КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 5, с. 320–323

РАБОТЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА МОЛОДЕЖНЫХ НАУЧНЫХ РАБОТ ИМЕНИ ВЫДАЮЩИХСЯ УЧЕНЫХ ИОНХ РАН

УДК 546.924'161

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ[1]

© 2021 г. И. А. Якушев[1, *], Н. С. Смирнова[1, 2], Е. В. Храмов[1, 3]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

[3]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*

**e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru; cs68@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.
После доработки 18.02.2021 г.
Принята к публикации 24.02.2021 г.

С помощью трех разных синтетических методик, исходя из ацетата палладия(II) $Pd_3(OOCMe)_6$, ряда ацетатных платиновых синей $Pt(OOCMe)_{2.25–2.75}$ и гексагидроксоплатината калия $K_2[Pt(OH)_6]$, получены новые гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия и платины с неблагородными металлами. Структуры полученных соединений в кристаллическом состоянии установлены методом РСА, в том числе с применением синхротронного излучения, а поведение комплексов в растворах исследовано методами масс-спектрометрии и рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES. Найдена высокая каталитическая активность биметаллических комплексов $PdM(OOCMe)_5$ (M = In, Ga) и $PtM(OOCMe)_4(HOOCMe)_4$ (M = Ca, Sr, Ba) в реакциях гомогенного каталитического гидрирования ненасыщенных углеводородов, а также возможность использования полученных карбоксилатных комплексов Pd(II) в качестве соединений-предшественников для приготовления нанесенных катализаторов селективного гидрирования тройных связей.

Ключевые слова: платина, палладий, карбоксилатные комплексы, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, гомогенный катализ, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0132344X21050108

Карбоксилатные комплексы благородных металлов (Pt, Pd), содержащие атомы второго элемента (Ag, Co, In, Zn, и т.п.), представляют собой перспективные материалы для получения биметаллических наночастиц и высокоселективных катализаторов на их основе [1–7]. Преимуществом использования карбоксилатно-мостиковых комплексов Pt(II) и Pd(II) в качестве соединений-предшественников каталитически активных материалов, наносплавов или нанокомпозитов является возможность синтеза уникальных фаз [8], получение которых при использовании традиционных методик нанесения последовательной или одновременной пропиткой носителя растворами солей соответствующих металлов с последующей окислительно-восстановительной и термической обработкой затруднено или невозможно. Представленная работа включает синтез, изучение строения и термических превращений гетерометаллических карбоксилат-мостиковых комплексов платины(II) и палладия(II), получение на их основе биметаллических наночастиц и каталитически активных наноматериалов, а также изучение каталитической активности комплексов и катализаторов, получаемых из них.

КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ

В качестве исходного соединения – платиносодержащего предшественника гетерометаллических комплексов использовалась ацетатная платиновая синь (АПС, соединение переменного состава $Pt(OOCMe)_{2.25–2.75}$, в котором платина находится в промежуточных степенях окисления) [9]. Исходя из АПС, впервые синтезирован ряд новых биметаллических комплексов с железом(III) [10], индием(III), марганцем(II), эрбием(III), неодимом(III), самарием(III) [11] в качестве дополнительного металла, а также трехъядерный биметаллический платино-палладиевый комплекс $[Pd_2Pt(\mu\text{-}OOCMe)_6{\cdot}2C_6H_6]$. Для данного комплекса было показано, что его термическая обработка в условиях контролируемой восстановительной среды приводит к формированию биметаллических ча-

[1] Работа подготовлена в рамках "Конкурса научных работ имени академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов".

стиц Pd-Pt, строение которых было подробно исследовано методами РФА и XAFS. Установлено, что образующийся при термолизе твердый остаток представляет собой наночастицы неоднородного сплава Pd_xPt_{1-x} со структурой "core-shell". При этом ядро частицы обогащено платиной, атомы Pt и Pd более или менее равномерно распределены внутри частицы, тогда как на ее поверхности содержится в основном палладий.

Другим методом синтеза гетерометаллических комплексов Pt(II) оказалась новая реакция для двухстадийного синтеза гетерометаллических комплексов из доступного гексагидроксоплатината калия $K_2[Pt(OH)_6]$. На первой стадии синтеза происходит обмен ионов калия на ионы соответствующего двухвалентного дополнительного металла (Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} и др.), сопровождающийся осаждением мелкокристаллического осадка гексагидроксоплатината $M^{II}[Pt^{IV}(OH)]_6$.

$$K_2[Pt^{IV}(OH)_6] + M^{II} \rightarrow M^{II}[Pt^{IV}(OH)_6]\downarrow + 2K^+. \quad (1)$$

Последующее длительное кипячение в среде ледяной уксусной кислоты постепенно приводит к нейтрализации гидроксо-лигандов и образованию гетерометаллических ацетатных комплексов.

$$\begin{gathered} M^{II}[Pt^{IV}(OH)_6] + 6MeCOOH \rightarrow \\ \rightarrow \{Pt^{IV}M^{II}(OOCMe)_6\} \rightarrow \\ \rightarrow [Pt^{II}M^{II}(OOCMe)_4(HOOCMe)_4]. \end{gathered} \quad (2)$$

При этом также происходит восстановление платины(IV) до платины(II), а восстановителем является среда проведения реакции, т. е. сама уксусная кислота. Помимо конечных продуктов, соединений Pt(II) с ацетатно-мостиковой структурой "китайского фонарика", при уменьшении времени синтеза удается выделить и четырехъядерные комплексы Pt(IV) и кобальта(II) (а также никеля(II), индия(III)) с оксо-мостиковыми лигандами, например $[Pt_2^{IV}Co_2^{II}(O)_2(OOCMe)_8(MeCOOH)_4 \cdot 2(MeCOOH)]$ [11], вероятно являющимися промежуточными продуктами реакции (2).

Синтезированные по этому методу комплексы Pt(II) с щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) – структурные аналоги палладиевых соединений [8]; исследование их каталитических свойств выявило высокую активность этих комплексов в процессах гомогенного гидрирования алкенов (стирола) в мягких условиях (1 атм H_2, 20 C, растворитель – уксусная кислота) [12].

Проведено исследование фазовых превращений, протекающих при разложении $PtZn(CH_3COO)_4$ в различных средах. Методами ТГ-ДТА и XAFS *in situ* показано, что в ходе разложения комплекса в восстановительной атмосфере (5% H_2/He) при $T < 250°C$ образуется твердый PtZn раствор со структурой металлического палладия, а после 275°C формируется интерметаллид PtZn с тетрагональной решеткой. На основании этих данных подобрана оптимальная температура (300°C) восстановления нанесенного катализатора $Pt\text{-}Zn/Al_2O_3$. Полученный образец проявляет высокую активность в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ

Ранее примеры гетерометаллических ацетатов палладия и трехвалентных металлов ограничивались комплексами таллия [13] и редкоземельных металлов (Eu, Sm и т.д.) [14–17]. В данной работе впервые был получен и охарактеризован новый комплекс $PdIn(OOCMe)_5 \cdot (HOOCMe)$ [18]. Структура и состав комплекса установлены с помощью рентгеноструктурного анализа в кристаллическом состоянии, методами ESI-MS (масс-спектрометрии с электроспрей-ионизацией), спектроскопии в оптическом и ультрафиолетовом диапазоне UV-VIS, рентгеновской спектроскопии EXAFS и XANES. Показано, что биядерная биметаллическая структура комплекса сохраняется и в растворенном состоянии, например, в растворах бензола и уксусной кислоты. По данным ESI-MS с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI), в растворе уксусной кислоты присутствуют протонированные ионы самого комплекса $PdIn(OOCMe)_5H^+$ (основной пик изотопного кластера $m/z = 517$) и осколочные биметаллические ионы $PdIn(OOCMe)_4^+$ ($m/z = 457$), при этом других палладийсодержащих ионов на масс-спектре не наблюдается.

Каталитические испытания комплекса $Pd(OOCMe)_4In(OOCMe)$ в реакциях селективного гидрирования ацетиленов показали, что он является эффективным катализатором гомогенного селективного гидрирования фенилацетилена в мягких условиях (концентрация комплекса 7×10^{-3} моль/л, давление водорода 1 атм., постоянная температура 20°) в растворах ДМФА, этилацетата и нитрометана. Обнаружено, что водород восстанавливает комплекс до палладиевой черни только после полного исчерпания субстрата. Методами EXAFS и UV-VIS спектроскопии установлено, что при этом структура комплекса сильно изменяется, но окончательного распада на монометаллические фрагменты не происходит.

Помимо непосредственного участия комплекса $PdIn(OOCMe)_5$ в каталитических процессах, исследована активность и селективность нанесенных гетерогенных биметаллических катализаторов, полученных на основе этого соединения.

Изучение нового высокоэффективного катализатора Pd-In/Al_2O_3 парциального гидрирования ацетилена, полученного из комплекса $PdIn(OOCMe)_5$, методом DRIFT-спектроскопии адсорбированного CO выявило наличие изолированных атомов Pd в окружении атомов In, которые сорбируют CO исключительно в линейной форме, в отличие от монометаллического аналога, в котором присутствуют как линейная, так и мультикоординированная форма адсорбированного CO [19]. В сочетании с другими методами исследования это объясняет исключительно высокую селективность смешаннометаллических катализаторов на основе биметаллических наночастиц PdIn в газофазном гидрировании ацетилена в присутствии алкенов. Подобные системы в дальнейшем могут рассматриваться в качестве промышленного катализатора для удаления примесей алкинов из пиролизного этилена технической чистоты для последующих стадий производства полиэтилена [20].

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что синтезированные гетеробиметаллические комплексы комплексов палладия(II) и платины(II) могут являться как высокоактивными катализаторами гомогенного жидкофазного гидрирования непредельных соединений [12, 18], так и перспективными предшественниками новых каталитически активных материалов на их основе [21, 22]. Таким образом, разработанные методы синтеза и обработки гетерометаллических комплексов Pt и Pd открывают перспективы получения нового поколения высокоэффективных биметаллических катализаторов для промышленно важных процессов крупнотоннажной химии и тонкого органического синтеза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке государственного задания ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгеноструктурные исследования с использованием синхротронного излучения и рентгеновской спектроскопии выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ – ЛАУРЕАТАХ КОНКУРСА НАУЧНЫХ РАБОТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА И.И. ЧЕРНЯЕВА

Якушев Илья Аркадьевич

1988 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник ИОНХ РАН. Автор 33 научных статей в области синтеза и исследования свойств комплексных соединений в кристаллическом состоянии и в качестве предшественников каталитически активных наноматериалов. Лауреат Конкурса научных работ имени академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов (2020), призер премии им. Ю.Т. Стручкова (2019).

Смирнова Надежда Сергеевна

1987 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник ИОНХ РАН с 2017 г. Автор 25 научных статей в области селективного гидрирования соединений с тройной связью на нанесенных биметаллических катализаторах на основе благородных металлов. Лауреат конкурса “Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом” Международного благотворительного научного фонда им. академика К.И. Замараева (2013), лауреат Конкурса научных работ имени академика И.И. Черняева (2020).

Храмов Евгений Владимирович

1988 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований и нанотехнологий, старший лаборант с ВПО ИОНХ РАН с 2018 г. Автор 36 научных статей в области рентгеноабсорбционной спектроскопии функциональных материалов и катализаторов. Лауреат стипендии им. И.В. Курчатова (2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 28.
2. *Tkachenko O.P., Stakheev A.Y., Kustov L.M. et al.* // Catal. Lett. 2006. V. 112. P. 155.
3. *Kozitsyna N.Y., Nefedov S.E., Klyagina A.P. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 370. P. 382.
4. *Wang A.-L., He X.-J., Lu X.-F. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 3669.
5. *Ghosh S., Bera S., Bysakh S., Basu R.N.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 33775.
6. *Chen A., Holt-Hindle P.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 3767.
7. *Nzaba S.M.K., Mamba B.B., Kuvarega A.T.* // Nanocatalysts. IntechOpen. 2019. P. 144.
8. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al.* // Mend. Commun. 2007. V. 17. P. 261.
9. *Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 8397.
10. *Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Yakushev I.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 507.

11. *Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 508. № 119631.

12. *Stolarov I.P., Yakushev I.A., Dorovatovskii P.V. et al.* // Mend. Commun. 2018. V. 28. P. 200.

13. *Balch A.L., Davis B.J., Fung E.Y., Olmstead M.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1993. V. 212. P. 149.

14. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Mend. Commun. 2005. V. 15. P. 223.

15. *Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I.* // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 172

16. *Izuogu D.C., Yoshida T., Zhang Haitao et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 9285.

17. *Izuogu D.C., Yoshida T., Cosquer G. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 6036.

18. *Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 11482.

19. *Stakheev A.Y., Smirnova N.S, Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N.* // Mend. Commun. 2017. V. 27. P. 515.

20. *Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Mashkovsky I.S. et al.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. P. 842.

21. *Grinberg V.A., Mayorova N.A., Pasynsky A.A. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 299. P. 886.

22. *Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bragina G.O. et al.* // Nanomaterials. 2018. V. 8. P. 769.