

ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ХЕМОСЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОЛОВ

© 2020 г. Н. И. Скрипов^а, Л. Б. Бельх^{а, *}, Т. П. Стеренчук^а,
К. Л. Гвоздовская^а, В. В. Жердев^а, Т. М. Дашабылова^а, Ф. К. Шмидт^а
^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия
*e-mail: belykh@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 18.09.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Рассмотрено влияние состава каталитической системы и условий проведения реакции на свойства палладиевых катализаторов, модифицированных фосфором, в гидрировании алкинолов. Показано, что модифицирование фосфором приводит к росту активности и производительности палладиевых катализаторов в гидрировании модельного соединения 2-метил-3-бутин-2-ола (МВУ) без снижения селективности по аллиловому спирту при 95–98% конверсии МВУ. Промотирующий эффект фосфора на свойства палладиевого катализатора обусловлен не только повышением дисперсности, но и, вероятно, изменением энергии взаимодействия реагентов с активными центрами. Кинетическими методами с применением в качестве основного измеряемого параметра дифференциальной селективности каталитических систем в условиях конкуренции двух алкинолов дискриминированы гипотезы о природе носителей каталитической активности в Pd–P-частицах. Показано, что из двух потенциально активных форм в Pd–P-наночастицах в гидрировании ацетиленовых спиртов участвует только одна – кластеры Pd(0); в гидрировании образующихся аллиловых спиртов возможно участие и кластеров Pd(0), и фосфидов палладия.

Ключевые слова: гидрирование, палладий, фосфор, наночастица, фосфид, кластер, 2-метил-3-бутин-2-ол, 3-метил-1-пентин-3-ол, активность, дифференциальная селективность

DOI: 10.31857/S0453881120030247

ВВЕДЕНИЕ

Селективное гидрирование кратных связей, включающее хемоселективное гидрирование алкинов до алкенов [1–4], а также алкинолов [5, 6] или ненасыщенных карбонильных соединений [7] до аллиловых спиртов без их дальнейшего гидрирования до алканов или алканолов соответственно, относится к важным реакциям химической промышленности, которые используются, главным образом, в производстве полимеров, фармацевтических препаратов, жирорастворимых витаминов (например, E и K) и агрохимикатов. Так, уровень содержания фенилацетилена в мономере – стироле полимеризационной степени чистоты – должен быть ниже 10 ppm [8]. Однако в синтезе многих фармацевтических препаратов,

витаминов, ароматизаторов и агрохимикатов применяются катализаторы, разработанные более 60 лет назад [1]. Типичные катализаторы для реакций селективного гидрирования чаще всего получают путем “частичного отравления активного металла” (Pd, Pt, Rh или Ni), при этом активный в катализе металл защищается и селективно дезактивируется различными соединениями: Pb, V, Cu, Ag, CO, хинолином и т.д. [1]. Повышение селективности, как правило, достигается за счет снижения каталитической активности. Присутствие в составе хемоселективного катализатора токсичных элементов (прежде всего, Pb) и невысокая каталитическая активность накладывают серьезные ограничения на использование таких материалов в будущем. В связи с современными стандартами экологической безопасности [9] ставится задача создания высокоселективных и более экологически чистых катализаторов, которые отвечают стратегии устойчивого развития и характеризуются разумным соотношением селективности и активности [10]. Поэтому исследова-

Сокращения: ДМФА – N,N-диметилформамид; МВУ – 2-метил-3-бутин-2-ол; МПУ – 3-метил-1-пентин-3-ол; МВЕ – 2-метил-3-бутен-2-ол; МВА – 2-метилбутан-2-ол; РФА – рентгенофазовый анализ; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; TON – число оборотов; TOF – частота оборотов.

ния, проводимые в данной области, в последнее десятилетие получили новый импульс [1].

Современные подходы, направленные на создание селективных катализаторов хемоселективного гидрирования алкинов и алкинолов, базируются на контроле размера и формы наночастиц переходного металла [10–12], изолировании активных центров на поверхности гибридных материалов и разработке катализаторов на основе отдельных атомов палладия [1, 13], применении новых биметаллических сплавов [5, 14–16], а также на модифицировании поверхности активного компонента катализатора [6, 17] или носителя [18].

В качестве модификаторов палладиевых катализаторов гидрирования наиболее широкое распространение получили основания Льюиса [1] и катионы щелочных металлов в виде солей и оснований [6]. Если введение азотсодержащих оснований Льюиса приводит к повышению селективности за счет снижения каталитической активности в результате блокирования активных центров [1], то катионы щелочных металлов при определенных концентрациях оказывают промотирующее действие и на селективность, и на активность палладиевых катализаторов в гидрировании алкинолов [6]. Гидроксиды натрия и калия облегчают восстановление прекурсоров Pd(II) до Pd(0). Катионы щелочных металлов могут взаимодействовать с поверхностью Pd-наночастиц, приводя к “эффекту разделения участков” и изменяя энергию адсорбции реагентов, а также влиять на подвижность наночастиц Pd на твердых носителях, предотвращая спекание во время термической обработки. При этом активность гетерогенных палладиевых катализаторов, модифицированных катионами щелочных металлов, в гидрировании алкинолов не превышает 426 мин^{-1} при достаточно высокой (90°C) температуре [6].

Третичные, вторичные и первичные фосфины в отличие от азотсодержащих оснований Льюиса подвергаются деструкции в координационной сфере Pd(0), приводящей к появлению полиядерных комплексов палладия с фосфидными, фосфиниденовыми лигандами и даже фосфидов палладия [19, 20]. Учитывая образование фосфидов палладия в процессе формирования и функционирования активных частиц на основе фосфиновых комплексов палладия, для разработки эффективных катализаторов гидрирования в качестве модификатора вместо фосфинов нами была предложена наиболее реакционная форма элементного фосфора – белый фосфор [21].

Восстановление соединений палладия водородом в присутствии P_4 в мягких условиях позволяет получать высокодисперсные палладиевые катализаторы, частицы которых содержат кластеры Pd(0) и фосфиды палладия. Размер, состав и состояние поверхностного слоя частиц можно изменять, варьируя соотношение $\text{P} : \text{Pd}$ [21], природу ацидолиганда при палладии [22, 23] или растворитель [24]. Из двух химических форм пал-

ладия (Pd^0 , $\text{Pd}^{\delta+}$) при малых исходных отношениях $\text{P} : \text{Pd}$ (≤ 0.3) на поверхности наночастиц преобладает Pd(0), энергия связи электронов которого на 0.7 эВ ниже, чем у массивного палладия [25]. Т. к. гидрирование алкинолов относится к размерно-чувствительным реакциям [11, 12], то перечисленные выше отличительные физические характеристики Pd–P-наночастиц могут оказать положительный эффект на их свойства в гидрировании алкинолов.

Для разработки эффективных катализаторов хемоселективного гидрирования ацетиленовых соединений и установления природы носителей каталитической активности в настоящей работе исследованы закономерности гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола и конкурентное гидрирование алкинолов под действием Pd–P-частиц, формируемых низкотемпературным способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Растворители (бензол, N,N-диметилформамид) очищали по стандартным методикам [26]. N,N-диметилформамид (ДМФА) выдерживали над безводным сульфатом меди до получения раствора зеленого цвета с целью обезвоживания и удаления примесей аминов и дважды подвергали вакуумной разгонке (8 мм рт. ст.) при температуре не выше 42°C . Для более глубокой осушки бензол дополнительно перегоняли над LiAlH_4 с использованием ректификационной колонки. Растворители хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах над молекулярными ситами 4A.

Бис-(ацетилацетонат) палладия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ получали согласно методике [27] с последующей перекристаллизацией из ацетона. Диацетат палладия ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) и дихлорид палладия (PdCl_2) квалификации “х. ч.” применяли без дополнительной очистки.

Белый фосфор непосредственно перед использованием 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.

2-Метил-3-бутин-2-ол (МБУ) (“Sigma-Aldrich”, $>98\%$), 3-метил-1-пентин-3-ол (МПУ) (“Sigma-Aldrich”, $>98\%$) применяли без дополнительной очистки. Фенилацетилен выдерживали над предварительно прокаленным дихлоридом кальция в течение 2 недель и перегоняли над гидридом кальция ($40^\circ\text{C}/10 \text{ мм рт. ст.}$). Стирол очищали путем встряхивания его с 5%-ным раствором щелочи до тех пор, пока порция щелочи не становилась бесцветной. Затем промывали дистиллированной водой, сушили над безводным хлоридом кальция и перегоняли в вакууме ($32^\circ\text{C}/10 \text{ мм рт. ст.}$).

Триэтилалюминий (AlEt_3) фирмы “Sigma-Aldrich” перегоняли в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $48\text{--}49^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст., и использовали в виде раствора в бензоле. ЯМР ^1H : $\delta(\text{CH}_3) = 1.22$ м. д. (т, 3H, $^1J = 8.24$ Гц); $\delta(\text{CH}_2) = 0.45$ м. д. (кв., 2H, $^1J = 8.24$ Гц).

Примеры проведения экспериментов

Гидрирование алкинолов проводили в стеклянном термостатируемом сосуде типа “утка” при 30°C и начальном давлении водорода 2 атм в присутствии Pd–P-катализатора, сформированного *in situ*.

К раствору $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.00304 г, 1×10^{-5} моль) в 9 мл ДМФА, помещенному в термостатируемый сосуд “утка”, в потоке водорода добавляли по каплям 1 мл раствора фосфора в бензоле (0.1×10^{-5} – 1.0×10^{-5} моль в расчете на атомную форму фосфора) и перемешивали в течение 7 мин при комнатной температуре. Затем температуру поднимали до 80°C и перемешивали реакционную смесь в водороде в течение 40–45 мин до количественного превращения $\text{Pd}(\text{acac})_2$. Полученный коллоидный раствор черно-коричневого цвета охлаждали до 30°C , создавали давление водорода 2 атм и шприцом через тefлоновую пробку с резиновой прокладкой вводили субстрат – 2-метил-3-бутин-2-ол. Гидрирование МВУ осуществляли при интенсивном перемешивании, исключая протекание реакции в диффузионной области, периодически отбирая аликвоты реакционной смеси для ГЖХ-анализа.

Таким же образом формировали каталитические системы при концентрациях $\text{Pd}(\text{acac})_2$ более 1 ммоль/л. Свойства Pd–P-частиц при концентрациях катализатора 0.25 и 0.5 ммоль/л исследовали, разбавляя предварительно сформированную каталитическую систему ($C_{\text{Pd}(\text{acac})_2} = 1$ ммоль/л). Каталитические эксперименты с применением других палладиевых прекурсоров (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) проводили аналогичным образом. Отличия состояли в температуре и времени формирования катализаторов. В случае PdCl_2 и $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ каталитические системы формировали в водороде при 30°C в течение 5 мин.

Гидрирование алкинолов протекает в две стадии: на первой стадии преимущественно гидрируется тройная связь, на второй стадии образующийся аллиловый спирт восстанавливается до насыщенного спирта. Количество продукта полного гидрирования (алканола) на первой стадии не превышало 5%. Учитывая этот факт, скорость реакции r (моль H_2 /мин) на каждой стадии определяли из кинетической кривой следующим образом. Скорость гидрирования МВУ до аллилового спирта рассчитывали по углу наклона прямых участков кривых в диапазоне поглощения водорода 0.1–0.5 моль H_2 на моль МВУ. Скорость

гидрирования аллилового спирта до насыщенного спирта находили по углу наклона прямых участков кривых в диапазоне поглощения водорода 1.1–1.3 моль H_2 на моль МВУ. Селективность Pd–P-катализаторов по 2-метил-3-бутен-2-олу вычисляли при конверсии исходного ацетиленового спирта 95–98%. Чтобы определить наибольшее число оборотов (TON) и стабильность катализатора Pd–P, процедуру гидрирования повторяли, вводя аликвоту свежего субстрата в реакционный сосуд после завершения гидрирования предыдущей порции МВУ до 2-метилбутан-2-ола.

Конкурентное гидрирование алкинолов в присутствии Pd–P-частиц, полученных из $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и P_4 в водороде, проводили аналогично неконкурентному гидрированию алкинолов. Для этого в сформированный *in situ* (как описано выше) коллоидный раствор Pd–P-частиц шприцом вводили смесь алкинолов – 2-метил-3-бутин-2-ол (МВУ) (3.3535 ммоль, 0.31 мл) и 3-метил-1-пентин-3-ол (МРУ) (3.3644 моль, 0.38 мл) и гидрировали при интенсивном перемешивании. Контроль осуществляли ГЖХ-анализом периодически отбираемых проб.

Расчет дисперсности ($D_{\text{ПЭМ}}$) и частоты оборотов (ТОФ) Pd-черни и Pd–P-частиц проводили по формулам (1)–(3):

$$D_{\text{ПЭМ}} = \frac{6M_{\text{Pd}}}{\rho_{\text{Pd}}d_{\text{ПЭМ}}A_{\text{Pd}}N_{\text{A}}}, \quad (1)$$

где M_{Pd} и A_{Pd} – атомная масса Pd (г/моль) и площадь поверхности атома Pd ($m_{\text{Pd}}^2 \text{ поверх} / \text{атом}_{\text{Pd}} \text{ поверх}$) соответственно, ρ – плотность палладия, N_{A} – число Авогадро, $d_{\text{ПЭМ}}$ – среднеповерхностный диаметр частиц.

$$d_{\text{ПЭМ}} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2}, \quad (2)$$

где n_i – число частиц с диаметром d_i .

$$\text{ТОФ} = \frac{A}{D_{\text{ПЭМ}}}, \quad (3)$$

где A – каталитическая активность в расчете на весь палладий (моль субстрата (моль $\text{Pd}_{\text{общий}} \text{ мин})^{-1}$); $D_{\text{ПЭМ}}$ – дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии.

Вышеуказанный подход был применен нами только для Pd–P-частиц (исходное отношение P : Pd ≤ 0.3), объем и поверхность которых по данным рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) обогащены палладием Pd(0) [25].

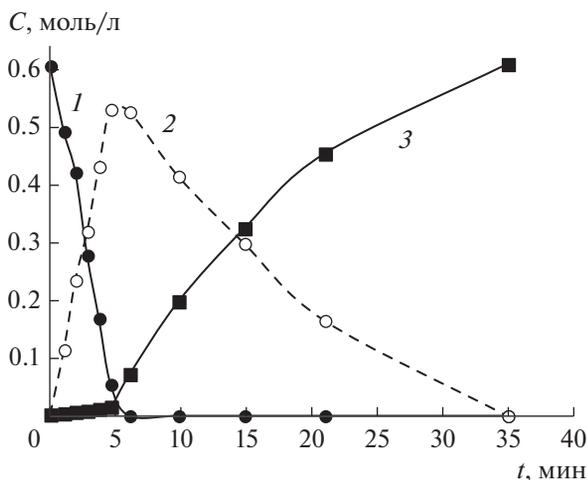


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола (1) и образования 2-метил-3-бутен-2-ола (2), 2-метилбутан-2-ола (3) в присутствии Pd-P-частиц, $P : Pd = 0.3$. Условия реакции: $C_{Pd} = 0.25$ ммоль/л, $C_{МВУ} = 0.598$ ммоль/л, $T = 30^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 2$ атм.

Методы исследования

УФ-спектры растворов катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (“ОКБ Спектр” Россия) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением $Pd(acac)_2$ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630$ л см⁻¹ моль⁻¹).

Продукты гидрирования анализировали методом ГЖХ на хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия), снабженном капиллярной колонкой длиной 30 м (фаза – 5% дифенил, 95% диметилполисилфениленсилоксан) и пламенно-ионизационным детектором (ДИП), по методу внутреннего стандарта, используя температурное программирование: 100°C (1.5 мин), 270°C (10 мин), скорость нагрева 30°C/мин. Давление газа-носителя (азот) – 20 кПа.

Дополнительно продукты гидрирования анализировали на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с капиллярной колонкой GsBP-5MS длиной 30 м, фаза – 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).

Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе Теснаі G² (“FEI”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Каплю полученного реакционного раствора наносили на науглероженную медную сеточку, высушивали в боксе в инертной атмосфере при комнатной температуре. Изображения записывали с помощью CCD-камеры (“Soft Imaging System”, Германия). Для на-

хождения среднего размера частиц обрабатывали участок, содержащий не менее 100–150 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола (МВУ) в присутствии Pd-черни и Pd-P-частиц в среде ДМФА представляет собой пример типичной последовательной реакции. На первой стадии реакции (до поглощения 1 моль H_2 на моль МВУ) происходит преимущественное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола до 2-метил-3-бутен-2-ола (МВЕ), на второй стадии образуется продукт гидрирования 2-метил-3-бутен-2-ола – 2-метилбутан-2-ол (МВА) (рис. 1). Продукты димеризации алкинола C_{10} и гидрирования образовавшегося димера (2,7-диметил-3,5-октадин-2,7-диола до 2,7-диметил-5-октен-3-ин-2,7-диола) методами хромато-масс-спектрологии и ГЖХ обнаружены в следовых количествах. Продукты изомеризации 2-метил-3-бутин-2-ола до ненасыщенного альдегида отсутствовали.

Активность Pd-P-частиц в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола зависит от состава каталитической системы и условий проведения реакции. В результате модифицирования палладиевого катализатора фосфором, вводимым до стадии восстановления $Pd(acac)_2$ водородом, возрастает как скорость гидрирования тройной связи МВУ, так и скорость гидрирования двойной связи образующегося 2-метил-3-бутен-2-ола (МВЕ) без снижения селективности по алиловому спирту во всем исследованном диапазоне отношений $P : Pd = 0.1$ –1 при конверсии субстрата 96–98% (рис. 2). Даже при введении малых количеств элементарного фосфора ($P : Pd = 0.1$) активность Pd-P-частиц (А), рассчитанная на весь палладий, возрастает практически в 3 раза в сравнении с Pd-чернью: с 58.5 до 185 мин⁻¹ (рис. 2а). При концентрации $Pd(acac)_2$ равной 1 ммоль/л наибольший промотирующий эффект фосфора наблюдается при отношении $P : Pd = 0.3$: активность Pd-P-частиц в гидрировании МВУ составляет 285 мин⁻¹ (рис. 2а).

При изотермических условиях проведения процесса активность Pd-P-частиц определяется не только отношением $P : Pd$, но и давлением водорода, концентрациями МВУ и палладиевого прекурсора (рис. 3). Скорость гидрирования тройной связи МВУ (r_1) линейно зависит от давления водорода (рис. 3а); а зависимость скорости реакции от концентрации субстрата МВУ проходит через максимум (рис. 3б). Скорость гидрирования МВУ нелинейно возрастает с повышением концентрации $Pd(acac)_2$ от 0.25 до 5 ммоль/л, выходя на плато при $C_{Pd(acac)_2} = 2$ ммоль/л (рис. 3в). Зависимость активности Pd-P-частиц от $C_{Pd(acac)_2}$ в указанном диапазоне концентраций носит антибатный характер (рис. 3в). При оптимальной концентрации $Pd(acac)_2$ (0.25–0.5 ммоль/л) активность Pd-P-частиц в гидрировании МВУ достига-

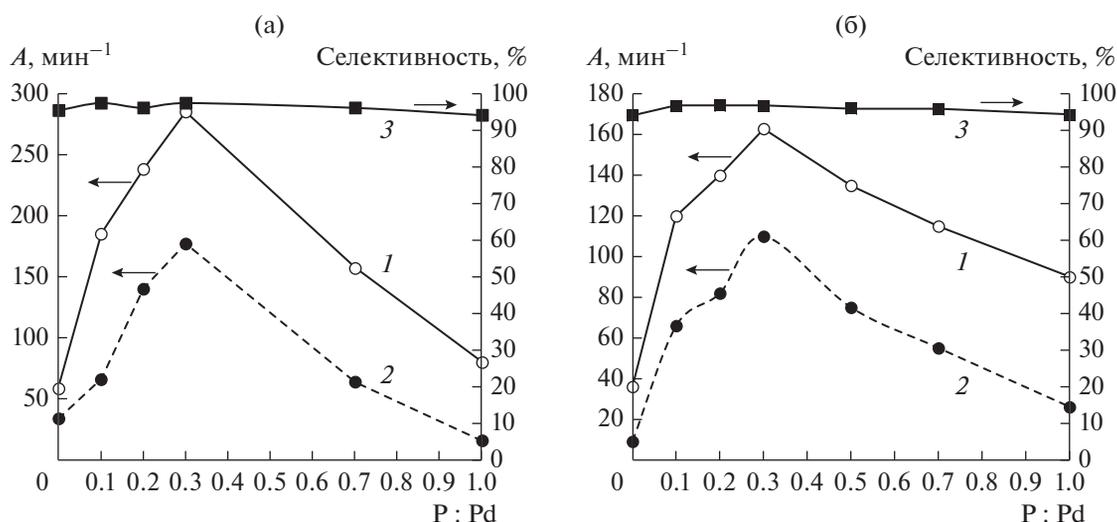


Рис. 2. Влияние фосфорного модификатора на активность (1, 2) и селективность по МВЕ (3) Pd–P-наночастиц в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (1), 2-метил-3-бутен-2-ола (2) при концентрации Pd(асас)₂, равной 1 (а) или 2 ммоль/л (б). Условия реакции: $\nu_{\text{МВУ}} = 6.64 \times 10^{-3}$ моль, растворитель – ДМФА, 10 мл, $T = 30^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 2$ атм. Селективность измерена при конверсии МВУ 97–98%.

ет 450 мин^{-1} при 30°C и $P_{\text{H}_2} = 2$ атм. По активности в гидрировании МВУ частицы Pd–P превосходят кластеры палладия в форме куба или кубооктаэдра размерами 6 и 5.5 нм ($A_{\text{Pd общий}} = 153$ и 135 мин^{-1} соответственно; $T = 60^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3$ атм) [10], биметаллические сплавы: Pd₇Bi/SiO₂ ($A_{\text{Pd общий}} = 12.6 \text{ мин}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм) [14], PdZn/TiO₂ ($A_{\text{Pd общий}} = 180 \text{ мин}^{-1}$; $T = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм) [14] и сопоставимы с системами циглеровского типа (табл. 1). Для систем циглеровского типа, так же как и для Pd–P-частиц, наблюдается рост каталитической активности при разбавлении системы Pd(асас)₂–*n* AlEt₃ (*n* = 4, 6) (с 2 до 0.5 ммоль/л) (табл. 1). Причины влияния разбавления на активность Pd–P-частиц и нанокластеров палладия в циглеровских системах, на наш взгляд, могут быть следующие.

Согласно данным ПЭМ наночастицы Pd–P представляют собой агрегаты частиц (рис. 4б–4д), в то время как нанокластеры палладия в циглеровских системах представлены отдельными высококонтрастными частицами (рис. 4е). Причиной агрегативной устойчивости нанокластеров палладия является их стабилизация AlEt₂(асас) и AlEt₃ [28–30]. Ингибирующее действие алюминийорганических соединений в результате адсорбции на активных центрах палладия ранее было доказано экспериментально [29, 30]. Исходя из этого, рост активности циглеровских систем в гидрировании МВУ при разбавлении реакционного раствора обусловлен, преимущественно, устранением ингибирующего действия стабилизаторов (AlEt₂(асас), AlEt₃) в результате гидролиза поверхностных соединений примесью воды в растворителе. Причиной влияния разбавления на

Таблица 1. Каталитические свойства систем циглеровского типа Pd(асас)₂–*n*AlEt₃ в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола*

AlEt ₃ : Pd	C _{Pd} , ммоль/л	Активность (A), мин ⁻¹		A ₁ : A ₂	Конверсия, %	Селективность по МВЕ, %
		A ₁ –C≡C–	A ₂ –C=C–			
4	2	194	441	0.4	94.2	93.9
6	2	184	373	0.5	95.8	92.7
4	1	395	528	0.7	91.8	95.6
4	0.5	370	772	0.5	96.6	94.1
6	0.5	367	744	0.5	97.8	93.7
10	0.5	332	557	0.6	97.1	92.9

* Условия реакции: $\nu_{\text{МВУ}} = 6.64 \times 10^{-3}$ моль; растворитель – толуол, объем – 10 мл, $T = 30^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} = 2$ атм.

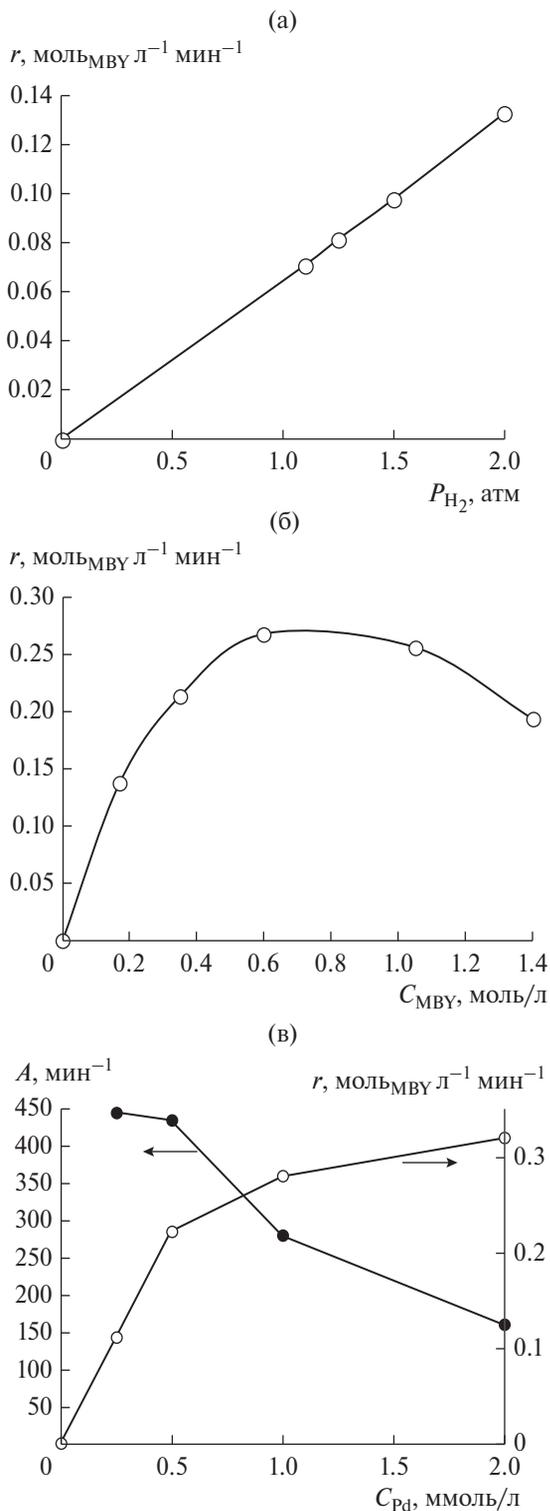


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола (r) или активности (A) от давления водорода (а), концентрации субстрата (б) и Pd(acac)₂ (в) в присутствии Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3). Условия реакции: $C_{Pd} = 0.5$ ммоль/л, $C_{MBY} = 0.598$ моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$ (а); $C_{Pd} = 0.5$ ммоль/л, $T = 30^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 2$ атм (б); $v_{MBY} = 6.64 \times 10^{-3}$ моль, $T = 30^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 2$ атм, растворитель – ДМФА, 10 мл (в).

активность Pd–P-частиц может быть также предотвращение агрегирования частиц, которое, как известно, происходит по реакции второго порядка [28]. Протекание реакции в кинетической области было доказано дополнительными экспериментами.

Введение фосфора до стадии восстановления Pd(acac)₂ водородом значительно повышает не только активность, но и производительность палладиевых катализаторов. Число оборотов (TON) в гидрировании MBY под действием Pd–P-катализатора (P : Pd = 0.5) практически в два раза (10650 моль MBY на моль Pd) превышает TON Pd-черни (5470 моль MBY на моль Pd) (рис. 5).

Замена ацетилацетонатного лиганда при палладии на ацетат практически не оказывает влияние на свойства Pd–P-наночастиц в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (табл. 2). Меньшее значение активности Pd–P-частиц, полученных из PdCl₂, является результатом отравления поверхностных атомов палладия анионами хлора, которые образуются в результате гидрогенолиза. Таким образом, основное воздействие фосфора оказывает на активность и производительность палладиевого катализатора в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола, сохраняя при этом высокую селективность при 96–98% конверсии субстрата.

Промотирующее действие фосфора на активность Pd–P-наночастиц в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола может быть как следствием увеличения доли активных центров, так и (или) образования новых более активных центров катализаторов. Для различения этих двух факторов необходимо, прежде всего, учесть долю поверхностных атомов у Pd-черни, кластеров палладия в циглеровских системах и Pd–P-частиц. Результаты определения методом ПЭМ размеров Pd-черни, сформированной из Pd(acac)₂ в водороде, кластеров палладия в циглеровских системах и Pd–P-частиц в зависимости от начальной концентрации Pd(acac)₂ и количества введенного модификатора представлены в табл. 3. Размер частиц Pd–P-катализатора в сравнении с Pd-чернью уменьшается практически в 4 раза (рис. 4). При этом среднечисленный размер Pd–P-частиц с ростом отношения P : Pd изменяется незначительно: от 5.9 ± 1.04 (P : Pd = 0.1) до 5.5 ± 0.92 (P : Pd = 0.3) и 5.3 ± 1.01 нм (P : Pd = 1.0). С увеличением концентрации прекурсора (Pd(acac)₂) размер Pd–P-частиц и Pd-черни повышается. Для Pd–P-катализатора (P : Pd = 0.1) он возрастает от 5.9 ± 1.04 нм ($C_{Pd} = 1$ ммоль/л) до 10.7 ± 2.3 нм ($C_{Pd} = 2$ ммоль/л) (рис. 4).

Значения частоты оборотов палладиевых катализаторов (TOF), рассчитанные на поверхностные атомы палладия, представлены в табл. 3. Наибольшие величины TOF, характерные для Pd-черни и Pd–P-частиц, в гидрировании MBY различаются в 1.8 раз ($TOF_{Pd-P} : TOF_{Pd-чернь} = 1.8$). По частоте оборотов Pd–P-частицы превосходят не

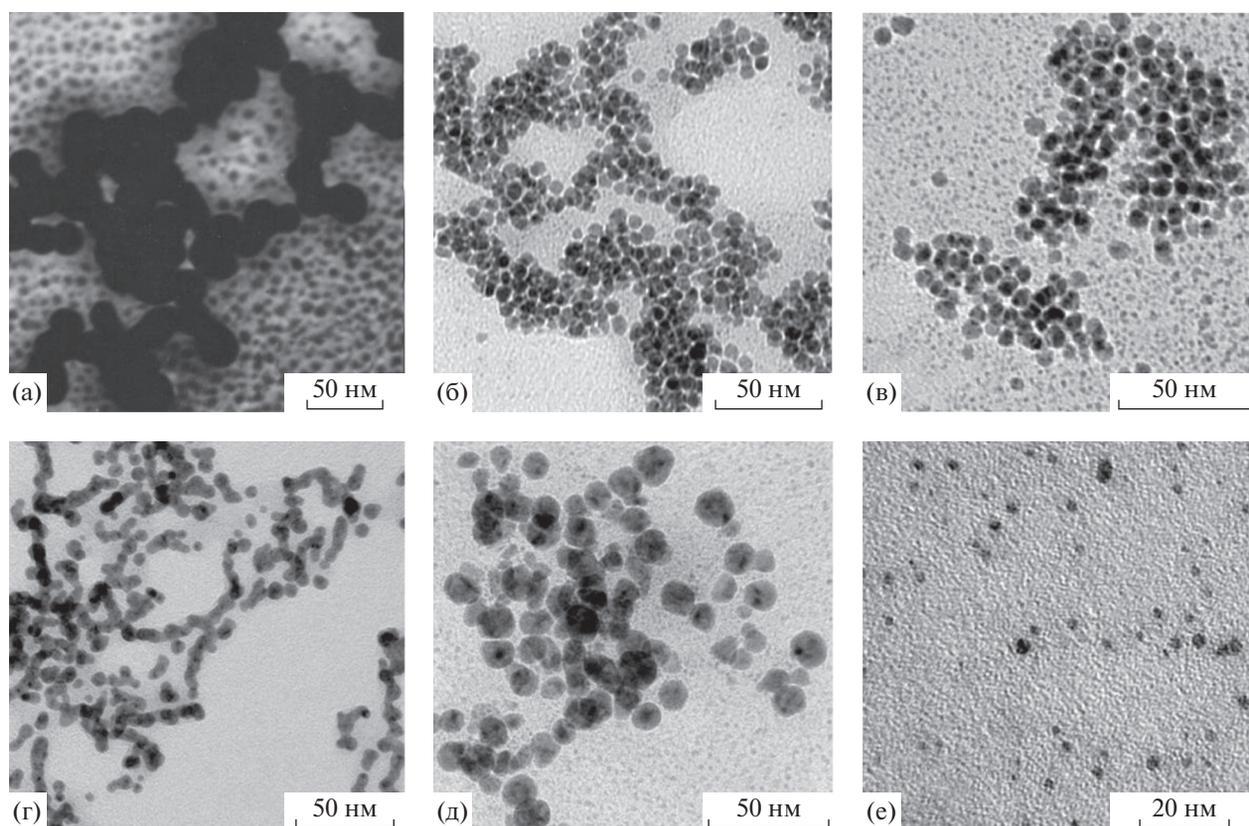


Рис. 4. ПЭМ-снимки катализаторов: Pd-чернь (а); система Pd(асac)₂–4AlEt₃, C_{Pd} = 5 ммоль/л (е); Pd–P-частицы, сформированные в водороде: P : Pd = 0.3 (б); P : Pd = 1.0, C_{Pd} = 1 ммоль/л (в); P : Pd = 0.1, C_{Pd} = 1 ммоль/л (г); C_{Pd} = 2 ммоль/л (д).

только близкие по размерам нанокластеры палладия в форме куба (TOF = 918 мин⁻¹), октаэдра (TOF = 1050 мин⁻¹) и кубооктаэдра (TOF = 876 мин⁻¹) [10], но и системы циглеровского типа (табл. 3).

Дополнительно проведенные эксперименты по гидрированию фенилацетилена и стирола в присутствии Pd–P-частиц показали аналогичные результаты (табл. 3). По частоте оборотов в гидрировании и фенилацетилена, и стирола Pd–P-частицы превосходят и Pd-чернь, и нанокластеры палладия в циглеровских системах. Значительное превышение частоты оборотов Pd–P-частиц (TOF = 2380 мин⁻¹) над соответствующими величинами для Pd-черни (табл. 3) и нанокластеров

палладия различной формы [10] указывает на большую реакционную способность Pd–P-наночастиц (P : Pd = 0.3) в гидрировании алкинолов, алкинов и алкенов.

Исходя из полученных данных, мы полагаем, что модифицирующее действие фосфора на свойства Pd–P-частиц в гидрировании обусловлено не только геометрическим, но и электронным фактором, который заключается в изменении энергии взаимодействия активных центров Pd–P-частиц с участниками реакции. Это предположение основано на следующих фактах.

Сохранение высокой селективности Pd–P-наночастиц по алкенолу при 96–98% конверсии

Таблица 2. Влияние природы прекурсора на активность и селективность Pd–P-наночастиц в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола*

Прекурсор	Активность (A), мин ⁻¹		A ₁ : A ₂	Конверсия, %	Селективность по МВЕ, %
	–C≡C–	–C=C–			
Pd(OAc) ₂	166	127	1.3	97.2	95.6
PdCl ₂	91	91	1.0	98.0	95.5
Pd(асac) ₂	163	113	1.4	96.2	96.1

* Условия реакции: C_{Pd} = 2 ммоль/л, P : Pd = 0.5, v_{МВУ} = 6.64 × 10⁻³ моль; растворитель – ДМФА, объем – 10 мл, T = 30°C; P_{H₂} = 2 атм.

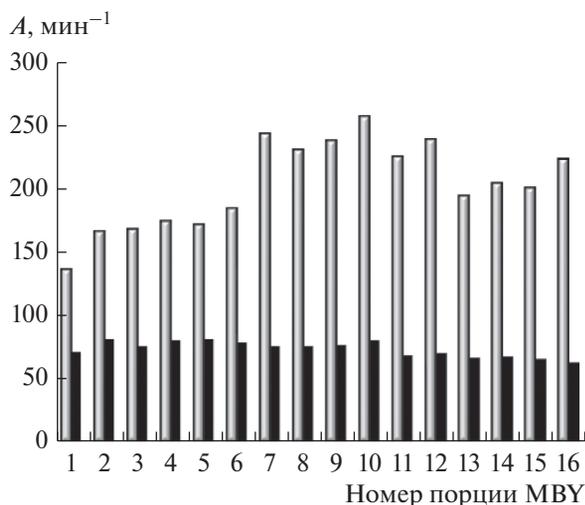


Рис. 5. Гидрирование первых 16 порций 2-метил-3-бутин-2-ола (серый столбец) и образующегося 2-метил-3-бутен-2-ола (черный столбец) под действием Pd–P-катализатора, P : Pd = 0.5. Условия реакции: $C_{Pd} = 2$ ммоль/л; 1 порция МВУ – 6.64×10^{-3} моль; растворитель – ДМФА, 10 мл, $T = 30^\circ\text{C}$; $P_{H_2} = 2$ атм.

субстрата показывает, что она зависит не только от соотношения скоростей гидрирования конкурирующих субстратов, но и от соотношения констант адсорбционного равновесия конкурирующих субстратов (алкинол, алкенол) с катализатором. Как известно, селективность палладиевых катализаторов при гидрировании тройной связи обусловлена более прочной адсорбцией алкина, чем алкена или алкана [3]. Для протекания реакции гидрирования адсорбция реагирующих веществ не должна

быть слишком сильной. По данным РФЭС, при малых отношениях P : Pd (P : Pd = 0.3) кластеры Pd(0), преобладающие на поверхности Pd–P-частиц, характеризуются меньшим значением энергии связи ($E_{cb}(Pd3d_{5/2}) = 334.5$ эВ) [25] в сравнении с массивным металлом ($E_{cb}(Pd3d_{5/2}) = 335.2$ эВ) [31]. Как правило, Pd-катализаторы с высокой электронной плотностью на палладии более активны в гидрировании ненасыщенных соединений [32, 33]. С одной стороны, избыток электронов на атомах палладия облегчает диссоциативную хемосорбцию молекулы водорода [32, 33]. С другой стороны, он снижает адсорбцию и алкинов, и алкенов, при этом адсорбция алкенов подавляется в большей степени, чем алкинов [3]. Монозамещенные алкины и алкинолы характеризуются слишком высоким адсорбционным сродством к палладию. Поэтому повышение электронной плотности на Pd(0) в Pd–P-частицах (P : Pd = 0.3) и, как следствие этого, уменьшение сорбционного сродства алкинов (алкинолов) должны благоприятствовать росту каталитической активности. Увеличение селективности и активности биметаллических сплавов Pd–Zn в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола в результате снижения абсолютных значений констант адсорбционного равновесия $K_{МВУ}$ и $K_{МВЕ}$ и роста отношения $K_{МВУ}/K_{МВЕ}$ в 1.4 раза в сравнении с катализатором Линдлара было отмечено в работе [34].

Данный вывод может объяснить высокие значения TOF частиц Pd–P только в том случае, если носителями каталитической активности являются кластеры Pd(0). Но Pd–P-частицы, получаемые низкотемпературным методом, содержат и кластеры Pd(0), и фосфиды палладия, в которых присутствует электронодефицитная форма пал-

Таблица 3. Частоты оборотов различных палладиевых катализаторов, сформированных из Pd(acac)₂, в гидрировании МВУ*

Катализатор	P : Pd	$C_{Pd(acac)_2}$, ммоль/л	Размер частиц, нм		$D_{ПЭМ}$	TOF, мин ⁻¹		
			<i>d</i>	<i>d</i> _{ПЭМ}		МВУ	ФА**	стирол
Pd-чернь	0	1	22.2 ± 4.5	23.4	0.045	1300	444	666
Pd–P-частицы	0.1	1	5.9 ± 1.0	6.0	0.169	1189	911	1118
	0.1	2	10.7 ± 2.3	11.7	0.090	1444	942	–
	0.3	1	5.5 ± 0.9	5.65	0.187	1497	850	1497
	0.3	0.5	5.5 ± 0.9	5.65	0.187	2326	–	–
	0.3	0.25	5.5 ± 0.9	5.65	0.187	2380	–	–
Pd(acac) ₂ –4AlEt ₃	0	5	2.45 ± 0.64	2.53	0.418	430	279	430
	0	2	2.45 ± 0.64	2.53	0.418	464	–	–
	0	0.5	2.45 ± 0.64	2.53	0.418	794	–	–
Pd(acac) ₂ –6AlEt ₃	0	5	1.55 ± 0.57	1.65	0.604	382	201	264
	0	0.5	1.55 ± 0.57	1.65	0.604	607	–	–

Прочерки означают, что гидрирование ФА и стирола при этих концентрациях не проводили.

* Условия см. в табл. 1 и 2 и на рис. 2.

** ФА – фенилацетилен.

ладия ($\text{Pd}^{\delta+}$). Фосфиды палладия, обогащенные палладием, также могут обладать активностью в гидропроцессах [35–37]. Для того чтобы установить, какая из этих двух форм (или они обе) ответственна за каталитические свойства Pd-P -наночастиц в гидрировании алкинолов в мягких условиях, проведены дополнительные эксперименты.

Результаты формально-кинетического исследования гидрирования МВУ в присутствии наиболее активных Pd-P -частиц ($P : \text{Pd} = 0.3$) представлены выше на рис. 3. Экстремальный характер зависимости скорости гидрирования от концентрации МВУ в области 0.6–1.4 ммоль/л свидетельствует о конкурентной адсорбции молекул МВУ и водорода на активных центрах Pd-P -частиц. Близкий к нулевому концентрационный порядок реакции по МВУ в области концентраций 0.6–1.05 моль/л, а также первый порядок по водороду ($n(\text{H}_2) = 1.04$) в мягких условиях проведения реакции (1–2 атм) могут указывать на насыщение поверхности катализатора субстратом и участие водорода в лимитирующей стадии реакции. Поэтому для описания гетерогенно-каталитического гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола в присутствии Pd-P -частиц нами применен механизм Ленгмюра–Хиншельвуда, согласно которому для протекания химической реакции необходима активация и водорода, и МВУ. Гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда предполагает конкурентную [38, 39] или неконкурентную [34] адсорбцию между водородом и молекулами МВУ на активных центрах катализатора. Механизм Ридила–Или, в рамках которого учитывается активация только одного реагента [40], в данном случае не рассматривался.

Различные варианты кинетических моделей механизма Ленгмюра–Хиншельвуда для реакции гидрирования представлены в работе [41]. Т.к. на поверхности Pd-P -наночастиц присутствуют две потенциально активные формы палладия, то наиболее вероятны следующие кинетические модели (табл. 4):

1) реакция гидрирования протекает между предварительно адсорбированными молекулами МВУ и водорода на активных центрах одной природы (конкурентная адсорбция); лимитирующей является стадия поверхностной реакции (модель 1);

2) реакция гидрирования происходит между предварительно адсорбированными молекулами МВУ и водорода на активных центрах разной природы (неконкурентная адсорбция), но водород может адсорбироваться и на тех же центрах, что МВУ; лимитирующей является стадия поверхностной реакции (модель 2);

3) реакция гидрирования протекает между предварительно адсорбированными молекулами МВУ и водорода на активных центрах разной природы (неконкурентная адсорбция), но МВУ может адсорбироваться и на тех же центрах, что водород;

лимитирующей является стадия поверхностной реакции (модель 3);

4) лимитирующей является стадия хесоморбции молекулы водорода (модель 4);

5) лимитирующей является стадия адсорбции МВУ (модель 5).

Снижение скорости реакции с ростом начальной концентрации МВУ выше 0.6 моль/л позволяет исключить из рассмотрения кинетические модели 2 и 5, для которых начальная скорость реакции с увеличением начальной концентрации МВУ должна непрерывно повышаться (линейно для модели 5 и нелинейно – для модели 2) (табл. 4). Для моделей 1, 3 и 4 начальная скорость реакции уменьшается в области определенных концентраций МВУ [41]. Лимитирующей стадией гидрирования МВУ в присутствии Pd-P -частиц, вероятно, не может быть стадия хесоморбции водорода (модель 4), т.к. скорость реакции в этом случае будет снижаться с ростом начальных концентраций МВУ. Таким образом, из пяти предложенных моделей остаются 1-я или 3-я.

Для ответа на вопрос, участвуют ли в реакции гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола обе потенциально активные формы палладия (нанокластеры палладия и фосфиды палладия) или только одна из них (модели 1 и 3), применена комбинация кинетических методов исследования, которые используются в качестве основного измеряемого параметра дифференциальную селективность каталитических систем в условиях конкуренции нескольких субстратов.

Дифференциальная селективность, в отличие от каталитической активности, при одних и тех же степенях конверсии не зависит от концентрации активного компонента катализатора и определяется его природой [42, 43]. Но это условие выполняется только тогда, когда образующиеся на одном катализаторе продукты имеют одинаковые порядки по его концентрации [43]. Выполнение постулата об идентичности активных центров, на которых происходит образование продуктов, реализуется в том случае, если проводить конкурентное гидрирование двух однотипных субстратов, которые отличаются заместителем, удаленным от реакционного центра [43]. В качестве простого метода оценки величины дифференциальной селективности авторами [42, 43] было предложено использовать фазовые траектории реакции, которые представляют зависимости выхода продуктов конкурирующих реакций друг от друга. Тангенс угла наклона к любой точке фазовой траектории равен отношению скоростей накопления продуктов конкурирующих реакций, которое однозначно характеризует дифференциальную селективность.

Анализ результатов конкурентного гидрирования двух однотипных субстратов, представленных в виде фазовых траекторий, с большой долей вероятности позволит различить предложенные выше модели 1 и 3. Совпадение фазовых траекто-

Таблица 4. Кинетические модели гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда [41]

№	Кинетическая модель	Кинетическое уравнение*	Примечание
1	$\text{MBY} + \theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{MBY}}} \theta_{\text{MBY}};$ $\text{H}_2 + 2\theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2}} 2\theta_{\text{H}};$ $\theta_{\text{MBY}} + 2\theta_{\text{H}} \xrightarrow{k_1} \theta_{\text{MBE}} + 2\theta_0;$ $r_1 = k_1 \theta_{\text{MBY}} \theta_{\text{H}}^2$	$r_1 = k_1 \frac{K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}} K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)^3}$	$\theta_{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\left(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)}$ $\theta_{\text{MBY}} = \frac{K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}}{1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}}$
2	$\text{MBY} + \theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{MBY}}} \theta_{\text{MBY}};$ $\text{H}_2 + 2\theta_0' \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2}'} 2\theta_{\text{H}}'$ $\theta_{\text{MBY}} + 2\theta_{\text{H}}' \xrightarrow{k_1} \theta_{\text{MBE}} + 2\theta_0'$ $r_1 = k_1 \theta_{\text{MBY}} (\theta_{\text{H}}')^2$	$r_1 = k_1 \frac{K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}} K_{\text{H}_2}' P_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}} + K_{\text{H}_2}'^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2} \left(1 + (K_{\text{H}_2}')^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2}\right)^2\right)^2}$	$\theta_{\text{H}}' = \frac{(K_{\text{H}_2}')^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2}}{\left(1 + (K_{\text{H}_2}')^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2}\right)}$ $\theta_{\text{MBY}} = \frac{K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}}{1 + K_{\text{H}_2}'^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2} + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}}$
3	$\text{MBY} + \theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{MBY}}} \theta_{\text{MBY}};$ $\text{H}_2 + 2\theta_0' \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2}'} 2\theta_{\text{H}}'$ $\theta_{\text{MBY}} + 2\theta_{\text{H}}' \xrightarrow{k_1} \theta_{\text{MBE}} + 2\theta_0'$ $r_1 = k_1 \theta_{\text{MBY}} (\theta_{\text{H}}')^2$	$r_1 = k_1 \frac{K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}} K_{\text{H}_2}' P_{\text{H}_2}}{\left(1 + (K_{\text{H}_2}')^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2} + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)^2 \left(1 + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)}$	$\theta_{\text{H}}' = \frac{K_{\text{H}_2}'^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2}}{\left(1 + (K_{\text{H}_2}')^{1/2} P_{\text{H}_2}'^{1/2} + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)}$ $\theta_{\text{MBY}} = \frac{K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}}{\left(1 + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)}$
4	$\text{H}_2 + 2\theta_0 \xrightarrow{k_{\text{H}_2}} 2\theta_{\text{H}}$ $\text{MBY} + \theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{MBY}}} \theta_{\text{MBY}}$ $r_1 = k_{\text{H}_2} \theta_0^2 P_{\text{H}_2}$	$r_1 = \frac{k_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)^2}$	$\theta_0 = \frac{1}{\left(1 + K_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}\right)}$
5	$\text{MBY} + \theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{MBY}}} \theta_{\text{MBY}}$ $\text{H}_2 + 2\theta_0 \xrightleftharpoons{k_{\text{H}_2}} 2\theta_{\text{H}}$ $r_1 = k_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}} \theta_0$	$r_1 = \frac{k_{\text{MBY}} C_{\text{MBY}}}{\left(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}\right)}$	$\theta_0 = \frac{1}{\left(1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}\right)}$

* Конкурентная адсорбция между МВУ и образующимся МВЕ не учитывается в предположении более слабой адсорбции МВЕ (модели 1–5). Адсорбцией водорода (модель 4) или МВУ (модель 5) пренебрегают по этой же причине.

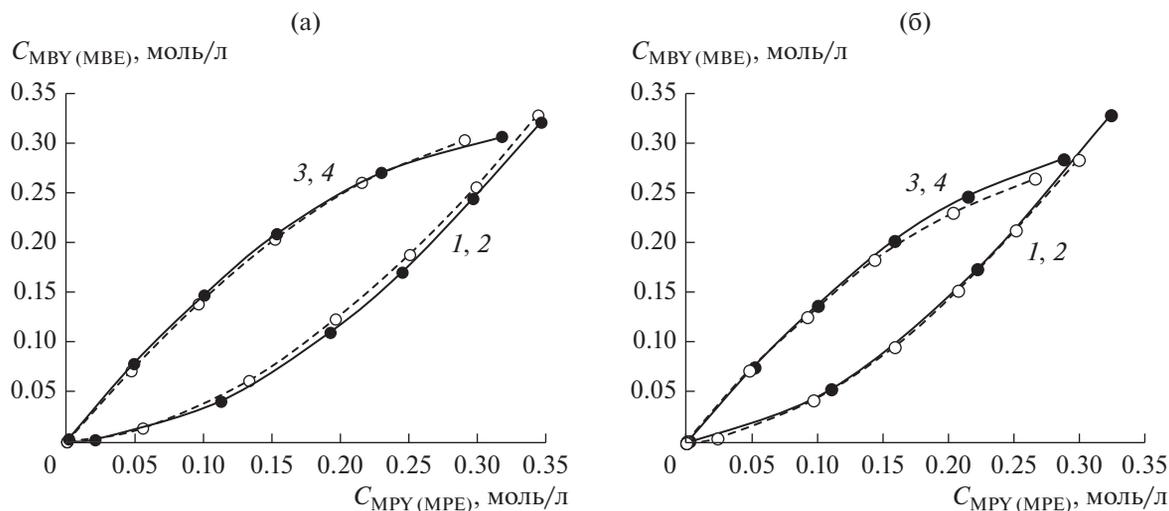


Рис. 6. Фазовые траектории параллельных экспериментов конкурентного гидрирования двух алкинолов (МВУ, МРУ) (1, 2) и образования аллиловых спиртов (МВЕ, МРЕ) (3, 4) в присутствии Pd-черни (а) и Pd-P-наночастиц, P : Pd = 0.3 (б). Условия реакции: $C_{\text{Pd}} = 1.0$ ммоль/л (а), $C_{\text{Pd}} = 0.5$ ммоль/л (б), $T = 30^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 2$ атм, растворитель – ДМФА, 10 мл.

рий при использовании различных палладиевых катализаторов указывает на совпадение величин дифференциальной селективности и с большой вероятностью будет свидетельствовать об одинаковой природе активных центров [43]. Однако необходимо учитывать, что такой результат все же не является однозначным доказательством одинаковой природы катализатора. Если селективность окажется малочувствительной к изменению природы катализатора, то тогда с учетом экспериментальной точности ее определения может наблюдаться кажущееся постоянство селективности. Если же при варьировании параметров процесса фазовые траектории вновь совпадают, то природа активных центров одинакова. Несовпадение фазовых траекторий конкурентного гидрирования двух одноподобных субстратов указывает на то, что природа активных центров катализаторов различается [43]. Учитывая вышеизложенное, для конкурентного гидрирования были выбраны два близких по природе ацетиленовых спирта: 2-метил-3-бутин-2-ол и 3-метил-1-пентин-3-ол.

Предварительно проведенные параллельные эксперименты конкурентного гидрирования МВУ и МРУ в присутствии различных палладиевых катализаторов показали хорошую воспроизводимость. Практически полное совпадение фазовых траекторий параллельных экспериментов конкурентного гидрирования двух ацетиленовых спиртов в присутствии Pd-черни (рис. 6а), коллоидных растворов Pd-P-наночастиц (рис. 6б) или циглеровских систем (рис. 7) позволяет исключить влияние воспроизводимости гетерогенно-каталитических экспериментов на дискриминацию гипотез и перейти к анализу фазовых траекторий для различных палладиевых катализаторов. Следует подчеркнуть, что в параллельных экспериментах совпали фазовые траектории, постро-

енные как по накоплению продуктов конкурирующих реакций друг от друга (образующихся аллиловых или насыщенных спиртов), так и по убыли концентраций конкурирующих ацетиленовых спиртов (рис. 6б). В то же время аналогичные фазовые траектории конкурентного гидрирования МВУ и МРУ в присутствии Pd-P-наночастиц и Pd-черни расходятся (рис. 8). На первый взгляд, можно было бы высказать предположение, что из двух потенциальных форм (кластеры Pd(0) и фосфида палладия) в гидрировании алкинолов активность проявляют фосфида палладия. Однако, учитывая, что гидрирование алкинолов относится к размерно-чувствительным реакциям [11, 12], а размеры Pd-P-наночастиц ($d = 5.9$ нм) и Pd-черни ($d = 22$ нм) существенно отличались, дополнительно были проверены эксперименты по конкурентному гидрированию МВУ и МРУ в присутствии нанокластеров палладия меньшего размера (рис. 4). В качестве таких катализаторов были выбраны циглеровские системы, в которых размер нанокластеров палладия относительно легко можно регулировать соотношением алюминийорганического сокатализатора к палладиевому прекурзору [30].

Сравнение фазовых траекторий конкурентного гидрирования ацетиленовых спиртов (МВУ и МРУ) в присутствии Pd-P-наночастиц и циглеровских систем дало неожиданный результат. Фазовые траектории конкурентного гидрирования, построенные по убыли концентраций МВУ и МРУ совпали, а по концентрациям продуктов реакции – разошлись, т.е. соотношения скоростей гидрирования алкинолов совпадают, а соотношения скоростей накопления (образования и расщедования) этиленовых спиртов отличаются (рис. 9). Совпадение фазовых траекторий конкурентного гидрирования ацетиленовых спиртов с большой

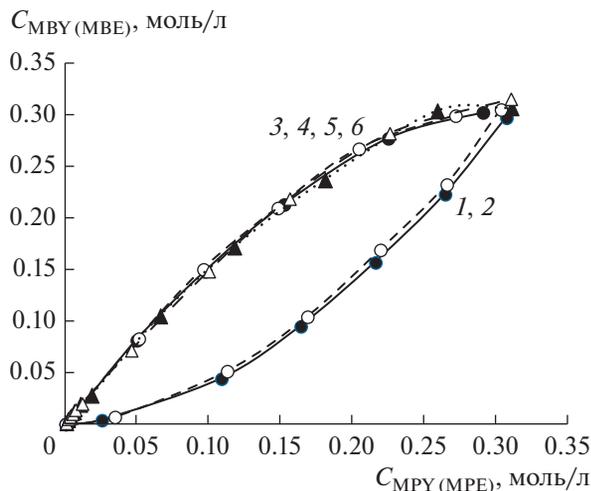


Рис. 7. Фазовые траектории параллельных экспериментов конкурентного гидрирования двух ацетиленовых спиртов МВУ и МРУ (1, 2), образования аллиловых (МВЕ, МРЕ) (3, 4) и насыщенных спиртов (МВА, МРА) (5, 6) в присутствии системы Pd(acac)₂-6AlEt₃. Условия реакции: C_{Pd} = 0.5 ммоль/л, T = 30°C, P_{H₂} = 2 атм, растворитель – толуол, 10 мл.

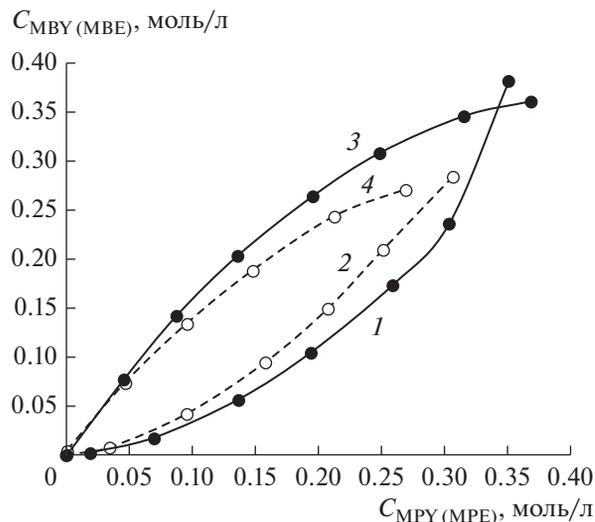


Рис. 8. Фазовые траектории конкурентного гидрирования алкинолов (МВУ, МРУ) (1, 2) и образования аллиловых спиртов (МВЕ, МРЕ) (3, 4) в присутствии Pd-черни (1, 3), Pd-P-наночастиц, P : Pd = 0.3 (2, 4). Условия реакции: T = 30°C, P_{H₂} = 2 атм, растворитель – ДМФА, 10 мл.

долей вероятности указывает на одинаковую природу активных центров в этих катализаторах. Следовательно, из двух потенциально активных центров, содержащихся в Pd-P-наночастицах, в гидрировании алкинолов активность проявляют кластеры Pd(0).

Несовпадение фазовых траекторий по образующимся этиленовым спиртам могло бы быть результатом превращения алкинолов в побочные продукты (димеризации и изомеризации). Одна-

ко совпадение фазовых траекторий, построенных по суммам продуктов превращения алкинолов (аллиловых и насыщенных спиртов), исключает эту версию. Следовательно, наблюдаемое различие фазовых траекторий конкурентного гидрирования ацетиленовых спиртов (МВУ и МРУ) по аллиловым спиртам связано с дальнейшим их насыщением. Если бы образующиеся ненасыщенные спирты оставались конечными продуктами, то фазовые траектории, построенные как по убыли концен-

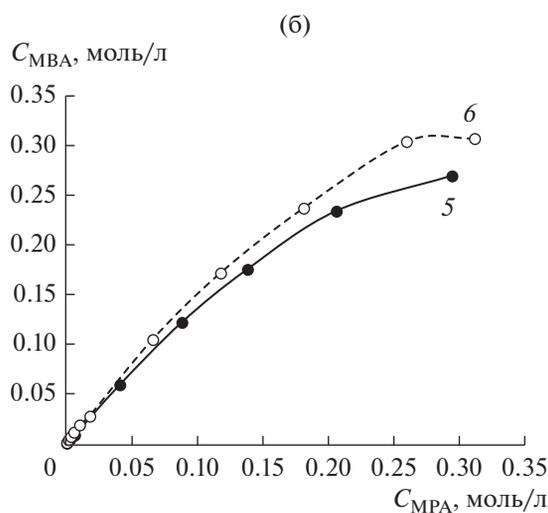
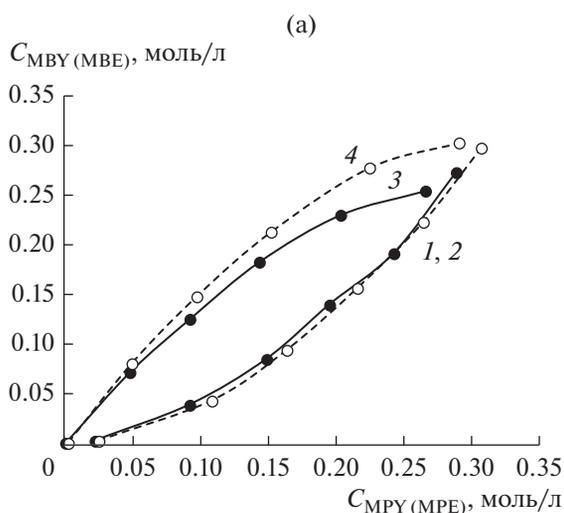


Рис. 9. Фазовые траектории конкурентного гидрирования алкинолов (МВУ, МРУ) (1, 2), образования аллиловых (МВЕ, МРЕ) (3, 4) (а) и насыщенных спиртов (МВА, МРА) (5, 6) (б) в присутствии Pd-P-наночастиц, P : Pd = 0.3 (1, 3, 5) и системы Pd(acac)₂-6AlEt₃ (2, 4, 6). Условия реакции: T = 30°C, P_{H₂} = 2 атм.

трации ацетиленовых спиртов, так и по накоплению продуктов их гидрирования, совпадали бы.

Известно, что в реакции гидрирования может участвовать не только водород поверхностного слоя, но и водород из приповерхностного слоя, называемый “неселективным” [1], который насыщает алкины до алканов без стадии их десорбции. Учитывая меньшую растворимость водорода в малых кластерах палладия [44] и фосфидах палладия в сравнении с массивным палладием [45], а также невысокую долю 2-метилбутан-2-ола и 3-метилпентан-3-ола в ходе гидрирования алкинолов (рис. 1), вкладом “неселективного” водорода можно пренебречь.

Анализ фазовых траекторий конкурентного гидрирования МВУ и МРУ позволяет предполагать, что гидрирование алкинолов в присутствии Pd–P-наночастиц наиболее вероятно протекает на кластерах Pd(0), а дальнейшее насыщение аллиловых спиртов – на обоих типах активных центров: кластерах Pd(0) и фосфиде палладия. Из двух типов активных центров реакция преимущественно идет на тех, которые характеризуются меньшей энергией активации. Фосфиды *d*-металлов в гидрогенизационном катализе обычно менее активны, чем металлические катализаторы, но более устойчивы к дезактивации [46, 47]. Для протекания реакции гидрирования необходима активация и молекулярного водорода, и субстрата. Так как частичный положительный заряд на палладии в фосфиде палладия ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.1$ эВ) [25] неблагоприятен для активации молекулярного водорода, то вероятнее всего хемосорбция водорода происходит преимущественно на кластерах Pd(0), а адсорбция аллиловых спиртов – как на кластерах Pd(0), так и на фосфидах палладия. Причиной проявления активности фосфидов палладия в присутствии более активной формы – кластеров Pd(0) – может быть частичный перенос водорода по спилловер механизму от кластеров Pd(0) к аллиловому спирту, адсорбированному на фосфиде палладия, и последующему его насыщению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ получения эффективного катализатора гидрирования алкинолов, превосходящего по активности известные нанокластеры палладия и сохраняющего при этом высокую селективность (95–96%) при 97–98% конверсии субстрата. Промотирующий эффект фосфора на свойства палладиевого катализатора обусловлен не только повышением дисперсности, но и большей реакционной способностью Pd–P-частиц. Анализ дифференциальной селективности различных палладиевых катализаторов показывает, что из двух типов активных центров, содержащихся в Pd–P-частицах, гидрирование алкинолов с наибольшей вероятностью протекает на кластерах Pd(0), а дальнейшее насыщение алли-

ловых спиртов – и на кластерах Pd(0), и на фосфиде палладия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (№ 4.9489.2017/8.9). Электронные снимки образцов катализаторов получены на электронном микроскопе центра коллективного пользования “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vile G., Albani D., Almora-Barríos N., Lopez N., Perez-Ramirez J. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. P. 21.
2. McCue A.J., Anderson J.A. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. № 2. P. 142.
3. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 3. С. 248.
4. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V., Cherkashina N.V., Smirnova N.S., Khramov E.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Markov A.A., Klyagina A.P., Kornev A.B., Martynenko V.M., Gekhman A.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 18. P. 11482.
5. Johnston S.K., Cherkasov N., Pérez-Barrado E., Aho A., Murzin D.Y., Ibhaddon A.O., Francesconi M. G. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2017. V. 544. P. 40.
6. Nikoshvili L., Bykov A., Khudyakova T., LaGrange T., Héroguel F., Luterbacher J.S., Matveeva V.G., Sulman E.M., Dyson P.J., Kiwi-Minsker L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 45.
7. Maki-Arvela P., Hajek I., Salmi T., Murzin D.Yu. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2005. V. 292. P. 1.
8. Wu W., Zhang W., Long Y., Qin J., Wen H., Ma J. // *J. Colloid Interf. Sci.* 2018. V. 531. P. 642.
9. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // *Official Journal L*. 2002. V. 37. P. 13.
10. Crespo-Quesada M., Yarulin A., Jin M., Xia Y., Kiwi-Minsker L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 12787.
11. Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Warn J., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 520.
12. Ярулин А.Э., Кресно-Кесада М.Р., Егорова Е.В., Куву-Минскер Л.Л. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 2. С. 263.
13. Vorobyeva E., Chen Z., Mitchell S., Leary R.K., Midgley P., Thomas J.M., Hauert R., Fako E., Lopez N., Perez-Ramirez J. // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 16393.
14. Okhlopkova L.B., Cherepanova S.V., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 549. P. 245.
15. Shen L., Mao S., Li J., Li M., Chen P., Li H., Chen Z., Wang Y. // *J. Catal.* 2017. V. 350. P. 13.
16. Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A.Y., Vargaftik M.N., Kozitsyna N.Y., Moiseev I.I. // *Mendelev Commun.* 2014. V. 24. P. 355.
17. Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темедев В.Л., Цырульников П.Г. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 4. С. 479.

18. Guo M., Li H., Ren Y., Ren X., Yang Q., Li C. // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 6476.
19. Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Черкашин Н.В., Рудый Р.И., Кочубей Д.И., Новгородов Б.Н., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 6. С. 806.
20. Шмидт Ф.К., Бельх Л.Б., Черенкова Т.В. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 182.
21. Бельх Л.Б., Скрипов Н.И., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 1. С. 47.
22. Скрипов Н.И., Бельх Л.Б., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Рыжкович Е.Н., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 739.
23. Скрипов Н.И., Бельх Л.Б., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 1. С. 36.
24. Бельх Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева К.Л., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 788.
25. Бельх Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Шмидт Ф.К. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86. № 9. С. 1454.
26. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 572 с.
27. Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA, Patent 3474464, 1969.
28. Ott L.S., Finke R.G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 9–10. P. 1075.
29. Шмидт Ф.К., Титова Ю.Ю., Бельх Л.Б. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 582.
30. Бельх Л.Б., Титова Ю.Ю., Уманец В.А., Шмидт Ф.К. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 8. С. 1285.
31. Цырульников П.Г., Афонасенко Т.Н., Кощев С.В., Боронин А.И. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 778.
32. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Луholobov В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 347.
33. 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.
34. Vernuccio S., Goy R., Rohr Ph.R., Medlock J., Bonrath W. // React. Chem. Eng. 2016. V. 1. P. 445.
35. Carenco S., Leyva-Perez A., Concepciyon P., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C., Corma A. // Nano Today. 2012. V. 7. P. 21.
36. Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.K. // Catal. Today. 2009. V. 143. № 1–2. P. 94.
37. d'Aquino A.I., Danforth S.J., Clinkingbeard T.R., Ilic B., Pullan L., Reynolds M.A., Murray B.D., Bussell M.E. // J. Catal. 2016. V. 335. P. 204.
38. Semagina N., Grasmann M., Xanthopoulos N., Renken A., Kiwi-Minsker L. // J. Catal. 2007. V. 251. P. 213.
39. Crespo-Quesada M., Grasmann M., Semagina N., Renken A., Kiwi-Minsker L. // Catal. Today. 2009. V. 147. № 3–4. P. 247.
40. Protasova L.N., Rebrov E.V., Choy K.L., Pung S.Y., Engels V., Cabaj M., Wheatley A.E.H., Schouten J.C. // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 768.
41. Serna P., Concepción P., Corma A. // J. Catal. 2009. V. 265. P. 19.
42. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Cat. Sci. Tech. 2014. V. 4. P. 3439.
43. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 555.
44. Kobayashi H., Yamauchi M., Kitagawa H., Kubota Yo., Kato K., Takata M. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1818.
45. Stojewski M., Kowalska J., Jurczakowski R. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 9. P. 3707.
46. Prins R., Bussell M.E. // Catal Lett. 2012. V. 142. № 12. P. 1413.
47. Zhao M. // Chem. Asian J. 2016. V. 11. P. 461.

Palladium-Phosphorus Nanoparticles as Efficient Catalysts for Chemoselective Hydrogenation of Alkynols

N. I. Skripov¹, L. B. Belykh¹, *, T. P. Sterenchuk¹,
K. L. Gvozдовskaya¹, V. V. Zherdev¹, T. M. Dashabylova¹, and F. K. Schmidt¹

¹Irkutsk State University, 1 K. Marx str., Irkutsk, 664003 Russia

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

The influence of the composition of the catalytic system and the reaction conditions on the properties of palladium catalysts modified with phosphorus in the hydrogenation of alkynols was considered. It was shown that catalyst modification with phosphorus leads to an increase in the activity and turnover number of palladium catalysts in the hydrogenation of the model compound 2-methyl-3-butyn-2-ol (MBY) without reducing the selectivity to 2-methyl-3-butene-2-ol at 95–98% MBY conversion. The promoting effect of phosphorus on the properties of the palladium catalyst is caused not only by an increase in dispersion, but also, probably, by a change in the energy of interaction of the reactants with active centers. Hypotheses on the nature of carriers of catalytic activity in Pd–P particles were discriminated using kinetic methods with the differential selectivity of catalytic systems as the main measured parameter under the conditions of competition between two alkynols. It was shown that among the two potentially active forms in Pd–P nanoparticles, only one is involved in the hydrogenation of acetylenic alcohols – Pd(0) clusters; whereas both Pd(0) clusters and palladium phosphides can be involved in the hydrogenation of the resulting allyl alcohols

Keywords: hydrogenation, palladium, phosphorus, nanoparticle, phosphide, cluster, 2-methyl-3-butyn-2-ol, 3-methyl-1-pentyn-3-ol, activity, differential selectivity