

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

УДК 541.128:546.98

СТОЛЯРОВ ИГОРЬ ПАВЛОВИЧ

**КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ В
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПРОПИЛЕНА**

(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

Дорогому Учителю
от невольного ученика.

М. Столяр

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

Научный руководитель — кандидат хим. наук, ст. научн. сотрудник **М. Н. Варгафтик**.

Официальные оппоненты: доктор хим. наук **А. К. Яцимирский**; доктор хим. наук, профессор **Р. Н. Щелоков**.

Ведущая организация — Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Защита состоится 14 мая 1986 г.
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: Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 14 апреля 1986 г.

Ученый секретарь
кандидат хим. наук

И. Ф. АЛЕНЧИКОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие координационной химии π -комплексов платиновых металлов привело к созданию в 60-х г.г. гомогенных каталитических систем на основе ацидокомплексов палладия(II), позволяющих осуществлять в мягких условиях окисление олефинов молекулярным O_2 в карбонильные соединения, ацетали, виниловые и алиловые эфиры. Сравнительно мало изучено катализируемое соединениями Pd окислительное ацетоксилирование пропилена, приводящее к аллилацетату – важному полупродукту в производстве синтетического глицерина.

Гомогенно-каталитический синтез аллилацетата в присутствии ацидокомплексов Pd(II) идёт в мягких условиях, но с невысокой селективностью ($\approx 50\%$). Реакция протекает значительно селективнее, хотя и в более жёстких условиях ($150-180^\circ$, ~ 10 атм), если соединения Pd(II) предварительно восстановить до металла. Однако в ходе реакции на поверхности такого гетерогенного катализатора могут образовываться различные соединения палладия в степенях окисления от (0) до (+2), и неясно, какие из них обуславливают каталитическое превращение пропилена в аллилацетат. Для совершенствования катализаторов этой реакции необходимы сведения о координационной химии каталитически активных комплексов палладия и о механизме протекающих в их присутствии химических реакций.

Цель настоящей работы – поиск и исследование соединений палладия, способных избирательно катализировать в мягких условиях окислительное ацетоксилирование пропилена в аллилацетат, а также изучение механизма аллильного окисления пропилена на палладиевых катализаторах.

Научная новизна. Впервые экспериментально установлено, что кластерные комплексы палладия в низших степенях окисления избира-

тельно катализируют окислительное ацетоксилирование пропилена молекулярным O_2 или перекисью бензоила в сложные аллиловые эфиры. Синтезированы и охарактеризованы каталитически активные гигантские кластеры с 2,2'-дипиридиллом в качестве лиганда, а также полиядерные карбонилгидридные комплексы палладия.

Практическое значение работы. Предложены новые гомогенные и гетерогенные катализаторы синтеза аллилацетата на основе гигантских кластеров палладия, работающих с селективностью 100% при низких температурах и давлениях (50-90 $^{\circ}$, 1 атм). Разработан способ синтеза полиядерных карбонилгидридных комплексов Pd, которые могут быть использованы в качестве исходных веществ для получения кластерных и металлических катализаторов гидрирования непредельных соединений.

Апробация работы. Результаты работы были доложены на 4^{Ой} Республиканской конференции по окислительному гетерогенному катализу (Баку, 1978), на 1^{Ой} Всесоюзной конференции по металлоорганической химии (Москва, 1979), на 4^{Ой} Всесоюзной конференции по жидкофазному окислению органических соединений (Баку, 1979), на 1^{Ом} Всесоюзном семинаре по химии кластеров (Шушенское, 1979), на 2^{Ой} Всесоюзной конференции по химии кластеров (Одесса, 1985) и на ежегодных конференциях сотрудников ИОНХ АН СССР (1982, 1984 и 1985 г.г.);

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ.

Объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы из названий.

Работа изложена на стр. машинописного текста и содержит рис. и таблиц:

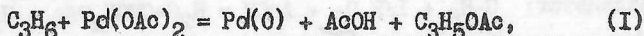
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Взаимодействие комплексов палладия (II), (I) и (0) с пропиленом

Сведения о химической природе координационных соединений палладия, ответственных за катализ окисления пропилена в аллиловые эфиры, весьма ограничены и противоречивы. В связи с этим прежде всего была предпринята попытка выяснить степень окисления палладия в комплексах, под действием которых пропилен может избирательно окисляться в аллилацетат. С этой целью изучено взаимодействие C_3H_6 с комплексами $Pd(II)$, $Pd(I)$ и $Pd(0)$, а также с металллическим палладием в условиях как стехиометрической реакции - в отсутствие других окислителей кроме соединений Pd, так и каталитической - в атмосфере O_2 или в присутствии п-бензохинона и перекиси бензоила, способных окислять металл и низковалентные комплексы Pd до $Pd(II)$.

а) Соединения $Pd(II)$:

Стехиометрическая реакция ацетата $Pd(II)$ с пропиленом в растворе $AsOH$ приводит к восстановлению $Pd(II)$ до Pd-черни и к образованию смеси продуктов: цис- и транс-н-пропнилацетата, изопропонилацетата и аллилацетата.



а также ацетона и пропаналя, появляющихся среди продуктов реакции даже при низком (0,2-1%) содержании воды в уксусной кислоте. Избирательность этой реакции резко меняется при варьировании условий её проведения. Так, при 25° в среде $AsOH$, содержащей 0,9 M $NaOAc$, образуется до 94% аллилацетата, а при повышении температуры до $60-100^\circ$ селективность по аллилацетату снижается почти вдвое (табл. I).

Таблица I.

Состав продуктов окисления пропилена ацетатом Pd(II) в уксусной кислоте

t°	H ₂ O, %	NaOAc, M	H ₂ C=CHCH ₂ OAc МОЛ. %	H ₂ C=C(OAc)CH ₃ МОЛ. %	CH ₃ COCH ₃ МОЛ. %	Источник
25	-	0,9	94	6	-	P. M. Henry (1916)
20	0,1	0	3	95	2	Данная работа
20	0,1	1,0	91	9	-	
60	0,2	0	3	90	7	"-
60	0,2	0,5	47	50	3	
60	0,2	1,0	65	31	4	"-
80	0,2	1,0	62	35	3	"-
100	0,2	1,0	58	39	3	"-

При взаимодействии Pd(OAc)₂ со смесью C₃H₆-O₂ в AcOH, содержащей 1,0 M NaOAc и 0,2 масс. % H₂O, было обнаружено, что в начальный период реакции O₂ не расходуеться, а пропилен окисляется ацетатом Pd(II) с образованием смеси изопропенил- и аллилацетата практически того же состава, что и в отсутствие O₂: По мере завершения стехиометрического восстановления Pd(II) пропиленом начинает преобладать медленное поглощение O₂ и C₃H₆ и идёт каталитический процесс, в котором практически единственным продуктом является аллилацетат: C₃H₆ + 1/2 O₂ + AcOH = H₂C=CHCH₂OAc + H₂O (2)

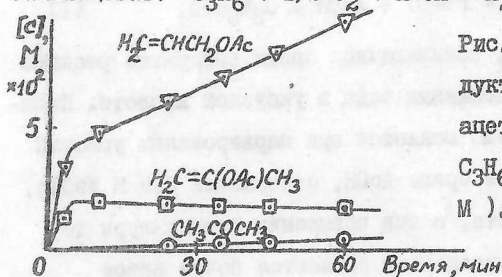


Рис. I Кривые накопления продуктов окисления пропилена ацетатом Pd(II) (90°, 1 атм, C₃H₆:O₂ = 2:1, [Pd] = 5 · 10⁻² M).

Против гипотезы об участии $\text{Pd}(\text{II})$ в каталитическом окислении пропилена до аллилацетата свидетельствует также термическая неустойчивость $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ выше 100° . Наши опыты показали, что в расплаве $\text{KOAc}-\text{AcOH}$ выше 150° , т.е. в условиях, реализующихся на поверхности гетерогенного катализатора, скорость термораспада $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ значительно превышает скорость реакции (I).

Все эти данные позволяют сделать вывод, что активные центры катализаторов, ответственные за окисление пропилена в аллилацетат, содержат не $\text{Pd}(\text{II})$, а палладий в более низких степенях окисления.

б) Комплексы $\text{Pd}(\text{I})$

Взаимодействие пропилена и его смесей с O_2 с комплексами $\text{Pd}(\text{I})$ изучено на примере димера $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{OAc}]_2$ и кластеров $[\text{Pd}(\text{CO})\text{OAc}]_4 \cdot 2 \text{AcOH}$ (КАП) и $[\text{Pd}_4\text{Phen}_4(\text{CO})_2](\text{OAc})_4$, где Phen = 1,10-Фенантролин. Наши опыты показали, что при $20-118^\circ$, 1 атм эти соединения не окисляют пропилен в среде AcOH и не проявляют каталитической активности в реакции с пропилен-кислородными смесями. После экспозиции КАП в среде AcOH , содержащей ацетат Na или гетероциклические основания 2,2'-дипиридил (Dipy) и Phen, при 90° в атмосфере $\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}_2$ система начинает проявлять каталитическую активность после индукционного периода длительностью 0,5-1 ч; единственным продуктом окисления пропилена является аллилацетат. В отсутствие Phen и Dipy при разложении КАП в среде AcOH образуется Pd-чернь. В растворах, содержащих Phen или Dipy, разложение КАП приводит к образованию сложных смесей кластерных комплексов Pd. К концу индукционного периода CO полностью удаляется из системы. Зависимость каталитической активности продуктов взаимодействия КАП с Phen от соотношения Phen:Pd имеет экстремальный характер с максимумом при Phen:Pd $\approx 1:2$ (рис.2). В системе не обнаружено образования Pd-черни.

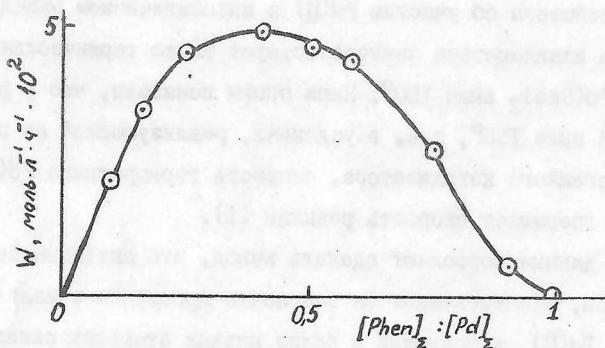


Рис.2 Зависимость скорости реакции (2) в системе КАП-Phen от соотношения Phen:Pd (90°, 1 атм, C₃H₆:O₂ = 2:1, [Pd]₀ = 5 · 10⁻² М).

Ответственные за катализ соединения палладия проявляют высокую активность в синтезе аллилацетата даже в отсутствие ацетатов щелочных металлов, что отличает их от катализаторов на основе металлического Pd. Данные рентгеноэлектронных спектров указывают на низкую степень окисления Pd в полученных веществах : энергия связи E_{св} Pd 3d_{5/2} = 335,5 эв, что почти совпадает с величиной E_{св} для металлического палладия.

в) Комплексы Pd(0) и палладиевая чернь

Комплексы Pd(0) без связи металл-металл - Pd(PPh₃)₄ и Pd₂(ДБА)₃ (ДБА = дибензилиденацетон) не проявляют каталитической * активности в окислении пропилена в среде AsOH (60-90°, 1 атм). С другой стороны, некоторые виды Pd-черни, например, полученные восстановлением Pd(OH)₂ в воде под действием NaBH₄, N₂H₄·H₂O или

* РЭ-спектры сняты в лаб. В.И.Нефёдова, ИОНХ АН СССР

HCOONa , катализируют окисление пропилена в аллилацетат в тех же условиях без индукционного периода с селективностью, близкой к 100%. Реакция (2) ускоряется в присутствии ацетатов щелочных металлов и ингибируется небольшими количествами Phep или PRh_3 .

Окисление Pd-черни кислородом до $\text{Pd}(\text{II})$ в тех же условиях протекает по крайней мере в 10^3 раз медленнее, чем реакции (1) и (2). В пробах раствора, контактирующего с каталитически активной Pd-чернью, спектрофотометрически не обнаружено даже следов $\text{Pd}(\text{II})$. Эти данные подтверждают, что $\text{Pd}(\text{II})$ не может быть ответственным за катализ реакции (2).

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод, что активные центры катализатора образуются в результате восстановления $\text{Pd}(\text{II})$ или окисления $\text{Pd}(0)$ до комплексов палладия в одной из низших степеней окисления (между 0 и +I). Стабилизации таких комплексов способствуют лиганды π -акцепторного типа (CO , Phep , PR_3).

Опыты с карбонилсодержащими кластерами указывают на то, что координация с CO препятствует возникновению каталитически активных центров. Для получения каталитически активных веществ необходимо восстанавливать $\text{Pd}(\text{II})$ в присутствии стабилизирующих лигандов типа Phep или PR_3 . В связи с малой устойчивостью фосфиновых комплексов $\text{Pd}(0)$ и $\text{Pd}(I)$ к действию O_2 в кислой среде (окисление PR_3 до R_3PO) в дальнейшем в качестве лигандов использовали азотсодержащие гетероциклические основания, более стабильные в условиях реакции (2). В качестве восстановителя применяли H_2 .

2. Каталитические системы на основе продуктов восстановления $\text{Pd}(\text{II})$ водородом в присутствии азотсодержащих гетероциклических оснований.

Наши опыты показали, что растворы $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в уксусной кислоте, содержащие 0,2-1,0 г-моля Dipy или Phep на г-атом Pd , поглощают

до 1,4 г-моля H_2 на г-моль $Pd(OAc)_2$ при 20° и 1 атм. Комплексы, содержащиеся в этих растворах, в присутствии O_2 избирательно и без индукционного периода окисляют пропилен в аллилацетат в мягких условиях ($40-90^{\circ}$, 1 атм). Аналогичные каталитически активные системы были получены при восстановлении $Pd(OAc)_2$ или $(C_3H_5PdOAc)_2$ водородом в присутствии таких Π -содержащих гетероциклических оснований L как 2,2'-дихинолил, бензо [с] пиннолин, феназин, дибензофеназин и ди(4-метил-2-хиназолинил). Зависимость каталитической активности этих систем в реакции (2) от соотношения L : Pd носит тот же характер, что и для продуктов взаимодействия КАП и Phen :

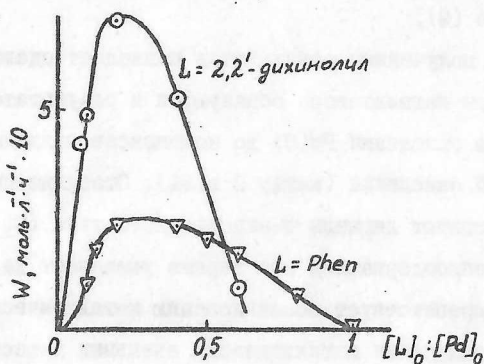


Рис.3 Зависимость скорости реакции (2) от соотношения L : Pd в растворах продуктов восстановления $Pd(OAc)_2$ ($AcOH$, 60° , 1 атм, $C_3H_6:O_2 = 2:1$, $[Pd]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ М).

В отличие от комплексов, полученных из КАП, продукты восстановления $Pd(\bar{\Pi})$ водородом катализируют в отсутствие O_2 гидрирование, позиционную изомеризацию и димеризацию низших олефинов. Все эти реакции ингибируются кислородом.

Можно предположить, что первичный продукт восстановления $Pd(\bar{\Pi})$ является лишь предшественником образующихся под действием O_2 соединений Pd, способных избирательно окислять C_3H_6 в аллилацетат.

В связи с этим продукты восстановления $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в растворах, содержащих Dipy , были изучены как в анаэробных условиях, так и после обработки кислородом.

Раствор $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и Dipy в AcOH , взятых в молярном соотношении 2:1, поглощает $\sim 1,25$ г-моль H_2 на г-атом Pd при 20° , 1 атм. Из полученного раствора в атмосфере Ar выделено некристаллическое пиррофорное вещество $\bar{\text{I}}$ чёрно-коричневого цвета. ИК-спектр $\bar{\text{I}}$ в вазелиновом масле содержит полосы, отвечающие лигандам Dipy ($\delta(\text{C-H})$ 765 см^{-1}) и OAc ($\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ 1590 см^{-1} , $\delta_s(\text{COO})$ 665 см^{-1} и $\omega_{\text{as}}(\text{COO})$ 615 см^{-1}). Стехиометрия поглощения H_2 в ходе образования $\bar{\text{I}}$ указывает на возможный гидридный характер этого вещества. Это предположение подтверждается данными ПМР-спектра $\bar{\text{I}}$. Широкополосный спектр $\bar{\text{I}}$, записанный в интервале 250 кГц, содержит полосу в области $\delta = -30$ м.д. с полушириной 5 кГц (рис.4).

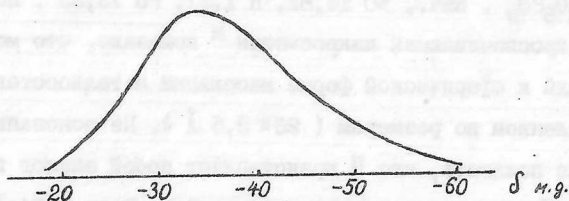


Рис.4. Широкополосный ПМР-спектр $\bar{\text{I}}$ (раствор в CD_3CN , 20°)

Положение и ширина этой полосы характерны для атомов H, находящихся в твердотельном окружении, как, например, в описанных в литературе спектрах ПМР кристаллитов Pd ($\sim 100 \text{ \AA}$), обработанных молекулярным H_2 . Аналогичные гидридные кластеры брутто-состава $\text{Pd}_4\text{PhenH}_x(\text{OAc})_2$ были изучены В.П.Загородниковым.

* Спектры ПМР получены В.М.Некипеловым, В.М.Мастихиным и В.Д.Чинаковым, Институт катализа СО АН СССР (Новосибирск)

По данным электронной микроскопии высокого разрешения ^ж, широкополосных ПМР-спектров и EXAFS ^{жж}, полученные гидридные кластеры имеют массивное металлоподобное ядро диаметром ~20 Å с внедрёнными в него атомами Н. По-видимому, лиганды Phen и Diyu связаны с периферическими атомами палладия, а ацетатные группы в основном находятся во внешней сфере.

Гидридные кластеры, содержащие лиганды Phen и Diyu, близки между собой по каталитической активности в реакциях димеризации пропилена и гидрирования ненасыщенных соединений.

Растворы I поглощают ~0,3 г-моля O₂ на г-атом палладия, при этом входившие в состав ядра атомы Н удаляются в виде H₂O. Образующееся вещество II пирофорно и растворимо в H₂O, спиртах и уксусной кислоте. Данные элементного состава II согласуются с брутто-формулой Pd₉Diyu(OAc)₁₈₀. Найдено, %С 14,6 Н 1,6, Pd 74,2.

C₁₆H₁₇N₂O₆Pd₉. Выч., %С 14,81, Н 1,31, Pd 73,85. Исследование II методом просвечивающей микроскопии ^ж показало, что молекулы II имеют близкий к сферической форме массивный металлоостов с узким распределением по размерам (26 ± 3,5 Å). На основании этих данных можно полагать, что II представляет собой аналог гигантского кластера III идеализированного состава Pd_{56I}Phen₆₀(OAc)₁₈₀, строение которого изучено в работе В.П.Загородникова. В молекуле II лиганды Diyu координированы на вершинах и рёбрах металлополиэдра, представляющего собой 5-слойный икосаэдр из 56I атома палладия, а анионы OAc⁻ расположены главным образом во внешней сфере кластерного катиона (рис.5).

^ж Электронно-микроскопические исследования выполнены А.Л.Чувильным, ^{жж} данные EXAFS получены Д.И.Кочубеем, Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск.

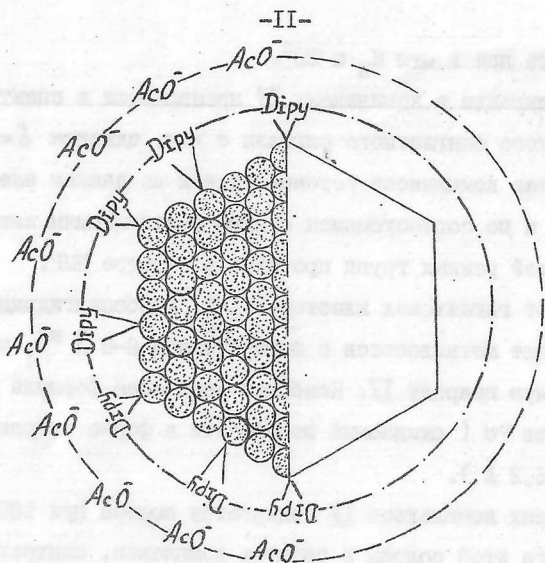


Рис.5. Схематическое строение кластера $Pd_{56}^I Dipy_{60}(OAc)_{180}$

3. Карбонилгидридные соединения палладия

Для палладия ранее были описаны малоустойчивые моноядерные гидридные и биядерные карбонилгидридные комплексы. Обнаружение гигантских гидридсодержащих кластеров Pd наводило на мысль о возможном существовании полиядерных карбонилгидридных комплексов. Для проверки этого предположения и выяснения химических свойств полученных гидридных кластеров были изучены продукты, полученные последовательной обработкой $Pd(OAc)_2$ молекулярным H_2 и окисью углерода в растворах, содержащих Phen. В результате реакции (20° , 1 атм H_2 , затем CO) при эквимолярном соотношении $[Pd]_0 : [Phen]_0$ в среде RCOOH получены с почти количественным выходом комплексы \bar{IV} состава $Pd_4 Phen_3 (CO)_3 H_2 (OCOR)_3$, где R = CH_3 , C_2H_5 , трет- C_4H_9 и т.п. Найдено: H 2,78%, N 6,65%, Pd 33,14%. $C_{45}H_{35}N_6O_9Pd_4$ (R = CH_3). Вычислено: H 2,71%, N 6,69%, Pd 33,88%. Эти соединения катализируют гидрирование аллилацетата до

n-пропенилацетата при 1 атм H_2 и 20° .

Гидридные лиганды в комплексах \overline{IV} проявляются в спектрах ПМР ^ж в виде узкого синглетного сигнала с хим. сдвигом $\delta = -15,3$ \pm $15,5$ м.д. Состав комплексов установлен как по данным элементного анализа, так и по согласующимся с ними соотношениям интегральных интенсивностей разных групп протонов в спектре ПМР.

В отличие от гигантских кластеров $\overline{I-III}$, карбонилгидридные комплексы \overline{IV} имеют металлоостов с поперечником 6-8 Å ^{жжж}, что исключает полимерную природу \overline{IV} . Наиболее вероятная формула включает 4 или 8 атомов Pd (ожидаемый поперечник в форме тетраэдра или куба от 5,5 до 6,2 Å).

В ИК-спектрах комплексов \overline{IV} содержится полоса при 1800 см^{-1} . Отсутствие сдвига этой полосы в спектре комплекса, синтезированного при использовании D_2 вместо H_2 в среде CD_3COOD , позволяет отнести её к колебаниям мостиковой группы $\mu-CO$. В спектре ЯМР 2H этого соединения наряду с гидридным сигналом ($\delta = -15,5$ м.д.) обнаружен синглет в области $\delta = 7,31$ м.д., относящийся к α -протону координированного Phеп. Это наводит на мысль, что в комплексе, предшествовавшем \overline{IV} в процессе синтеза, происходит орто-палладирование лиганда Phеп. Ацидолиз σ -связи Pd-C с участием подвижных протонов растворителя приводит к гидридному комплексу, в котором атом H в α -положении молекулы Phеп имеет тот же изотопный состав, что и подвижные протоны растворителя.

Согласно данным EXAFS ^{жжж} для $[Pd_4Phen_3(CO)_3H_2X_3]_n$, где $X = PF_6$ и трет- C_4H_9 ; межатомные расстояния Pd-Pd равны 2,76 Å, Pd-C(CO) 1,94 Å, Pd-C(N) 2,52 Å. Эти результаты трудно согласовать со структурой, в которой молекула Phеп координирована с Pd

^ж Спектры ЯМР сняты С.В.Зинченко и В.А.Хуторянским, Иркутский Гос. Университет. ^{жжж} Электронно-микроскопическое исследование \overline{IV} выполнено А.Л.Чувилиным, ^{жжжж} данные EXAFS получены Д.И.Кочубеем.

по хелатному типу, и позволяют предположить, что Pheп входит в состав карбонилгидридных комплексов \overline{IV} в виде катиона $PheпH^+$, координированного с Pd как π -лиганд аренового типа. Ацидолиганды $RCOO^-$, по-видимому, находятся во внешней сфере комплексов \overline{IV} , на что указывают электропроводность растворов и лёгкость замещения $RCOO^-$ на другие анионы (PF_6^- , ClO_4^- , BPh_4^- , CF_3COO^-).

Таким образом, распад гигантского гидридного кластера под действием CO представляет собой сложный процесс, в ходе которого крупный металлоостов расщепляется на малые кластерные группировки, а CO внедряется по связям Pd-Pd.

4. Кинетика и механизм окисления пропилена в растворах гигантских кластеров палладия.

Наши опыты показали, что в растворах гигантских кластеров идеализированной формулы $Pd_{56I}L_{60}(OAc)_{180}$ (\overline{II} , $L = Diру$ и \overline{III} ; Pheп) и $Pd_{56I}Pheп_{80}(PF_6)_{60}$ (\overline{V}) с высокой скоростью протекает окислительное ацетоксилирование пропилена в аллилацетат (реакция (2)).

С целью выяснения механизма действия кластерных катализаторов изучена кинетика реакции (2) в растворах кластеров \overline{III} и \overline{V} , а также в присутствии Pd-черни. Опыты проводили в проточном по газу термостатированном реакторе при 40-90° и 1 атм с перемешиванием контактного раствора на качалке, обеспечивающим протекание реакции (2) в кинетическом режиме. Содержание C_3H_6 и O_2 в газовой фазе варьировали в разных сериях опытов в интервале парциальных давлений $P_{C_3H_6} = 0,05 - 0,90$ и $P_{O_2} = 0,01 - 0,50$. В качестве инертного компонента в газовую смесь вводили Ar. Молярные концентрации O_2 и C_3H_6 в контактных растворах вычисляли по значениям растворимости этих газов, которые были измерены в специальных опытах методами волюмометрии и ГВХ. Концентрацию $AsOH$ в растворе варьировали раз-

бавлением диглимом (кластер III и Pd-чернь) или CH_3CN (кластер V). За скоростью реакции (2) следили по изменению во времени концентрации аллилацетата, которую определяли методом ГЖХ.

В ходе реакции концентрация аллилацетата линейно возрастает во времени до накопления по крайней мере 0,5 М аллилацетата, что указывает на отсутствие заметного торможения реакции (2) продуктами. Скорость реакции (2) для кластеров III и V и Pd-черни линейно возрастает с увеличением концентрации пропилена (в интервале 0,01 - 0,15 М) и катализатора (III, V $2,5 \cdot 10^{-5}$ - $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, Pd-чернь $[\text{Pd}]_0$ 0,01 - 0,15 М), что указывает на первый порядок реакции по этим компонентам. Зависимости скорости реакции от концентрации O_2 (в интервале $8,5 \cdot 10^{-5}$ - $2,8 \cdot 10^{-3}$ М) и уксусной кислоты (0,33 - 16,7 М) имеют вид кривых с насыщением, которые спрямляются в координатах уравнения Михаэлиса-Ментен (рис.8 и 9).

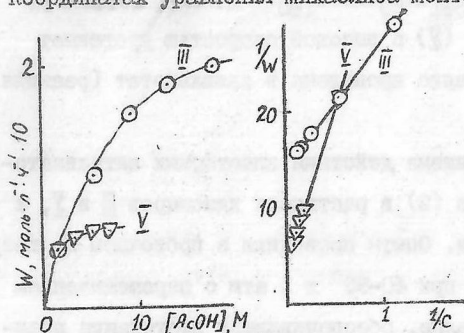


Рис.8. Зависимость скорости реакции (2) от концентрации O_2 в растворе (60° , $[\text{Pd}] = 5 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{C}_3\text{H}_6 = 0,67$, среда AcOH (III), $\text{C}_3\text{H}_6 = 0,9$, $\text{AcOH}-\text{CH}_3\text{CN}$ (V)).

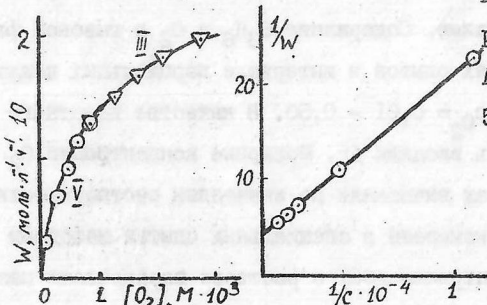


Рис.9. Зависимость скорости реакции(2) от концентрации AcOH в растворе (60° , $[\text{Pd}] = 5 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2 = 2:1$).

Скорость реакции (2) для обоих кластерных катализаторов и Pd-черни описывается однотипным кинетическим уравнением:

$$W = k \cdot [K_T] \cdot [C_3H_6] \cdot \frac{[O_2]}{K_1 + [O_2]} \cdot \frac{[AcOH]}{K_2 + [AcOH]} \quad (3)$$

Характер кинетического уравнения (3) может быть объяснён в рамках наиболее простого предположения, что превращениям реагентов в координационной сфере кластеров и на поверхности металла предшествует их обратимая координация поверхностными атомами Pd. Отсутствие "михаэлисовской" зависимости для C_3H_6 можно объяснить слабой координацией молекул пропилена с атомами Pd по сравнению с молекулами O_2 и $AcOH$.

Для решения вопроса о природе лимитирующей стадии реакции (2) были определены кинетические изотопные эффекты (КИЭ) при замене пропилена на C_3D_6 и $AcOH$ - на полностью или частично дейтерированную уксусную кислоту (CD_3COOD , CH_3COOD):

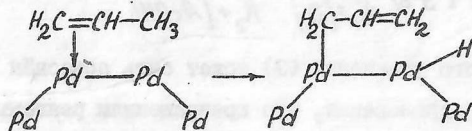
таблица 2.

КИЭ	$k_{C_3H_6} / k_{C_3D_6}$	k_{AcOH} / k_{CD_3COOD}	k_{AcOH} / k_{AcOD}
Кластер III	$2,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$
Кластер V	$3,6 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$
Pd-чернь	$1,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$

На основании этих данных можно сделать вывод, что несмотря на одинаковый характер кинетического уравнения механизм реакции (2) на Pd-черни отличается от механизма реакции на кластерах III и V. Этот вывод подтверждается заметными различиями в наблюдаемых энергиях активации (Pd-чернь $11,1$ ккал·моль⁻¹, III $13,0$ ккал·моль⁻¹, V $17,6$ ккал·моль⁻¹).

Данные по КИЭ указывают на то, что в случае кластеров III и V в лимитирующей и предшествующих ей стадиям не происходит переноса

атомов Н от молекулы АСОН, тогда как в координированной молекуле C_3H_6 , по-видимому, происходит разрыв связи С-Н с образованием аллильного комплекса и поверхностного гидрида (схема I).



Методом хроматомасс-спектрометрии было установлено, что при проведении реакции (2) в среде АСОД образующийся аллилацетат не содержит дейтерия D . Это позволяет сделать вывод, что указанная стадия необратима; в противном случае атом Н в гидридном фрагменте, обмениваясь с АСОД, возвращался бы в молекулу пропилена в виде тяжёлого изотопа D и дейтерий накапливался бы в продуктах реакции (2).

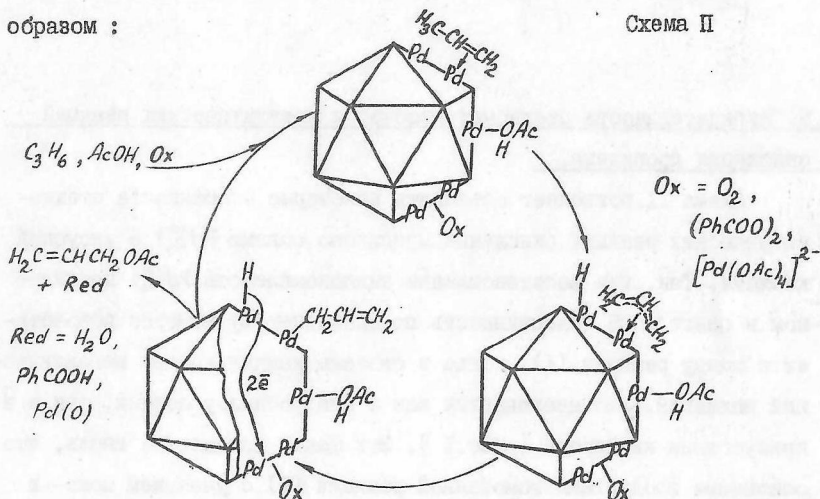
Дальнейшие превращения реагентов, координированных поверхностными атомами Pd кластерного металлоостова, по-видимому, протекают быстро и не отражаются на наблюдаемой кинетике. Движущей силой этих процессов является высокая электроотрицательность молекул O_2 и склонность координированного палладием гидридного атома отдавать пару электронов. В кластерах III и V поверхностные атомы Pd сильно экранированы объёмными молекулами лигандов Phеп, вследствие этого фрагменты Pd- O_2 и Pd-Н могут оказаться на разных участках поверхности кластерного металлоостова и перенос электронов будет осуществляться через атомы Pd внутри металлоостова.

Молекула аллилацетата образуется в результате взаимодействия π - или, возможно, легко образующейся из неё σ -координированной аллильной группировки, с координированной молекулой АСОН; общая

* Хроматомасс-спектр получен в лаборатории В.В.Малахова, Институт катализа СО АН СССР.

схема механизма реакции на кластерах Pd выглядит следующим образом :

Схема II



С целью определения числа активных центров в одной кластерной молекуле было изучено влияние ингибиторов-комплексообразователей на скорость реакции (2) в растворах кластера \bar{V} . Установлено, что реакцию эффективно тормозят анионы $(C_2H_5)_2NCS_2^-$ и нейтральные молекулы C_2H_5SH и J_2 (рис.10) и для полного ингибирования реакции (2) достаточно координировать с кластером ~15 молекул S-содержащих ингибиторов или ~15 атомов иода.

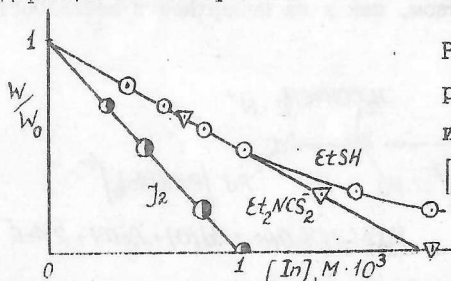
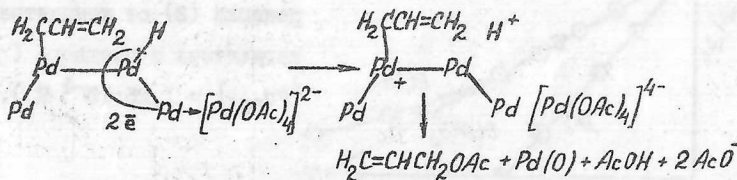


Рис.10. Зависимость скорости реакции (2) от концентрации ингибитора в растворе (60° , $[Pd_{56I}] = 1,25 \cdot 10^{-4}$ М).

Б. Избирательность стехиометрических и каталитических реакций окисления пропилена.

Схема II позволяет объяснить некоторые особенности стехиометрических реакций окисления пропилена солями Pd(II) в уксусной кислоте. Так, при восстановлении ацидокомплексов Pd(II) пропиленом в среде AcOH селективность по аллилацетату заметно возрастает к концу реакции (I), когда в системе накапливается металлический палладий. Это наблюдается как в анаэробных условиях, так и в присутствии кислорода (рис. I). Эти факты наводят на мысль, что основными продуктами гомогенной реакции (I) с участием моно- и биядерных π-комплексов Pd(II) являются н-пропенил- и изопропенил-ацетаты. Аллилацетат образуется главным образом в гетерогенно-каталитическом процессе, который протекает на поверхности частиц металлического Pd, возникающих при восстановлении Pd(II) пропиленом.

В рамках схемы II ацидокомплекс Pd(II) играет роль акцептора электронов (вместо O₂), а окисление пропилена идёт на поверхности металла таким же образом, как и на поверхности металлоос-ва гигантских кластеров :



Наиболее высокая селективность по аллилацетату (≥ 90%) наблюдается при высокой концентрации ацетата натрия (~ I M), когда гомогенная реакция ацидокомплексов Pd(II) с C₃H₆ заторможена ввиду малой реакционной способности образующегося моноядерного комплекса

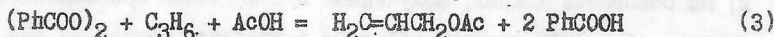
$[Pd(OAc)_4]^{2-}$. Благодаря этому в конкуренции между гомогенной (I) и гетерогенной реакциями выигрывает последняя. Вероятно, существенное возрастание селективности аллильного окисления C_3H_6 в реакции (I) в присутствии Phen (табл.3) также объясняется образованием при восстановлении $Pd(II)$ каталитически активных частиц, подобных кластерам III.

Таблица 3.

Состав продуктов окисления пропилена ацетатом $Pd(II)$ в присутствии Phen ($AsOH$, 60° , $[PhCOO]_0 = 0,125 M$).

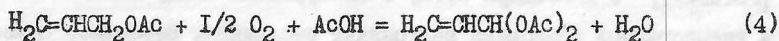
$[Pd(OAc)_2] M \cdot 10^2$	$[Phen] M \cdot 10^3$	$H_2C=CHCH_2OAc$ мол. %	$H_2C=C(OAc)CH_3 + CH_3COCH_3$ мол. %
1,0	-	0	100
10,0	-	3	97
1,0	4,0	15	85
5,0	20,0	43	57
10,0	40,0	51	49

В качестве акцептора электронов в схеме II могут выступать и другие окислители, например, п-бензохинон или перекись бензоила. В присутствии перекиси бензоила в растворе $AsOH$, содержащем кластеры III или IV, реакция

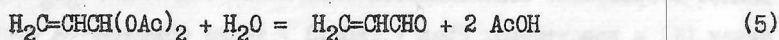


протекает с селективностью по аллилацетату 98-100%.

При каталитическом окислении пропилена в растворах гигантских кластеров II, III и IV ($40-90^\circ$, I атм, $C_3H_6:O_2 \geq 2:1$, среда $AsOH$ (+ CH_3CN)) аллилацетат является единственным продуктом превращения пропилена. Однако при накоплении в растворе значительных концентраций аллилацетата (~20%) становятся заметными окислительные превращения самого аллилацетата - окисление в аллилидендиацетат и его изомеры



и образование акroleина и его полимеров



Эти побочные превращения могут быть практически исключены при проведении реакции (2) в проточной системе с гетерогенизированным катализатором, полученным путём нанесения кластеров $\bar{\text{II}}$, $\bar{\text{III}}$, $\bar{\text{V}}$ на подложку. Благодаря катионной природе эти кластеры легко закрепляются за счёт взаимодействия с кислотными центрами силикагели, алюмосиликатов и активированных углей. При содержании аллилацетата в контактном растворе до ~15% селективность по аллилацетату составляет не менее 99%.

ВЫВОДЫ

1. С целью выявления соединений Pd, способных избирательно катализировать в мягких условиях окислительное ацетоксилирование пропилена в аллилацетат, исследованы продукты восстановления $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ низшими олефинами, молекулярным H_2 и окисью углерода в неводных растворах в присутствии широкого набора N- и P-содержащих лигандов. Изучен механизм аллильного окисления пропилена на палладиевых катализаторах.

2. На основании данных, полученных при изучении взаимодействия пропилена с O_2 , AcOH и комплексами Pd в степенях окисления ($\bar{\text{II}}$), ($\bar{\text{I}}$) и (0), установлено, что избирательное окисление пропилена в аллилацетат обязано действию полиядерных комплексов Pd в низших степенях окисления.

3. Исследованы пути формирования каталитически активных соединений из комплексов $\text{Pd}(\bar{\text{I}})$ и $\text{Pd}(\bar{\text{II}})$. При взаимодействии $[\text{Pd}(\text{CO})\text{OAc}]_4 \cdot 2 \text{AcOH}$ с о-фенантролином, а также путём восстановления $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdOAc}]_2$ под действием CO и H_2 в присутствии полиидентатных гетероциклических азотсодержащих лигандов (Dipy, Pheп, 2,2'-дихинолил,

- бензо[с]диннолин, феназин, дибензофеназин, ди(4-метил-2-хиназолинил)) или PPh_3 получены вещества, катализирующие окисление пропилена в ацетат в мягких условиях (40-90°, 1 атм).
4. Установлено, что продукты восстановления $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ водородом в присутствии Dipy представляют собой кластеры Pd ($\sim 10^2$ атомов) с гидридными лигандами. Эти соединения каталитически активны в димеризации пропилена и в гидрировании непредельных соединений.
5. Взаимодействием гидридных кластеров Pd с окисью углерода получены карбонилгидридные комплексы $[\text{Pd}_4\text{Phep}_3(\text{CO})_3\text{H}_2(\text{OCOR})_3]_{\text{II}}$.
6. Реакцией гигантских гидридных кластеров с O_2 получены кластеры с идеализированной формулой $\text{Pd}_{561}\text{Dipy}_{60}(\text{OAc})_{180}$, содержащие металлическое ядро диаметром $26 \pm 3,5 \text{ \AA}$, с поверхностью которого связаны лиганды Dipy и внешнесферные анионы OAc^- . Каталитическая активность этих кластеров в окислительном ацетоксилировании пропилена в ацетат близка к активности кластеров $\text{Pd}_{561}\text{Phep}_{60}(\text{OAc})_{180}$.
7. Изучена кинетика жидкофазного окислительного ацетоксилирования пропилена в ацетат в присутствии двух кластерных катализаторов и Pd -черни. Предложен механизм реакции на кластерах Pd , согласно которому в лимитирующей стадии происходит перенос атома водорода от π -координированного олефина к палладию.
8. Обнаружена способность гигантских кластеров и Pd -черни катализировать новую реакцию избирательного окисления пропилена в ацетат под действием диацилперекисей в среде AsOH .
9. Имобилизацией кластеров Pd на поверхности SiO_2 , алумосиликатов и угля получены гетерогенные катализаторы реакции окислительного ацетоксилирования пропилена в ацетат.

Основное содержание диссертации изложено в работах :

1. Политанский С.Ф., Варгафтик М.Н., Шкитов А.М., Столяров И.П., Моисеев И.И., Нефёдов О.М., Роль жидкой фазы при ацетоксилировании олефинов на нанесенных палладиевых катализаторах. Известия АН СССР, сер. хим., 1978, № 8, с.1913-1914.
2. Антошин Г.В., Миначёв Х.М., Моисеев И.И., Нефёдов О.М., Панов С.Ю., Политанский С.Ф., Столяров И.П., Харламов В.В., Шкитов А.М., Шпиро Е.С. Кинетика и механизм окислительного ацетоксилирования пропилена на нанесенных палладиевых катализаторах. Тезисы докладов I^{ой} Республиканской конференции по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1978, ч.2, с.124-127.
3. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Политанский С.Ф., Нефёдов О.М., Моисеев И.И. Роль палладийорганических соединений в реакции окисления пропилена в аллилацетат. Тезисы докладов I^{ой} Всесоюзной конференции по металлоорганической химии, Москва, 1979, ч.2, с.318.
4. Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., Нефёдов О.М., Политанский С.Ф., Старчевский М.К., Столяров И.П., Шкитов А.М. Кинетика и механизм окислительного ацетоксилирования метильной группы в олефинах и ароматических углеводородах, катализируемого комплексами палладия. Тезисы докладов I^{ой} Всесоюзной конференции по жидкофазному окислению органических соединений, Баку, 1979, ч.2, с.1-2.
5. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефёдов О.М., Моисеев И.И. Роль нульвалентного палладия в каталитическом синтезе аллилацетата из пропилена и уксусной кислоты. Кинетика и катализ, 1982, т.23, № 2, с.376-381.
6. Салынь Я.В., Старчевский М.К., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефёдов В.И., Моисеев И.И. Рентгеноэлектронные спектры палладиевых катализаторов окислительного ацетоксилирования олефинов и ароматических углеводородов. Кинетика и катализ, 1983, т.24, № 3, с.743-746.

7. Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Нефёдов О.М., Моисеев И.И.

Окисление пропилена пероксидом бензоила в аллилацетат, катализируемое кластером палладия и Pd-чернью. Известия АН СССР, сер: хим., 1983, № 6, с.1455-1456.

8. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П., Кочубей Д.И., Некипелов В.М., Мاستихин В.М., Чинаков В.Д., Замираев К.И., Моисеев И.И. Образование гидридных комплексов палладия при восстановлении Pd(II) водородом. Известия АН СССР, сер: хим., 1985, № 10, с. 2381-2384.

9. Варгафтик М.Н., Загородников В.П., Столяров И.П., Лихолобов В.А., Чувилін А.Л., Зайковский В.И., Кочубей Д.И., Тимофеева Г.И., Замираев К.И., Моисеев И.И. Строение кластера палладия - катализатора окислительного ацетоксилирования олефинов. ДАН СССР, 1985, т.284, № 4, с.896-899.

10. Vargaftik M.N., Zagorodnikov V.P., Stolyarov I.P., Moiseev I.I., Likholobov V.A., Kochubey D.I., Chuvilin A.L., Zaikovsky V.I., Zamaraev K.I., Timofeeva G.I. A Novel Giant Palladium Cluster. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1985, N 14, p.937-939.

11. Столяров И.П., Стромнова Т.А., Загородников В.П., Варгафтик М.Н., Зинченко С.В., Хуторянский В.А., Шмидт Ф.К., Моисеев И.И. Карбонилгидридные комплексы палладия. Известия АН СССР, сер: хим., 1986, № 4, с.942-945.

В.П. Загородников