chi_T^{300} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ сГсЕ}$ , слабо зависящими от температуры в интервале  $77+300 \text{ К}$ .

Оба гигантских кластера V и VI оказались каталитически активными в ряде окислительно-восстановительных реакций органических соединений. Нами обнаружено, что V и VI катализируют жидкофазное окислительное ацетоксилирование этилена в винилацетат и стирола в  $\beta$ -стирилацетат ( $60^\circ$ ,  $0,1 \text{ МПа}$ ):



В случае этилена реакция протекает селективно с образованием единственного продукта - винилацетата, а побочные продукты - ацетальдегид и этилидендиацетат, обычно образующиеся в присутствии соединений  $\text{Pd(II)}$ , отсутствуют. Добавки воды до  $\sim 10\%$  масс. почти не влияют на скорость и селективность реакции; в отличие от этого введение в систему винилацетата заметно тормозит реакцию. В ходе реакции по мере накопления продуктов реакции активность катализаторов несколько снижается.

При окислении стирола наряду с основным продуктом -  $\beta$ -стирилацетатом образуется  $\alpha$ -стирилацетат ( $< 5\%$ ), а также продукт окислительного сочетания стирола - транс,транс-1,4-дифенилбутадие-1,3:



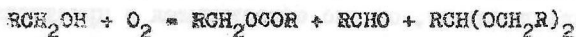
Нами обнаружено, что в присутствии этих кластеров при  $20-60^\circ$  происходит окисление молекулярным  $\text{O}_2$  первичных алифатических спир-

тов в смесь продуктов, состоящую из соответствующего альдегида, сложного эфира и ацетата (табл.2).

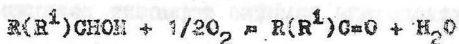
Таблица 2.

Окисление спиртов молекулярным  $O_2$ , катализируемое кластером VI (количество катализатора 0,1 г, объем раствора 2,5 мл).

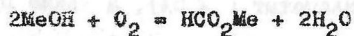
Исходное соединение	Температура $^{\circ}C$	Продукты реакции: выход за 1ч, об.%
MeOH	18,5	$HCO_2Me$ , 5
Et OH	60	Et OAc, 3; $MeCH(OEt)_2$ , 6; AcH, 2
n-Pr OH	60	Pr OCOEt, 1; $C_2H_5CHO$ , 10; $C_2H_5CH(OPr)_2$ , 2
изо-Pr OH	20	$MeCOMe$ , 25
n-Bu OH	60	Pr CHO, 0,1; Pr CH(OBu) $_2$ , 1,3; Bu OCOPr, 2,0



При окислении вторичных спиртов образуются кетоны, не подвергавшиеся дальнейшим превращениям:



В отличие от остальных спиртов, окисление метанола не сопровождается образованием формальдегида и формала, а приводит исключительно к метилформиату:



Кроме этих реакций в растворах кластеров V и VI в спиртах при  $60^{\circ}$  в атмосфере Ar происходит каталитическое окислительно-восстановительное диспропорционирование алифатических альдегидов

$RCHO$ , где R=Me, Et, Pr, в соответствующие сложные эфиры и наряду с этим окислительное окисление альдегидов спиртом с образованием

ем ацеталей.

5. Изучение кинетики и механизма окислительного ацетоксилирования этилена в растворах гигантского кластера палладия

Для изучения кинетики и механизма гидрофазного гомогенного окислительного ацетоксилирования этилена в винилацетат нами был выбран кластер VI, обладавший большей стабильностью каталитического действия и лучше растворимый в смесях AcOH с апротонными растворителями, чем V. Зависимость начальной скорости реакции ( $v_0$ ) от концентраций реагентов подчиняется кинетическому уравнению:

$$v_0 = k [VI]_0 \frac{[O_2] [C_2H_4] [AcOH]}{(K_I + [O_2]) (K_I + [C_2H_4]) (K_{III} + [AcOH])}$$

где  $k = 8,2 \pm 0,7 \text{ мин}^{-1}$ ,  $K_I = 5,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ,  $K_{II} = 3,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  и  $K_{III} = 1,3 \pm 0,1 \text{ М}$  при  $60^\circ$  (рис. 5).

Михаэлисовский характер зависимости  $v_0$  от концентраций субстратов согласуется с принципиальной схемой реакции, в которой окислительно-восстановительным превращениям предшествуют стадии обратимой координации кластером молекул  $C_2H_4$ ,  $O_2$  и AcOH. Найденные значения кинетических изотопных эффектов  $k(C_2H_4)/k(C_2D_4) = 1,1 \pm 0,1$ ;  $k(CH_3COOH)/k(CD_3COOD) = 1,1 \pm 0,1$  свидетельствуют о том, что перенос атомов H от молекулы  $C_2H_4$  и  $CH_3COOH$  происходит в быстрых стадиях за лимитирующей. Кинетические данные можно объяснить в рамках предложенного И.И.Моисеевым механизма, согласно которому в лимитирующей стадии происходит окислительное присоединение  $\pi$ -координированной молекулы  $C_2H_4$  по связи Pd-Pd кластера с образованием  $\sigma, \sigma$ -координированной группировки Pd-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Pd. В такой группировке должен быть облегчен разрыв связи C-H в этилене и перенос атома H к соседнему атому Pd за счет образования



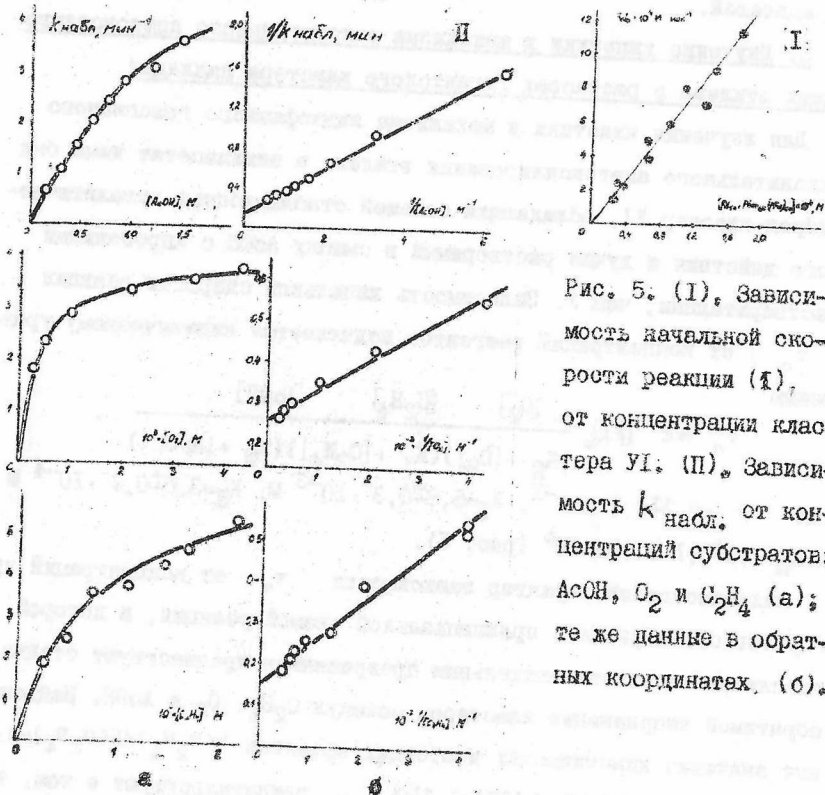
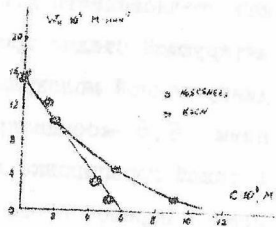
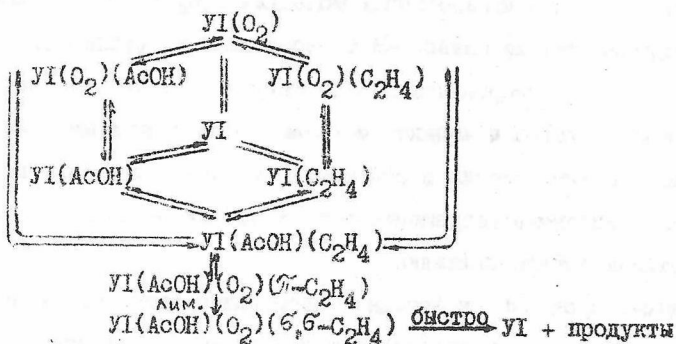


Рис. 5. (I), Зависимость начальной скорости реакции (I), от концентрации кластера VI; (II), Зависимость  $k_{набл.}$  от концентраций субстратов:  $AsOH$ ,  $O_2$  и  $C_2H_4$  (a); те же данные в обратных координатах, (б).

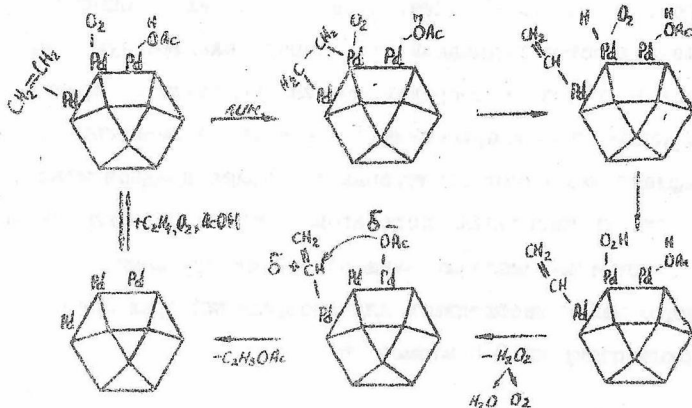
Рис. 6. Зависимость начальной скорости реакции (I) от концентрации ингибиторов  $Et_2NCS_2Na$  ○ и  $KSCN$  ●



в промежуточном комплексе кратных связей Pd=C. Общая последовательность стадий имеет вид:



Отвечающее этой схеме кинетическое уравнение сводится к виду экспериментально найденного при условии, что для всех промежуточных форм катализатора величины констант комплексообразования с соответствующими субстратами равны между собой. Протекание быстрых последующих стадий может осуществляться, например, на группировке из соседних атомов Pd :

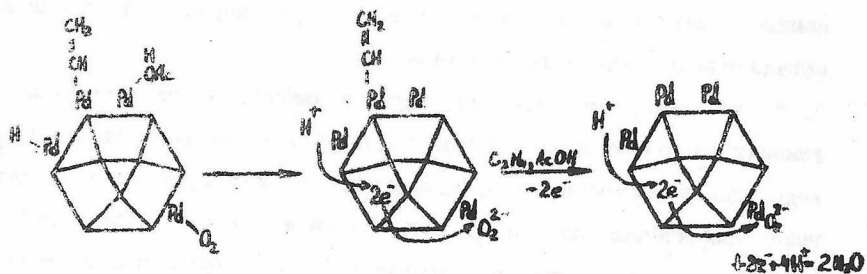


Согласно этой схеме, в  $\sigma, \delta$ -координированной молекуле  $C_2H_4$  разрывается связь C-H и образуются группировки Pd-C $\equiv$ CH $_2$  и Pd-H.

Преобразование  $\pi$ -координированной молекулы  $C_2H_4$  в  $\sigma, \delta$ -комплекс и последующий разрыв связи C-H с образованием группировок Pd-C $\equiv$ CH $_2$  и Pd-H экспериментально подтверждены в недавно опубликованной работе Стьюва и Мэддиса методами термопрограммированной реакционной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов высокого разрешения при адсорбции этилена на гранях (100) металлического палладия.

Перенос атома H от Pd к соседней координированной молекуле  $O_2$  может приводить к координированному аниону  $HO_2^-$ . При взаимодействии координированных групп  $HO_2^-$  и AcOH образуются молекула  $H_2O_2$ , разлагающаяся в условиях реакции на  $H_2O$  и  $O_2$ , и анион  $AcO^-$ , нуклеофильная атака которого на  $\delta$ -координированную винильную группу и приводит к продукту реакции - винилацетату.

Окислительно-восстановительные превращения реагентов могут идти на поверхности кластерного металлоостова таким образом, что молекула  $O_2$  координируется на одном участке кластера, а молекула олефина на другом, не соседнем с ним. В результате электронного переноса через металлоостов гидридный атом теряет электронную пару и превращается в протон, а координированная молекула  $O_2$  принимает эту электронную пару и присоединяет протоны из реакционной среды. Такой вариант механизма представляется более предпочтительным, если учесть, что значительная часть атомов Pd на поверхности металлоостова стерически заблокирована объемными группами Phen, так что трудно найти необходимую для превращений трех молекул реагентов группировку из 3-5 атомов Pd.



В случае кластеров У и VI, содержащих в поверхностном слое металлоостова  $\sim 250$  атомов Pd, возможно одновременное протекающие реакции на нескольких участках (активных центрах) одного кластера. Число входящих в их состав атомов Pd можно оценить, изучая влияние ингибиторов на скорость реакции. Наши опыты показали, что хорошо координирующиеся объемные лиганды Phen и  $\text{Et}_3\text{Ph}$  не тормозят реакцию. В отличие от этого, анионы  $\text{SCN}^-$  и дитиокарбамата полностью ингибируют окисление этилена в случае, когда на каждую молекулу кластера приходится  $\sim 50$  молекул ингибитора.

### ВЫВОДЫ

I. С целью выяснения химической природы активных центров и поиска новых палладиевых катализаторов селективного окисления этилена в винилацетат исследованы состав, строение, химические свойства и каталитическая активность полиядерных комплексов палладия в низких степенях окисления и Pd-черной, образующихся при взаимодействии ацетата палладия (II) с различными восстановителями в присутствии

азот- и кислородсодержащих лигандов; изучена кинетика и получены данные о механизме окисления этилена в растворах синтезированного каталитически активного кластера.

2. Установлено, что каталитическую активность в окислительном ацетоксилировании этилена проявляют продукты восстановления  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  водородом в растворах, содержащих ацетаты щелочных металлов или гетероциклические азотсодержащие основания типа I,10-Фенантролина.

3. Восстановление ацетата палладия (II) водородом в присутствии I,10-Фенантролина приводит к полиядерному гидридокомплексу палладия  $[\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4]_n$ , состоящему из массивного металлического ядра диаметром  $20 \pm 5$  Å; лигандов Phen, координированных периферическими атомами Pd и анионов  $\text{AcO}^-$  во внешней сфере. Обнаружена каталитическая активность полученного комплекса в реакциях гидрирования, димеризации и позиционной изомеризации нижших олефинов.

4. Изучены реакции гидридокомплекса  $[\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4]_n$  с электрофильными реагентами ( $\text{NO}$ ,  $N$ -нитрозометилмочевина,  $o$ -хиноны и др.). С использованием методов рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлена структура образующихся в этих реакциях моно- и полиядерных комплексов палладия.

5. Действием  $\text{O}_2$  на  $[\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4]_n$  впервые получены гигантские кластеры палладия с идеализированной формулой  $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{60}(\text{OAc})_{180}$  и  $\text{Pd}_{561}\text{Phen}_{80}(\text{PF}_6)_{60}$ , проявляющие в мягких условиях ( $60^\circ$ , 0,1 МПа) высокую каталитическую активность в селективном окислении этилена и стирола в соответствующие сложные виниловые эфиры. Установлено, что оба кластера содержат массивное металлическое ядро диаметром  $26 \pm 3$  и  $28 \pm 5$  Å с икосаэдрической и г.ц.к. упаковкой атомов Pd (соответственно для ацетатного и фторфосфатного кластера), фенантролиновые лиганды связаны с атомами Pd наружного слоя металлоостова, анионы  $\text{AcO}^-$  и  $\text{PF}_6^-$  находятся во внешней сфере.

6. Изучена кинетика окислительного ацетоксилирования этилена в этилацетат молекулярным  $O_2$  в растворах гигантского кластера  $Pd_{561}Phen_{80}(PF_6)_{60}$ . Кинетические данные объяснены в рамках механизма, согласно которому обратимая координация кластером молекул  $O_2$ ,  $C_2H_4$  и  $AcOH$  предшествует лимитирующей стадии изомеризации  $\pi$ -координированной молекулы этилена в  $\sigma, \sigma'$ -координированную. На основании данных по ингибированию определено число атомов Pd в поверхностном слое кластера, которые доступны для координации с молекулами субстратов в каталитической реакции.

7. Установлено, что гигантские кластеры палладия способны катализировать в мягких условиях ( $20-60^\circ$ ,  $0,1$  МПа) окисление первичных спиртов молекулярным  $O_2$  в сложные эфиры, спиртовые и кислотные компоненты которых сохраняют углеродный скелет исходного спирта. При окислении метанола селективно образуется метилформиат - ключевой полупродукт синтеза муравьиной кислоты. Окисление вторичных спиртов приводит к кетонам.

8. Обнаружена способность гигантских кластеров палладия катализировать окислительно-восстановительное диспропорционирование алифатических альдегидов в сложные эфиры по типу реакции Тищенко.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Моисеев И.И. -Кластеры палладия в окислительном ацетоксилировании этилена. - Кинетика и

катализ, 1981, т.22, №4, с. 95-955.

2. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Моисеев И.И., - Новые фенантролинсодержащие кластеры палладия - Изв. АН СССР, сер. хим., 1983, №5, с. 1209.
3. Загородников В.П., Ходянова Т.С., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Порай-Кошиц М.А., - Распад кластера палладия под действием электрофильных реагентов. Кристаллические структуры фенантролиновых комплексов Pd(II) . - Коорд. хим., 1985, т. II, вып. I, с.95-102.
4. Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stoliarov I.P., Moiseev I.I., Likholobov V.A., Kotchubey D.I., Chavilin A.L., Zaikovskiy V.I., Zamaraev V.A., Timofeeva G.I. - A Novel Giant Palladium Cluster-  
J.Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, p. 937-939.
5. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П., Старчевский М.К., Стромнова Т.А., Моисеев И.И., - Катализ кластерами палладия окислительных реакций ненасыщенных соединений - Тез. докл. IV Международного симпозиума по гомогенному катализу- Л., 1984, ч. I, с. 252-253.
6. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П., Лихолобов В.А., Чувилин А.Л., Зайковский В.И., Кочубей Д.И., Тимофеева Г.И., Замараев К.И., Моисеев И.И. - Строение кластера палладия - катализатора окислительного адетоксигирования олефинов - Докл. АН СССР, 1985, т.284, №4, с. 896-899.
7. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П., Кочубей Д.И., Некшпелов В.М., Мاستихли В.М., Чинаков В.Д., Замараев К.И., Моисеев И.И. - Образование гидридных комплексов палладия при восстановлении Pd(2+) водородом- Изв. АН СССР, сер. хим., 1985, №10, с. 2381-2384.
8. Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Кочубей Д.И., Чувилин А.Л., Сахаров С.Г., Майфат М.А. - Гигантский кластер палладия с грани-

центрированной кубической решеткой металлоостова - Изв. АН СССР, сер. хим., 1986, № I, с. 253.

9. Загородников В.П., Варгафтик М.Н. - Реакции алифатических альдегидов и спиртов, катализируемые гигантским кластером палладия - Изв. АН СССР, сер. хим., 1985, № II, с. 2652.

Ю. Яновский А.И., Загородников В.П., Стручков Ю.Т. - Распад кластера палладия под действием электрофильных реагентов. Сообщение 2. Кристаллическая и молекулярная структура (п, п-2,9-диметил-1,10-фенантролин)(фенантрен-9,10-диолато)-палладия - Коорд. хим., 1986, т. 12, вып. 3, с. 386-392.