

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА СВОЙСТВА Pd–P-КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРИРОВАНИИ АЛКИЛАНТРАХИНОНОВ

© 2019 г. Л. Б. Белых^{а, *}, Т. П. Стеренчук^а, Н. И. Скрипов^а, В. В. Акимов^б, В. Л. Таусон^б, А. С. Романченко^с, К. Л. Гвоздовская^а, С. Б. Санжиева^а, Ф. К. Шмидт^а

^аИркутский государственный университет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^бФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

^сФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 22.04.2019 г.

Принята к публикации 07.06.2019 г.

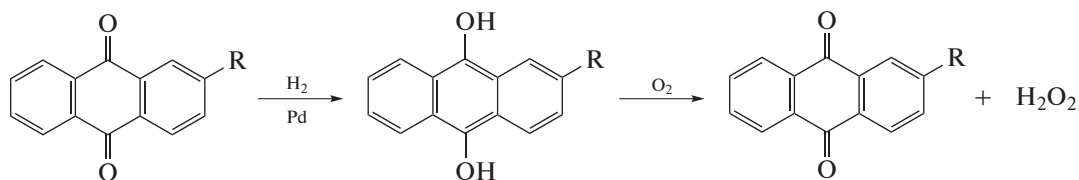
Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано состояние поверхностного слоя Pd–P-катализатора, проявляющего высокую селективность в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона. Формирование катализатора из Pd(acac)₂ и белого фосфора в водороде в среде толуол–октанол-1 приводит к образованию Pd–P-наночастиц, поверхность которых обогащена электронодефицитным палладием, находящимся, по-видимому, в составе 2D-аморфизованного слоя на основе твердого раствора Pd и P. Октиловые эфиры фосфорных кислот, адсорбируясь на поверхности, выступают в качестве стабилизаторов. Рассмотрена связь между свойствами Pd–P-катализатора в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона и состоянием поверхностного слоя.

Ключевые слова: гидрирование, 2-этил-9,10-антрахинон, палладий-фосфорные катализаторы, селективность, РФЭС

DOI: 10.1134/S0453881119060030

Хемоселективное гидрирование алкилантрахинонов до алкилантрагидрохинонов и последующее окисление алкилантрагидрохино-

нов кислородом является основным промышленным методом получения пероксида водорода [1]



Алкилантрахиноны

Алкилантрагидрохиноны

При этом гидрирование алкилантрахинонов неизменно сопровождается побочными процессами, снижающими выход целевого продукта. К ним относятся, прежде всего, реакции гидри-

рования ароматических колец и гидрогенолиз связи С–ОН в образующемся алкилантрагидрохиноне [2]. Для повышения выхода пероксида водорода используют различные подходы. В про-

Сокращения: ОКР – область когерентного рассеяния, ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, РФА – рентгенофазовый анализ, РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, FWHM – полуширина спектральных линий на половине максимума, EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия.

мышленности с целью уменьшения вклада побочных процессов каталитическое гидрирование алкилантрахинона проводят не до полного его превращения, так что конверсия алкилантрахинона обычно не превышает 60% [2]. В этой связи целесообразна разработка новых высокоселективных катализаторов, которые восстанавливают только карбонильную группу алкилантрахинонов, не ускоряя гидрогенолиз связи С–ОН алкилантрагидрохинонов и не затрагивая ароматическое кольцо.

В качестве катализаторов гидрирования алкилантрахинонов используют преимущественно нанесенные палладиевые катализаторы, селективность которых изменяют добавлением промоторов [3] или путем модифицирования поверхности носителя [4, 5]. Коллоидные растворы наночастиц служат наиболее удобными моделями для исследования каталитических систем и оптимизации их свойств. На примере коллоидных растворов Pd нами ранее было показано [6], что только изменением размера частиц палладия невозможно повысить его селективность в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона. Наряду с гидрированием С=О-группы 2-этил-9,10-антрахинона крупные звездчеподобные кристаллиты палладия ($\sim d = 127$ нм) ускоряли преимущественно гидрогенолиз связи С–ОН, в то время как малые нанокластеры палладия ($d = 1.5\text{--}2.5$ нм) катализировали гидрирование ароматических колец 2-этил-9,10-антрагидрохинона. Модифицирование палладиевого катализатора фосфором позволило повысить выход пероксида водорода с 69 до 96–98% [6].

Для установления причин модифицирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов гидрирования в настоящей работе нами проведено исследование фазового состава и состояния поверхностного слоя Pd–P-катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Растворители (бензол, толуол и октанол-1) очищали по стандартным методикам [7]. Для более глубокой осушки бензол и толуол подвергали дополнительной перегонке над LiAlH_4 с использованием ректификационной колонки. Октанол-1 перегоняли дважды (обычная перегонка и перегонка над октиллатом натрия) в вакууме (2 мм рт. ст.) при 59°C. Все растворители хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах над молекулярными ситами 4A.

Бис-(ацетилацетонат) палладия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ получали согласно методике [8] с последующей перекристаллизацией из ацетона.

Белый фосфор непосредственно перед применением механически очищали от поверхностных продуктов окисления и промывали в безводном бензоле. Раствор белого фосфора в бензоле готовили и хранили в инертной атмосфере в сосуде типа “палец”, предварительно вакуумированном и заполненным аргоном. ^{31}P ЯМР, δ , м. д.: –520 (с).

Способы получения Pd–P-катализатора

Способ 1. Pd–P-катализатор (*in situ*) для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) готовили тем же способом, как и при изучении его свойств в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона. К раствору $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.0152 г, 5×10^{-5} моль) в 7 мл толуола, помещенному в термостатируемый сосуд “утка”, в токе водорода приливали по каплям 1 мл раствора фосфора в бензоле (1.5×10^{-5} моль в расчете на атомную форму фосфора) и перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин. Затем добавляли октанол-1 (10 мл), повышали температуру до 90°C и формировали катализатор при интенсивном перемешивании реакционной смеси в водороде в течение 30–45 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{acac})_2$. Превращение $\text{Pd}(\text{acac})_2$ контролировали методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630$ л см $^{-1}$ моль $^{-1}$). Полученный коллоидный раствор черно-коричневого цвета охлаждали до 30°C. Каплю раствора Pd–P-катализатора наносили на науглероженную медную сетку (200 меш) и высушивали при комнатной температуре в боксе в инертной атмосфере.

Способ 2. Pd–P-катализатор для исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофазового анализа (РФА) готовили следующим образом. К раствору $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.4566 г, 1.55×10^{-3} моль) в 68 мл толуола, помещенному в термостатируемый сосуд “утка”, в токе водорода приливали по каплям 3.1 мл раствора фосфора в бензоле (4.5×10^{-4} моль в расчете на атомную форму фосфора) и перемешивали в течение 5 мин при комнатной температуре. Затем добавляли октанол-1 (44.5 мл), температуру повышали до 90°C и формировали катализатор при интенсивном перемешивании реакционной смеси в водороде в течение 30–45 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{acac})_2$. По окончании реакции сформированную каталитическую систему охлаждали до комнатной температуры и переносили в инертной атмосфере в сосуд типа “палец”. Растворители (2/3 объема) отгоняли в вакууме и добавляли диэтиловый эфир до образования осадка черного цвета. Осадок промывали последовательно бензолом и диэтиловым эфиром в атмосфере аргона и высушивали в вакууме (50°C/1 мм рт. ст.). Выход составлял 0.1090 г.

Методы исследования

УФ-спектры растворов катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 0.01 см. Контроль за превращением $\text{Pd}(\text{acac})_2$ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630$ л см $^{-1}$ моль $^{-1}$).

Дополнительно продукты взаимодействия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ с элементарным фосфором анализировали на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010

Ultra Shimadzu (Япония), снабженном капиллярной колонкой GsBP · 5MS длиной 30 м с фазой поли(5% дифенил, 95% диметилполисилфениленсилоксан). Ионизацию проводили под действием электронного удара, энергия ионизации составляла 70 эВ. Полученные масс-спектры сравнивали с литературными данными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05).

Анализ образца Pd–P-катализатора методом РФА проводили на дифрактометре XRD-7000 S (“Shimadzu Co.”, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе Tescnai G² (“FEI”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Изображения записывали с помощью CCD-камеры (“Soft Imaging System”, Германия). Микроскоп был оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX, Phoenix) с полупроводниковым Si(Li)-детектором. Параметры изображений частей на снимках измеряли с помощью программ iTEM 5.0 и DigitalMicrographs 1.94.1613. Для анализа периодических структур и фильтрации изображений использовали метод Фурье: FFT (Fast Fourier Transformation) и IFFT (Inverse Fast Fourier Transformation). Для нахождения среднего размера обрабатывали участок, содержащий не менее 100 частиц.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре РНОIBOS 150 MCD 9 (“SPECS”, Германия), используя монохроматизированное $\text{AlK}\alpha$ -излучение рентгеновской трубки (1486.74 эВ). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ, спектры высокого разрешения (узкие сканы) – с шагом 0.1 эВ и энергией пропускания 10 эВ. Привязку спектров осуществляли по линии углерода C1s (285.0 эВ). Неоднородную подзарядку устраняли, облучая образец медленными электронами. Травление образцов производили в течение 2 мин ионами Ag^+ с помощью растровой ионной пушки PU-IQE 12/38 (“SPECS”) при ускоряющем напряжении 2.5 кВ и ионном токе 20 мкА, что обеспечивало скорость травления ~1 нм/мин. Экспериментальные данные обрабатывали по программе CasaXPS. Спин-орбитальные расщепленные дублетных линий $\text{Pd}3d_{5/2-3/2}$ и $\text{P}2p_{3/2-1/2}$ аппроксимировали двумя лоренц-гауссиановскими кривыми с междублетными расстояниями 5.26 и 0.84 эВ соответственно при соотношении площадей 3/2 для $\text{Pd}3d_{5/2-3/2}$ и 2/1 для $\text{P}2p_{3/2-1/2}$. Полуширину спектральных линий на половине максимума (FWHM) принимали согласно литературным данным для аналогичных веществ и условий получения спектров ≤ 1.5 эВ. Полагали, что, если FWHM превышает 1.5 эВ (для фосфора – 1.2 эВ), то эти линии следует аппроксимировать несколькими кривыми, соответствующими разным химическим формам элемента. Поскольку спектральная линия кислорода 1s

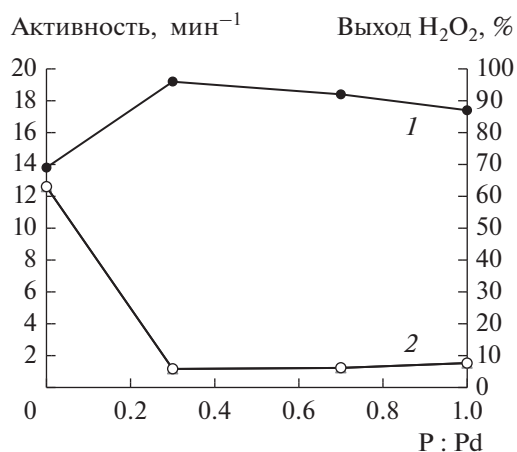


Рис. 1. Влияние содержания фосфора на свойства Pd-катализатора в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона: 1 – выход H_2O_2 , 2 – активность катализатора. $[\text{Pd}] = 2.5$ ммоль/л, $[\text{2-этил-9,10-антрахинон}]/[\text{Pd}] = 42.3$, растворитель: 10 мл октанола-1 + 10 мл толуола, 50°C , $P_{\text{H}_2} = 2$ атм.

сильно перекрывается с линией палладия $3p_{3/2}$, число химических форм палладия и положение их линий согласовывали со второй дублетной линией $\text{Pd}3p_{1/2}$ в обзорном спектре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение фосфора до стадии восстановления $\text{Pd}(\text{асас})_2$ водородом оказывает влияние на активность и селективность палладиевого катализатора в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона [6]. В диапазоне отношений $\text{P} : \text{Pd} = 0.3\text{--}1.0$ фосфор снижает активность палладиевого катализатора в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона практически на порядок, повышая при этом выход пероксида водорода с 69% (Pd-чернь) до 96–98% (рис. 1). По данным ПЭМ, средний размер частиц Pd–P-катализатора ($\text{P} : \text{Pd} = 0.3$) практически в 3.5 раза меньше, чем у Pd-черни (рис. 2), поэтому столь резкое падение активности Pd–P-катализатора в сравнении Pd-чернью не может быть связано с различием в дисперсности. Для экспериментального обоснования причин модифицирующего действия фосфора методом РФЭС исследовали состояние поверхностного слоя Pd–P-катализатора, сформированного в среде толуол–октанол-1.

Состав поверхности палладиевого катализатора представлен четырьмя элементами – Pd, P, C и O. Соотношение содержания химических форм элементов дано в табл. 1. Исходный спектр линии $\text{Pd}3d$ представлен тремя спин-орбитальными дублетами $3d_{5/2-3/2}$, характеризующимися различными химическими состояниями палладия (рис. 3а). Энергия связи электронов высокоинтенсивной компоненты $\text{Pd}3d_{5/2}$ с максимумом 335.5 эВ соответствует палладию, близкому к палладию в восстановленном

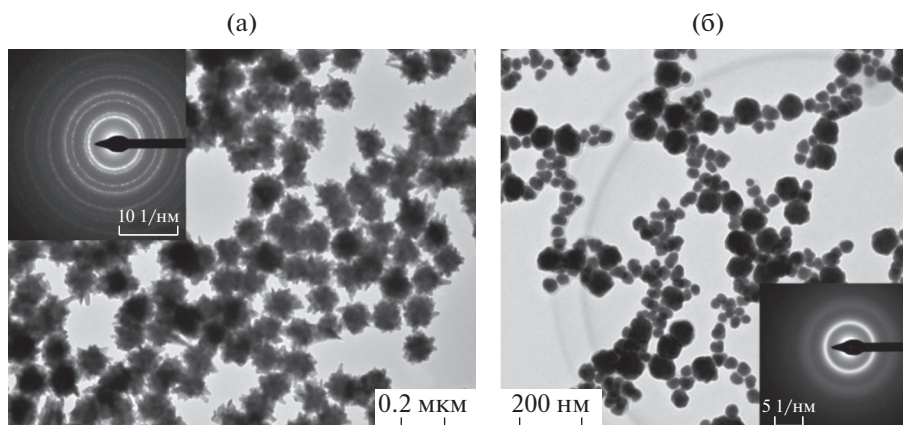


Рис. 2. ПЭМ-снимки Pd-черни (а) и Pd–P-катализатора (б). На вставках (а, б) приведены спектры электронной дифракции.

состоянии Pd(0), условно обозначенному как Pd^{δ+} [9]. Смещение значений энергий связи двух других компонент (335.8 и 337.4 эВ) относительно энергии связи Pd3d_{5/2}-уровня объемного металла (335.2 эВ [9]) свидетельствует о положительном заряде на палладии. Энергия связи Pd3d_{5/2}, равная 337.4 эВ, характерна для Pd²⁺ в Pd(acac)₂ [10,

11]. Содержание прекурсора Pd(acac)₂ среди трех различных форм палладия не превышает 5.2%.

Основное химическое состояние палладия (72 ат. %) в Pd–P-катализаторе представлено компонентой с энергией связи Pd3d_{5/2}, равной 335.8 эВ (табл. 1). Электронодефицитная форма палладия может быть результатом образования 2D-поверхностного

Таблица 1. Энергия связи и содержание элементов в различных состояниях в поверхностных слоях Pd–P-катализатора, выделенного из системы Pd(acac)₂–0.3P–H₂, до травления аргоном

Спектральная линия	Энергия связи, эВ	FWHM, эВ	Концентрация элемента, ат. %		Наиболее вероятная химическая форма*
Pd3d _{5/2}	335.5	0.7	13.6	3.1	Pd ^{δ+} (0.23)**
	335.8	0.9		9.8	Pd _x P (0.72)
	337.4	1.5		0.7	Pd(acac) ₂ (0.05)
P2p _{3/2}	130	0.6	9.2	3.2	Pd _x P (0.35)
	131.1	1.2		1.2	Pd ^{δ+} –P (0.13)
	133.5	1.2		1.7	R–O–PO ₃ ²⁻ (0.18)
	134.6	1.2		3.1	PO ₄ ³⁻ (0.34)
O1s	532.4	2.80	16.5	–	Pd3p _{3/2} (Pd ^{δ+} , Pd _x P)
	533.1	1.70		16.5	O–C + O–P + O=C (1.0) (R–O–PO ₃ ²⁻ , R–OH, Pd(acac) ₂)
	534.5	3.3		–	Pd3p _{3/2} (Pd(acac) ₂)
C1s	285.0	1.4	60.7	50.6	C–C + CH ₂ + CH ₃ (0.83) (R–O–PO ₃ ²⁻ , R–OH, Pd(acac) ₂)
	286.8	1.2		7.2	C–O–P (0.12) (R–O–PO ₃ ²⁻ , R–OH)
	289.1	1.1		2.9	C=O + CO ₂ (0.05) (Pd(acac) ₂)

* В скобках указана атомная доля данной формы элемента.

** Форма Pd^{δ+} близка к палладию в восстановленном состоянии Pd(0).

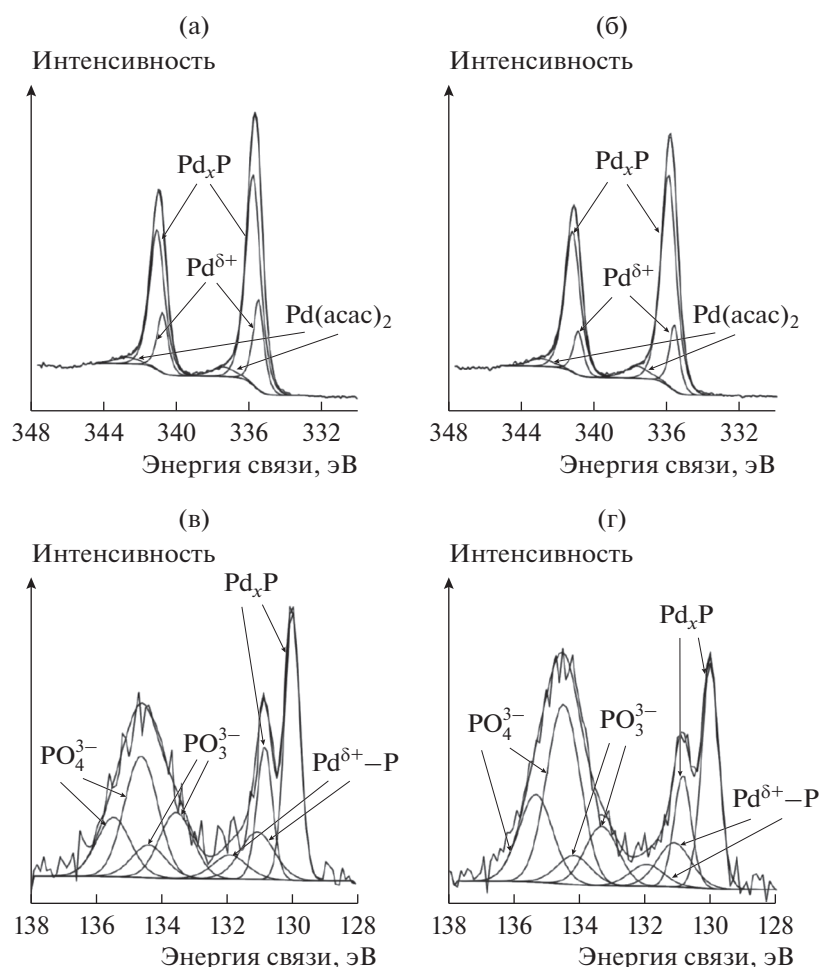


Рис. 3. РФЭ-спектры линий Pd3d (а, б) и P2p (в, г) Pd–P-катализатора до (а, в) и после (б, г) травления аргоном. Ломаная линия представляет экспериментальный спектр. Линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, а подписанные линии – компонентам разложения линии РФЭС на химические формы палладия (Pd^0 , Pd_xP , $\text{Pd}(\text{acac})_2$) (а, б) или фосфора (в, г).

оксида палладия ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св.}}(\text{O}1s) = 528.9$ эВ [12]), малых кластеров палладия ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.1$ эВ для Pd_{10} [13]), фосфида палладия или твердого раствора ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.8\text{--}336.2$ эВ) [14, 15]. Отсутствие в РФЭ-спектре O1s-компоненты с максимумом при 528.9 эВ (табл. 1, рис. 4в) позволяет исключить образование 2D-поверхностного оксида палладия. Этот вывод подтверждается также количественным анализом состава поверхности после травления аргоном (табл. 2).

В то же время 2p-РФЭ-спектр фосфора Pd–P-катализатора представлен четырьмя спин-орбитальными дублетами $\text{P}2p_{3/2-1/2}$ со следующими положениями максимумов высокоинтенсивной компоненты $\text{P}2p_{3/2}$ – 130, 131.1, 133.5 и 134.6 (рис. 3в). Если энергии связи уровня $\text{P}2p_{3/2}$, равные 133.5 и 134.6 эВ, указывают на присутствие на поверхности окисленных форм тетракоординированного пятивалентного фосфора (R-O-PO_3^{2-} , PO_4^{3-}) [16],

то положение максимумов 130 и 131.1 эВ характерно для элементного фосфора ($E_{\text{св.}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.9\text{--}130.4$ эВ) [17, 18], фосфора в сплавах ($E_{\text{св.}}(\text{P}2p_{3/2}) = 130.1$ эВ), в фосфидах переходных металлов ($E_{\text{св.}}(\text{P}2p_{3/2}) = 128.5\text{--}130$ эВ) [17, 19] или наноразмерного (несколько монослоев) разупорядоченного (недостаточно скоординированного аморфного) 2D-поверхностного слоя на основе твердого раствора Pd и P. Учитывая близость значений энергий связи фосфора уровня $\text{P}2p_{3/2}$ в фосфидах металлов различного состава и в твердых растворах, сложно сделать вывод о природе поверхностного соединения. Исходя из относительных атомных концентраций фосфора и палладия (табл. 1) брутто-формула основного поверхностного соединения Pd_xP , характеризующегося энергиями связей 335.8 эВ ($\text{Pd}3d_{5/2}$) и 130 эВ ($\text{P}2p_{3/2}$), может быть представлена в виде $\text{Pd}_{3.06}\text{P}$. Брутто-формула поверхностного соединения $\text{Pd}_{3.06}\text{P}$ соответствует составу одного из фосфидов палладия – Pd_3P или $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$ [20], но

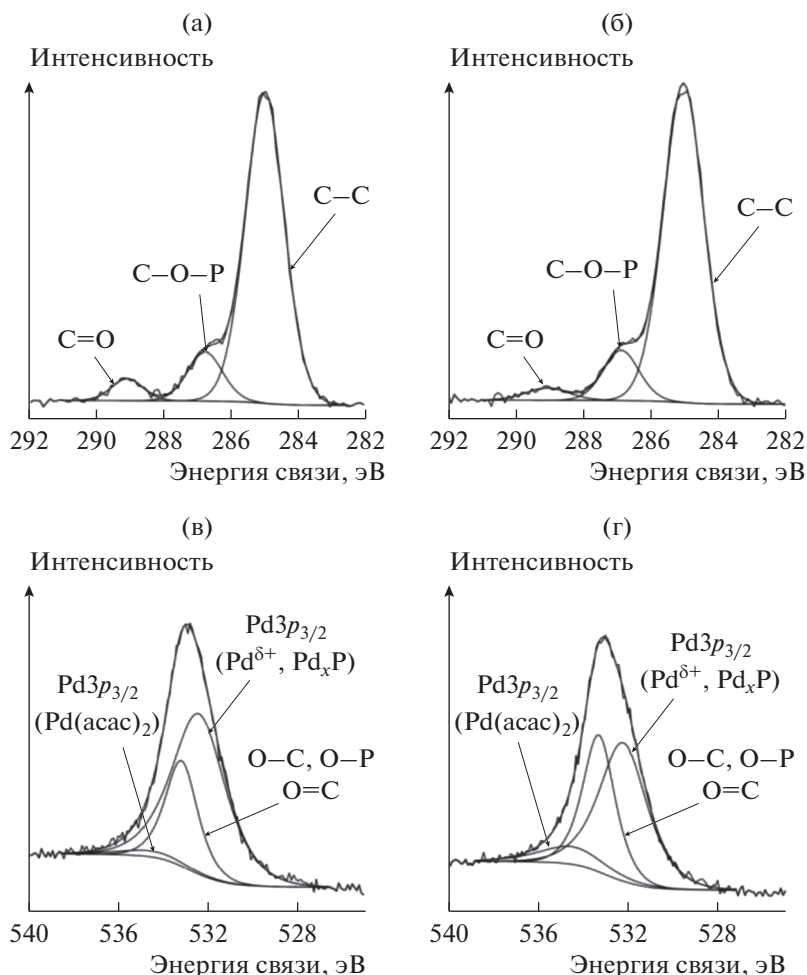


Рис. 4. РФЭ-спектры линий $C1s$ (а, б) и $O1s$ (в, г) Pd–P-катализатора до (а, в) и после (б, г) травления аргоном. Ломаная линия представляет экспериментальный спектр. Линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, а подписанные линии – компонентам разложения линии РФЭС на химические формы углерода (а, б) или кислорода (в, г).

приведенные ниже данные рентгенофазового анализа не позволяют говорить об образовании объемной фазы кристаллического фосфида палладия.

На дифракционной кривой Pd–P-катализатора видны два широких рефлекса в области углов отражения $2\theta = 39.59^\circ$ и 71.21° (рис. 5). Межплоскостные расстояния 2.2765 и 1.3241 Å наиболее близки к значениям межплоскостных расстояний для плоскостей (111) ($d/n = 2.2458$ Å) и (220) ($d/n = 1.37537$ Å) кристаллитов палладия (# 00-046-1043). Наблюдаемое уширение дифракционных линий на рентгенограмме может быть связано с уменьшением размера частиц менее 100 нм и микронапряжениями, обусловленными химической неоднородностью и дефектностью структуры. Размер области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанный по полуширине основного рефлекса (находящегося в области углов отражения $2\theta = 39.59^\circ$), не превышает 1.6 нм. Однако среднечисленный диаметр частиц Pd–P-катализатора, по данным ПЭМ, составляет 34.4 ± 13.7 нм (рис. 2б). Столь

значительное различие в значениях размера ОКР (который, как правило, отождествляют со средним размером кристаллитов) и данными ПЭМ свидетельствует, что уширение дифракционных линий на рентгенограмме связано не столько с уменьшением размера частиц менее 100 нм, сколько с дефектностью структуры образца и низкой структурной упорядоченностью. Различие в 1.8 раза (1.6 и 0.9 нм) размеров ОКР, рассчитанных по полуширине обоих рефлексов ($2\theta = 39.59^\circ$ и 71.21°), однозначно указывает на несовершенство кристаллической решетки Pd–P-катализатора. Данные электронной дифракции (рис. 2б, вставка) и снимки ПЭМ ВР (рис. 6б, вставка) также свидетельствуют о низкой структурной упорядоченности образца. Размер областей упорядоченности в частицах Pd–P-катализатора не превышает 0.6–1.0 нм (рис. 6б, вставка).

Искажение кристаллической решетки палладия связано с вхождением фосфора (металлоида) в состав частиц. По данным EDX-анализа, соот-

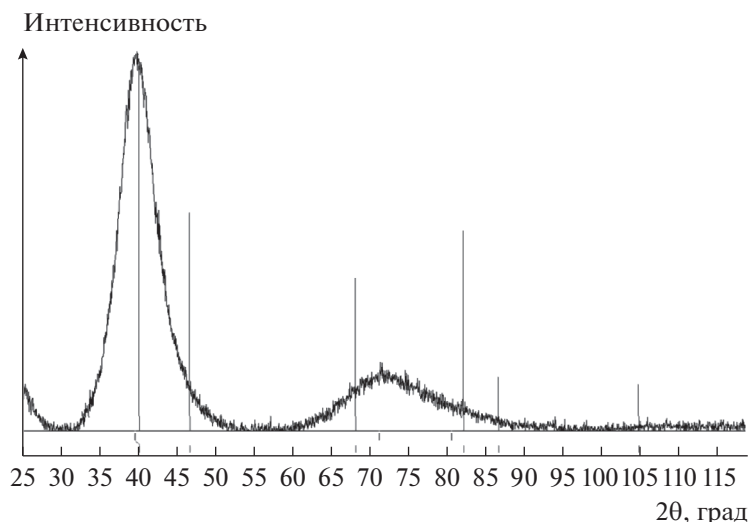


Рис. 5. Рентгенограмма Pd–P-катализатора. Вертикальными линиями показано положение рефлексов кристаллического палладия.

ношение между P и Pd для различных участков Pd–P-катализатора равно 0.23 : 1 (рис. 6). Следовательно, брутто-формула объемной фазы — Pd_{4.3}P. Межплоскостные расстояния на дифракционной кривой, наиболее характерные для палладия, и низкая структурная упорядоченность, возникающая в результате вхождения фосфора в состав кристаллической решетки палладия, позволяют предполагать образование структурно неупорядоченного твердого раствора между палла-

дием и фосфором. Возможность образования твердых растворов замещения на примере никеля и фосфора, несмотря на разницу в радиусах и электроотрицательностях атомов, экспериментально доказана в работе [21].

Количественный анализ состава поверхности Pd–P-катализатора показывает, что общее соотношение P : Pd, равное 0.68 (табл. 1), практически в 2 раза превосходит исходное соотношение

Таблица 2. Энергия связи и содержание элементов в различных состояниях в поверхностных слоях Pd–P-катализатора, выделенного из системы Pd(acac)₂–0.3P–H₂, после травления аргоном

Спектральная линия	Энергия связи, эВ	FWHM, эВ	Концентрация элемента, ат. %		Наиболее вероятная химическая форма*
Pd3d _{5/2}	335.6	0.6	12.0	1.9	Pd ^{δ+} (0.16)**
	335.9	1.0		9.3	Pd _x P (0.77)
	337.7	1.5		0.8	Pd(acac) ₂ (0.07)
P2p _{3/2}	130.0	0.6	9.5	2.8	Pd _x P (0.29)
	131.1	1.2		1.1	Pd ^{δ+} –P (0.11)
	133.3	1.2		1.4	R–O–PO ₃ ²⁻ (0.15)
	134.5	1.2		4.2	PO ₄ ³⁻ (0.45)
O1s	532.2	2.5	19.6	–	Pd3p _{3/2} (Pd ^{δ+} , Pd _x P)
	533.3	1.7		19.6	O–C + P–O + O=C (1.0) (R–O–PO ₃ ²⁻ , R–OH, Pd(acac) ₂)
	534.5	3.3		–	Pd3p _{3/2} (Pd(acac) ₂)
C1s	285.0	1.4	58.9	49.9	C–C + CH ₂ + CH ₃ (0.85) (R–O–PO ₃ ²⁻ , Pd(acac) ₂)
	286.9	1.2		7.0	C–O–P (0.12) (R–O–PO ₃ ²⁻ , R–OH)
	289.0	1.5		2.1	C=O + CO ₂ (0.03) (Pd(acac) ₂)

* В скобках указана атомная доля данной формы элемента.

** Форма Pd^{δ+} близка к палладию в восстановленном состоянии Pd(0).

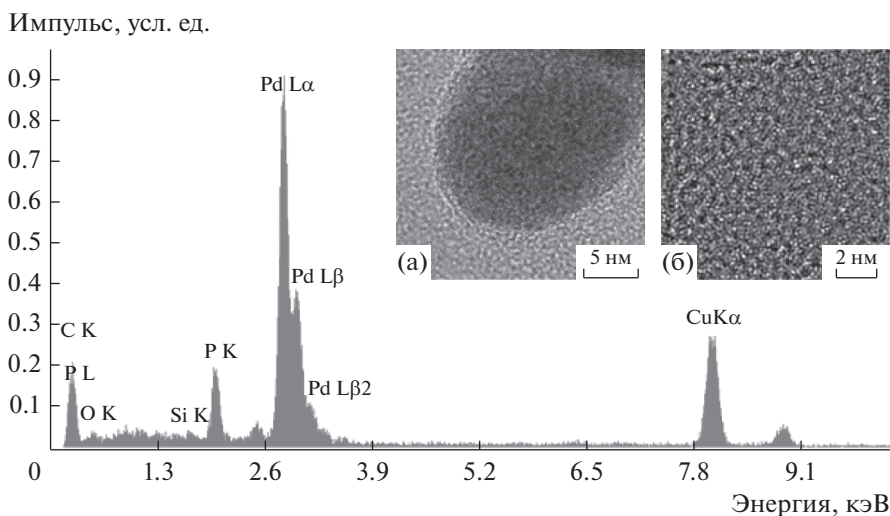
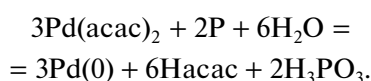


Рис. 6. EDX-спектр Pd–P-катализатора. На вставках (а, б) приведены снимки ПЭМ ВР, различающиеся масштабом.

(P : Pd = 0.3). То есть поверхность Pd–P-катализатора обогащена фосфором по сравнению с объемной фазой. При этом более половины фосфора (52%) находится в окисленной форме (табл. 1). Присутствие окисленной формы фосфора чаще всего связывают с окислением поверхностных фосфидов переходных металлов кислородом [22]. Однако для Pd–P-катализатора, получаемого низкотемпературным способом из Pd(acac)₂ и P₄ в водороде, в образование окисленных форм фосфора вносят вклад и другие процессы. Данный вывод основан на следующих данных.

Во-первых, состав поверхности до и после травления аргоном различается незначительно (табл. 1 и 2). При этом доля фосфора в окисленном состоянии после травления аргоном не уменьшается. Во-вторых, в C1s-спектре Pd–P-катализатора присутствуют три химические формы углерода (рис. 4а), соответствующие фрагментам C–O–P ($E_{cb}(C1s) = 286.6$ эВ), C=O ($E_{cb}(C1s) = 289.1$ эВ) и алифатическим радикалам C–C/C–H ($E_{cb}(C1s) = 285.0$ эВ) [23] (табл. 1). Наличие фрагмента C–O–PO₃²⁻ свидетельствует о присутствии на поверхности Pd–P-катализатора алкиловых эфиров фосфорных кислот.

Образование в реакционной среде октилфосфита подтверждено методом хромато-масс-спектрометрии. Методом УФ-спектроскопии было показано, что в среде толуол–октанол-1 в инертной атмосфере при отношении P : Pd = 0.3 ~15% Pd(acac)₂ реагирует с фосфором



На редокс-процесс расходуется третья часть вводимого фосфора. Образующиеся в редокс-процессе фосфорные кислоты вступают в реакцию этерификации с октанол-1, используемым в

качестве соразтворителя. Октилфосфиты и/или октилфосфаты, адсорбируясь на частицах Pd–P-катализатора, выступают в качестве стабилизаторов. Более высокая температура (90°C), необходимая для восстановления Pd(acac)₂, содержащего O,O-хелатносвязанные acac-лиганды водородом, в среде толуол–октанол-1, в отличие от диметилформамида [24, 25], приводит к формированию частиц, представляющих собой структурно неупорядоченные твердые Pd–P-растворы, поверхность которых обогащена электронодефицитным палладием.

Анализ поверхностного слоя Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3), сформированных в среде толуол–октанол-1, позволяет сформулировать следующие причины модифицирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в хемоселективном гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона.

Как отмечалось выше, резкое падение активности и значительный рост селективности Pd–P-катализатора по сравнению с Pd-чернью нельзя объяснить изменением размера частиц (рис. 1 и 2). Во-первых, средний размер частиц Pd–P-катализатора практически в 3.5 раза меньше, чем у Pd-черни (рис. 2). Если бы основную роль играл геометрический фактор, то в результате повышения дисперсности Pd–P-катализатора активность, рассчитываемая на весь палладий, должна была бы возрастать. Во-вторых, и крупные ($d = 127$ нм), и малые нанокластеры палладия ($d = 1.5–2.5$ нм) характеризовались более низким выходом пероксида водорода, чем Pd–P-частицы (рис. 1), хотя и ускоряли при этом различные побочные процессы [6].

Наиболее важным фактором, обуславливающим изменение свойств палладиевого катализатора при модифицировании фосфором, является, на наш взгляд, обогащение его поверхности электронодефицитным палладием предположительно в виде твердого Pd–P-раствора и наличие стабилиза-

тора на поверхности частиц Pd–P-катализатора. Как правило, Pd-катализаторы с высокой электронной плотностью на палладии более активны в гидрировании антрахинона [3, 26]. Антибатный и симбатный характер влияния понижения электронной плотности на палладии на каталитическую активность и селективность, соответственно, наблюдался ранее в хемоселективном гидрировании α,β -ненасыщенных альдегидов до ненасыщенных спиртов [27]. Появление частичного положительного заряда на палладии в Pd–P-частицах, с одной стороны, ослабляет активацию молекулярного водорода и разрыв связи H–H, необходимый для каталитического гидрирования [28, 29]. С другой стороны, в растворах палладия с фосфором уменьшается растворимость водорода в сравнении с кристаллитами палладия, т.е. концентрация “не-селективного” водорода [30]. При этом растворы палладия с фосфором содержат более прочно связаный водород [31], не выгодный для гидрирования ароматического кольца [32]. Высокий выход H_2O_2 в присутствии аморфных Ni–Cr–В-сплавов в отличие от кристаллических никелевых катализаторов отмечался также в работе [32].

Таким образом, изменение свойств (активности и селективности) палладиевого катализатора в получении пероксида водорода антрахиноновым способом связано именно с обогащением поверхности Pd–P-частиц электронодефицитным палладием при формировании палладиевых катализаторов в присутствии элементного фосфора в водороде в среде толуол–октанол-1 и стабилизацией частиц октиловыми эфирами фосфорных кислот.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на фотоэлектронном спектрометре РНОИБОС 150 MCD 9 в Центре коллективного пользования КНЦ СО РАН.

Электронные снимки образцов катализаторов получены на электронном микроскопе Центра коллективного пользования “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНТУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10158).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ciriminna R., Albanese L., Meneguzzo F., Pagliaro M.* // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 1.
2. *Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 42. P. 6962.
3. *Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 42. P. 6962.
4. *Yuan E., Wu C., Hou X., Dou M., Liu G., Li G., Wang L.* // J. Catal. 2017. V. 347. P. 79.
5. *Kosydar R., Drelinkiewicz A., Lalik E., Gurgul J.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 402. № 1–2. P. 121.
6. *Стеренчук Т.П., Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Санжиева С.Б., Гвоздовская К.Л., Шмидт Ф.К.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 574.
7. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 572 с.
8. Pat. 3474464 USA, 1969.
9. *Miquel P., Yamin Y., Lombaert K., Dujardin C., Trentesaux M., Gengembre L., Granger P.* // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. № 6–7. P. 545.
10. *Мазалов Л.Н., Трубина С.В., Крючкова Н.А., Тарасенко О.А., Трубин С.В., Жаркова Г.И.* // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 2. С. 259.
11. *Selishchev D.S., Kolobov N.S., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Gubanov A.I., Kozlov D.V.* // Appl. Catal. B. Environ. 2018. V. 235. P. 214.
12. *Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlog R., Han J., Ribeiro F.H., Aszalos-Kiss B., Curtin T., Zemlyanov D.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2980.
13. *Wu T., Kaden W.E., Kunkel W.A., Anderson S.L.* // Surf. Sci. 2009. V. 603. № 17. P. 2764.
14. Successful Design of Catalysts: Future Requirements and Development / Ed. Inui T. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1988. P. 3.
15. *Zhao M.* // Chem. Asian J. 2016. V. 11. P. 461.
16. *Bedia J., Rosas J.M., Rodriguez-Mirasol J., Cordero T.* // Appl. Catal. B. Environ. 2010. V. 94. № 1–2. P. 8.
17. *Blanchard P.E.R., Grosvenor A.P., Cavell R.G., Mar A.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 22. P. 7081.
18. *Rego R., Ferraria A.M., Botelho do Rego A.M., Oliveira M.C.* // Electrochim. Acta. 2013. V. 87. P. 73.
19. *Grosvenor A.P., Cavell R.G., Mar A.* // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 10. P. 2549.
20. *Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Белоногова Л.Н., Рохин А.В., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К.* // Журн. общей химии. 2012. Т. 82. № 2. С. 210.
21. *Moreau L.M., Ha D.H., Bealing C.R., Zhang H., Hennig R.G., Robinson R.D.* // Nano Letters. 2012. V. 12. № 9. P. 4530.
22. *Sun H., Xu J., Fu G., Mao X., Zhang L., Chen Y., Zhou Y., Lu T., Tang Y.* // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 279.
23. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ziatdinov A.M.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. № 23. P. 8036.
24. *Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Рыжкович Е.Н., Шмидт Ф.К.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 739.
25. *Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kolesnikov S.S., Schmidt F.K.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 1. P. 696.
26. *Kosydar R., Drelinkiewicz A., Lalik E., Gurgul J.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 402. № 1–2. P. 121.
27. *Maki-Arvela P., Hajek J., Salmi T., Murzin D.Yu.* // Appl. Catal. A. Gen. 2005. V. 292. P. 1.
28. *Maccarrone M.J., Lederhos C.R., Torres G., Betti C., Coloma-Pascual F., Quiroga M.E., Yori J.C.* // Appl. Catal. A. Gen. 2012. V. 441–442. P. 90.
29. *Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Луholobov B.A.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 347.
30. *Stojewski M., Kowalska J., Jurczakowski R.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 9. P. 3707.
31. *Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y.* // J. C. S. Faraday I. 1980. V. 76. P. 196.
32. *Liu B., Qiao M., Wang J., Fan K.* // Chem. Commun. 2002. P. 1236.