

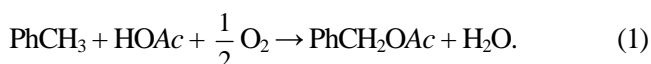
Кластери Pd(0) з N-вмісними лігандами як катализатори реакцій окиснення толуолу та аліфатичних спиртів

М.К. Старчевський

Бориславський науково-дослідний інститут "Синтез",
Україна, 82300 Борислав, вул. Трускавецька, 125; факс: (03248) 4-13-69

Відновлення ацетату Pd(II) воднем у розчинах N-вмісних лігандів в AcOH приводить до утворення поліядерних гідридокомплексів паладію з постійним складом, добре розчинних у полярних середовищах. На основі даних елементного аналізу, спектроскопії протонного магнітного резонансу, вимірювання магнітної сприйнятливості та даних рентгеноелектронної спектроскопії гідридокомплекси охарактеризовано у рамках моделі, згідно з якою катіон отриманого кластеру містить масивне ядро, а молекули лігандів координовані атомами Pd на периферії кластерного катіону. Отримані кластери мають високу активність в каталізі реакцій окиснення толуолу та аліфатичних спиртів.

Окиснення толуолу в бензилацетат може бути покладено в основу промислового методу отримання бензилового спирту [1]:



Каталітичну активність в реакції (1) проявляє Pd-чернь та комплекси паладію у формальному ступені окиснення, близькому до нуля, які формуються з карбонілацетату Pd(I) – Pd₄(CO)₄(OAc)₄ у присутності стабілізуючих лігандів [2, 3]. Дану статтю присвячено синтезу каталітично активних комплексів Pd(0) в реакції (1) шляхом відновлення воднем розчинів Pd(II) в AcOH, що містять N-вмісні ліганди.

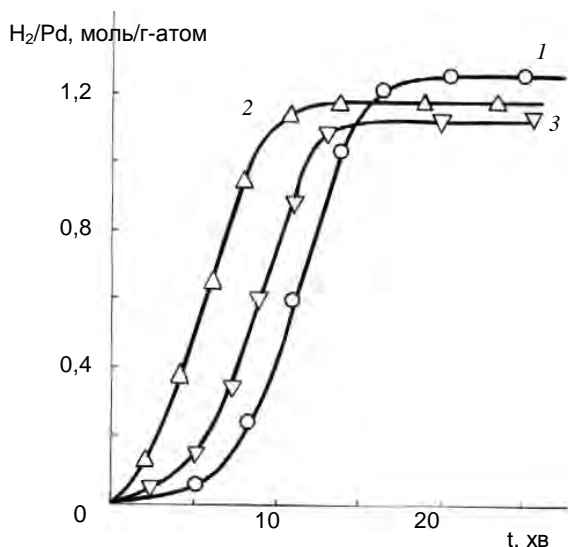


Рис. 1. Криві поглинання водню оцтовокислими розчинами Pd(OAc)₂ (2,1·10⁻² моль/дм³) з добавкою N-вмісних лігандів (1,05·10⁻² моль/дм³) при 293 К: 1 – 1,10-фенантролін, 2 – 2,2'-дипіридил, 3 – 2,2'-дихіноліл

Наші експерименти показали, що поглинання H₂ розчинами Pd(OAc)₂ з N-вмісними лігандами в AcOH за температури 293 К описується S-подібними кривими (рис. 1). У разі внесення до гідрування в досліджуваний розчин невеликої кількості розчину, попередньо обробленого воднем, індукційний період значно скорочується, що погоджується із запропонованим у працях [4, 5] автокаталітичним механізмом, який включає катализ реакції відновлення комплексів Pd(II) сполуками Pd(0).

Внаслідок гідрування розчинів Pd(OAc)₂ з N-вмісними лігандами утворюються темно-коричневі, розчинні в AcOH сполуки паладію.

Природа азотвмісного ліганду, в присутності якого відновлюють Pd(OAc)₂, суттєво впливає на каталітичну активність утворених сполук паладію. За участю аліфатичних та ароматичних амінів Pd(II) відновлюється до неактивних в реакції (1) Pd-черней. Аналогічні результати одержано й у випадку моноциклічних 5- та 6-членних гетероциклічних сполук, незалежно від числа атомів азоту, що входять до них; поліциклічних сполук з атомами азоту в 5-членних циклах, а також поліциклічних молекул з одним атомом азоту. В присутності ряду інших хелатних гетероциклічних основ у відновлювальній системі утворюються сполуки, що мають високу каталітичну активність в окиснювальному ацетокиснюванні толуолу в бензилацетат (табл. 1).

Для всіх наведених у табл. 1 бідентатних лігандів залежність каталітичної активності продуктів відновлення від співвідношення початкових концентрацій [Pd(II)]₀/[L]₀ має екстремальний характер (рис. 2). Максимум каталітичної активності спостерігається при співвідношенні [L]₀/[Pd]₀ = 0,4–0,6; форма та положення максимуму залежать від природи ліганду.

Таблиця 1. Каталітична активність продуктів відновлення воднем $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ у присутності лігандів (L): $[\text{L}]_0/[\text{Pd}]_0 = 0,5$; $P_{\text{O}_2} = 0,1$ МПа; $[\text{PhCH}_3] = 4,1$ моль/дм³; $[\text{AcOH}] = 9,7$ моль/дм³; $[\text{Pd}] = 4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Ліганд	Температура, К	V_0^*
1,10-фенантролін	373	3,9
2,2'-дипіридил	373	2,8
Феназин	383	2,3
Дибензофеназин	373	2,7
2,2'-дихіноліл	383	2,6
5-нітро-1,10-фенантролін	373	0,8
3-сульфо-1,10-фенантролін	373	1,2

V_0^* – початкова швидкість утворення бензилацетату, моль $\text{PhCH}_2\text{OAc}/(\text{моль Pd} \cdot \text{год})$.

V_0 , моль $\text{PhCH}_2\text{OAc}/\text{моль Pd} \cdot \text{год}$

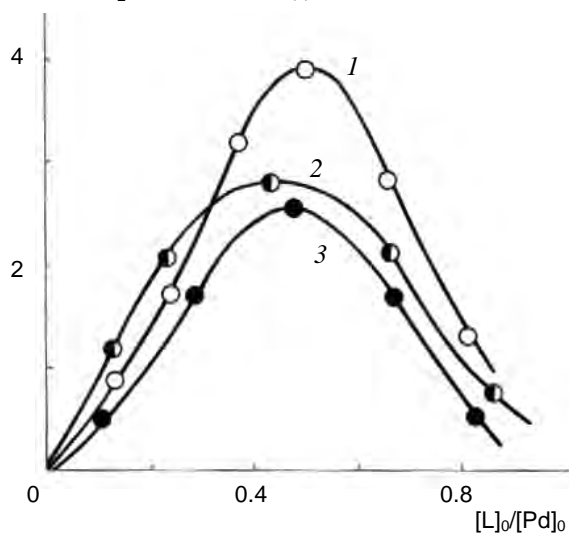


Рис. 2. Залежність початкової швидкості реакції (1) від співвідношення $[\text{L}]_0/[\text{Pd}(\text{II})]_0$ для катализаторів, одержаних відновленням $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ воднем в присутності N-вмісних лігандів за температури 293К: $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,05$ моль/дм³, $\text{PhCH}_3 = 4,1$ моль/дм³, $\text{AcOH} = 9,7$ моль/дм³; за температури 373 К, $P_{\text{O}_2} = 0,1$ Мпа: 1 – 1,10-фенантролін, 2 – 2,2'-дипіридил, 3 – 2,2'-дихіноліл

Необхідність відновлення $\text{Pd}(\text{II})$ вказує на те, що відповідальними за катализ є сполуки паладію в окиснювальному стані, близькому до нуля. Активні центри катализаторів формуються у тих випадках, коли на один стабілізуючий ліганд припадає декілька атомів металу. Можна припустити, що в таких лігандо-дефіцитних умовах утворюються сполуки кластерної природи. Для з'ясування питання щодо хімічної природи цих каталітично активних речовин нами вивчено продукти відновлення воднем ацетату паладію в присутності 1,10-фенантроліну, 2,2'-дипіридилу та 2,2'-дихінолілу.

Відновлення ацетату паладію (II) за температури 293 К у розчинах, що містять стабілізуючі ліганди, ви-

вчали при співвідношенні початкових концентрацій $[\text{Pd}(\text{II})]/[\text{L}]_0 = 2$, тобто в умовах одержання контактів з високою каталітичною активністю в реакції (1).

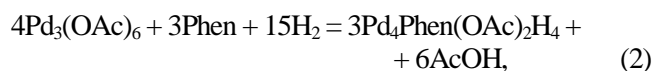
Продуктів гідрування розчинника при цьому не виявлено, а відношення об'єму поглинутого H_2 до числа грам-молів паладію, який знаходиться в системі, не залежить від кількості розчинника.

За даними волюмометричних вимірювань (рис. 1), 1 г-атомом $\text{Pd}(\text{II})$ поглинається 1,25 моля H_2 у разі використання 1,10-фенантроліну, 1,15 – 2,2'-дипіридилу та 1,11 – 2,2'-дихінолілу.

Поглинання понадстехіометричних кількостей H_2 комплексами, що утворюються, мабуть обумовлено взаємодією водню з Pd_2L , аналогічно тому, як це мало місце у випадку трифенілфосфінових комплексів $\text{Pd}(0)$ [6]. Якби утворювані сполуки $\text{Pd}(0)$ були мономерними ($n=1$), то вони, очевидно, мали б бути координаційно ненасиченими, тому n , імовірно, > 1 . На користь того, що одержувані комплекси $\text{Pd}(0)$ з 1,10-фенантроліном, 2,2'-дипіридилу та 2,2'-дихінолілу полядерні, свідчить і факт поглинання ними додаткових кількостей водню зверх стехіометрії. Квантово-механічні розрахунки показують [7], що приєднання H_2 до моноядерних комплексів $\text{Pd}(0)$, яке підвищує ступінь окиснення паладію до $\text{Pd}(\text{II})$, термодинамічно ускладнено. Навпаки, вже у випадку двоядерних угруповань Pd_2 приєднання H_2 стає повністю можливим.

Виділені продукти відновлення ацетату $\text{Pd}(+2)$ воднем в розчині AcOH , який містить 0,5 моля ліганду на атом паладію, являють собою рентгеноаморфні речовини, добре розчинні у воді та полярних розчинниках (MeOH , DMCO , DMFA), склад яких відповідає простій формулі $\text{Pd}_m\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_m$, де $m = 4$ для 1,10-фенантроліну та $m = 3$ для 2,2'-дипіридилу. Тому можна зробити висновок, що в присутності N-вмісних стабілізуючих лігандів ацетат паладію (II) відновлюється не до нуль-валентного стану, а до Pd у формальному ступені відновлення ($+1/2$).

З урахуванням отриманих даних відновлення $\text{Pd}(\text{II})$ воднем в розчинах AcOH у присутності 1,10-фенантроліну повинно описуватися стехіометричним рівнянням



а до складу продукту цієї реакції повинні входити гідридні атоми. Якщо допустити, що величина $[\text{Pd}]_2 / [\text{L}]_2 \text{ max}$ вказує на склад сполуки, відповідальної за катализ, то можна зробити висновок, що окиснення аренив каталізується лігандно-дефіцитними сполуками кластерного характеру.

Відмінність у значеннях енергії зв'язку $\text{Pd } 3d_{5/2}$ для $\text{Pd}_4\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ і для Pd -черні в 0,3 еВ, а також вузький симетричний пік сигналу (півширина 2,6 еВ) в рентгеноелектронних спектрах вказують на індивідуальність комплексу $\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ та його відмінність від Pd -черні (рис. 3).

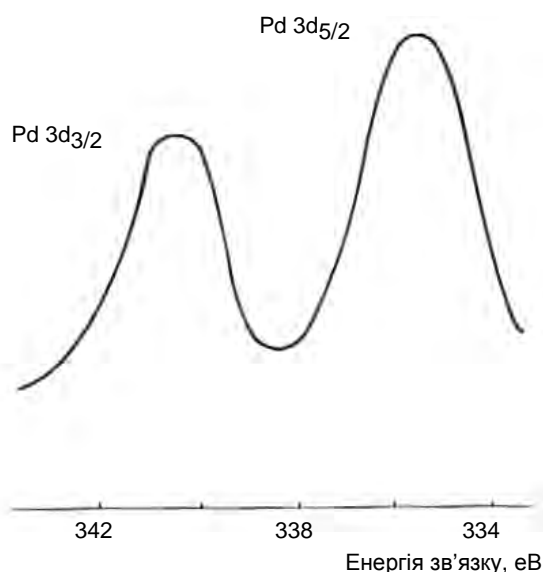


Рис. 3. Рентгеноелектронні спектри каталізатора, одержаного відновленням розчину $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - \text{Phen}$ (2/1) в AcOH воднем за температури 293 К

Значення $E_{3\text{В}}$ для $\text{Pd}_4\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ (335,6 eВ) збігається з $E_{3\text{В}}$ для кристалічного паладію [8], однак, згідно з даними рентгенофазового аналізу, в зразках досліджуваної речовини не міститься фази кристалічного металу.

У спектрах протонного магнітного резонансу протони груп AcO^- в розчині DMSO-d_6 проявляються у вигляді вузького сигналу при $\delta = 2,0$ м. д., а сигнали протонів Phen – складного нерозділеного мультиплету із 20–25 ліній в інтервалі 6–9 м. д. (рис. 4). Вузька лінія сигналу протонів OAc^- в ПМР-спектрі дозволяє припустити, що групи AcO^- розташовані у вигляді аніонів у зовнішній сфері поліядерного комплексу, який несе позитивний заряд. Розширення мультиплету протонів Phen можна пояснити координацією цього ліганду з атомами Pd парамагнітного металополімеру.

Тверді зразки кластерів мають слабкий парамагнетизм – $\chi_r = 0,5 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ за температури 300 К для кластера паладію з 1,10-фенантроліном та $0,6 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ для кластера паладію з 2,2'-дипіридиллом. Отримані значення χ_r не можна пояснити домішками великих часток металевого паладію, для якого магнітна сприйнятливість є на порядок вищою ($\chi_r = 5 \cdot 10^{-6}$ СГСЕ) [9]. Слабкий і майже незалежний від температури парамагнетизм $\text{Pd}_4\text{L}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ можна пояснити тим, що атоми Pd, які входять до складу комплексу, утворюють поліядерну систему зі зв'язками Pd-Pd, близьку за властивостями до ґратки металевого паладію.

Металоподібну систему зв'язків Pd-Pd у такому кластері можна реалізувати в рамках моделі, згідно з

якою катіон цього кластера містить масивне ядро з атомів Pd, а молекули Phen координовані атомами Pd на периферії кластерного катіона.

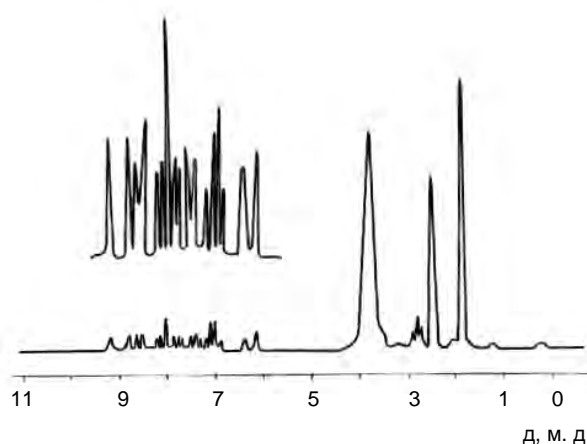


Рис. 4. ПМР-спектри високої роздільної здатності розчинів $\text{Pd}_4\text{Phen}(\text{OAc})_2\text{H}_4$ в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

Каталітична активність отриманих кластерів паладію в реакції окиснювального ацетокиснювання толуолу в боковий ланцюг майже на два порядки перевищує активність Pd-чорні, причому утворення продуктів окиснювальної димеризації толуолу не відмічено (табл. 2).

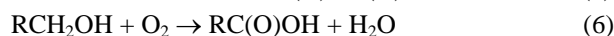
Таблиця 2. Каталітична активність Pd-чорні та Pd-кластерів, одержаних відновленням $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ воднем у присутності N-вмісних лігандів, в реакції (1)

Добавка, моль/дм ³	V_0^*	Вихід продуктів, моль/г-атом Pd		
		PhCH_2OAc	$\text{PhCH}(\text{OAc})_2$	PhCHO
Pd-чорнь	0,11	0,053	–	–
1,10-фенантролін	3,88	30,8	2,63	0,31
2,2'-дипіридил	2,90	22,9	1,74	0,18
2,2'-дихіноліл	2,65	20,3	1,49	0,15

Примітка: 1. Концентрації, моль/дм³: $\text{Pd}(\text{OAc})_2 - 0,14$; лігандів – 0,07; толуолу – 3,76; $\text{AcOH} - 6,7$.

2. V_0 – швидкість утворення PhCH_2OAc , моль PhCH_2OAc /моль Pd-год; за температури 373 К. Час реакції 8 год.

У присутності отриманих кластерів аліфатичні спирти легко окиснюються з утворенням альдегідів, складних ефірів, карбонових кислот та ангідридів (табл. 3):



Таблиця 3. Продукти окиснення аліфатичних спиртів C₂-C₅ у присутності кластера Pd₄Phen(OAc)₂H₄ за температури 323 К та P_{O₂} 0,1 МПа

Субстрат	Концентрація кластера, г/дм ³	V _{O₂} × 10 ⁴ , М/хв ⁻¹	Час реакції, хв	Склад реакційного середовища	
				Речовина	С · 10 ³ , моль/дм ³
Етанол	7,14	158,3	40	CH ₃ CHO	239
				ЮАс	201
				AcOH	27,9
				(Ac) ₂ O	40,3
n-Пропанол	7,08	88,3	50	C ₂ H ₅ CHO	143
				C ₃ H ₇ OCOC ₂ H ₅	96,3
				C ₂ H ₅ COOH	14,6
				(C ₂ H ₅ CO) ₂ O	15,4
n-Бутанол	7,23	20,6	60	C ₃ H ₇ CHO	89,0
				C ₄ H ₉ OCOC ₃ H ₇	3,3
				C ₃ H ₇ COOH	4,7
				(C ₃ H ₇ CO) ₂ O	–

Примітка. V_{O₂} – початкова швидкість поглинання кисню.

Збільшення довжини вуглеводневого ланцюга приводить до зниження загальної швидкості окиснення спиртів. Оцінка співвідношення продуктів окиснення вказує, що зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга вихідного спирту частка ефіру, кислоти та ангідриду в продуктах окиснення знижується, альдегіду – зростає.

Таким чином, відновлення Pd(II) воднем у присутності N-вмісних стабілізуючих лігандів приводить до формування високоактивних і селективних каталітичних систем реакції окиснювального ацетокиснювання толуолу та окиснення спиртів.

Автор висловлює щиро вдячність співробітникам Інституту загальної та неорганічної хімії ім. Н.С. Курнакова РАН д-ру хім. наук С.Г. Сахарову за допомогу при отриманні ПМР-спектрів кластерів, канд. хім. наук Я.В. Салиню за допомогу при отриманні рентгено-електронних спектрів і співробітниці Інституту органічної хімії ім. Н.Д. Зелінського РАН канд. хім. наук Е.А. Федоровській за допомогу у вимірюванні магнітної сприйнятливості зразків.

Література

1. Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Хлор. пром-сть*, 1982, (6), 12.
2. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (6), 1451.
3. Старчевский М.К., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И., *Там же*, 1981, **22** (3), 622.
4. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И., *Изв. АН СССР, Сер хим.*, 1978, (12), 2711.
5. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И., *Там же*, 1979, (8), 1687.
6. Strukul G., Carturan G., *Inorg. Chim. Acta.*, 1979, **35** (1), 99.
7. Гриценко О.В., Багатурянц А.А., Моисеев И.И. и др., *Кинетика и катализ*, 1980, **21** (3), 632.
8. Сальнь Я.В., Старчевский М.К., Столяров И.П. и др., *Там же*, 1983, **24** (3), 743.
9. Вонсовский С.В., *Магнетизм*, Москва, Наука, 1971.

Надійшла до редакції 20 квітня 2001 р.

Кластеры Pd(0) с N-содержащими лигандами как катализаторы реакций окисления толуола и алифатических спиртов

М.К. Старчевский

Бориславский научно-исследовательский институт "Синтез",
Украина, 82300 Борислав, ул. Трускавецкая, 125; факс: (03248) 4-13-69

Восстановление ацетата Pd(II) водородом в растворах N-содержащих лигандов в AcOH приводит к образованию полиядерных гидридокомплексов палладия с постоянным составом, хорошо растворимых в полярных средах. На основе данных элементного анализа, спектроскопии протонного магнитного резонанса, измерения магнитной восприимчивости и данных рентгеноэлектронной спектроскопии гидридокомплексы охарактеризованы в рамках модели, согласно которой катион полученного кластера содержит массивное ядро, а молекулы лигандов координированы атомами Pd на периферии кластерного катиона. Полученные кластеры обладают высокой активностью в катализе реакции окисления толуола и алифатических спиртов.

Pd (0) clusters with N-ligands as catalysts in reactions of oxidation of toluene and aliphatic alcohols

M.K. Starchevskii

*"Syntez" Research Institute,
125, Truskavetska Str., 82300, Boryslav, Ukraine, Fax: (38 03248) 4-13-69*

Reduction of Pd (II) acetate with hydrogen in acetic solutions of N-containing ligands results in polynuclear hydride Pd complexes formation. These complexes are well soluble in polar media and have constant composition. On the basis of elementary analysis data, magnetic susceptibility, electron microscopy and NMR, the model of the hydride complexes has been established that implies bulk cation of metal core co-ordinating with N-ligand molecules. The obtained clusters exhibit high activity in catalysis of oxidation reactions of toluene and aliphatic alcohols.

Вам потрібно знати октанове число бензину ?

У Вас немає коштів на закупівлю установки УИТ-85 ?

У Вас немає приміщення для моторної установки ?

Інститут біоорганічної хімії і нафтохімії НАН України має унікальну, малогабаритну, просту в експлуатації, екологічно чисту лабораторну установку для експрес-аналізу детонаційної стійкості автомобільних бензинів і компонентів за моторним і дослідницьким методами.

Робота приладу ґрунтується на визначенні параметрів реакції холодно-полум'яного окиснення вуглеводневого палива в потоці повітря і у порівнянні теплових ефектів, спричинених продуктом дослідження і еталонною сумішшю.

Прилад дає змогу робити 80–100 аналізів за добу; потребує для аналізу менш ніж 10 г палива (2 мкг на один вимір). Прилад незамінний при рутинних вимірах октанового числа в умовах нафтопереробного заводу, науково-дослідної лабораторії та випробувальної лабораторії нафтобази.

Основні характеристики приладу:

- метод аналізу – метод холодно-полум'яного окиснення вуглеводневої сировини;
- межі виміру 50–100 октанових одиниць (о.о.);
- збіжність – $\pm 0,5$ о.о.;
- час одного виміру – не більше 10 хв;
- час виходу приладу на режим для повторного аналізу – не більше 5 хв;
- час підготовки приладу до роботи – не більше 30 хв;
- час безупинної роботи – 8 год;
- маса – не більше 10 кг.

Прилад і методика виміру проходять атестацію в Українському центрі стандартизації і метрології на відповідність вимогам ДСТУ за моторним і дослідницьким методами.

Телефон: 559-71-30