

Задача 19. Палладиевые нанокластеры

В последнее десятилетие большой интерес вызывают нанокластеры, которые представляют собой почти монодисперсные металлические частицы, имеющие диаметр менее 10 нм (100 Å). Интерес поддерживается надеждой на то, что нанокластеры имеют уникальные свойства, связанные с их промежуточным положением между объемной фазой и индивидуальными атомными или молекулярными частицами. Эти странные «кусочки вещества» имеют большие перспективы в качестве новых типов высокоактивных и селективных катализаторов.

Существует четыре основных метода синтеза нанокластеров переходных металлов: (1) восстановление солей переходных металлов; (2) термическое разложение и фотохимические методы; (3) восстановление лигандов и вытеснение из металлоорганических соединений; (4) синтез в парах металла. Нанокластеры должны быть стабилизированы, чтобы предотвратить агрегацию в более крупные частицы. Стабилизация может быть электростатической (или неорганической), стерической (органической) или одновременно и той, и другой. Электростатическая стабилизация достигается за счет адсорбции ионов на электрофильной поверхности металла. При адсорбции образуется двойной электрический слой, который приводит к кулоновскому отталкиванию между отдельными частицами (рис. 1а). Стерическая стабилизация достигается путем окружения металлической частицы объемными слоями таких материалов, как полимеры или ПАВ. Эти крупные адсорбаты создают стерический барьер, который не позволяет частицам вступать в тесный контакт (рис. 1б).

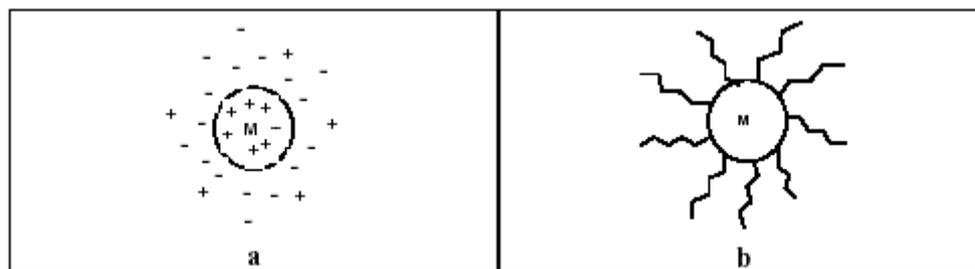


Рис. 1. Схематическое изображение: (а) электростатически стабилизированной и (б) стерически стабилизированной частицы металла.

Кластеры металлов создаются путем последовательной упаковки слоев или оболочек атомов металла вокруг центрального атома. Кластеры с законченной, регулярной внешней геометрией называют «магическими», или кластерами с заполненной оболочкой. Общее число атомов металла, y , содержащееся в n -ой оболочке, равно: $y = 10n^2 + 2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) (рис. 2).

«Магические кластеры»					
Число оболочек	1	2	3	4	5

Рис. 2. Идеализированное представление «магических» кластеров с заполненной оболочкой при гексагональной плотнейшей упаковке. Каждый атом металла имеет максимально возможное число ближайших соседей, что придает некоторую дополнительную стабильность этим кластерам.

Наиболее распространенный метод анализа нанокластеров – просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), в том числе – высокого разрешения (HR-ТЕМ). Этот метод позволяет непосредственно наблюдать размеры, форму, дисперсность, структуру и морфологию нанокластеров.

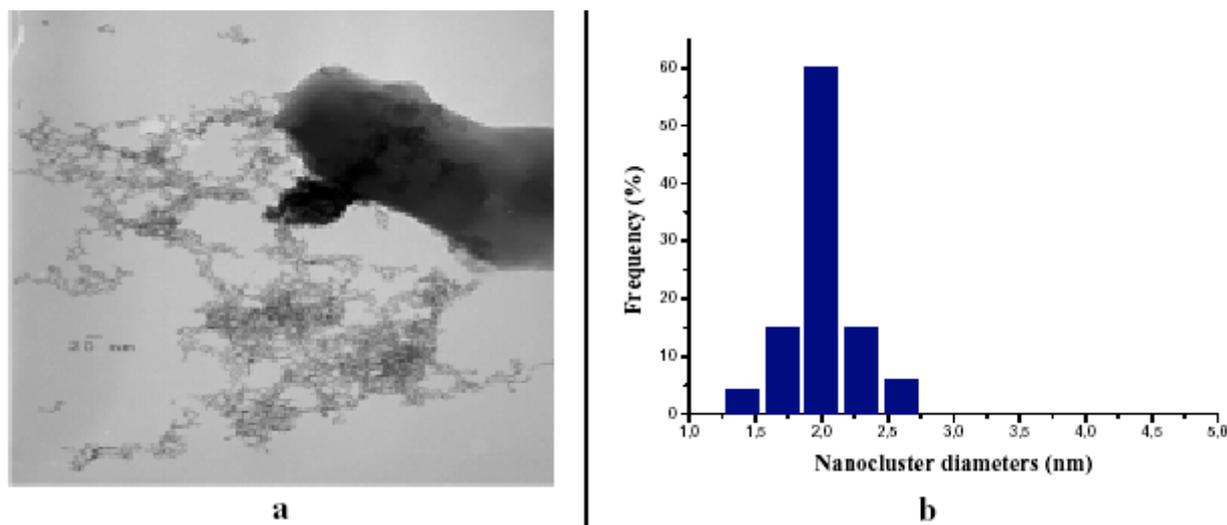
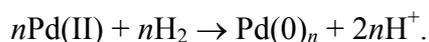


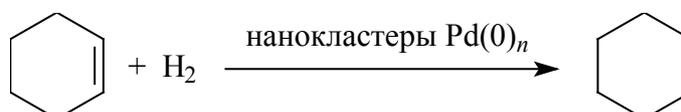
Рис. 3. (а) Изображение стабилизированных полимером нанокластеров Pd(0), полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии. (б) Распределение нанокластеров Pd(0) по диаметрам.

19-1. Нанокластеры Pd(0) получают прямой реакцией комплекса Pd(II)-полимер (1 мМ водный раствор) с газообразным водородом:



Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что изолированные нанокластеры Pd(0)_n представляют собой сферические частицы, защищенные полимером, со средним диаметром 2.05 нм. Рассчитайте число атомов палладия (*N*) в кластере. Имеют ли эти кластеры полностью заполненную оболочку? Рассчитайте число оболочек (*n*) в нанокластерах. Плотность палладия ρ = 12.02 г/см³.

19-2. Каталитическая активность нанокластеров Pd(0)_n, стабилизированных полимером, наблюдается в реакции каталитического гидрирования олефинов, например циклогексена:



В реактор высокого давления общим объемом 400 см³ поместили образец стабилизированного полимером Pd(0)_n, содержащий 50 мкмоль Pd(0) и растворенный в 50 см³ ацетона; к раствору добавили 5 см³ циклогексена. Затем реактор продули несколько раз очищенным H₂ и создали давление H₂ около 4 атм. В течение реакции раствор непрерывно перемешивали при постоянной температуре 30 °С. График зависимости давления водорода от времени вплоть до окончания реакции приведен на рис. 4.

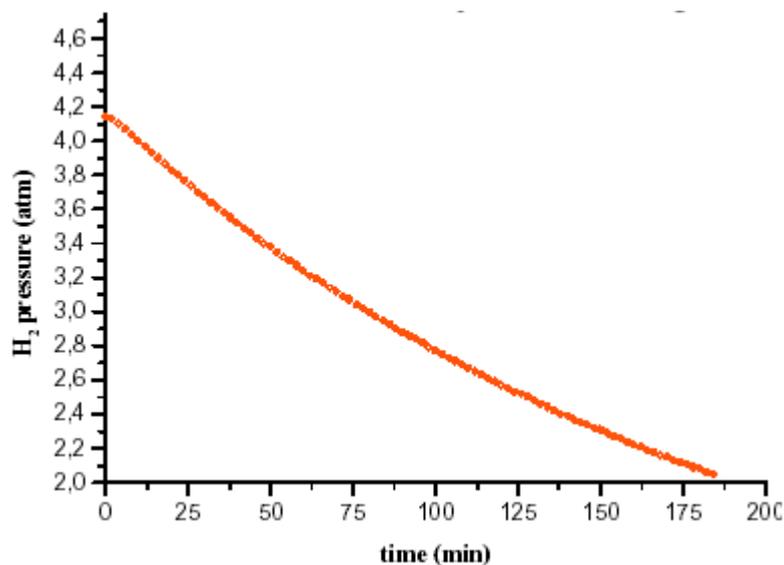


Рис. 4. Кривая поглощения водорода. Температура 30 °С, 50 мкмоль Pd(0), 5 см³ циклогексена.

- i Рассчитайте степень конверсии (%) циклогексена.
- ii Считая, что только каталитическую активность проявляют только атомы Pd(0), находящиеся на поверхности нанокластеров, рассчитайте: (а) число оборотов (TON): $\text{TON} = \text{количество израсходованного H}_2 \text{ (моль)} / \text{количество каталитически активного Pd(0) (моль)}$; (б) частоту оборотов (TOF): $\text{TOF} = \text{количество израсходованного H}_2 \text{ (моль)} / \text{количество каталитически активного Pd(0) (моль)} / \text{время реакции (мин)}$. Плотность C₆H₁₀: $\rho = 0.81 \text{ г/см}^3$.

19-3. Нанокластеры Pd(0)_n, защищенные полимером, используются также при каталитическом гидрировании гексена-1.



Эксперимент проводили при описанных выше условиях, но в качестве растворителя использовали хлороформ. Оказалось, что нанокластеры Pd(0)_n являются эффективными катализаторами этой реакции.

Спектр ЯМР гексена-1 показан на рис. 5. На этом же рисунке приведен спектр реакционной смеси через 30 мин после начала реакции (катализатор и растворитель удалены). Интегральные интенсивности пиков приведены в таблице.

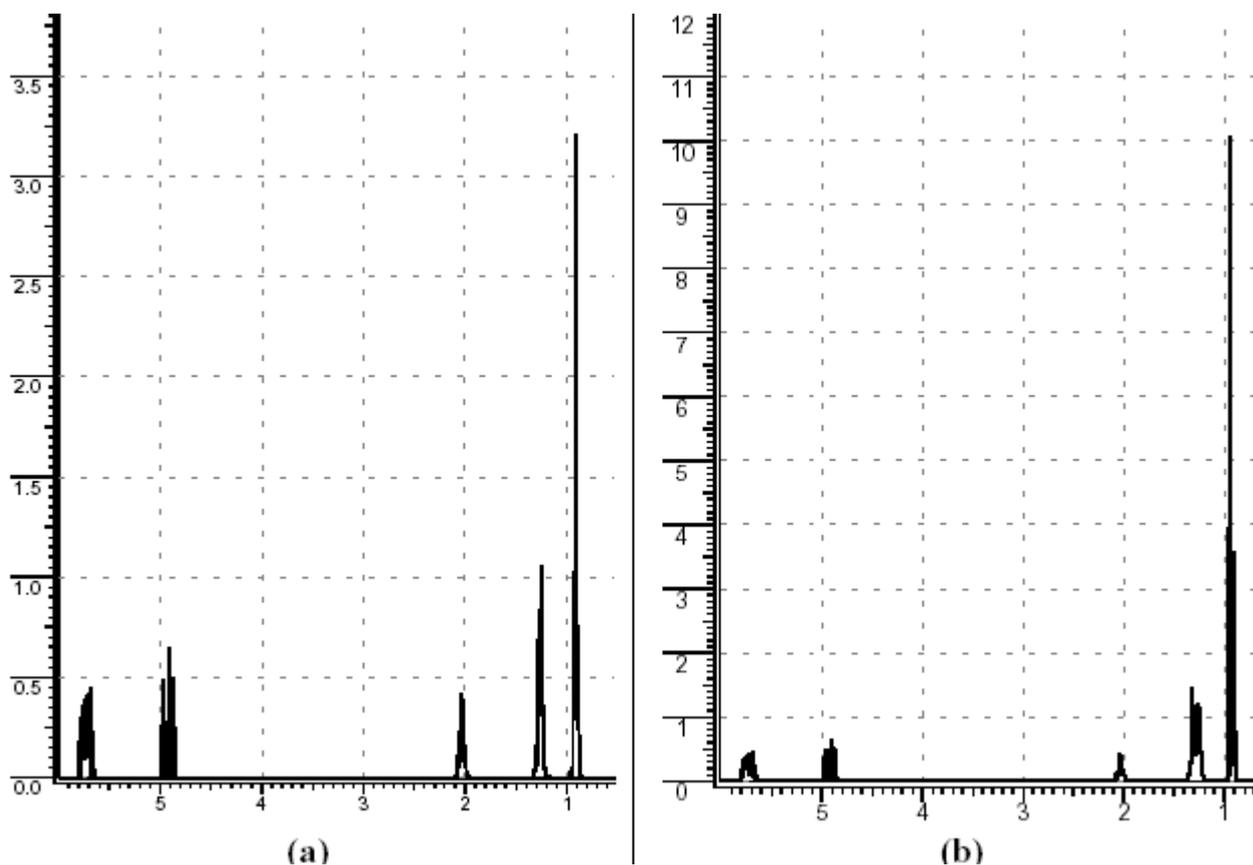


Рис. 5. ^1H ЯМР спектры (300 МГц): а) гексена-1; б) реакционной смеси через 30 мин после начала реакции и удаления катализатора и растворителя.

Вещество	Пик, δ / м.д.	Интегральная интенсивность
Гексен-1 (рис. 5а)	0.88-0.96	3
	1.15-1.32	4
	1.99-2.08	2
	4.85-4.98	2
	5.65-5.79	1
Реакционная смесь (рис. 5б)	0.88-0.96	9
	1.12-1.37	12
	1.99-2.08	2
	4.85-4.98	2
	5.65-5.79	1

Рассчитайте степень конверсии гексена-1 в гексан через 30 мин.