

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ПРИЧИНЫ АНТИБАТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЧАСТОТЫ ОБОРОТОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

© 2021 г. Н. И. Скрипов^a, Л. Б. Белых^{a, *}, Т. П. Стеренчук^a, А. С. Левченко^a, Ф. К. Шмидт^a^a ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

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

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 09.11.2020 г.

Совокупностью кинетических методов и электронной микроскопии дискриминированы гипотезы о причинах антибатной зависимости частоты оборотов гидрирования ненасыщенных соединений (алкин, алкинол, олефин) от концентрации катализатора: диссоциация поликристаллических Pd–P-частиц, смещение равновесия “стабилизированный кластер – кластер + стабилизатор” и агрегирование–деагрегирование Pd–P-частиц. Установлено, что основной причиной влияния концентрации катализатора на кажущуюся частоту оборотов в диапазоне 0.125–1 ммоль/л является агрегирование–деагрегирование Pd–P-частиц в растворе. В зависимости от природы субстрата действие этого фактора на активность различно. На примере гидрирования стирола показано соответствие предложенной кинетической модели экспериментальным данным и определены константы скоростей отдельных стадий.

Ключевые слова: гидрирование, палладий, фенилацетилен, 2-метил-3-бутин-2-ол, стирол, частота оборотов

DOI: 10.31857/S045388112102009X

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе палладия находят широкое применение в различных областях катализа, в том числе и в промышленно важных процессах – селективном гидрировании алкинов до алкенов [1–4], алкинолов до аллиловых спиртов [5–7], предотвращая их полное гидрирование до алканов или алканолов соответственно. Повышение селективности палладиевых катализаторов в хемоселективном гидрировании ацетиленовых соединений достигается различными способами. К ним относятся промотирование палладия элементами, образующими с ним сплавы (Ag, Ni, Co, Ti, Si [1, 4, 6]), добавление органических или неорганических веществ, конкурирующих с суб-

стратом за активный центр [3] или повышение электронной плотности на Pd, облегчающее десорбцию алкенов [1], например, в результате “сильного взаимодействия металл–носитель” [8]. Рост селективности в этих случаях обычно сопровождается снижением каталитической активности. В связи с новыми стандартами экологической безопасности ставится задача создания высокоселективных и более экологически чистых катализаторов, которые отвечают стратегии устойчивого развития и характеризуются разумным соотношением активности и селективности [9].

Ранее нами было показано, что применение фосфорного модификатора позволяет получать высокоэффективные в гидрировании алкинолов палладиевые катализаторы [7]. Pd–P-частицы, сохраняя высокую селективность при 96–98% конверсии субстрата, по активности в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола (TOF = 2380 мин⁻¹) превосходили не только близкие по размерам нанокластеры палладия в форме куба (TOF = 918 мин⁻¹), октаэдра (TOF = 1050 мин⁻¹) и кубооктаэдра (TOF = 876 мин⁻¹) [9], но и системы циглеровского типа (TOF = 794 мин⁻¹) [7]. При выборе оптимальной концентрации катализатора было установлено, что частота оборотов растет с ее уменьшением [7].

Сокращения и обозначения: TOF – частота оборотов; ДМФА – N,N-диметилформамид; Pd(асас)₂ – бис-(ацетилацетонат) палладия; МВУ – 2-метил-3-бутин-2-ол; РА – фенилацетилен; МВЕ – 2-метил-3-бутен-2-ол; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; *r* – скорость реакции; *A* – каталитическая активность в расчете на весь палладий, ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; *D*_{ПЭМ} – дисперсность, определенная из данных ПЭМ; *M*_{Pd} – атомная масса Pd; *A*_{Pd} – площадь поверхности атома Pd; *ρ* – плотность палладия; *N*_A – число Авогадро; *d*_{ПЭМ} – среднеповерхностный диаметр частиц; S – субстрат, P – продукт.

Антибатный характер зависимости между кажущейся частотой оборотов и концентрацией прекурсора ранее был описан в гидрировании алкенов под действием циглеровских систем [10, 11] и в реакции Хека [12].

Нелинейный вид зависимости скорости реакции от концентрации катализатора чаще всего связывают с ассоциацией активных комплексов переходных металлов [13] или агрегированием частиц активного компонента [11, 14]. Однако причины так называемого “гомеопатического” катализа могут быть иными [10]. В частности, авторы [12] объясняли антибатную зависимость в области низких концентраций прекурсора образованием более реакционноспособных в реакции C–C-сочетания малых кластеров Pd с незавершенной внешней оболочкой. Смещение равновесия “стабилизированный кластер – кластер + стабилизатор” при уменьшении концентрации прекурсора, в соответствии с правилом Ле-Шателье–Брауна, в сторону десорбции стабилизатора с поверхности кластера [10] или гидролиз молекул AlR_3 , выполняющих роль стабилизатора и каталитического яда, следами воды в растворителе [11], приводят к росту числа активных центров, и, как следствие этого, антибатной зависимости. Экспериментальное обоснование причин антибатной зависимости между кажущейся частотой оборотов и концентрацией катализатора на основе коллоидных растворов Pd–P-частиц в гидрировании ненасыщенных соединений представлено в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Растворители (бензол, N,N-диметилформамид) очищали по стандартным методикам [15]. 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 [15].

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.

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 Шленка типа “палец”, предварительно вакуумированном и заполненным аргоном.

Бис-(ацетилацетонат) палладия $\text{Pd}(\text{acac})_2$ получали согласно методике, приведенной в патен-

те [16]. Образующийся осадок желтого цвета перекристаллизовывали из ацетона.

2-Метил-3-бутин-2-ол (МВУ) фирмы “Sigma–Aldrich” (содержание более 98%) использовали без дополнительной очистки.

Фенилацетилен (РА) выдерживали в течение 2 недель над предварительно прокаленным CaCl_2 и перегоняли в вакууме (40°C/10 мм рт. ст.) [15].

Стирол очищали путем встряхивания его с 5%-ным раствором щелочи до тех пор, пока порция щелочи не становилась бесцветной. Промывали дистиллированной водой, сушили над безводным хлоридом кальция и перегоняли в вакууме (32°C/10 мм рт. ст.) [15].

Примеры проведения экспериментов

Гидрирование ненасыщенных соединений проводили в стеклянном термостатируемом сосуде типа “утка” при 30°C и начальном давлении водорода 2 атм в присутствии коллоидного раствора Pd–P-частиц, который получали следующим образом. К раствору $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.00608 г, 2×10^{-5} моль) в 19 мл ДМФА, помещенному в термостатируемый сосуд “утка”, в потоке водорода добавляли по каплям 1 мл раствора фосфора в бензоле (0.6×10^{-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 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ при давлении 2 атм. Восстановление $\text{Pd}(\text{acac})_2$ контролировали методом УФ-спектроскопии. Коллоидный раствор черно-коричневого цвета охлаждали до 30°C. Для исследования свойств Pd–P-частиц в гидрировании ненасыщенных соединений при концентрациях катализатора 0.125, 0.25, 0.5 ммоль л^{-1} проводили разбавление предварительно сформированной каталитической системы ($C_{\text{Pd}(\text{acac})_2} = 1$ ммоль/л). Для осуществления гидрирования создавали давление водорода 2 атм. Шприцем через тефлоновую пробку с резиновой прокладкой вводили субстрат – 2-метил-3-бутин-2-ол, фенилацетилен или стирол. Гидрирование вели при интенсивном перемешивании, исключаящем протекание реакции в диффузионной области, периодически отбирая aliquоты реакционной смеси для ГЖХ-анализа.

Гидрирование ацетиленовых соединений протекает в две стадии: на первой стадии преимущественно гидрируется тройная связь, на второй стадии реакции образующийся 2-метил-3-бутен-2-ол (МВЕ) (при гидрировании МВУ) или стирол (при гидрировании фенилацетилена) восстанавливаются до насыщенного спирта или этилбензола соответственно. Количество продукта полного гидрирования (2-метилбутан-2-ола или этилбен-

зола), образующегося на первой стадии гидрирования, не превышало 4–5%. Учитывая этот факт, скорость реакции r (моль H_2 /мин) на каждой стадии определяли из кинетической кривой следующим образом. Скорость гидрирования МВУ (или РА) до 2-метил-3-бутен-2-ола (или стирола) рассчитывали по тангенсу угла наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 0.1–0.3 моль H_2 на моль МВУ (РА). Скорость гидрирования МВЕ (или стирола) до насыщенного спирта (или этилбензола) вычисляли по тангенсу угла наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 1.1–1.3 моль H_2 на моль МВУ (РА).

Расчет частоты оборотов (TOF) Pd–P-частиц проводили по формулам (1)–(3):

$$TOF = \frac{A}{D_{ПЭМ}}, \quad (1)$$

где A – каталитическая активность в расчете на весь палладий (моль_{субстрата}/моль_{Pd} общий мин); $D_{ПЭМ}$ – дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии.

$$D_{ПЭМ} = \frac{6M_{Pd}}{\rho_{Pd} \times d_{ПЭМ} \times A_{Pd} \times N_A}, \quad (2)$$

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

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

где n_i – число частиц с диаметром d_i .

Методы исследования

УФ-спектры растворов на стадии формирования катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением Pd(асас)₂ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$).

ГЖХ-анализ продуктов гидрирования выполняли 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°/мин. Давление газа-носителя (азот) – 20 кПа.

Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе LEO 906E (“Carl Zeiss”, Германия) с

ускоряющим напряжением 120 кВ. Каплю полученного реакционного раствора наносили на науглероженную медную сеточку, высушивали в боксе в инертной атмосфере при комнатной температуре. Для нахождения среднего размера обрабатывали участок, содержащий не менее 150–200 частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость частоты оборотов от концентрации Pd–P-частиц изучена на примере гидрирования трех модельных субстратов: фенилацетилена, 2-метил-3-бутин-2-ола и стирола. При разбавлении коллоидного раствора катализатора от 1 до 0.125 ммоль/л частота оборотов (TOF) в гидрировании фенилацетилена возрастала в 1.5 раза (рис. 1, кривая 1), а в гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола – в 1.7 раза (рис. 1, кривая 2). Наибольшие изменения частоты оборотов от концентрации Pd–P-катализатора для рассматриваемых субстратов наблюдался в гидрировании стирола (рис. 1, кривая 3) – рост TOF в этом же диапазоне концентраций Pd–P-частиц (0.125–1 ммоль/л) достигал двукратной величины (рис. 1, кривая 3). Изменение TOF выходит за рамки ошибки экспериментов, относительное отклонение которых не превышает 5–6%.

Исходя из основных положений теории о гетерогенно-каталитических процессах, истинная частота оборотов, рассчитанная на долю активных центров, должна оставаться постоянной величиной и не зависеть от концентрации катализатора [17, 18]. Причины так называемого “гомеопатического” катализа могут быть различны [10]. Для небольшого числа процессов, объединенных в группу размерно-чувствительных реакций, к которым относится гидрирование терминальных алкинов [19, 20] и алкинолов [9], наблюдается зависимость частоты оборотов, рассчитанной на все поверхностные атомы, от размера частиц активного компонента. Но в рассматриваемом случае антибатная зависимость частоты оборотов от концентрации катализатора не связана с размерным эффектом. Во-первых, для гидрирования терминальных алкинов характерен отрицательный размерный эффект [3]. Во-вторых, гидрирование стирола не относится к размерно-чувствительным процессам [21].

При протекании реакции в кинетической области рост частоты оборотов реакции с уменьшением концентрации катализатора указывает на увеличение числа активных центров или на формирование более реакционноспособных частиц. Для экспериментального обоснования зависимости частоты оборотов реакции от концентрации Pd–P-частиц методом ПЭМ были определены размеры Pd–P-частиц при различных концентрациях (рис. 2).

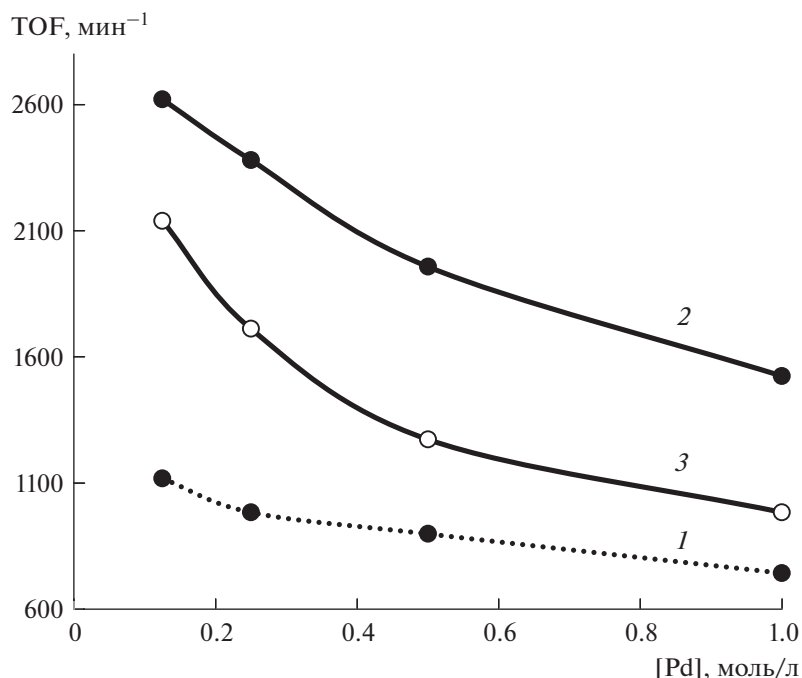
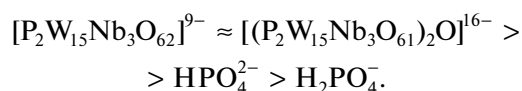


Рис. 1. Зависимость частоты оборотов гидрирования фенилацетилена (1), 2-метил-3-бутин-2-ола (2) и стирола (3) от концентрации палладий-фосфорного катализатора. Условия реакции: P : Pd = 0.3, [PA] = 0.68 моль/л, [МВУ] = 0.65 моль/л, [стирол] = 0.79 моль/л, $T = 30^{\circ}\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм, растворитель – ДМФА, 10 мл.

Средний диаметр Pd–P-частиц составляет 5.9 ± 1.1 нм ([Pd] = 1 моль/л), 6.23 ± 1.12 нм ([Pd] = 0.5 ммоль/л), 6.17 ± 1.16 нм ([Pd] = 0.25 ммоль/л) и 6.29 ± 0.86 нм ([Pd] = 0.125 ммоль/л). Близкие значения среднего размера Pd–P-частиц в диапазоне концентраций от 1 до 0.125 ммоль/л позволяют исключить из рассмотрения диссоциацию поликристаллических Pd–P-частиц на более мелкие фрагменты или переход палладия на поверхности частиц в раствор при разбавлении катализатора растворителем (ДМФА).

Ранее нами было показано [22], что Pd–P-наночастицы стабилизированы аммонийными солями фосфорной или фосфористой кислот, которые образуются на стадии формирования катализатора. В соответствии с теорией ДЛФО (теория Дерягина, Ландау, Фервея, Овербека) [23] в качестве потенциалопределяющих ионов выступают анионы фосфорной и фосфористой кислот, а противоионами являются катионы диметиламмония. Поэтому из общего числа причин антибатной зависимости нельзя исключать увеличение числа активных центров при разбавлении раствора катализатора в результате смещения равновесия “катализатор–стабилизатор” в соответствии с правилом Ле-Шателье–Брауна. В случае сильного стабилизатора его конкуренция с субстратом за активный центр должна ингибиро-

вать протекание реакции гидрирования с ростом концентрации стабилизатора. Для проверки данной гипотезы проведены каталитические эксперименты на примере гидрирования стирола в присутствии различных количеств $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Оказалось, что введение небольших количеств гидрофосфата аммония не только не уменьшает, но наоборот, увеличивает частоту оборотов реакции гидрирования стирола (рис. 3). В то же время в присутствии эквимольных количеств хлорида аммония наблюдалось практически полное подавление каталитической активности. Следовательно, анионы фосфорных кислот, в отличие от хлорид-аниона, не относятся к сильным стабилизаторам (каталитическим ядам) Pd–P-наночастиц. Этот вывод согласуется с результатами авторов [23], согласно которым по стабилизирующей способности нанокластеров иридия анионы располагаются в следующий ряд:



Таким образом, смещение равновесия “стабилизированный кластер – кластер + стабилизатор” в соответствии с правилом Ле-Шателье–Брауна можно исключить из числа основных рассматриваемых причин роста кажущейся частоты оборотов при уменьшении концентрации колло-

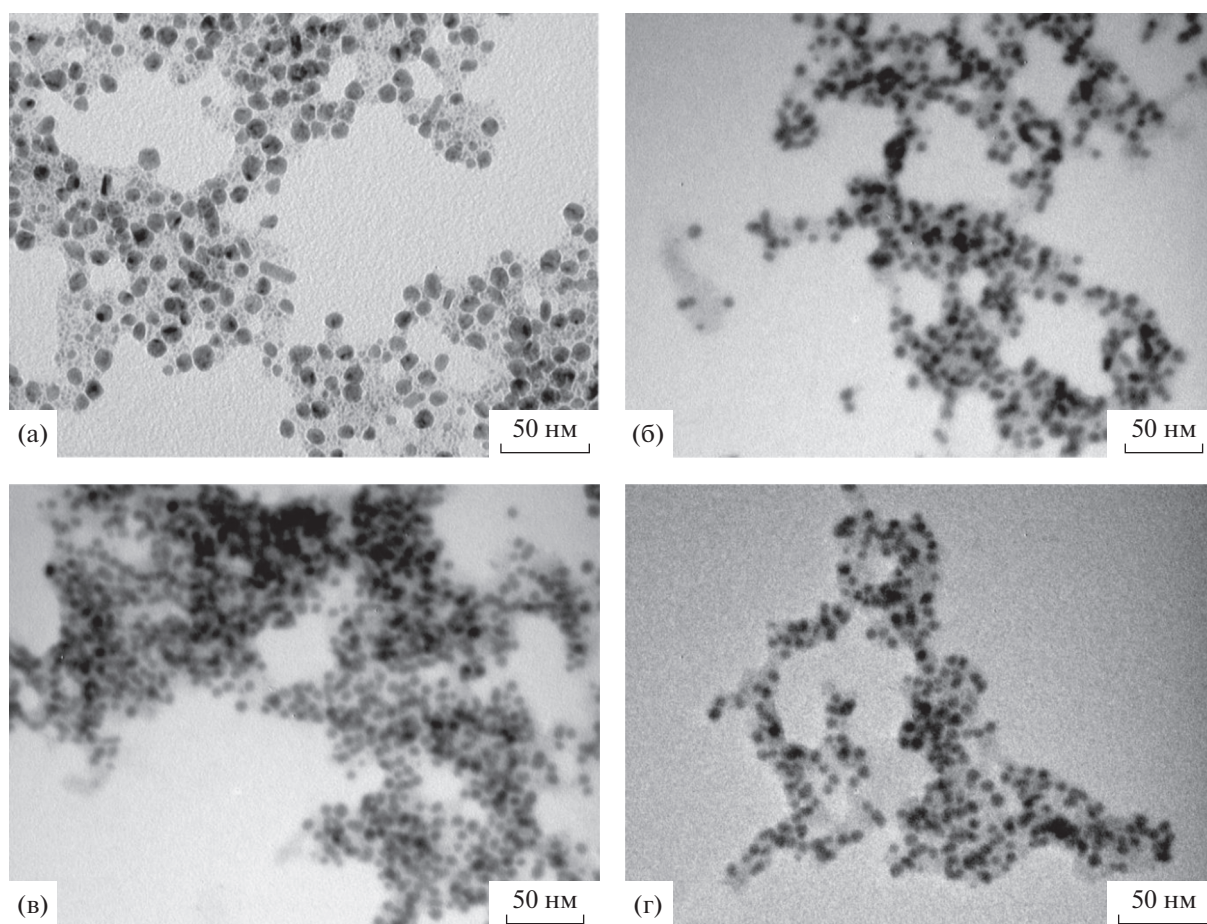
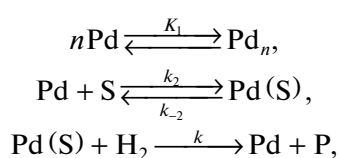


Рис. 2. ПЭМ-снимки Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3), полученных при концентрации Pd(асас)₂ равной 1 (а), 0.5 (б), 0.25 (в) и 0.125 (г) ммоль/л.

идного раствора Pd–P-частиц. Наблюдаемые на ПЭМ-снимках рыхлые ветвистые структуры, образующиеся в результате агрегирования Pd–P-частиц, также согласуются со слабой стабилизирующей способностью гидрофосфат-анионов (рис. 2). Однако нельзя однозначно сказать, когда образовались эти структуры: в растворе при формировании Pd–P-частиц или на стадии пробоподготовки (высушивания) к анализу методом электронной микроскопии. Поэтому влияние ассоциации Pd–P-частиц в растворе с ростом их концентрации на частоту оборотов гидрирования ненасыщенных соединений было рассмотрено с использованием кинетического подхода на примере следующей кинетической модели:



где S – субстрат, P – продукт.

Ранее такая кинетическая модель была предложена для гидрирования фенилацетилена под действием поляядерных комплексов палладия с фосфидными и фосфиниденовыми лигандами [24]. Возможность описания гидрирования МВУ под действием Pd–P-частиц в рамках механизма Ленгмюра–Хиншельвуда показана в работе [7].

Скорость реакции (*r*) и общая концентрация палладия (Pd₀) в каталитической системе могут быть представлены уравнениями (4) и (5) соответственно:

$$r = k[\text{Pd}(\text{S})][\text{H}_2], \quad (4)$$

$$[\text{Pd}_0] = [\text{Pd}] + [\text{Pd}(\text{S})] + n[\text{Pd}_n]. \quad (5)$$

Исходя из принципа квазиравновесия и квазистационарных концентраций, концентрации палладия в виде ассоциатов [Pd_{*n*}], в свободном виде [Pd] и промежуточного соединения [Pd(S)] будут равны:

$$[\text{Pd}_n] = K_1[\text{Pd}]^n, \quad (6)$$

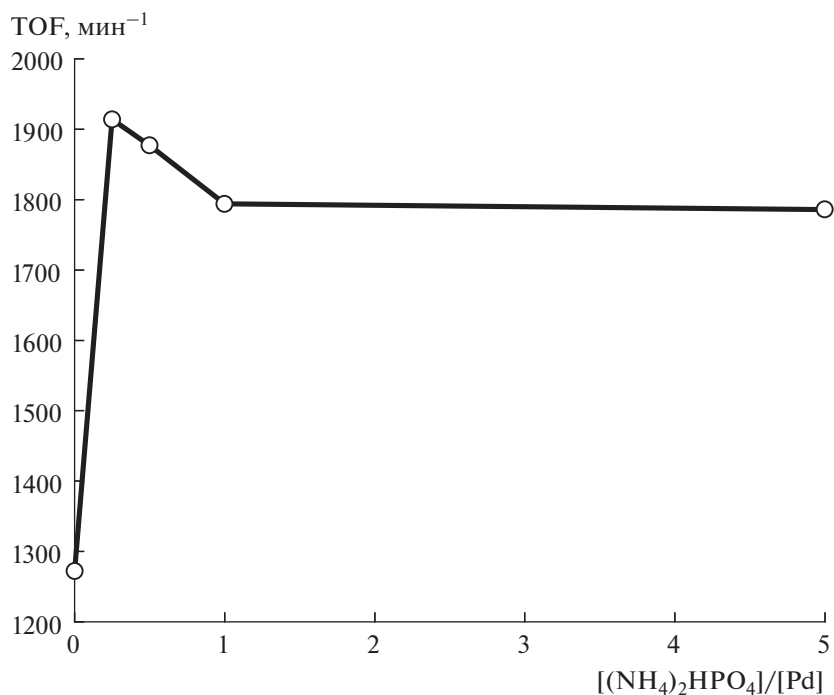


Рис. 3. Влияние добавок $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на частоту оборотов гидрирования стирола в присутствии Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3). Условия реакции: $[\text{Pd}] = 0.5$ ммоль/л, $[\text{стирол}] = 0.79$ моль/л, $T = 30^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2) = 2$ атм, растворитель – ДМФА.

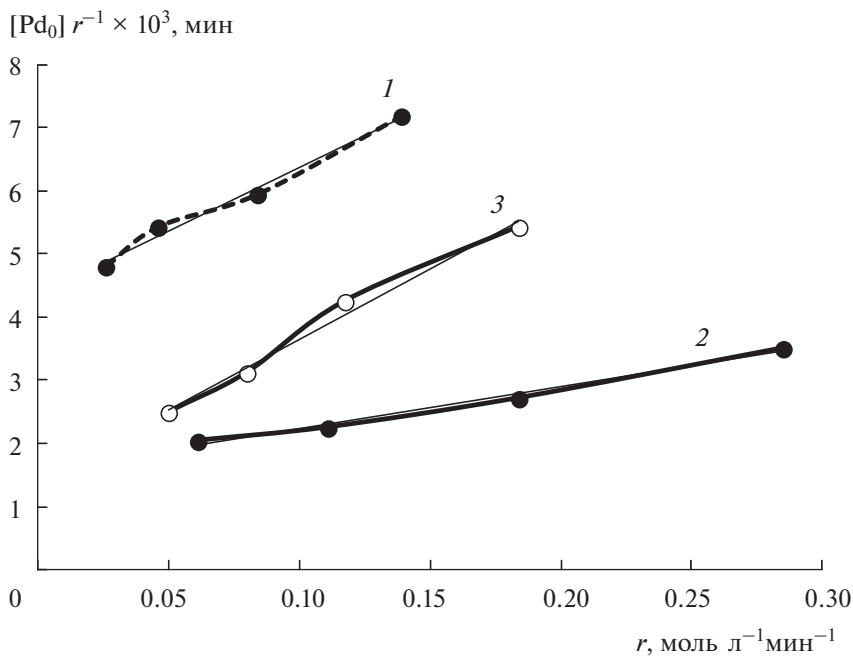


Рис. 4. Линеаризация зависимости $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ в случае гидрирования фенилацетилена (1), 2-метил-3-бутин-2-ола (2) и стирола (3) при $n = 2$.

$$[\text{Pd}(\text{S})] = \frac{k_2[\text{Pd}][\text{S}]}{k_{-2} + k[\text{H}_2]} = \frac{r}{k[\text{H}_2]}, \quad (7)$$

$$[\text{Pd}] = \frac{r(k_{-2} + k[\text{H}_2])}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]}. \quad (8)$$

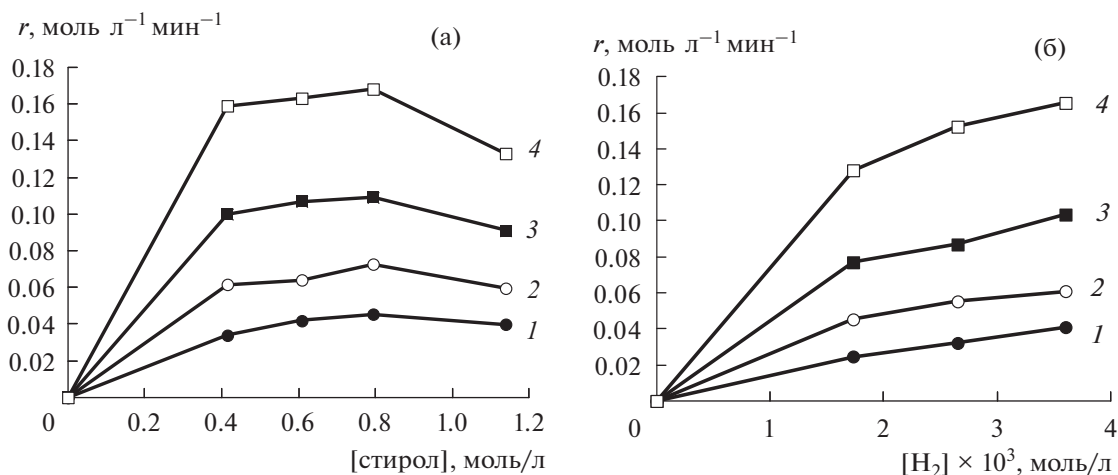


Рис. 5. Зависимость скорости гидрирования стирола в присутствии Pd–P-частиц от концентрации стирола (а) и водорода (б). Условия реакции: $T = 30^{\circ}\text{C}$; $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$ (а); $T = 30^{\circ}\text{C}$; $[\text{S}] = 0.79 \text{ моль/л}$ (б). $[\text{Pd}] = 0.125$ (1), 0.25 (2), 0.5 (3) и 1.0 (4) ммоль/л; растворитель – ДМФА, 10 мл.

Тогда выражение для скорости реакции в неявном виде может быть представлено следующим образом:

$$\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = \frac{(k_{-2} + k[\text{H}_2]) + k_2[\text{S}]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} + nK_1 \left(\frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} \right)^n r^{n-1}. \quad (9)$$

Величины, обозначенные через a и b , представляют собой константы:

$$\frac{(k_{-2} + k[\text{H}_2]) + k_2[\text{S}]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} = a, \\ nK_1 \left(\frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} \right)^n = b.$$

Следовательно, выражение (9) для скорости реакции в неявном виде является уравнением прямой (10):

$$\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = a + br^{n-1}. \quad (10)$$

Для проверки гипотезы – проявление антибатной зависимости между частотой оборотов и концентрацией катализатора как результата дезагрегирования Pd–P-частиц – были построены зависимости $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$. Зависимости $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ для всех трех субстратов (стирол, фенилацетилен, 2-метил-3-бутин-2-ол) линейризуются при $n = 2$ в диапазоне концентраций катализатора 0.125–1 ммоль/л с коэффициентами корреляции, равными 0.9939, 0.9874 и 0.9884 соответственно (рис. 4).

Дополнительная проверка адекватности предложенной кинетической модели проведена на

примере гидрирования стирола. На рис. 5 представлены кинетические кривые, полученные при варьировании концентрации стирола, катализатора и давления водорода. Экспериментальные данные линейризуются в координатах $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ при $n = 2$ (табл. 1). Линейная зависимость $a_{i(\text{S})} = f(1/[\text{S}])$ и $a_{i(\text{H}_2)} = f(1/[\text{H}_2])$ свидетельствует о формальном соответствии предложенной схемы наблюдаемым кинетическим закономерностям и позволяет определить константы скоростей отдельных стадий (рис. 6). Из значения отрезка, отсекаемого прямой $a_{i(\text{S})} = f(1/[\text{S}])$ на оси ординат, рассчитана константа скорости третьей стадии (k), которая составила $1.75 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$:

$$a_{i(\text{S})} = \frac{1}{k[\text{H}_2]} + \frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k \times k_2[\text{H}_2][\text{S}]}$$

Отрезок, отсекаемый прямой $a_{i(\text{H}_2)} = f(1/[\text{H}_2])$ на оси ординат, позволяет рассчитать константу

Таблица 1. Параметры прямой a и b уравнения (9)

Условия экспериментов		$a \times 10^3$	$b \times 10^3$	η
$P(\text{H}_2)$, МПа	[стирол], моль/л			
0.202	0.4156	2.780	29.235	0.9924
0.202	0.6089	2.4231	24.795	0.9948
0.202	0.7934	2.2327	21.144	0.9965
0.202	1.138	1.9131	32.742	0.9635
0.165	0.7934	3.2718	23.026	0.9272
0.125	0.7934	4.4766	23.493	0.9996

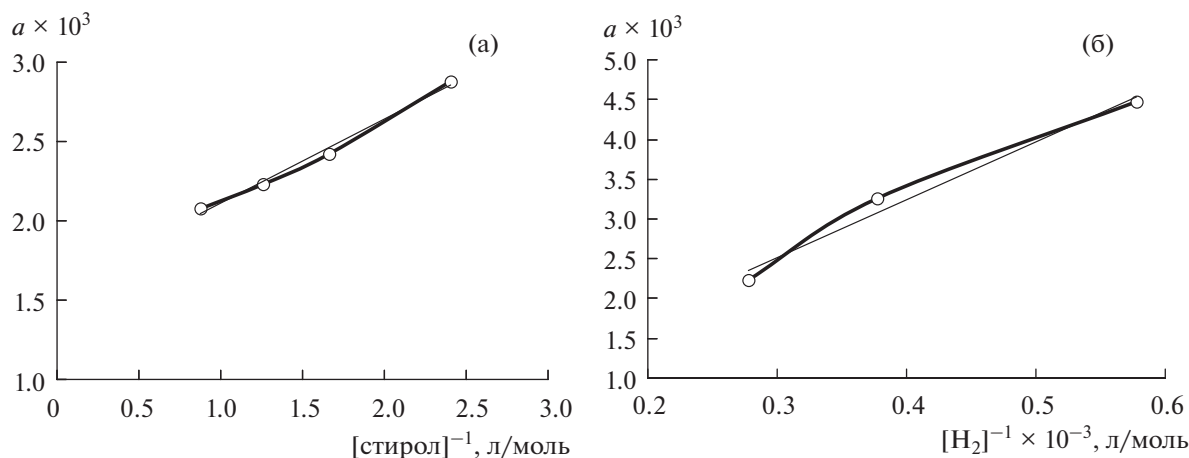


Рис. 6. Зависимость параметра a прямой $\frac{[\text{Pd}_0]}{r} = f(r^{n-1})$ от $1/[\text{S}]$ (а) и $1/[\text{H}_2]$ (б). Условия реакции: $[\text{H}_2] = 3.6$ ммоль/л (а); $[\text{S}] = 0.79$ моль/л (б).

скорости второй стадии (k_2), а тангенс угла наклона – константу скорости k_{-2} :

$$a_{i(\text{H}_2)} = \frac{1}{k_2[\text{S}]} + \frac{k_{-2} + k_2[\text{S}]}{k \times k_2[\text{S}]} \frac{1}{[\text{H}_2]}$$

Константы скорости k_2 и k_{-2} равны 3.76×10^3 л моль⁻¹ мин⁻¹ и 6.18×10^2 мин⁻¹ соответственно. Константа равновесия первой стадии K_1 (константа агрегирования), рассчитанная из уравнения

$$nK_1 \left(\frac{k_{-2} + k[\text{H}_2]}{k_2k[\text{S}][\text{H}_2]} \right)^n = b,$$

составляет 1.21×10^4 л моль⁻¹.

Кинетическое описание гидрирования стирола в присутствии каталитической системы на основе Pd–P-частиц подтверждает ассоциацию активных в гидрировании частиц палладия с образованием менее активных в гидрировании форм с ростом концентрации катализатора и согласуется с предложенной причиной антибатной зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в отличие от систем циглеровского типа, в которых сокатализатор (AlEt_3) выступает в роли восстановителя, стабилизатора и сильного каталитического яда [10, 11, 25], основной причиной зависимости кажущейся частоты оборотов от концентрации катализатора является диссоциация агрегатов Pd–P-частиц при разбавлении в результате адсорбции молекул растворителя и/или субстратов. В зависимости от природы субстрата действие этого фактора на активность различно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (Соглашение № 075-03-2020-176/3; код проекта в Парусе 8: FZZE-2020-0022). Электронные снимки получены на электронном микроскопе центра коллективного пользования Лимнологического института СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248. (Nikolaev S.A., Zhanaveskin L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zhanaveskin K.L. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. P. 231.)
2. 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.
3. Vile G., Albani D., Almora-Barrios N., Lopez N., Perez-Ramirez J. // ChemCatChem. 2016. V. 8. P. 21.
4. McCue A.J., Anderson J.A. // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. № 2. P. 142.
5. 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.
6. 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.

7. Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Гвоздовская К.Л., Жердев В.В., Дашабылова Т.М., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 526.
8. Gong T., Huang Yu, Qin L., Zhang W., Li J., Hui L., Feng H. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143495.
9. Crespo-Quesada M., Yarulin A., Jin M., Xia Y., Kiwi-Minsker L. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12787.
10. Crooks A.B., Yih K.-H., Li L., Yang J.C., Ozkar S., Finke R.G. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 6. P. 3342.
11. Shmidt F.K., Nindakova L.O., Shainyan B.A., Saraev V.V., Chipanina N.N., Umanetz V.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 235. № 1–2. P. 161.
12. Schmidt A.F., Smirnov V.V. // Top. Catal. 2005. V. 32. № 1–2. P. 71.
13. Sanchez-Delgado R.A., Andriollo A., Puga J., Martin G. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 12. P. 1867.
14. Widegren J.A., Finke R.G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 198. № 1–2. P. 317.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion; Wiley & Sons: NY, 1972.)
16. Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA, Patent 3474464, 1969.
17. Crespo-Quesada M., Yoon S., Jin M., Xia Y., Weidenkaff A., Kiwi-Minsker L. // ChemCatChem. 2014. V. 6. № 3. P. 767.
18. Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Warna J., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. // Chem. Eng. J. 2019. V. 358. P. 520.
19. Ярулин А.Э., Креспо-Кесада М.Р., Егорова Е.В., Киви-Минскер Л.Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 263. (Yarulin A.E., Crespo-Quesada R.M., Egorova E.V., Kiwi-Minsker L.L. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 2. P. 253.)
20. Ruta M., Semagina N., Kiwi-Minsker L. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 35. P. 13635.
21. Hu J., Zhou Z., Zhang R., Li L., Cheng Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 381. P. 61.
22. Белых 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. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Schmidt F.K. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 9. P. 2022.)
23. Ott L.S., Finke R.G. // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. № 9–10. P. 1075.
24. Миронова Л.В., Белых Л.Б., Усова И.В., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 469. (Mironova L.V., Belykh L.B., Usova I.V., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 1985. V. 26. № 2. P. 413.)
25. Шмидт Ф.К., Титова Ю.Ю., Белых Л.Б. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 582. (Shmidt F.K., Titova Yu.Yu., Belykh L.B. // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 5. P. 574.)

Reasons of Inverse Dependence of the Turnover Frequency of Hydrogenation of Unsaturated Compounds on Palladium Catalyst Concentration

N. I. Skripov¹, L. B. Belykh^{1,*}, T. P. Sterenchuk¹, A. S. Levchenko¹, and F. K. Schmidt¹

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

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

The combination of kinetic methods and electron microscopy made it possible to discriminate hypotheses about the reasons for the inverse dependence of the hydrogenation rate of unsaturated compounds (alkyne, alkyne, alkene) on the catalyst concentration: dissociation of polycrystalline Pd–P nanoparticles, the equilibrium shift (stabilized cluster – cluster + stabilizer), and aggregation–disaggregation of Pd–P nanoparticles. It was found that the main reason for the effect of the catalyst concentration on the apparent turnover frequency in the range of 0.125–1 mmol/L is the aggregation–disaggregation of Pd–P particles in solution. Depending on the substrate nature, the effect of this factor on the activity is different. The correspondence of the proposed kinetic model to experimental data was shown by the example of styrene hydrogenation, the rate constants of individual stages were determined.

Keywords: hydrogenation, palladium, phenylacetylene, 2-methyl-3-butyne-2-ol, styrene, turnover frequency