

К ЮБИЛЕЮ АКАДЕМИКА  
ИЛЬИ ИОСИФОВИЧА МОИСЕЕВА

УДК 544.4:544.7

Нашему учителю Илье Иосифовичу Моисееву посвящается

ОТ ПАЛЛАДИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРАХ  
К НАНОКАТАЛИЗАТОРАМ НА НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2019 г. А. С. Беренблум<sup>а</sup>, В. Я. Данюшевский<sup>а</sup>, Е. А. Кацман<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, кафедра физической химии  
им. Я.К. Сыркина, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

\*e-mail: katsman@aha.ru

Поступила в редакцию 17.02.2019 г.

После доработки 17.02.2019 г.

Принята к публикации 05.03.2019 г.

Обобщены и проанализированы литературные данные по кластерам палладия, полученным взаимодействием растворов соединений Pd(II) с водородом. Сделан вывод о влиянии природы лигандов и условий восстановления на полиядерность кластеров и о автокаталитическом характере их образования. Кластеры палладия становятся активными в селективном гидрировании ацетиленовых и диеновых соединений лишь после обработки их водородом, содержащим следы кислорода, или перекисью водорода. Кластеры, содержащие фосфидные лиганды, активны в гомогенном гидрировании непредельных углеводородов с высокой селективностью, имеющей термодинамическую природу. Основные закономерности синтеза нанокластеров в растворе наблюдаются и при синтезе металлсодержащих наночастиц на поверхности носителей из прекурсоров. Получены катализаторы селективного гидрирования фенилацетилена в жидкой фазе Pd на угле с размером наночастиц  $2.8 \pm 0.2$  нм, что сопоставимо с величиной кластеров в растворе. Механизм восстановления ацетата палладия на угле также является автокаталитическим и похож на такой же процесс в растворах. Изучение кинетики селективного гидрирования фенилацетилена до стирола в присутствии Pd на угле показало, что в рамках механизмов Легмюра, Хиншельвуда и Или–Ридела невозможно адекватно описать экспериментальные данные. Предложено использовать этот механизм в рамках кластерных (полиядерных) активных центров на поверхности частиц Pd, способных адсорбировать более одной молекулы субстратов или их фрагментов на одном центре. Этот подход позволил описать механизмы и других реакций, протекающих в присутствии наноразмерных гетерогенных нанесенных катализаторов, таких как деоксигенация жирных кислот, получаемых из возобновляемого сырья, в парафинах и в олефинах на нанесенных палладиевых и никель-сульфидных катализаторах соответственно.

**Ключевые слова:** палладиевые кластеры, нанесенные гетерогенные катализаторы, синтез углеводородов, кинетика и механизмы реакций, гидрирование, декарбонилирование, декарбоксилирование, деоксигенация, квантово-химическое моделирование.

DOI: 10.1134/S0453881119040014

Илья Иосифович Моисеев занимает особое место в науке и в промышленной реализации ее результатов. Он является родоначальником идей, которые определили и продолжают определять развитие важнейших направлений в химии и катализе. Одним из этих направлений, по нашему мнению, является синтез кластеров металлов, в частности палладия и его аналогов, и их использование в катализе практически важных реакций.

В настоящем обзоре обобщены работы в этой области, которая была сформулирована Моисеевым И.И. и развита им, его учениками и их сотрудниками.

КЛАСТЕРЫ ПАЛЛАДИЯ  
И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
В ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

Еще в 1975 г. И.И. Моисеев с сотр. обнаружили, что активность комплексов Pd(II) по отношению к молекулярному водороду определяется основностью лигандов, находящихся в координационной сфере центрального атома [1]. Так, было показано, что комплексы палладия, содержащие более сильные основания (по сравнению с хлорид-ионом), такие как ацетатная группа, восстанавливаются водородом в более мягких условиях (20–70°C и давление 1 атм). Детальное исследова-

ние реакции  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  с водородом в бескислороженном диметилформамиде (ДМФА) показало, что основным продуктом реакции является диамагнитный биядерный комплекс Pd(0) состава  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  [2–4]. Эта реакция протекает через медленное образование промежуточного комплекса Pd(I) состава  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{OAc})_2$ . Она идет по автокаталитическому механизму, в соответствии с которым образовавшийся комплекс Pd(0) быстро взаимодействует с исходным соединением Pd(II) с образованием промежуточного соединения Pd(I), катализируя процесс в целом. Получающиеся в реакции восстановления комплексы не активны в гидрировании непредельных соединений.

Оказалось, что каталитическая активность фосфиновых комплексов Pd(II), Pd(I) и Pd(0) возникает только после их контакта с водородом, содержащим хотя бы следы кислорода. Как было установлено, при реакции  $\text{H}_2$  с  $\text{O}_2$  в растворах комплексов  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  или  $[\text{Ph}_3\text{PPd}(\text{OAc})_2]_2$  образуется перекись водорода и одновременно возникает каталитическая активность. Такой же эффект наблюдался при действии  $\text{H}_2\text{O}_2$  на раствор  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2$  без обработки его смесью водорода с кислородом. Похожим образом ведет себя и комплекс, в котором фенил (Ph) заменен на бутил (Bu).

Из каталитически активных растворов выделен кластер состава  $[(\text{PhP})_2\text{Pd}_5]_n$  [5], в котором, по данным физико-химических исследований, отсутствуют связи Pd–H и Pd–Ph. Это соединение в ДМФА не поглощает водород (20°C, 1 атм), но обратимо взаимодействует с непредельными соединениями (алкадиенами и алкинами). Таким образом, было показано, что катализатором в этих системах являются не гидриды палладия, как это считалось ранее, а кластеры палладия. Низкая растворимость полученного пятиядерного кластера и лишь в таком полярном растворителе, как ДМФА, не позволила определить его молекулярную массу. Как показали дальнейшие исследования процессов формирования активных комплексов в родственных системах, выделенный кластер может принадлежать к семейству коллоидных металлов или же наночастиц, стабилизированных связанными на их поверхности остатками дефенилированного  $\text{PPh}_3$  [6]. Аналогичные системы были получены также и в воде с использованием в качестве лиганда сульфированного фосфина состава  $\text{P}(\text{Ph}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$  [7–10].

Эти новые для 70-х гг. прошлого века каталитические системы вызвали интерес и у других исследователей. Так, ими были изучены реакции других фосфиновых комплексов палладия с водородом, причем схема восстановления напоминает изложенную выше [11–13]. Продуктами реакции являлись также каталитически активные частицы Pd(0), содержащие дефенилированные лиганды –  $\text{PPh}_2$  и  $\text{PPh}$ , причем активными в гидрировании олефинов и алкинов (растворитель толуол) в исследованных ими системах были на-

ночастицы размером 3–5 нм [11–13]. Нельзя исключить, что и кластеры палладия состава  $[(\text{PhP})_2\text{Pd}_5]_n$  [5] имеют близкие размеры.

Школой И.И. Моисеева были синтезированы каталитически активные гигантские палладиевые кластеры [14, 15]. На основании большого комплекса физико-химических исследований было предположено, что эти соединения представляют собой металлческое ядро (561 ат. Pd), окруженное и стабилизированное лигандами. Размер таких частиц оценивается в 2–3 нм. Работы по гигантским палладиевым кластерам и их активности в катализе обобщены в ряде обзоров (например, в [16]). Позднее были синтезированы кластеры, в которых предполагается наличие около полутора и двух тысяч атомов палладия [17]. В кристаллическом виде выделены кластеры, содержащие  $\text{Pd}_{145}$  и  $\text{Pd}_{157}$ , и их строение доказано методом рентгеноструктурного анализа [18, 19].

Особо отметим, что такие частицы по своим размерам уже близки к размерам частиц металлов, нанесенных на твердые носители (о некоторых из них будет сообщено ниже). Таким образом, можно полагать, что упомянутые большие кластеры палладия являются промежуточным звеном между обычными металлокомплексными соединениями в растворах (гомогенные катализаторы) и нанокатализаторами на носителях (гетерогенные катализаторы).

Кластеры  $[(\text{PhP})_2\text{Pd}_5]_n$  в растворах ДМФА проявляют высокую активность в селективном гидрировании алкинов и диенов до олефинов. Так, скорость гидрирования пентадиена-1,3 (20°C и 1 атм) составляет 1000 моль г-ат $_{\text{Pd}}^{-1}$  мин $^{-1}$  при селективности, близкой к 100%. Скорость гидрирования индивидуальных пентенов меньше на порядок. Исследование кинетики гидрирования пентадиена-1,3 и фенилацетилена [20] показало, что реакция гидрирования непредельных соединений включает следующие основные стадии: обратимое связывание активного центра с молекулой субстрата и необратимую стадию гидрирования до продукта с одновременной регенерацией исходного активного центра.

Высокая селективность процесса гидрирования диеновых и ацетиленовых соединений обусловлена высокими константами связывания этих субстратов с активными центрами по сравнению с продуктами реакции – соответствующими олефинами. Так, например, измеренная спектрофотометрически константа равновесия кластера с фенилацетиленом составляет  $7.2 \times 10^4$  л/моль, и кластер, в согласии с кинетическими данными, существует в растворах преимущественно в связанных с молекулой субстрата формах, которые и подвергаются гидрированию до олефинов. Константы равновесия кластера с соответствующими олефинами меньше на 2–4 порядка, чем у диеновых и ацетиленовых соединений, что и является причиной высокой селективности катализатора. Другими

словами, селективность кластеров палладия в растворах имеет термодинамическую природу.

В отличие от существующих гомогенных катализаторов гидрирования этот кластер также катализирует гидрирование нитробензола и салицилового альдегида [21]. Кроме того, водорастворимый кластер палладия активен в реакциях восстановления аллилового спирта [22] и гидратации олефинов [23].

Еще одной интересной особенностью кластерных палладиевых катализаторов оказалась их реактивация в процессе гидрирования алкинов и диенов при отравлении сернистыми соединениями – типичными ядами, присутствующими в различных видах перерабатываемых нефтепродуктов [24]. Так, было установлено, что в отсутствие сернистых соединений алкин восстанавливается с постоянной скоростью в растворах  $[(\text{PhP})_2\text{Pd}_5]_n$  в ДМФА (20°C, 1 атм). При добавлении в раствор меркаптанов (например, бензилмеркаптана) скорость гидрирования, как и следовало ожидать, сильно падает. Однако быстро (через 5 мин) активность катализатора восстанавливается. Исследование этого необычного явления показало, что при действии меркаптана на кластер быстро образуется неактивное в гидрировании соединение, содержащее Pd–S-связь. Затем алкин (алкадиен) внедряется по этой связи с образованием связи Pd–C. Гидрогенолиз ее приводит к регенерации палладиевого кластера. Кластерный катализатор был испытан с положительными результатами на пилотной установке гидрирования ацетилена в пирогазе [25].

Таким образом, приведенные выше исследования показали, что для того чтобы при восстановлении водородом исходных соединений Pd(II) получались кластеры палладия, а не компактный металл, необходим правильный выбор условий восстановления, аниона кислоты и других лигандов, стабилизирующих образующиеся наночастицы (например, соединения, содержащие фосфор или азот). Кроме того, важны концентрация исходного соединения в растворе и условия восстановления.

Как оказалось позднее, эти принципы в числе других могут быть использованы для получения нанокатализаторов на носителях, в которых роль лигандов, стабилизирующих продукты восстановления от укрупнения, выполняет, вероятно, носитель.

#### СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЕОКСИГЕНАЦИЕЙ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Идеи И.И. Моисеева о влиянии природы лигандов в исходных соединениях Pd(II) на размеры и свойства наночастиц палладия в растворах ста-

ли определяющими для выбора нами дальнейших направлений исследования при синтезе гетерогенных катализаторов. Были получены нанесенные нанокатализаторы на основе палладия и угля в качестве носителя.

#### *Синтез и исследования катализаторов Pd на угле*

Хорошо известно, что углеродные носители, как правило, характеризуются высокой величиной удельной поверхности (до 1200 м<sup>2</sup>/г) и могут содержать участки (а иногда и всю поверхность, как в графите), имеющие ароматическое строение. Существует мнение [26, 27], что углеродные носители можно рассматривать как трехмерный полифункциональный макролиганд.

При исследовании кинетики реакции ацетата палладия, предварительно осажденного на углеродный носитель Vulcan XC-72 (с удельной поверхностью ~250 м<sup>2</sup>/г), с водородом в диапазоне температур 50–120°C с привлечением результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что восстановление диацетата палладия на угле протекает по автокаталитическому механизму, имеющему черты, сходные с аналогичным процессом в растворах ДМФА [28].

Полученные данные позволили сравнить особенности механизма восстановления ацетата Pd(II) водородом в растворе (на примере его  $\text{PPh}_3$ -комплексов) и на поверхности носителя. Реакция является автокаталитической и в растворе, и на носителе. Соединения Pd(0) реагируют с соединениями Pd(II), образуя соединения Pd(I). Кроме того, соединения Pd(II) и Pd(I) восстанавливаются гидридами палладия(0). Все это и приводит к автокатализу. В обоих случаях исходные соединения Pd(II) относительно медленно восстанавливаются молекулярным водородом с образованием соединений Pd(I), причем на поверхности тримерная, димерная и мономерная формы ацетата палладия(II) проявляют разную реакционную способность. Это порождает сильную зависимость скорости реакции от концентрации палладия на поверхности носителя, поскольку эти формы обратимо превращаются друг в друга.

Однако есть существенное отличие в деталях протекания реакции в растворе и на поверхности – по-разному происходит восстановление соединений Pd(I). Если в растворе соединения Pd(I) восстанавливаются существенно быстрее, чем соединения Pd(II), то на поверхности наблюдается обратная картина. При соответствующем выборе температуры и времени восстановления водородом это приводит к накоплению соединений Pd(I) в количестве до 50% от общего содержания металла, что довольно необычно. Причиной может быть вытекающее из кинетической модели восстановление мономерной формы Pd(II) до Pd(0), чего не происходит в растворе, где такая мономерная форма не обнаруживается. Следовательно, можно полагать, что соотношение скоро-

стей восстановления водородом Pd(II) до Pd(I) и Pd(I) до Pd(0) зависит от условий реакции, состава комплексов и свойств лигандов или носителей.

Результаты исследования взаимодействия соединений Pd(II), нанесенных на углеродный носитель Vulcan XC-72, с водородом методами кинетического моделирования, РФЭС и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволили получить гетерогенные нанокатализаторы селективного гидрирования ацетиленов, в которых частицы палладия имеют средний размер  $2.8 \pm 0.2$  нм при концентрации палладия 9.1% и температуре восстановления 120°C.

Эти исследования открывают возможность синтеза материалов с регулируемым соотношением палладия в различных степенях окисления, что может быть весьма полезным для создания катализаторов с необычными свойствами. В первую очередь это относится к синтезированным нами катализаторам с высоким содержанием Pd(I).

Нанокатализатор с использованием в качестве прекурсора диацетата палладия был получен и на силикагеле [29]. По сравнению с углеродом на этом материале восстановление палладия можно проводить при более низкой температуре (25–50°C), причем формирующиеся более мелкие частицы обладают более широким распределением по размерам ( $1.7 \pm 0.7$  нм).

Катализатор, полученный восстановлением диацетата палладия на углеродном носителе, эффективен при гидрировании фенилацетилена в ДМФА (температура 25–50°C, 1 атм). Он обеспечивает высокую скорость гидрирования в стирол  $7.1 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup> с селективностью 94% [30]. Близкие показатели имеет и катализатор на силикагеле [31]. Отметим, что применяемый в промышленности палладий на угле в тех же условиях существенно менее эффективен (скорость  $2.9 \times 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup> мин<sup>-1</sup> и селективность 92%).

#### *Палладиевые нанокатализаторы на оксидных носителях в декарбонилировании стеариновой кислоты в парафины*

Интересным применением палладиевых нанокатализаторов на носителях является декарбонилирование непищевых масел и жиров, а также кислот, получаемых из них, в парафиновые углеводороды топливного состава. Это направление в катализе остается весьма актуальным и в настоящее время в связи с задачей получения топлив из не нефтяного сырья [32].

В качестве модельной реакции было изучено декарбонилирование стеариновой кислоты (St). И в этой реакции оказались активными катализаторы, полученные восстановлением ацетата палладия водородом на носителе. Так, в присутствии контакта, содержащего 0.5% Pd на WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, реакция протекает весьма эффективно. При 350°C конверсия кислоты в атмосфере водорода за 6 ч

является количественной, однако селективность по парафинам C<sub>17</sub>–C<sub>18</sub> составляет всего 56%. Снижение температуры до 300°C приводит к 100%-ной селективности при сохранении величины конверсии ~100%. Сокращение времени до 1.5 ч уменьшает конверсию до 77% [33].

Нами было установлено, что дисперсность образующихся при восстановлении исходных соединений палладия водородом зависит от их концентрации на различных оксидных носителях. Так, при концентрации палладия 0.5% на оксиде алюминия (по данным СЭМ) наблюдается уни-модальное распределение образовавшихся металлических наночастиц размером  $3.5 \pm 0.6$  нм. При увеличении концентрации Pd до 5% отмечается бимодальное распределение со средними размерами частиц  $9.7 \pm 2.2$  и  $16.2 \pm 1.6$  нм. После эксплуатации катализатора 0.5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 350°C размер наночастиц увеличивается до  $6.0 \pm 1.3$  нм [34].

#### *Селективное получение олефинов из стеариновой кислоты*

Эта реакция имеет большое значение как для развития научных основ катализа, так и для создания промышленных процессов, базирующихся на возобновляемом сырье [35]. В последнее время появились работы, в которых было показано, что осерненные Ni-, Co- и Mo-катализаторы, в том числе и полученные из нитрата никеля на носителях, наряду с деоксигенацией с образованием парафинов способствуют декарбонилированию жирных кислот с образованием олефинов [36]. При этом отношение вкладов двух рассматриваемых направлений меняется для разных катализаторов от 0.3 до 4.2.

Как уже отмечалось выше, важную роль в получении эффективных катализаторов играют лиганды в исходном соединении металла. Нам удалось установить, что при использовании в качестве прекурсора сульфата Ni восстановлением его водородом непосредственно на поверхности оксида алюминия и силикагеля образуются сульфиды никеля. Они катализируют исследуемую реакцию практически только в сторону декарбонилирования, а селективность образования олефинов в начальный период может быть >90% [35, 37]. Полученные катализаторы можно рассматривать как нанесенные нанокластеры. Так, по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в катализаторе с содержанием 6% никеля присутствуют частицы сульфидов никеля, размеры которых составляют  $3.1 \pm 1.0$  нм (на оксиде алюминия) и  $5.2 \pm 1.2$  нм (на силикагеле) [38]. Исследования каталитических свойств этих материалов также показали, что процесс ускоряется при замене оксида алюминия на силикагель, а селективность возрастает при промотировании их серебром [39].

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ  
НА НАНЕСЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
НАНОКАТАЛИЗАТОРАХ

Общеизвестно, что в ставших классическими механизмах протекания гетерогенных каталитических реакций Ленгмюра, Хиншеллуда и Или–Ридела предполагается, что хотя бы один из реагентов обратимо адсорбируется на активном центре. При этом активный центр (**Z**) связывает только одну молекулу.

В последнее время стало понятно, что в рамках этого допущения невозможно адекватно описать кинетику некоторых каталитических реакций, например селективного гетерогенно-каталитического гидрирования ацетилена на нанесенном палладиевом катализаторе, в том числе с поверхностным распределением активного компонента. Для решения этой задачи пришлось предположить, что реакция протекает по механизму Ленгмюра, однако **Z** (вероятно, это ансамбль из нескольких атомов на поверхности металла или кластер) адсорбирует более одной (в данном случае две) молекулы неопределенных субстратов. Это предположение позволило достичь хорошего согласия кинетической модели с экспериментальными данными. Формальный кинетический порядок этой реакции с ростом концентрации ацетилена постепенно изменяется от положительного первого до отрицательного второго [40]. Очевидно, что изложенное выше предположение становится еще более обоснованным для наночастиц металлов, наружные атомы которых обладают значительными координационными возможностями [41].

Кинетика селективного гетерогенно-каталитического гидрирования фенилацетилена (**ФА**) в жидкой фазе на Pd/C также не могла быть адекватно описана структурной моделью традиционного типа, поскольку не позволяла точно описать скорость образования этилбензола, особенно при малых и больших степенях превращения, а следовательно, и селективность реакции. И в этом случае оказалось, что для решения задачи достаточно допустить, что активный центр может одновременно связывать не только одну, но и две молекулы неопределенных субстратов (**ФА** и стирола (**СТ**)). Таким образом, как и в случае гидрирования ацетилена в этилене, селективность реакции количественно описывается вплоть до 98–99%-ной степени превращения **ФА** [42].

Различная реакционная способность образующихся адсорбционных комплексов по отношению к водороду приводит к образованию соответствующих продуктов реакции. Так, в начале реакции, в отсутствие **СТ**, побочное образование небольшого количества этилбензола (**ЭБ**) происходит за счет непосредственного гидрирования **ФА** водородом, связанным в адсорбционном комплексе состава  $Z(\text{ФА})(\text{H}_2)_2$ . При высокой степени превращения **ФА** главным поставщиком **СТ** становится адсорбционный комплекс состава  $Z(\text{ФА})(\text{СТ})\text{H}_2$ ,

а **ЭБ** – комплекс  $Z(\text{СТ})_2\text{H}_2$ . Важно еще раз отметить, что причина высокой селективности палладиевых кластеров в растворах и нанесенных на поверхность гетерогенного катализатора наночастиц одинаковая и имеет термодинамическую природу.

Другим примером применения упомянутых подходов являются исследования по получению углеводов жидкофазной деоксигенацией жирных кислот на нанесенных нанокатализаторах. В качестве модели для изучения кинетики реакции была взята стеариновая кислота (**St**). Установлено, что адекватные структурные модели кинетики этой сложной реакции можно получить лишь при использовании гипотез, в которых активный центр способен связывать до четырех молекул или их фрагментов [43].

Полученные кинетические данные согласуются с механизмом, на основании которого основные превращения стеариновой кислоты протекают в двух направлениях. В адсорбционном комплексе состава  $Z(\text{H}_2\text{O})(\text{St})$  она подвергается сложному превращению, в котором определяющим является разрыв связи углерод–углерод (между алкилом и карбоксильной группой) с образованием связанных на **Z** гептадецена, гидридного водорода и  $-\text{COOH}$  (фрагмента муравьиной кислоты). В пользу этого механизма говорит впервые обнаруженная в катализате муравьиная кислота. Основными конечными продуктами являются гептадекан и углекислый газ. Иными словами, происходит декарбоксилирование **St**. В отличие от этого в адсорбционном комплексе состава  $Z(\text{H}_2)(\text{St})$  деоксигенация протекает в направлении декарбонилирования **St** с образованием гептадецена, оксида углерода и воды. Поэтому соотношение водорода и паров воды влияет на состав первичных продуктов реакции. Отметим, что на палладиевом катализаторе к концу реакции гептадецены полностью восстанавливаются до гептадекана.

Квантово-химическое моделирование механизма деоксигенации карбоновых кислот было проведено на примере пропановой кислоты и тетраэдрического кластера Pd<sub>4</sub>, наименьшего из обладающих объемным строением. Полученные результаты [44] хорошо согласуются с механизмом реакции, предложенным на основании кинетических данных. Показано, что даже на таком относительно небольшом кластере палладия может происходить связывание четырех фрагментов реактантов (пропановой кислоты и водорода), что говорит о достаточно больших координационных возможностях такого активного центра. Общей и скоростьюопределяющей стадией для декарбоксилирования (1) и декарбонилирования (2) является разрыв C–C-связи, так как переходное состояние этой стадии имеет максимальную энергию для обоих маршрутов. Несмотря на термодинамическую предпочтительность маршрута 1, с кинетической точки зрения маршрут 2 является более выгодным (быстрым). Экспериментальные

данные (соотношение выделяющихся в реакции CO и CO<sub>2</sub>, а также обнаружение олефинов при малых степенях превращения St) полностью подтверждают этот вывод. Похожие результаты были получены и для кластера Pd<sub>15</sub> [43].

При изучении кинетики и механизма реакции селективного превращения St в соответствующие олефины были получены интересные результаты по характеру взаимодействия субстрата с активным центром катализатора [37]. Оказалось, что и в этом случае структурные модели кинетики, адекватно описывающие экспериментальные данные, должны включать адсорбционные комплексы активного центра, в которых с ним связано до четырех молекул реагентов или их фрагментов.

Квантово-химическое моделирование этой реакции [37] было проведено с использованием в качестве моделей активных центров катализатора 15-ядерных кластеров Ni, содержащих различное количество замещающих Ni атомов серы, а именно: Ni<sub>15</sub>, Ni<sub>14</sub>S, Ni<sub>13</sub>S<sub>2</sub>, Ni<sub>12</sub>S<sub>3</sub> и Ni<sub>11</sub>S<sub>4</sub>. Расчеты показали, что введение атомов S в модель никелевого активного центра вызывает удлинение связей металл–металл, “деформируя” поверхность никеля. В частности, в случае Ni<sub>11</sub>S<sub>4</sub> возможен практически полный разрыв одной из связей Ni–Ni, что приводит к увеличению координационной ненасыщенности каждого из этих двух атомов никеля или, другими словами, к росту числа вакансий для связывания кислоты, подвергающейся деоксигенации, а также образующихся фрагментов ее молекулы. В свою очередь это приводит к снижению свободной энергии активации разрыва связи C–C. Однако повышение доли серы улучшает показатели катализатора не беспредельно. При большом значении соотношения S/Ni предпочтительным становится формирование фрагментов Ni–S–Ni [45] взамен связей Ni–Ni, что дестабилизирует кластер, а также может затруднять взаимодействие атомов никеля с молекулой стеариновой кислоты. Известно, что высокое содержание сернистых соединений в сырье или предварительное полное осернение катализаторов (соотношение S/Ni близко к 1 [46]) может снижать их эффективность или вызывать полную дезактивацию Ni-катализатора в реакции гидродеоксигенации [47].

Важной, на наш взгляд, является показанная расчетами наибольшая в ряду рассмотренных кластеров термодинамическая стабильность кластера Ni<sub>11</sub>S<sub>4</sub> или, другими словами, возможность использования его в качестве модели координационно-ненасыщенного активного центра. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными: содержание серы в исследованном нанесенном нанокатализаторе близко к указанной формуле (атомное соотношение S/Ni составляет ~0.4).

По данным квантово-химического моделирования в реакции селективного декарбонилирования в присутствии никель-сульфидных нанокатализаторов на носителях, как и на палладии, клю-

чевой стадией процесса является разрыв углерод-углеродной связи R–COOH в молекуле кислоты. При этом энергия Гиббса активации стадии разрыва C–C-связи пропановой кислоты на поверхности на Ni<sub>11</sub>S<sub>4</sub> при 350°C наименьшая в рассмотренном ряду кластеров [37].

Кинетическим моделированием установлено, что промотирование никель-сульфидного катализатора на оксиде алюминия серебром улучшает его показатели [39], в частности за счет изменения состава адсорбционных комплексов активных центров с участниками реакции [48].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы школы И.И. Моисеева, его учеников и сотрудников заложили основы “конструирования” кластеров палладия, содержащих на своей поверхности органические стабилизирующие лиганды. Эти принципы были использованы учеными в разных странах для создания новых гомогенно-каталитических систем.

Основываясь на этих идеях, синтезированы нанесенные нанокатализаторы селективного гидрирования ацетиленовых соединений и получения парафинов и олефинов из жирных кислот. Изучена эффективность катализаторов на основе Pd и Ni, определены размеры частицы активного вещества в них. Найдены общие черты в механизмах образования нанокластеров в растворах и наночастиц Pd на различных носителях. Это дает основание считать, что поверхность носителя играет роль лигандов, которые в случае растворимых кластеров препятствуют их укрупнению. Более того, механизмы реакций селективного гидрирования в растворах и на каталитической поверхности весьма близки. Анализ литературных данных показывает, что невозможность полноценного описания кинетики гетерогенно-каталитических реакций гидрирования и деоксигенации в рамках классических моделей Ленгмюра, Хиншеллуда и Или–Ридела обусловлена ограничением Ленгмюра о связывании только одной молекулы субстрата с одним активным центром катализатора. Снятие этого ограничения и использование предположения о полиядерной (кластерной) модели активного центра, способного в силу своих координационных возможностей связывать более одной молекулы участников реакции, позволило полностью описать кинетику и механизм превращения ацетиленовых соединений и органических кислот в соответствующие продукты. Это предположение согласуется с результатами квантово-механического моделирования строения активных центров и деталей механизмов протекающих на них реакций.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят д-ра хим. наук В.Р. Флида и д-ра хим. наук Р.С. Шамсиева за проведенные совместные исследования, а канд. хим. наук

Т.А. Подоппелову, канд. хим. наук Х.А. Аль-Вадхава, канд. хим. наук П.С. Кузнецова и аспиранта В.М. Карпова за помощь в экспериментальных работах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренблом А.С., Лахман Л.И., Моисеев И.И., Радченко Е.Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 11. С. 2417.
2. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 12. С. 2711.
3. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1687.
4. Nefedov V.I., Salyn Yu.A., Moiseev I.I., Sadovskii A.F., Veremblyum A.S., Mund S.L. // *Inorganica Chemica Acta*. 1979. V. 35. P. 343.
5. Беренблом А.С., Книжник А.Г., Мунд С.Л., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 9. С. 9.
6. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М: Академкнига, 2008. С. 918.
7. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 773.
8. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 9. С. 2153.
9. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 2. С. 235.
10. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 514.
11. Бельх Л.Б., Черенкова Т.В., Шмидт Ф.К. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 6. С. 446.
12. Шмидт Ф.К., Бельх Л.Б., Черенкова Т.В. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 182.
13. Шмидт Ф.К., Бельх Л.Б., Горемыка Т.В. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 683.
14. Моисеев И.И., Варгафтик М.Н. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 12. С. 1931.
15. Moiseev I.I., Vargaftik M.N. Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Complexes / Eds. Cotton F.A., Adams R.L. N.Y.: Wiley-VCH, 1998. № 4. P. 395.
16. Козицына Н.Ю., Моисеев И.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 1. С. 51.
17. Schmid G., Harms M., Malm J.-O., Bovin J.-O., van Ruitenbeck J., Schmid G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 2046.
18. Tran N.T., Powell D.R., Dahl L.F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. P. 4121.
19. Mednikov E.G., Jewell M.C., Dahl L.F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 11619.
20. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Данилова Л.Г., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 677.
21. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Данилова Л.Г., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 8. С. 1761.
22. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 514.
23. Беренблом А.С., Туркова Т.В., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 235.
24. Беренблом А.С., Мунд С.Л., Данилова Л.Г., Горанская Т.П., Малиновский А.С., Моисеев И.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 8. С. 1926.
25. Чернухина В.Г., Беренблом А.С., Лахман Л.И., Зеленцова Н.И., Гобунова Л.Ю., Малиновский А.С., Суворова Г.С., Радченко Е.Д. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1980. № 5. С. 29.
26. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 281.
27. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Voronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. // *Carbon*. 1997. V. 35. № 1. P. 73.
28. Беренблом А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 305.
29. Беренблом А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Королева А.А. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 106.
30. Аль-Вадхав Х.А. Дисс. ... канд. хим. наук. М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2011.
31. Беренблом А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 125.
32. Process Development for Renewable Materials / Eds. Imhof P., van der Waal J.C. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. 420 p.
33. Беренблом А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоппелова Т.А., Флид В.Р. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 317.
34. Подоппелова Т.А. Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013.
35. Беренблом А.С., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 433.
36. Brillouet S., Baltag E., Brunet S., Richard F. // *Appl. Catal. B. Environ.* 2011. V. 148–149. P. 201.
37. Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Беренблом А.С. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 159.
38. Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Karpov V.M., Kuznetsov P.S., Shishilov O.N., Beremblyum A.S. // *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59. № 6. P. 622.
39. Данюшевский В.Я., Мурзин В.Ю., Кузнецов П.С., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Храмов Е.В., Зубавичус Я.В., Беренблом А.С. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 66.
40. Жванецкий И.М., Клебанова Ф.Д., Кацман Е.А., Беренблом А.С. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 31. № 4. С. 888.
41. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
42. Беренблом А.С., Аль-Вадхав Х.А., Кацман Е.А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 125.
43. Беренблом А.С., Подоппелова Т.А., Шамсиев Р.С., Данюшевский В.Я. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 634.
44. Беренблом А.С., Подоппелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 342.
45. Sowa H., Ahsbabs H., Schmitz W. // *Phys. Chem. Miner.* 2004. V. 31. № 5. P. 321.
46. Пат. № 2197323 RU, 2003.
47. Mortensen P.M., Gardini D., Carvalho H.W.P., Damsgaard C.D., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Wagner J.V., Jensen A.D. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3672.
48. Кацман Е.А., Беренблом А.С., Данюшевский В.Я., Карпов В.М., Кузнецов П.С., Леонтьева С.В., Флид В.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 2018. № 12. С. 2224.