



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Журнал публикует оригинальные теоретические и экспериментальные работы по всем разделам кинетики и катализа.



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, Номер 1, 2024

Пиролитическое разложение полиэтилена в присутствии алюмосиликатных материалов, содержащих оксид никеля

*В. Б. Харитонцев, М. В. Григорьев, Е. А. Тиссен, П. А. Зубенко,
Н. Ю. Третьяков, А. В. Елышев*

3

Каталитическое образование бутена-1 и гексена-1 в реакциях гомогенной олигомеризации этилена с участием комплексов никеля на основе *N*-гетероарилзамещенных α -дифенилфосфиноглицинов

О. С. Софьичева, Г. Э. Бекмухамедов, Д. Г. Яхваров

12

Влияние фосфорного модификатора и природы носителя на свойства палладиевых катализаторов в хемоселективном гидрировании ацетиленовых соединений

*Л. Б. Белых, Т. П. Стеренчук, Н. И. Скрипов, Е. А. Миленская, Т. А. Корнаухова,
С. А. Скорникова, С. С. Колесников, Ф. К. Шмидт*

22

Каталитическое кросс-электрофильное $C(sp^2)-C(sp^3)$ -сочетание в системе $Pt^{II}-NaI-C_2H_5I-CH_3I$ -ацетон

Т. В. Краснякова, Д. В. Никитенко, С. А. Митченко

37

Новые каталитические системы для полимеризации норборнена и его производных на основе катионных циклопентадиенильных комплексов палладия

*Д. С. Суслов, М. В. Пахомова, М. В. Быков, Т. С. Орлов,
З. Д. Абрамов, А. В. Сучкова, П. А. Абрамов*

48

Особенности гидрирования CO_2 на MoO_3/Al_2O_3 и $\gamma-Al_2O_3$

М. А. Кипнис, П. В. Самохин, Р. С. Галкин, Э. А. Волнина, Н. А. Жилиева

67

Влияние добавок Pt на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ

В. А. Шилов, М. А. Бурматова, В. Д. Беляев, Д. И. Потемкин, П. В. Снытников

78

Участие поверхностного кислорода в стабилизации системы
Rh/ВОПГ по отношению к NO₂

М. Ю. Смирнов, А. В. Калинин, В. И. Бухтияров

87

Кинетика и катализ. Авторский указатель тома 64, 2023 г.

98

УДК 544.473

ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД НИКЕЛЯ

© 2024 г. В. Б. Харитонцев^а, М. В. Григорьев^а, Е. А. Тиссен^а, П. А. Зубенко^а,
Н. Ю. Третьяков^б, А. В. Елышев^{с,*}

^аФГАОУ ВО Тюменский государственный университет, Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов, ул. Перекопская, 15а, Тюмень, 625003 Россия

^бФГАОУ ВО Тюменский государственный университет, Институт химии,
ул. Перекопская, 15а, Тюмень, 625003 Россия

^сФГАОУ ВО Тюменский государственный университет, Научный центр мирового уровня
“Передовые цифровые технологии”, ул. Республики, 14, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: a.v.elyshev@utmn.ru

Поступила в редакцию 08.08.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Работа посвящена исследованию пиролиза полиэтилена (ПЭ) высокой плотности в присутствии алюмосиликатных материалов, содержащих оксид никеля. Процесс каталитического пиролиза пластиков позволяет превращать полимеры в химические соединения, которые в дальнейшем могут применяться как дополнительные источники топлив, сырья для химической промышленности или производства полимеров. Физико-химические параметры материалов, содержащих оксид никеля, оценивали с помощью ИК-Фурье спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, метода физической адсорбции N_2 , термогравиметрического анализа, пиролитической газовой хроматографии. Выявлены зависимости химического состава продуктов пиролиза ПЭ от вида применяемого носителя и присутствия оксида никеля в нем. Наличие оксида никеля в исследуемых алюмосиликатах увеличивает люисовскую кислотность, что стимулирует образование ароматических соединений в продуктах пиролиза. По экспериментальным данным рассчитана энергия активации процесса пиролиза ПЭ в присутствии МСМ-41, содержащего оксид никеля.

Ключевые слова: пиролиз, полиэтилен, оксид никеля, глина, термический анализ

DOI: 10.31857/S0453881124010018, EDN: HAEUJB

ВВЕДЕНИЕ

Пластик играет важную роль в повышении уровня жизни общества благодаря своим уникальным преимуществам, включая легкий вес, удобство, низкую стоимость и долговечность. Текущий мировой уровень производства пластмасс оценивается в 380 млн тонн, с 1950 по 2019 г.

во всем мире было произведено около 6.3 млрд тонн пластика, 9 и 12% из которых были переработаны и сожжены соответственно [1]. Широкое применение пластиковых изделий ускорило истощение запасов ископаемого топлива, поскольку пластмассы изготавливаются из материалов на основе нефти. Основная масса пластиковых отходов остается на свалках, что представляет актуальную экологическую проблему. Один из основных путей ее решения – использование пиролитического разложения пластика с получением ценных химических соединений. Продуктами пиролиза могут быть масла, воски, твердое топливо для печей, горючий газ и бензин. Наиболее ценными являются жидкие компоненты, такие как масла и бензины, которые

Сокращения и обозначения: ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПЭ – полиэтилен; БГ – бентонитовая глина; КГ – каолининовая глина; PILC – столбчатая глина; МСМ-41 – мезопористый силикатный материал; БГ(NiO) – бентонитовая глина, содержащая оксид никеля; КГ(NiO) – каолининовая глина, содержащая оксид никеля; PILC(NiO) – столбчатая глина, содержащая оксид никеля; МСМ-41(NiO) – мезопористый силикатный материал, содержащий оксид никеля; ТГА – термогравиметрический анализ; E_a – энергия активации.

в дальнейшем можно перерабатывать в высокооктановые топлива и сырье для химического синтеза.

Переработка пластика методом пиролиза может осуществляться двумя способами: термическим и каталитическим. В ходе термической деструкции полимеров реакция предположительно протекает по радикальному механизму со случайным разрывом связи С–С. Однако случайный β -разрыв полимерных цепей приводит к ухудшению качества продуктов пиролиза, в частности пиролитического масла, состоящего из олефинов с различным числом атомов углерода в молекулярной цепи [2]. В отличие от термической деструкции пиролиз полимеров с применением катализаторов имеет ряд преимуществ, таких как относительно постоянный состав и распределение продуктов, пониженное потребление энергии, более высокая эффективность реакции и экологичность процесса [3, 4].

За последние два десятилетия в качестве катализаторов пиролиза пластика испытаны различные углеродные [5, 6], алюмосиликатные и силикатные материалы [7]. Цеолиты – одни из наиболее широко используемых микропористых материалов в термических реакциях. Благодаря своей уникальной внутренней структуре они обладают рядом уникальных качеств, таких как селективность по форме, высокая стабильность, значительная кислотность. Эти преимущества делают цеолиты оптимальными катализаторами для процесса каталитического пиролиза пластиков с получением в качестве продуктов олефинов и ароматических соединений приблизительно в равных пропорциях. Однако цеолиты – одни из самых дорогих алюмосиликатов, что не позволяет их применять для процесса каталитического пиролиза пластиковых отходов в связи с огромными объемами последних [8, 9].

В связи с вышесказанным наибольший интерес представляют дешевые и доступные катализаторы. Потенциально они могут быть получены с использованием природных глин. Наличие у глинистых минералов собственной бренстедовской и льюисовской кислотности, развитой удельной поверхности, высокой термической стабильности и возможность введения в межслоевое пространство различных компонентов позволяет применять их в качестве носителей для активного компонента в процессе каталитического пиролиза пластмасс. Также внимания заслуживают столбчатые глины, которые широ-

ко используются в адсорбции, окислении и катализе из-за большого количества активных центров и пластичной структуры [10]. Столбчатые глины имеют слоистую структуру с различными оксидами металлов в виде столбиков в межслоевом пространстве [11]. Столбики жестко фиксируют алюмосиликатные слои между собой. Благодаря этому межслоевое расстояние возрастает до 20 Å, что значительно улучшает доступность активных центров и увеличивает удельную площадь поверхности.

Также особый интерес для процесса пиролиза пластмасс представляет оценка возможности применения мезопористого силикатного материала, такого как МСМ-41 [12, 13]. Он используется как носитель для активного компонента в различных каталитических процессах. Внутренняя структура МСМ-41 состоит из одномерной системы пор размером около 3–4 нм с гексагональным массивом. Сам по себе МСМ-41 почти не обладает кислотностью, однако имеет большую удельную площадь поверхности, порядка 1000 м²/г [12].

Все чаще появляется информация о применении оксидов различных металлов как катализаторов для процесса пиролиза пластиков. В частности, в работе [14] изучали каталитический пиролиз полиэтилена низкой плотности для производства углеводородов бензиновой фракции с использованием NiO и H₂ в качестве сокатализаторов. Было показано, что высококачественные бензиновые продукты могут быть легко получены в присутствии данной пары сокатализаторов [14]. В работе [15] исследовали пиролиз полиэтилена высокой плотности и полипропилена. Добавление наночастиц Ni и NiO значительно увеличивало выход пиролитического масла в продуктах пиролиза, причем это масло могло применяться в качестве потенциального топлива. В работе [16] сообщалось, что NiO, используемый как добавка в процессе пиролиза полиэтилентерефталата (PET) (9 мг PET и 1 мг NiO), понижает энергию активации процесса и массу остатка после пиролиза по сравнению с обычным термическим пиролизом PET.

Таким образом, целью настоящего исследования является оценка возможности применения катализаторов, полученных путем нанесения оксида никеля на различные алюмосиликатные носители природного и искусственного происхождения, для увеличения выхода жидких фракций в процессе пиролиза ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические методы анализа

Определение минерального состава глинистых образцов и идентификацию полученных столбчатой глины и МСМ-41 проводили с помощью метода рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-7 (“Буревестник”, Россия), излучение CuK_α , напряжение – 40 кВ, сила тока – 20 мА).

Удельную площадь поверхности и параметры порового пространства образцов оценивали методом порометрии по изотермам адсорбции–десорбции N_2 при 77 К на оборудовании ASAP 2020 (“Micromeritics”, США). Перед измерением адсорбции образец сначала дегазировали при 400 °С в вакууме до давления < 1 мм рт. ст. для удаления влаги. Удельную площадь поверхности находили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (BET). Общий объем пор оценивали по адсорбированному объему азота при $P/P_0 \approx 0.99$. Средний размер пор определяли методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH), объем микропор – методом t -графика в диапазоне толщин от 0.4 до 0.8 нм.

Кислотные свойства образцов характеризовали с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Спектры регистрировали в диапазоне 4000–1000 cm^{-1} на спектрометре IRTracer-100 (“Shimadzu”, Япония). Образцы прессовали в таблетки массой 15–30 мг и помещали в термостатируемую ячейку, после чего нагревали в потоке аргона до 450 °С для удаления органических примесей с последующим охлаждением до 150 °С. Затем предварительно обработанные образцы подвергали воздействию избытка паров пиридина. Далее регистрировали ИК-спектры в политермическом режиме от 120 до 450 °С. Для количественного определения кислотных центров Бренстеда и Льюиса использовали интегральные молярные коэффициенты экстинкции (ИМЕС) [17].

Образцы для термогравиметрического анализа (ТГА) готовили в виде механических смесей ПЭ и катализатора. Приготовленный катализатор и ПЭ смешивали в массовом соотношении 1 : 10 (2 мг : 20 мг) соответственно [18]. ТГА выполняли на приборе STA 449 F5 Jupiter (“Netzsch”, Германия) в температурном интервале от 25 до 550 °С при скорости нагрева 15 °С/мин. Систему постоянно продували аргоном с расходом газа 20 мл/мин.

Состав продуктов каталитического пиролиза ПЭ исследовали методом газовой хроматографии с применением масс-спектрометрии (ГХ/МС). Пиролиз образцов проводили на многофункционального пиролизера Frontier Laboratories EGA/PY-3030D (“Shimadzu”, Япония) в условиях программируемого нагрева в диапазоне температур 150–600 °С при скорости нагрева 15 °С/мин в потоке гелия (пиро-ГХ/МС). Продукты разложения анализировали с помощью газового хроматографа Agilent 7890B, оснащенного моноквадрупольным масс-спектрометром 5977B GC/MS (“Agilent”, США). Масс-спектры электронного удара (EI) получены при энергии ускорения 70 эВ. Фрагментарные ионы определяли в диапазоне масс 15–550 m/z при полном сканировании. Время задержки нити накала – 1 мин. Приготовленный катализатор и ПЭ смешивали в массовом соотношении 1 : 10 (1 мг : 10 мг).

Получение катализаторов с применением различных носителей

Для эксперимента в качестве образцов носителей активного компонента использовали бентонитовую (БГ), каолинитовую (КГ) и столбчатую (PILC) глины, а также МСМ-41. Минеральный состав бентонитовой глины: монтмориллонит – 80%, SiO_2 – 10%, CaCO_3 – 10%; каолинитовой глины: каолинит – 90%, SiO_2 – 10%.

Образец МСМ-41 синтезировали по методике, описанной в работе [19]. Удельная площадь поверхности МСМ-41 составляет 1112 $\text{m}^2/\text{г}$. По классификации IUPAC изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для полученного образца МСМ-41 отнесена к изотерме IV типа, которая характерна для высокоупорядоченных мезопористых материалов.

Столбчатую глину готовили по следующей методике. Бентонитовую глину замачивали в 1 М растворе NaCl в течение 24 ч для перевода монтмориллонита в Na-форму, когда подвижные ионы металлов в межслоевом пространстве монтмориллонита заменяются на ионы Na^+ . Суспензию отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре. Бентонитовую глину (Na-форма) перетирали, высушивали в сушильном шкафу при 120 °С в течение 10 ч. На основе полученной навески готовили суспензию в воде с массовым соотношением глина : вода = 1 : 10 при постоянном перемешивании в течение 12 ч. По окончании перемешивания через 30 мин после оседания крупных частиц отбирали верхнюю

однородную часть суспензии. Далее сливали суспензию и 300 мл интеркалирующего раствора, представляющего из себя раствор хлорида алюминия и гидроксида натрия при pH 2.3, и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч.

Осадок, образующийся после прекращения перемешивания, отмывали от интеркалирующего раствора методом многократной декантации до отсутствия реакции на ионы Cl^- с использованием азотнокислого серебра. Приготовленный полупродукт столбчатой глины высушивали при 60°C в течение 18 ч и прокаливали при 500°C в течение 6 ч.

Перед нанесением NiO на бентонитовую и каолинитовую глины их подвергали воздействию HCl для развития удельной площади поверхности. В растворы HCl концентрациями 1, 3 и 5 М помещали навеску глины массой 5 г. Получившуюся суспензию кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. Далее глину отфильтровывали и промывали до нейтрального значения pH, после чего высушивали при 100°C в сушильном шкафу.

Нанесение активного компонента — оксида никеля — на подготовленные глины, столбчатую глину и MCM-41 проводили по следующей методике. Сначала экспериментально определяли, какое количество жидкости может впитать 1 г материала (глина, MCM-41 и т.д.). После этого готовили раствор нитрата никеля с концентрацией 10 мас. %. С учетом массы навески материала добавляли по каплям нужное количество подкисленного раствора нитрата требуемой концентрации. Приготовленный влажный материал выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 1 ч. Далее высушенный материал прокаливали в муфельной печи в течение 3–5 ч при 550°C для разложения нитратов до соответствующих оксидов металлов.

В качестве образца пластика использовали бытовой пластиковый пакет. Образец пластика предварительно перекристаллизовывали по методике, представленной в работе [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация глин

Образование столбчатой глины (PILC) путем внедрения столбиков оксида алюминия в структуру глины подтверждено рентгеноструктурным

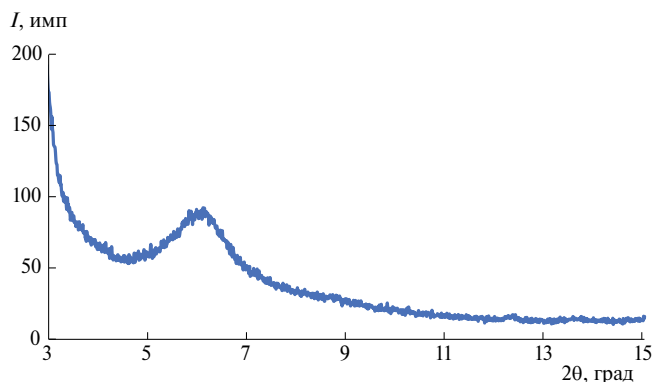


Рис. 1. Дифрактограмма образца столбчатой глины.

анализом: на дифрактограмме (рис. 1.) присутствует рефлекс в интервале углов от 5° до 7° (2θ), который, согласно [21], свидетельствует об образовании PILC. Базальное (межслоевое) расстояние составляет около 15 Å. Удельная площадь поверхности — $44 \text{ м}^2/\text{г}$.

После кислотной обработки 1, 3 и 5 М растворами HCl удельная площадь поверхности бентонитовой глины составила 32, 77 и $98 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, а каолинитовой глины — 20, 28 и $35 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Термогравиметрия, общий ионный ток масс-детектора

Термогравиметрический анализ является оптимальным методом оценки термической стабильности образцов в условиях программируемого нагрева. На рис. 2. представлены кривые ТГА для образца ПЭ, а также ПЭ, смешанного с PILC(NiO) или MCM-41(NiO) в массовом соотношении 10 : 1.

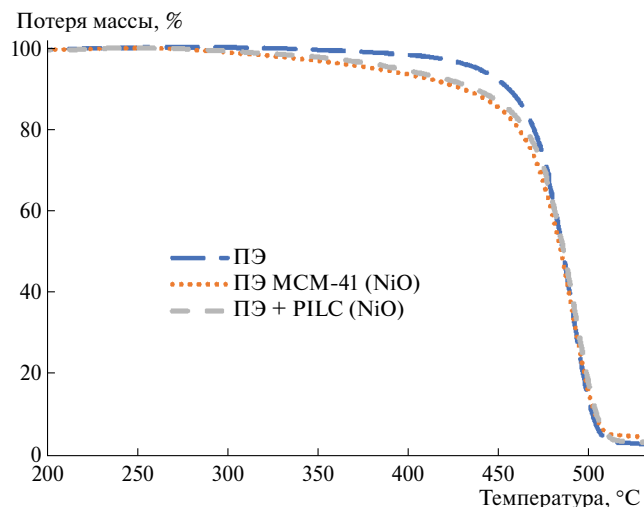


Рис. 2. Термогравиметрические кривые образцов ПЭ, ПЭ+MCM-41(NiO) и ПЭ+PILC(NiO).

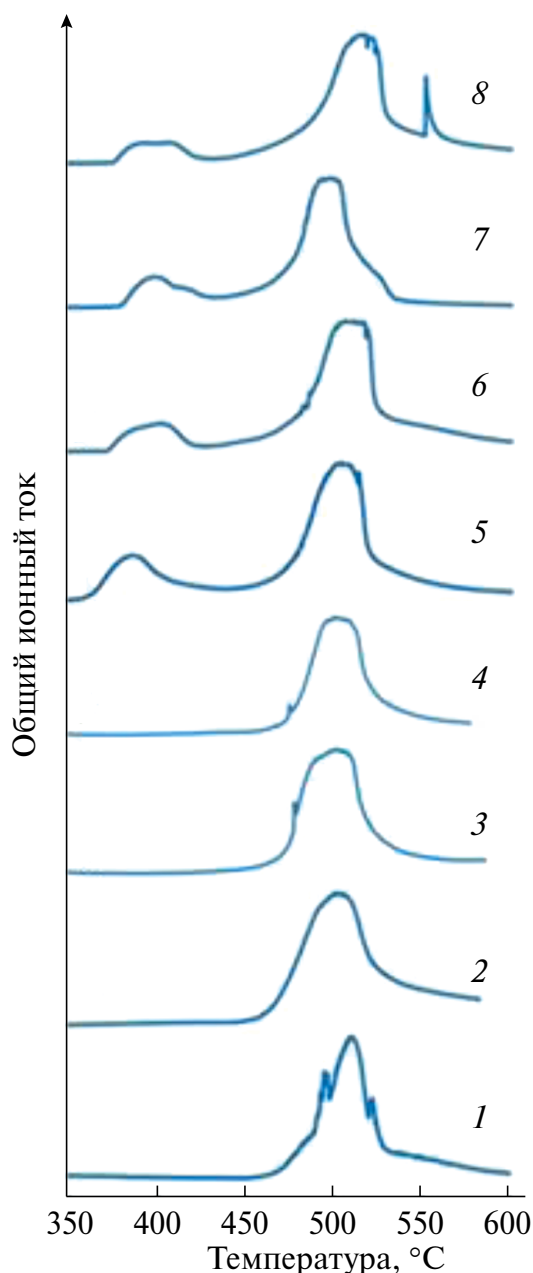


Рис. 3. Зависимости величины общего ионного тока масс-детектора от температуры пиролизической ячейки для образцов: 1 – ПЭ; 2 – MCM-41 + ПЭ; 3 – ПЭ + БГ; 4 – ПЭ + КГ; 5 – ПЭ + КГ(NiO); 6 – ПЭ + БГ(NiO); 7 – ПЭ + PILC(NiO); 8 – ПЭ + MCM-41(NiO).

Температурный интервал разложения ПЭ без катализатора варьируется в диапазоне от 420 до 508°C [18]. При добавлении к полиэтилену MCM-41(NiO) или PILC(NiO) наблюдается отклонение хода ТГА-кривой разложения относительно таковой для чистого ПЭ в температурном интервале 300–350°C. Это, вероятнее всего, связано со способностью частиц оксида никеля катализировать процесс крекинга ПЭ (рис. 2). При

дальнейшем нагреве кривые ТГА всех образцов имеют схожий вид, что, скорее всего, связано с образованием кокса на поверхности частиц PILC(NiO) и MCM-41(NiO), который блокирует макромолекулам ПЭ и их осколкам доступ к кислотным центрам.

Это предположение подтверждают кривые зависимости величины общего ионного тока масс-детектора от температуры пиролизической ячейки (рис. 3). Для всех образцов, содержащих оксид никеля, наблюдается активное выделение продуктов пиролиза в диапазоне 350–400°C, которое потом прекращается и возобновляется при температурах, характерных для термического пиролиза чистого ПЭ. Смещение температурного интервала от 300–350 (кривые ТГА, рис. 2) до 350–400°C (кривые зависимости величины общего ионного тока масс-детектора, рис. 3) связано с задержкой сигнала при прохождении продуктов через колонку газового хроматографа.

Продукты пиролиза по данным пиро-ГХ/МС

Как видно из табл. 1, в которой приведены текстурные характеристики образцов, обработка всех носителей нитратом никеля с дальнейшей их прокалкой приводит к уменьшению удельной площади поверхности. Это связано, вероятнее всего, с появлением конгломератов оксида никеля на поверхности и в пористом пространстве частиц носителя. Также образовавшийся оксид никеля формирует небольшое микропористое пространство в структуре MCM-41(NiO) и PILC(NiO), что не типично для данных носителей, характеризующихся мезопористым внутренним пространством.

Анализируя состав продуктов пиролиза (рис. 4), можно сделать вывод, что содержащийся в катализаторах оксид никеля увеличивает выход ароматических соединений. Предположительно это происходит за счет повышения льюисовской кислотности (табл. 1), что, в свою очередь, стимулирует образование ароматических соединений. Кислотные льюисовские центры способствуют появлению карбоний-иона в результате отрыва гидрид-иона от молекулы ПЭ или ее осколка. В итоге суммарная реакция приводит к насыщению одной молекулы углеводорода и увеличению ненасыщенности другой. Поскольку атомы водорода при углероде в альфа-положении по отношению к двойной связи диена могут вновь служить источником гидрид-иона, то протекают реакции, ведущие

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов

Образец	$V_{\text{микро}},$ см ³ /г	$S_{\text{поверх}},$ м ² /г	$V_{\text{пор}},$ см ³ /г	$D_{\text{ср.пор}},$ нм	Общая кислотность, мкмоль/г	[B], мкмоль/г	[L], мкмоль/г
БГ (без кислотной обработки)	—	15.35	0.10	4.42	1.7	0.8	0.9
БГ (после кислотной обработки 5 М HCl)	—	98.57	0.77	8.55	—	—	—
БГ(NiO) (после кислотной обработки)	0.0017	67.19	0.13	3.07	492.5	36.2	456.3
КГ (без кислотной обработки)	—	14.60	0.15	2.11	22.3	9.8	12.5
КГ (после кислотной обработки 5 М HCl)	—	35.02	0.33	13.45	—	—	—
КГ(NiO) (после кислотной обработки)	0.0012	30.02	0.09	11.69	76.1	11.6	64.5
PILC	0.0021	43.76	1.07	4.00	70.4	16.1	54.3
PILC(NiO)	0.0023	24.39	0.85	3.80	121.5	10.2	111.3
MCM-41	0	1112.46	0.97	2.78	—	—	—
MCM-41(NiO)	0.0145	265.05	0.27	1.95	282.4	161.1	121.3

Примечание. $V_{\text{микро}}$ — объем микропор, $S_{\text{поверх}}$ — удельная площадь поверхности, $V_{\text{пор}}$ — общий объем пор, $D_{\text{ср.пор}}$ — средний диаметр пор, [B] — брэнстедовская кислотность; [L] — льюисовская кислотность. Прочерки означают, что исследование образцов по этим параметрам не проводили.

к увеличению ненасыщенности. Циклизация триенов происходит быстро, в результате чего образуются ароматические соединения. Они могут вступать в реакцию между собой, давая ароматику более высокой молекулярной массы или кокс, который получается в результате реакций конденсации [22], что, вероятнее всего, приводит к дезактивации катализатора [23].

Максимальный выход ароматических соединений (~35%, рис. 4) наблюдается для образца, содержащего MCM-41(NiO). Скорее всего, это связано с максимальной удельной площадью поверхности относительно других образцов, что, в свою очередь, увеличивает доступность кислотных центров для макромолекул ПЭ и ее осколков, и со значительной льюисовской кислотностью.

Для образцов, содержащих каолиновую и бентонитовую глину, состав продуктов мало отличается от такового обычного пиролиза ПЭ, что обусловлено небольшими значениями кислотности и удельной площади поверхности.

Продукты пиролиза, образовавшиеся в присутствии бентонитовой, каолиновой и столбчатой глин с нанесенным оксидом никеля, содержат большее количество алкенов относительно других образцов. Вероятно, это связано с тем, что алкены образуются в основном на поверхности частиц и не удерживаются в поровом пространстве из-за плотной внутренней структуры образцов, что препятствует дальнейшему образованию ароматических углеводородов на льюисовских кислотных центрах. Второй возможной причиной является появление кокса, который блокирует каталитические центры, в результате чего идет обычный пиролиз по радикальному механизму.

При сравнении образцов, содержащих PILC и PILC(NiO), можно отметить практически одинаковый количественный состав продуктов. Хотя PILC(NiO) отличается повышенной кислотностью (табл. 1), PILC имеет большую удельную площадь поверхности, а, следовательно, доступность каталитических центров, в основном

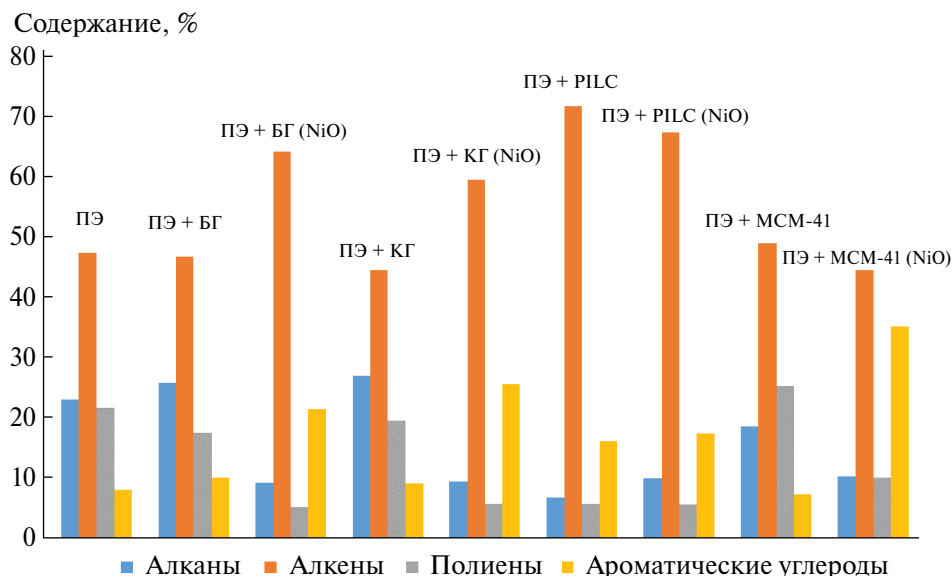


Рис. 4. Состав продуктов пиролиза ПЭ по результатам пиро-ГХ/МС.

льюисовских. Льюисовская кислотность в образце PILC обусловлена главным образом присутствием алюминия.

Расчет кинетических характеристик

Энергию активации (E_a) рассчитывали по методу Флинна—Уолла—Озавы. Данный метод позволяет находить зависимость E_a от конверсии α для динамических экспериментов с различными постоянными скоростями нагрева β .

В основе расчета лежит уравнение:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{A E_a}{g(\alpha) R} \right) 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT},$$

где β — скорость нагрева (К/мин), A — предэкспоненциальный множитель, $g(\alpha)$ — функция конверсии, E_a — энергия активации (Дж/моль), R — универсальная газовая постоянная (Дж моль⁻¹ К⁻¹)

Данное уравнение имеет линейный вид, где $y = \lg \beta$, $a x = 1/T$. Соответственно, по тангенсу углу наклона можно вычислить E_a .

В табл. 2 приведены значения энергии активации при различных степенях превращения ПЭ с использованием МСМ-41(NiO) как катализатора.

С увеличением конверсии ПЭ энергия активации *возрастает*. Наибольшее изменение E_a наблюдается в интервале конверсий 0.25–0.50. Средняя E_a реакции составляет 182.62 кДж/моль,

что сопоставимо со значением E_a пиролиза ПЭ при использовании в качестве катализатора наночастиц NiO [16, 24, 25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение катализаторов, содержащих оксид никеля на различных алюмосиликатных носителях, безусловно оказывает положительный эффект на процесс пиролиза ПЭ. В основном расщепление макромолекул ПЭ и их фрагментов происходит на поверхности частиц из-за труднодоступности внутреннего порового пространства, что связано с образованием агрегатов оксида никеля в порах частиц катализатора в процессе его нанесения. Оксид никеля способствует коксообразованию, что приводит к потере активности каталитической системы. Замедлить дезактивацию можно путем нанесения меньших количеств оксида никеля, что положительно скажется на текстурных характеристиках катализаторов. Возможно, добавление органических растворителей к пластикам будет способствовать понижению вязкости расплава, тем самым увеличивая эффективность отведения продуктов пиролиза с поверхности частиц, что также позволит отсрочить дезактивацию.

Присутствие оксида никеля в катализаторах повышает льюисовскую кислотность, что, в свою очередь, стимулирует образование ароматических соединений. То есть применение вышеуказанных систем для пиролиза ПЭ поло-

Таблица 2. Энергия активации при различных степенях превращения ПЭ в присутствии катализатора МСМ-41(NiO)

Конверсия	Энергия активации, кДж/моль
0.25	97.03
0.50	173.77
0.75	203.34
0.90	256.32

жительно скажется на содержании в продуктах пиролизного масла, которое представляет собой ценное сырье и может идти на дальнейшую переработку. Согласно полученным результатам, наилучшим носителем для приготовления таких катализаторов является МСМ-41. Было вычислено среднее значение энергии активации (182.62 кДж/моль) процесса пиролиза ПЭ с использованием МСМ-41(NiO) в качестве катализатора. Полученная величина меньше значения E_a процесса термической деструкции чистого ПЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3). Исследование физико-химическими методами образцов катализаторов выполнено в рамках соглашения № 075-15-2022-314 (Создание и развитие научных центров мирового уровня).

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты пиро-ГХ/МС получены с использованием оборудования ЦКП “Рациональное природопользование и физико-химические исследования” Тюменского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бракт Д.Г. // Экономическая безопасность. 2022. Т. 5. № 2. С. 673.
2. Kim S.-K., Kim J.-S., Lee H., Lee H.-J. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 403. P. 123997.
3. Muhammad C., Onwudili J.A., Williams P.T. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2015. V. 113. P. 332.
4. Soufizadeh M., Doniavi A., Hasanazadeh R. // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2022. V.19. P. 3897.
5. Larionov K.B., Slyusarskiy K.V., Ivanov A.A., Mishakov I.V., Pak A.Y. // J. Air Waste Manag. Assoc. 2022. V. 72. № 2. P. 161.
6. Kenzhin R.M., Bauman Y.I., Mishakov I.V., Zibareva I.V. // Juniper Online J. Mater. Sci. 2019. V. 5. № 2. P. 555660. P. 1–7.
7. Ding Y., Zhao J., Liu J.-W., Zhou J., Cheng L., Zhao J., Shao Z., Iris C., Pan B., Li X., Hu Z.-T. // J. Clean. Prod. 2021. V. 293. P. 126144.
8. Miandad R., Barakata M.A., Rehan M., Aburiazaiza A.S., Ismail I.M.I., Nizami A.S. // Waste Management. 2017. V. 69. P. 66.
9. Li K., Wang Y., Zhou W., Cui T., Yang J., Sun Z., Min Y., Lee J.-M. // Chemosphere. 2022. V. 299. P. 134440.
10. Lu P., Wu H., Liang C., Wei Y., Song Z. // Appl. Clay Sci. 2021. V. 205. P. 106052.
11. Skaribas S.P., Pomonis P.J., Grange P., Delmon B. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3217.
12. Wu Q., Wang Y., Jiang L., Yang Q., Ke L., Peng Y., Yang S., Dai L., Liu Y., Ruan R. // Biores. Technol. 2020. V. 299. P. 122611.
13. Yao D., Yang H., Chen H., Williams P.T. // Appl. Catal. B: Environ. 2018. V. 239. P. 565.
14. Ding K., Liu S., Huang Y., Liu S., Zhou N., Peng P., Wang Y., Chen P., Ruan R. // Energy Convers. Manag. 2019. V. 196. P. 1316.
15. Prabhakar R.S.S., Anandhan M. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2018. V. 13. № 10. P. 8426.
16. Rashid A., Mohammed S.A., Abbas H.F., AlSaadi M.A., Ali N., Khalid N., Yousif E., Alyaqobi S., Al Riami K. // Biointerface Res. Appl. Chem. 2023. V. 13. I. 3. P. 216.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC133.216>
17. Datka J., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. // J. Catal. 1992. V. 135. P. 186.
18. Costa C.S., Munoz M., Ribeiro M. R., Silva J. M. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 192.
19. Chen C., Li H., Davis M.E. // Micropor. Mater. 1993. V. 2. P. 17.
20. Харитонцев В.Б., Тиссен Е.А., Матвеев Е.С., Михайлов Я.А., Третьяков Н.Ю., Загоруйко А.Н., Ельшев А.В. // Катализ в промышленности. 2023. Т. 23. № 2. С. 58. (Kharitontsev V.B., Tissen E.A., Matveenko E.S., Mikhailov Ya. A., Tret'yakov N. Yu., Zagoruiko A. N. and Elyshev A. V. // Catalysis in Industry. 2023. V.15, № 4. P. 397.)
21. Munoz H.-J., Blanco C., Gil A., Vicente M.-A., Galeano L.-A. // Materials. 2017. V. 10. № 12. P. 1364.
22. Ferrini P., Dijkmans J., De Clercq R., Van de Vyver S., Dusselier M., Jacobs P.A., Sels B.F. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 343. P. 220.
23. Островский Н. М. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 61.

24. Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман М.Г., Косиц-
цов Ю.Ю. // Вестник ТвГУ. 2020. Т. 42. № 4. С. 120.
25. Хандави М.М. Исследование термического раз-
ложения и горения полимерных отходов мето-

дом кислородной микрокалориметрии. Автореф.
дис... к.т.н. Санкт-Петербург: Санкт-Петербург-
ский политехнический университет Петра Вели-
кого, 2021. 23 с.

Pyrolytic Decomposition of Polyethylene in the Presence of Aluminosilicate Materials Containing Nickel Oxide

V. B. Kharitontsev¹, M. V. Grigoriev¹, E. A. Tissen¹,
P. A. Zubenko¹, N. Yu. Tretyakov², A. V. Elyshev^{3,*}

¹Laboratory of Theory and Optimization of Chemical and Technological Processes,
University of Tyumen, 15a Perekopskaya st., Tyumen, 625003 Russia

²Institute of Chemistry, University of Tyumen, 15a Perekopskaya st., Tyumen, 625003 Russia

³World-Class Research Center "Advanced Digital Technologies",
University of Tyumen, 14 Republic st., Tyumen, 625003 Russia

*e-mail: a.v.elyshev@utmn.ru

The work is devoted to the study of the pyrolysis of high-density polyethylene (PE) in the presence of aluminosilicate materials containing nickel oxide. The process of catalytic pyrolysis of plastics makes it possible to convert polymers into chemical compounds, which can later be used as an additional source of fuels, raw materials for the chemical industry or polymer production. The physicochemical parameters of materials containing nickel oxide have been established using the following methods: IR-Fourier spectroscopy; x-ray diffraction analysis; N₂ physical adsorption method; thermogravimetric analysis; pyrolytic gas chromatography. The dependences of the chemical composition of PE pyrolysis products on the type of support used and the presence of nickel oxide. The presence of nickel oxide in the studied aluminosilicates increases the Lewis acidity, which increases the content of aromatic compounds in the pyrolysis products. The activation energy of the PE pyrolysis process in the presence of MCM-41 containing nickel oxide was calculated from experimental data.

Keywords: pyrolysis, polyethylene, nickel oxide, clay, thermal analysis

УДК 544.47:544.42:544–971:547.1–3:54–44

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ БУТЕНА-1 И ГЕКСЕНА-1 В РЕАКЦИЯХ ГОМОГЕННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ НА ОСНОВЕ *N*-ГЕТЕРОАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ α -ДИФЕНИЛФОСФИНОГЛИЦИНОВ

© 2024 г. О. С. Софьичева^а*, Г. Э. Бекмухамедов^б, Д. Г. Яхваров^б

^аФГБУН Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^бФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: olga.soficheva@iopc.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 29.08.2023 г.

Принята к публикации 07.09.2023 г.

Экспериментально показано, что синтезированные по реакции трехкомпонентной конденсации ди-фенилфосфина, соответствующего первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты *N*-гетероарилзамещенные α -дифенилфосфиноглицины — *N*-(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин, *N*-(пиридин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин и *N*-(пиримидин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин — способны в комбинации с Ni(COD)₂, где COD — циклооктадиен-1,5, генерировать активные формы катализаторов селективной гомогенной димеризации и тримеризации этилена с образованием в качестве основных продуктов бутена-1 и гексена-1. Исследуемые никельорганические каталитические системы обеспечивают выход короткоцепных (C₄–C₆) олефинов на уровне 90% с селективностью по линейным α -олефинам 97%. Исследование влияния температуры на протекание гомогенной олигомеризации этилена с использованием полученных соединений позволило установить, что проведение процесса при оптимальной температуре 80–105°C и оптимальном давлении этилена 20–35 атм обеспечивает наибольшую селективность по бутену-1 и гексену-1. В данных условиях селективность по бутенам зафиксирована на уровне 71.4–72.6% (селективность по бутену-1 — 69.3–71.1%), по гексенам — 20.6–21.2% (селективность по гексену-1 — 19.2–19.5%). Оптимальная длительность процесса олигомеризации при температуре 105°C составляет 1.5 ч. Скорость образования бутена-1 при этом равна 168.1 г_{олиг} г_{Ni}^{–1}ч^{–1}, а скорость образования гексена-1 — 47.3 г_{олиг} г_{Ni}^{–1}ч^{–1}.

Ключевые слова: комплексы никеля, олигомеризация, димеризация, этилен, бутен-1, гексен-1, α -дифенилфосфиноглицины

DOI: 10.31857/S0453881124010029, **EDN:** HAELEK

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы никеля привлекают внимание исследователей в качестве компонентов каталитических систем олигомеризации этилена после открытия в 1950-х гг. “никелевого эффекта”, заключающегося в том, что наличие следовых количеств никеля на триалкилалюминии в процессе полимеризации этилена смещает реакцию от полимеризации этилена к димеризации [1].

Сокращения и обозначения: ЯМР — ядерно-магнитный резонанс; ГХ/МС — хромато-масс-спектрометрия; ТГФ — тетрагидрофуран; TON — число оборотов (turnover number); TOF — частота оборотов (turnover frequency).

Это послужило толчком к изучению и разработке каталитических систем олигомеризации и полимеризации на основе никеля [2], а ключевым этапом в переходе к промышленному использованию комплексов никеля стала разработка Каймом семейства бидентатных (P, O)-лигандов — производных фосфино-функционализированных карбоновых кислот [3, 4] — и коммерческого получения линейных α -олефинов по технологии SHOP (Shell Higher Olefin Process) [5–12]. Несмотря на наличие большого объема работ, опубликованных в 1970–1990 гг., интерес к каталитическим системам олигомеризации этилена на основе (P, O)-комплексов никеля со-

храняется и в настоящее время [13–16]. Однако отмечается смещение фокуса исследований от α -олефинов C_{10} – C_{12} [4, 8] в сторону короткоцепных олигомеров – бутена-1 и гексена-1, что обусловлено ростом потребности в полиэтилене марок LLDPE и HDPE [18–22]. Повышение селективности образования C_4 – C_6 -олигомеров достигается тонкой настройкой донорных свойств Р- и О-атомов путем варьирования заместителей, входящих в состав лиганда [23, 24], и увеличения электрофильности металлического центра за счет создания катионных (Р, О)-комплексов никеля [25–31]. Однако, как показали исследования, для протекания селективной димеризации и тримеризации этилена этого оказалось недостаточно. Внимание нашего научного коллектива обращено к изучению влияния заместителя при аминогруппе производных α -фосфиноглицинов [32–34], которые содержат в своей структуре тот же РССО-хелатный фрагмент, что и известные лиганды никельорганических катализаторов компании Shell, на селективное получение отдельных фракций короткоцепных α -олефинов в результате гомогенной олигомеризации этилена [35–39]. Данный интерес к α -фосфиноглицинам вызван возможностью проводить тонкую настройку электрофильности металлического центра активной формы никельорганического катализатора на их основе путем варьирования заместителя при атоме азота в лиганде и тем самым смещать молекулярно-массовое распределение продуктов в сторону короткоцепных α -олефинов. Согласно квантово-химическим расчетам [40], каталитическое превращение этилена в олигомеры в процессах его гомогенной олигомеризации с участием никельорганических катализаторов может протекать по двум конкурирующим механизмам: кинетическим путем, ведущим к высокомолекулярным олигомерам, и термодинамическим путем, приводящим к образованию бутена-1. Ключевым различием между ними является превращение $(LPO)NiH(C_2H_4)$, где LPO – лиганд на основе *N*-замещенных α -фосфиноглицинов, содержащие (Р, О)-хелатный центр, в свой *цис*-изомер. Кинетический путь предполагает пониженный барьер активации, а термодинамический, напротив, включает в себя стадию изомеризации с повышенным барьером активации, но при этом образуется термодинамически более стабильный промежуточный продукт. Согласно описанным ранее в работе [40] результатам, олигомеризация этилена с участии-

ем системы *N*-(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицина/ $Ni(COD)_2$ протекает именно по термодинамически контролируемому механизму из-за сниженных барьеров активации для превращения активной формы катализатора в *цис*-изомер. Мы предположили, что подобное явление может быть связано с наличием замещенного гетероатома (азота) в *орто*-положении бензольного кольца заместителя при аминогруппе в α -дифенилфосфиноглицинах, потому что *N*-гетероарилзамещенные α -дифенилфосфиноглицины, в которых азот находился только в *мета*- или *пара*-положении [40], оказались менее селективными по отношению к короткоцепным олигомерам (суммарный выход короткоцепных фракций линейных α -олефинов C_4 – C_{10} составил 68%).

Таким образом, целью настоящей работы является исследование влияния термодинамических параметров, в частности температуры, на протекание гомогенной олигомеризации этилена с участием никельорганических комплексов на основе *N*-гетероарилзамещенных α -дифенилфосфиноглицинов, в которых азот находится только в *орто*-положении бензольного кольца, для оптимизации процесса и обеспечения максимального выхода бутена-1 и гексена-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с синтезом лигандов и каталитическими исследованиями, проводили в инертной атмосфере (азот, 99.999 об. %) с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители (диэтиловый эфир, метанол, тетрагидрофуран) абсолютировали стандартными методами и перед применением подвергали свежей перегонке. Моногидрат глиоксиловой кислоты, 2-аминопиридин, 2-аминопиримидин, 2-аминопиразин и *бис*(циклооктадиен-1,5) никеля(0) были приобретены у “Sigma-Aldrich” и использованы без дополнительной очистки. Дифенилфосфин, *N*-(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин (**1**) получили по опубликованным методикам [38, 40]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре MSL-400 (“Bruker”, Германия). Химические сдвиги (δ , м. д.) измеряли относительно тетраметилсилана для 1H и ^{13}C и H_3PO_4 (85%) для ^{31}P . Элементный анализ выполнен на приборе EuroVector CHNS-O Elemental Analyzer EA3000 (“EuroVector”, Италия). Газообразные и жидкие продукты олигомеризации анализировали

методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) на газовом хроматографе 7890В GC (“Agilent”, США), совмещенном с масс-селективным электронно-ионизационным детектором MSD5977В (“Agilent”, США). Для деления компонентов использовали капиллярную колонку HP-5MS Ultra Inert (длина — 30 м; диаметр — 0.25 мм; толщина пленки неподвижной фазы — (5%-фенил)-метилполисилоксана — 0.50 мкм). Вещества были идентифицированы с помощью программы масс-спектрального поиска NIST (National Institute of Standards and Technology — Национальный институт стандартов и технологии, США), версия 2.2. С₄-фракцию также анализировали методом газовой хроматографии на приборе ГХ-1000 (“Хромос”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой VP-Alumina/KCl длиной 50 м, диаметром 0.53 мм, толщиной пленки 10 мкм (“VICI Valco”, США).

Получение *N*-(пиридин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицина (2)

Моногидрат глиоксиловой кислоты (0.106 г, 1.15 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (10 мл) и добавляли к раствору дифенилфосфина (0.2 мл, 1.15 ммоль) и 2-аминопиридина (0.11 г, 1.16 ммоль) в диэтиловом эфире (10 мл). Реакционную смесь перемешивали 3 суток, после чего отфильтровывали светло-желтый осадок, промывали диэтиловым эфиром дважды и полученный порошок высушивали в вакууме в течение 5 ч. Получено 0.275 г (с выходом 71.2%) соединения 2.

¹H ЯМР (400 МГц, CD₃OD, 300 К): δ (м. д.) = 3.79 (д, ²J_{PH} = 2.8 Гц, 1H, РСН), 4.65 (с, 1H, NH), 6.81 (д, ³J_{NH} = 3.3 Гц, 1H, *N*-арил), 7.13 (д, J_{NH} = 2.1 Гц, 2H, *N*-арил), 7.10–7.40 (м, 4H, Ph), 7.47–7.49 (м, 6H, Ph), 7.55–7.60 (м, 2H, *N*-арил). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, CD₃OD, 300 К): δ (м. д.) = 65.7 (д, ¹J_{PC} = 20.4 Гц, РСН), 107.51 (с, *o*-СН, *N*-арил), 117.35 (с, *p*-СН, *N*-арил), 123.53 (д, ³J_{PC} = 4.1 Гц, *m*-СН, Ph), 125.61 (д, ³J_{PC} = 5.9 Гц, *m*-СН, Ph), 128.7 (с, *p*-СН, Ph), 129.24 (с, *p*-СН, Ph), 132.71 (д, ²J_{PC} = 16.2 Гц, 2 *o*-СН, Ph), 134.26 (д, ²J_{PC} = 15.2 Гц, 2 *o*-СН, Ph), 135.18 (д, ¹J_{PC} = 15.9 Гц, *i*-C_q, Ph), 135.29 (д, ¹J_{PC} = 16.2 Гц, *i*-C_q, Ph), 136.04 (с, *m*-СН, *N*-арил), 144.32 (с, *o*-СН, *N*-арил), 155.50 (с, *i*-C_q, *N*-арил), 174.94 (д, ²J_{PC} = 9.8 Гц, СООН). ³¹P{¹H} ЯМР (161 МГц, CD₃OD, 300 К): δ (м. д.) = 1.49 (с).

Элементный анализ для C₁₉H₁₇N₂O₂P (336.33 г/моль). Рассчитано: С, 67.85; Н, 5.09; N, 8.33; найдено: С, 67.82; Н, 5.08; N, 8.31.

Получение *N*-(пиридин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицина (3)

Моногидрат глиоксиловой кислоты (0.26 г, 2.87 ммоль) растворяли в диэтиловом эфире (10 мл) и добавляли к раствору дифенилфосфина (0.5 мл, 2.87 ммоль) и 2-аминопиридина (0.27 г, 2.87 ммоль) в метаноле (15 мл). Перемешивали в течение 10 дней, после чего декантировали растворитель, осадок промывали дважды в диэтиловом эфире и высушивали бледно-желтые кристаллы в вакууме в течение 5 ч. Получено 0.694 г (71.7%) соединения 3.

¹H-NMR (400 МГц, CD₃OD, 300 К): δ (м. д.) = 4.10 (д, ²J_{PH} = 2.2 Гц, 1H, РСН), 4.90 (умеренный с, 3H, OH, NH), 6.61 (с, 1 H, *p*-СН, *N*-арил), 7.24–7.32 (м, 4H, Ph), 7.58–7.80 (м, 6H, Ph), 7.94–8.13 (м, 2H, *N*-арил). ¹³C{¹H} ЯМР (100 МГц, CD₃OD, 300 К): δ (м. д.) = 53.23 (д, ¹J_{PC} = 20.9 Гц, РСН), 109.30 (с, *p*-СН, *N*-арил), 128.67 (д, ³J_{PC} = 7.33 Гц, 2 *m*-СН, Ph), 129.84 (д, ³J_{PC} = 7.45 Гц, 2 *m*-СН, Ph), 129.34 (с, *p*-СН, Ph), 130.61 (с, *p*-СН, Ph), 134.78 (д, ²J_{PC} = 18.1 Гц, 2 *o*-СН, Ph), 135.12 (д, ²J_{PC} = 17.9 Гц, 2 *o*-СН, Ph), 136.37 (д, ¹J_{PC} = 17.9 Гц, *i*-C_q, Ph), 136.53 (д, ¹J_{PC} = 15.9 Гц, *i*-C_q, Ph), 163.98 (с, *i*-C_q, *N*-арил), 175.16 (д, ¹J_{PC} = 11.7 Гц, СООН). ³¹P{¹H} ЯМР (161 МГц, CD₃OD, 300 К): δ (м. д.) = 1.95.

Элементный анализ C₁₈H₁₆N₂O₂P (*M* = 337.32 г/моль). Рассчитано: С, 64.09, Н, 4.78, N, 12.46; найдено: С, 64.01, Н, 4.82, N, 11.98.

Гомогенная олигомеризация этилена

Предварительно взвешенный автоклав высушивали при пониженном давлении (2×10^{-5} атм) в течение 30 мин. Навеску α -фосфорилированной α -аминокислоты в количестве 0.1 ммоль вакуумировали (2×10^{-5} атм) в колбе Шленка в течение 20 мин. После этого добавляли 10 мл тетрагидрофурана (ТГФ). Перемешивали содержимое до полного растворения в течение ~15 мин. Параллельно в другую колбу Шленка помещали навеску в количестве 0.1 ммоль бис(-циклооктадиен-1,5) никеля(0), вакуумировали (2×10^{-5} атм) в течение 20 мин. Затем добавляли 10 мл ТГФ. Перемешивали содержимое до полного растворения в течение ~15 мин. Раствор лиганда медленно приливали к раствору комплекса никеля(0). Образовавшийся комплекс перемешивали в течение 5 мин. Переносили полученный раствор в токе азота в автоклав с помощью шприца с тефлоновой трубкой. Автоклав

взвешивали. После подавали в автоклав этилен под давлением 30–32 атм. Нагревали автоклав до температуры эксперимента на масляной бане при постоянном перемешивании с помощью магнитного якоря внутри автоклава. После достижения заданной температуры автоклав термостатировали в течение 14–20 ч. С помощью электронного датчика давления его изменение во времени записывали в память компьютера. По завершении каталитического цикла автоклав сначала охлаждали на водяной бане и взвешивали, затем охлаждали на изопропанольной бане (-30°C) в течение 15–20 мин для обеспечения конденсации бутеновой фракции, после чего газовую фазу стравливали в резиновую камеру. После стравливания газа автоклав снова взвешивали с целью определения массы жидких продуктов олигомеризации. На основе массы полученных продуктов рассчитывали показатели активности катализатора — число оборотов TON (turnover number) и частоту оборотов TOF (turnover frequency) по формулам (1) и (2), соответственно:

$$\text{TON} = \frac{m_{\text{олиг}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_4} \times n_{\text{Ni}}}, \quad (1)$$

$$\text{TOF} = \frac{m_{\text{олиг}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_4} \times n_{\text{Ni}} \times \tau}, \quad (2)$$

где $m_{\text{олиг}}$ — масса продуктов олигомеризации этилена, г; $M_{\text{C}_2\text{H}_4}$ — молярная масса этилена, 28 г/моль; n_{Ni} — количество комплекса [системы “лиганд/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ”], взятого на каталитические

испытания, моль; τ — длительность каталитического цикла, ч.

На основе результатов ГХ/МС-анализа по молярному соотношению C_6^- , C_8^- и C_{10}^- -олефинов рассчитывали среднее значение параметра Шульца–Флори α , характеризующее отношение скорости роста цепи к сумме скоростей роста и обрыва цепи в соответствии с формулой (3):

$$\alpha = \frac{v_{\text{роста_цепи}}}{v_{\text{роста_цепи}} + v_{\text{передачи_цепи}}} = \frac{C_{n+2}^-}{C_n^-}, \quad (3)$$

где C_n^- и C_{n+2}^- — молярная концентрация олефинов с числом атомов углерода n и $n+2$, соответственно, в продукте гомогенной олигомеризации этилена, мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, первичного амина и моногидрата глиоксиловой кислоты является самым простым способом получения N -гетероарилзамещенных α -фосфиноглицинов (схема 1) [32–40]. Она протекает *one-pot* при комнатной температуре путем смешения растворов дифенилфосфина и соответствующего амина в диэтиловом эфире либо в метаноле с раствором моногидрата глиоксиловой кислоты в том же растворителе.

Как показали проведенные ранее исследования, наиболее перспективной для селективного

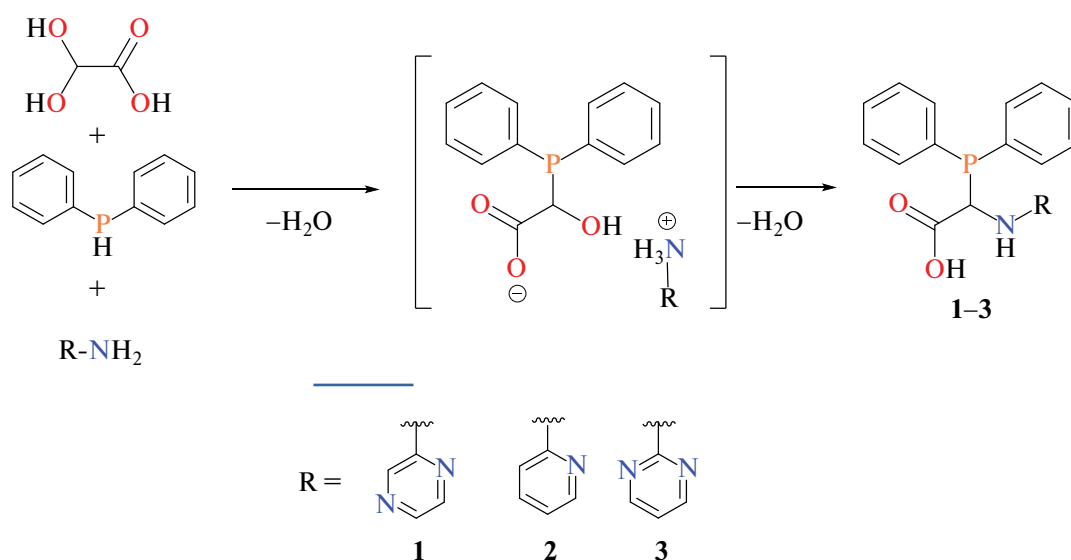


Схема 1. Реакция трехкомпонентной конденсации дифенилфосфина, моногидрата глиоксиловой кислоты и первичного амина.

получения бутена-1 гомогенной олигомеризацией этилена оказалась каталитической система *N*-(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин **1**/Ni(COD)₂ с селективностью по бутену-1 более 70% [38]. Однако было интересно также синтезировать и изучить в данном процессе свойства *N*-(пиридин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин **2** и *N*-(пиримидин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицин **3**, в которых атом азота расположен только в одном или двух *орто*-положениях бензольного кольца заместителя, соответственно, для его оптимизации с целью селективного получения отдельных фракций бутена-1 и гексена-1.

Соединения **2** и **3** были выделены и охарактеризованы физико-химическими методами анализа.

*Гомогенная олигомеризация этилена
с участием *N*-гетероарилзамещенных
 α -дифенилфосфиноглицинов **1–3**
в комбинации с комплексом никеля(0)*

N-(пиразин-2-ил) **1**, а также новые *N*-(пиридин-2-ил) **2** и *N*-(пиримидин-2-ил) **3** — α -дифенилфосфиноглицины — в комбинации с комплексом Ni(COD)₂ были протестированы в процессе каталитической олигомеризации этилена. Как и предполагалось, никельорганические катализаторы на основе новых *N*-гетероарилзамещенных α -дифенилфосфиноглицинов **2** и **3** проявили высокую каталитическую активность в реакциях гомогенной олигомеризации этилена с образованием короткоцепных α -олефинов аналогично каталитической системе на основе ранее исследованного в [38, 40] соединения **1**, что указывает на особую роль гетероато-

ма азота в *орто*-положении бензольного кольца заместителя при аминогруппе в α -дифенилфосфиноглицинах. Условия протекания гомогенного катализа и полученные результаты приведены в табл. 1.

Динамика изменения давления в каталитическом цикле олигомеризации этилена на системах **1**/Ni(COD)₂, **2**/Ni(COD)₂, **3**/Ni(COD)₂ в период наиболее активного снижения давления представлена на рис. 1. Анализ полученных кривых показывает, что каталитическая система **1**/Ni(COD)₂ олигомеризует основное количество этилена плавно в течение первых 15 ч процесса, тогда как для систем **2**/Ni(COD)₂ и **3**/Ni(COD)₂ отмечено уменьшение давления уже через 1.2–2 ч после начала реакции.

Таким образом, несмотря на значительно более высокую селективность системы **1**/Ni(COD)₂ по отношению к фракциям линейных α -олефинов C₄–C₁₀, система **2**/Ni(COD)₂ обладает наибольшей активностью в процессах гомогенной олигомеризации этилена, демонстрируя максимальное значение фактического TOF = 411 ч^{–1} в период основного снижения давления (в течение 1.2 ч с момента начала реакции), по сравнению с другими двумя системами (**1**/Ni(COD)₂ и **3**/Ni(COD)₂) в тех же условиях. Стоит отметить, что по этой же причине данная система имеет и более высокие показатели выхода бутенов (1556 г_{олиг}/г_{Ni}) и гексенов (1039 г_{олиг}/г_{Ni}), однако анализ распределения Шульца–Флори продуктов олигомеризации этилена (рис. 2), определенного на основании результатов

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний системы *N*-гетероарилзамещенных α -дифенилфосфиноглицинов **1–3** в комбинации с Ni(COD)₂ в процессе олигомеризации этилена¹

Лиганд	α^2	Распределение олигомеров, мас. %				S($\alpha C^=$) ³ , %	TOF ⁴ , ч ^{–1}	TON ⁵	Выход бутенов, г _{олиг} /г _{Ni}	Выход гексенов, г _{олиг} /г _{Ni}	Время снижения давления этилена, ч
		C ₄ –C ₁₀	C ₁₂ –C ₂₀	C ₂₂ –C ₃₀	C ₃₂ +						
1	0.19	99.6	0.4	0	0	90	52	783	379	108	15.0
2	0.44	89.0	9.0	0	1.0	94	411	822	1556	1039	1.2
3	0.55	70.0	16.0	1.0	13.0	97	384	461	881	722	2.0

¹ Условия реакции: количество лиганда/Ni(COD)₂ — 0.1/0.1 ммоль; растворитель — ТГФ (20 мл); начальное давление этилена — 30–32 атм; время реакции — 18–22 ч; температура термостата — 80°C.

² α — постоянная Шульца–Флори.

³ S($\alpha C^=$) — селективность по линейным α -олефинам, рассчитанная как среднее значение для фракций C₁₀, C₁₂, C₁₄ и C₁₆.

⁴ TOF — фактическая частота оборотов (с учетом времени снижения давления этилена).

⁵ TON — число оборотов, выраженное как количество прореагировавшего этилена на моль катализатора (моль_{C₂H₄} × моль_{Ni}^{–1}).

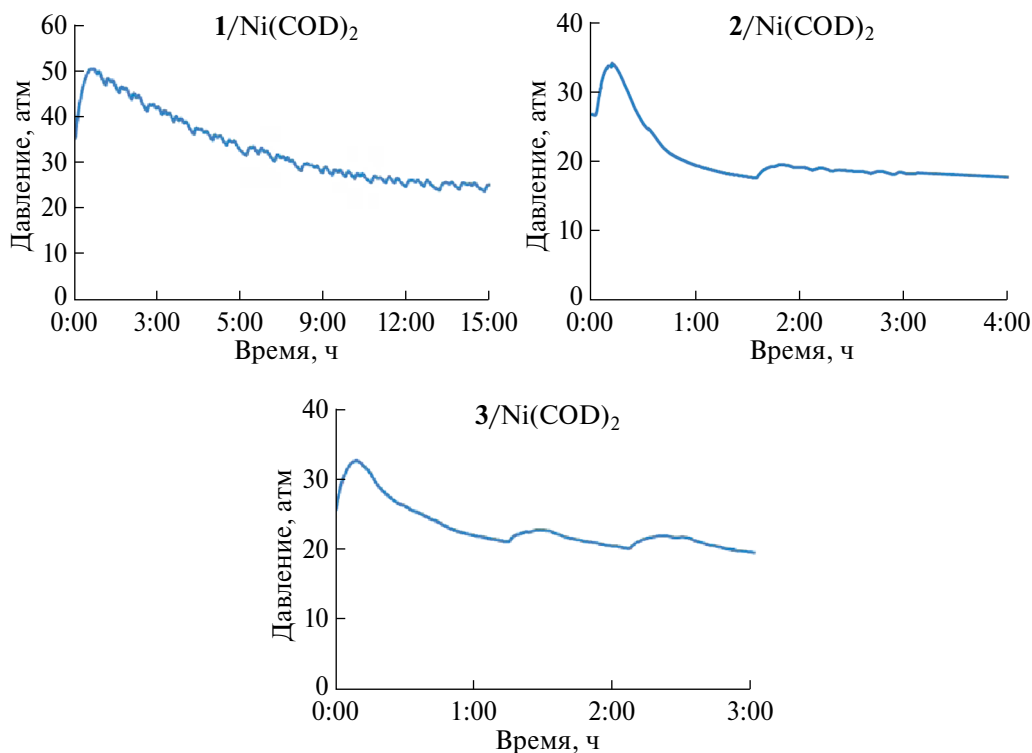


Рис. 1. Кривая изменения давления этилена в реакции гомогенной олигомеризации с участием каталитических систем на основе комплексов никеля(0) и *N*-гетероарилзамещенных α -дифенилфосфиноглицинов 1–3.

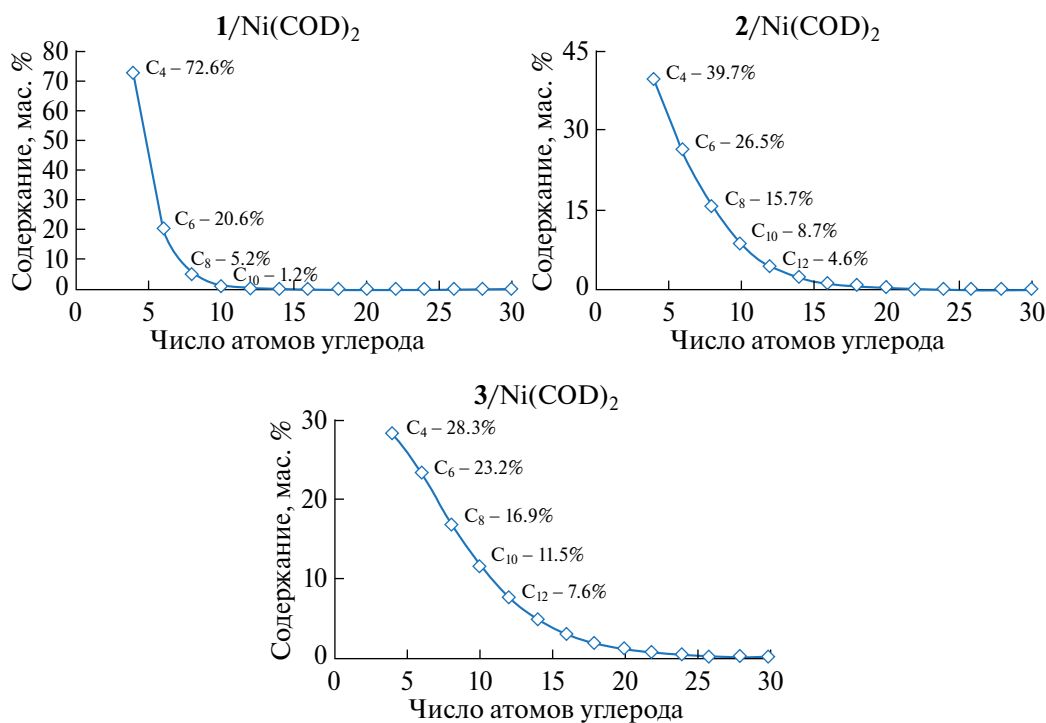


Рис. 2. Распределение продуктов олигомеризации этилена с участием *N*-гетероарилзамещенных α -дифенилфосфиноглицинов 1–3 в комбинации с Ni(COD)_2 .

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний системы $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$ в процессе олигомеризации этилена при температурах 30–130°C¹

№ опыта	$T, ^\circ\text{C}$	α^2	Распределение олигомеров, мас. %				$S(\alpha\text{C}^\equiv)^3$, %	TOF ⁴ , ч ⁻¹	TON ⁵	Выход бутенов, $\Gamma_{\text{олиг}}/\Gamma_{\text{Ni}}$	Выход гексенов, $\Gamma_{\text{олиг}}/\Gamma_{\text{Ni}}$	Скорость образования бутена-1, $\Gamma_{\text{олиг}}\Gamma_{\text{Ni}}^{-1}\text{ч}^{-1}$	Скорость образования гексена-1, $\Gamma_{\text{олиг}}\Gamma_{\text{Ni}}^{-1}\text{ч}^{-1}$
			C_4	C_6	C_8	C_{10+}							
1	30	0.52	39.2	26.1	15.5	19.2	79	н.о. ⁶	28	5.5	3.7	н.о.	н.о.
2	55	0.66	16.9	16.8	14.9	51.4	85	48	717	57.8	57.5	3.3	3.3
3	80	0.19	72.6	20.6	5.2	1.6	93	52	783	270.8	76.8	16.8	4.8
4	105	0.20	71.4	21.2	5.6	1.8	90	509	763	259.9	77.2	168.1	47.3
5	130	0.41	31.3	19.2	10.5	39.0	86	203	406	60.4	37.1	26.0	15.9

¹ Условия реакции: количество лиганда/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ – 0.1/0.1 ммоль; растворитель – ТГФ (20 мл); начальное давление этилена – 30–32 атм; время реакции – 18–22 ч.
² α – постоянная Шульца–Флори.
³ $S(\alpha\text{C}^\equiv)$ – селективность по линейным α -олефинам, рассчитанная как среднее значение для фракций C_{10} , C_{12} , C_{14} и C_{16} .
⁴ TOF – фактическая частота оборотов (с учетом времени снижения давления этилена).
⁵ TON – число оборотов, выраженное как количество прореагировавшего этилена на моль катализатора ($\text{моль}_{\text{C}_2\text{H}_4} \times \text{моль}_{\text{Ni}}^{-1}$).
⁶ н.о. – не определено.

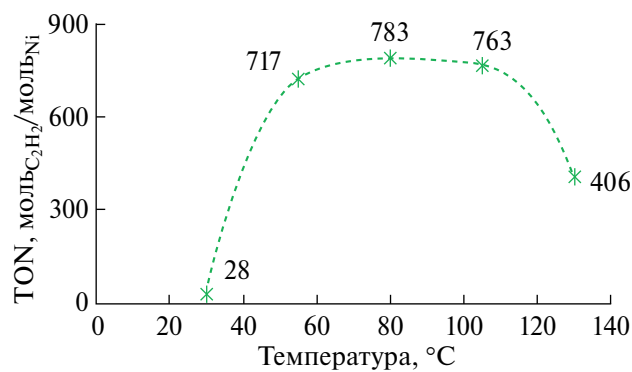


Рис. 3. Зависимость числа оборотов TON от температуры в процессе олигомеризации этилена в присутствии системы $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

хроматографического анализа, показывает, что самой эффективной в образовании бутеновой фракции остается каталитическая система $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

Именно по этой причине для обеспечения селективности по бутену-1 и гексену-1 более 70% были проведены каталитические тесты с целью оптимизации процесса олигомеризации этилена на примере системы N -(пиразин-2-ил)- α -дифенилфосфиноглицина $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$ путем варьирования температуры реакции. Результаты приведены в табл. 2.

На рис. 3 показано влияние температуры на активность (TON) системы $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$. Из рис. 3 следует, что данная зависимость носит экстремальный характер, максимальные значе-

ния TON наблюдаются в интервале 55–105°C. Наименьшие значения TON при $T = 30^\circ\text{C}$ обусловлены тем, что этой температуры недостаточно для полной трансформации композиции $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$ в металл-гидридный комплекс [12], который, согласно литературным данным, является активной формой катализатора в процессах гомогенной олигомеризации этилена, а снижение TON с 763 до 406 $\Gamma_{\text{олиг}}/\Gamma_{\text{Ni}}$ с повышением температуры со 105 до 130°C (табл. 2), вероятнее всего, связано с возможным термическим разрушением активных металл-гидридных центров.

При $T = 55^\circ\text{C}$ наблюдается образование олигомеров с относительно высокой молекулярной массой – содержание фракции C_{22+} в этих условиях составляет 51.4 мас. %. Повышение температуры от 55°C до 80–105°C сопровождается снижением показателя Шульца–Флори α от 0.66 до 0.19–0.20 и, соответственно, увеличением селективности по бутенам (с 16.9% до 71.4–72.6%) и гексенам (с 16.8% до 20.6–21.2%). Резкое возрастание выхода бутенов и скорости образования бутена-1 с ростом температуры олигомеризации от 55°C до 80–105°C хорошо видно на рис. 4.

Необходимо отметить, что с повышением температуры до 105–130°C время снижения давления (т.е. длительность процесса олигомеризации) резко сокращается, что обусловлено ростом активности катализатора. Вследствие этого фактическое значение частоты оборотов TOF резко возрастает в 10 раз (с 52 до 509 $\text{моль}_{\text{C}_2\text{H}_4} \text{моль}_{\text{Ni}}^{-1}\text{ч}^{-1}$)

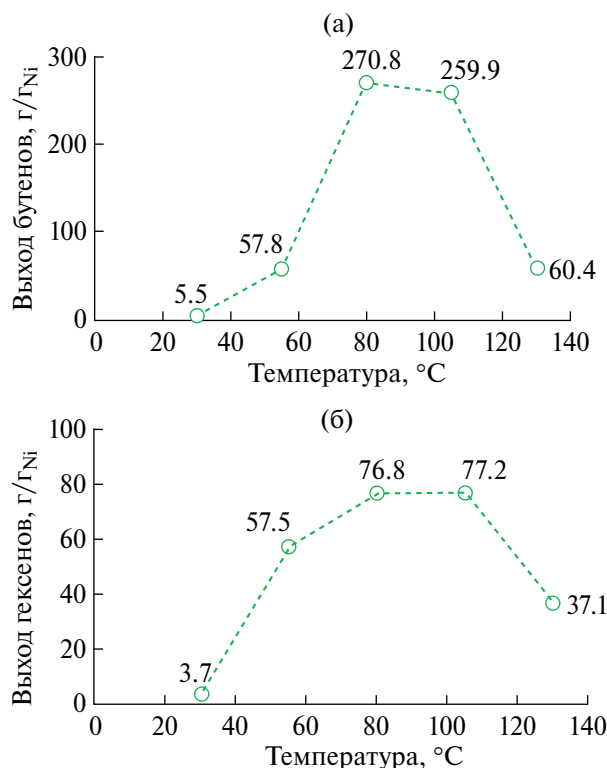


Рис. 4. Зависимость выхода бутенов (а) и гексенов (б) от температуры в процессе олигомеризации этилена в присутствии системы $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

при нагреве от 80 до 105°C (табл. 2). Это эквивалентно отражается на скоростях образования бутена-1 и гексена-1, значения которых увеличиваются с 16.8 до 168.1 и с 4.6 до 47.3 $\text{г}_{\text{олиг}} \cdot \text{г}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, соответственно, (рис. 5).

Селективность образования линейных α -олефинов также имеет экстремальную зависимость от температуры в интервале 30–130°C (рис. 6). Снижение этого показателя с повышением температуры олигомеризации от 80 до 130°C обусловлено возрастанием скорости процессов изомеризации олефинов и ее преобладанием над скоростью олигомеризации этилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно заключить, что наличие гетероатома азота в одном *орто*-положении бензольного кольца заместителя при аминогруппе в α -дифенилфосфиноглицинах — наиболее благоприятный фактор для селективного получения короткоцепных α -олефинов по реакции гомогенной олигомеризации этилена с участием комплексов никеля на основе α -дифенилфосфиноглицинов. Оптимальной каталитической

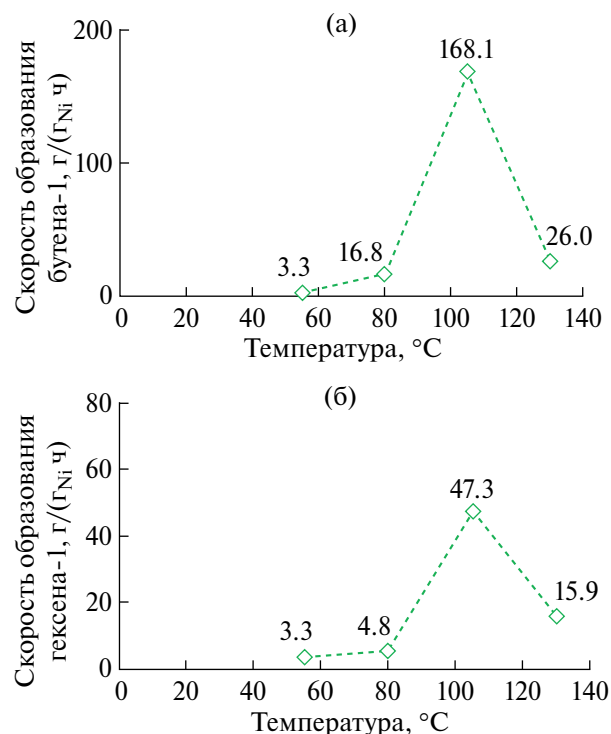


Рис. 5. Зависимость скорости образования бутена-1 (а) и гексена-1 (б) от температуры в процессе олигомеризации этилена в присутствии системы $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

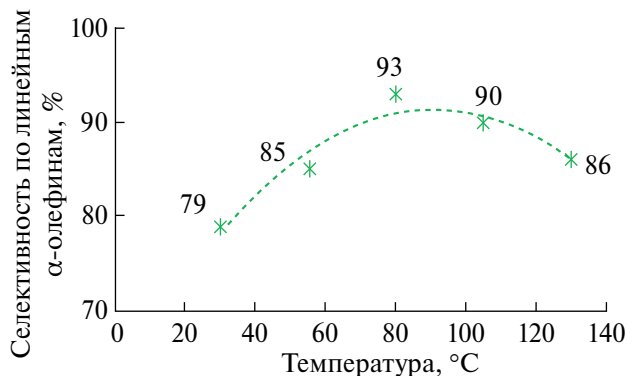


Рис. 6. Зависимость селективности образования линейных α -олефинов от температуры в процессе олигомеризации этилена в присутствии системы $1/\text{Ni}(\text{COD})_2$.

системой для селективного получения бутенов и гексенов является композиция $\text{Ni}(\text{COD})_2$ с лигандом *N*-(пиразин-2-ил) α -дифенилфосфиноглицин, обеспечивающая суммарный выход C_4 - и C_6 -олефинов на уровне 90% при селективности образования линейных α -олефинов 97%. Определены оптимальные условия проведения реакций димеризации и тримеризации этилена: температура 80–105°C при давлении этилена 20–35 атм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ, проект № 19-29-08051) и за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, № FZSM-2023-0020.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за предоставление необходимого оборудования для выполнения настоящей работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer K., Jonas K., Misbach P., Stabba R., Wilke G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973. V. 12. P. 943.
2. Wilke G. // *J. Organomet. Chem.* 1980. V. 200. P. 349.
3. Peuckert M., Keim W. // *Organometallics*. 1983. V. 2. P. 594.
4. Breuil P.-A.R., Magna L., Olivier-Bourbigou H. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. № 1. P. 173.
5. Keim W., Kowaldt F.H., Goddard R., Krüger C. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978. V. 17. P. 466.
6. Peuckert M., Keim W., Storp S., Weber R.S. // *J. Mol. Catal.* 1983. V. 20. P. 115.
7. Keim W., Behr A., Gruber B., Hoffmann B., Kowaldt F., Kürschner U., Limbäcker B., Sisti F. // *Organometallics*. 1986. V. 5. P. 2356.
8. Keim W., Schulz R. // *J. Mol. Catal.* 1994. V. 92. P. 21.
9. Keim W. // *Vysokomol. Soedin. Ser. A*. 1994. V. 36. P. 1644.
10. Pietsch J., Braunstein P., Chauvin Y. // *New J. Chem.* 1998. P. 467.
11. Heinicke J., Köhler M., Peulecke N., Keim W. // *J. Catal.* 2004. V. 225. P. 16.
12. Keim W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 12492.
13. Britovsek G.J.P., Malinowski R., McGuinness D.S., Nobbs J.D., Tomov A.K., Wadsley A.W., Young C.T. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 6922.
14. Herrmann W.A., Beller M., Paciello R. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Wiley, 2017.
15. Olivier-Bourbigou H., Breuil P.A.R., Magna L., Michel T., Fernandez Espada Pastor M., Delcroix D. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7919.
16. Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Yakhvarov D.G. // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 5. P. 498.
17. Petit J., Magna L., Mézailles N. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 50. № 214227.
18. Mecking S. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 40. 2001. V. 3. P. 534.
19. McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 5272.
20. Speiser F., Braunstein P., Saussine L. // *Acc. Chem. Res.* 2005. V. 38. P. 784.
21. McGuinness D.S. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 2321.
22. Hao P., Song S., Xiao T., Li Y., Redshaw C., Sun W.H. // *Polyhedron*. 2013. V. 52. P. 1138.
23. Kuhn P., Sémeril D., Jeunesse C., Matt D., Lutz P., Welter R. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. P. 1477.
24. Kuhn P., Sémeril D., Jeunesse C., Matt D., Neuburger M., Mota A. // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. P. 5210.
25. Braunstein P., Chauvin Y., Mercier S., Saussine L. // *Chimie*. 2005. V. 8. P. 31.
26. Heinicke J., He M., Dal A., Klein H., Hetche O., Keim W., Flörke U., Haupt H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000. P. 431.
27. Wasserscheid P., Hilgers C., Keim W. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 214. P. 83.
28. Heinicke J., Köhler M., Peulecke N., Kindermann M.K., Keim W., Köckerling M. // *Organometallics*. 2005. V. 24. P. 344.
29. Kuhn P., Sémeril D., Jeunesse C., Matt D., Lutz P.J., Louis R., Neuburger M. // *Dalton Trans.* 2006. P. 3647.
30. Scholz J., Hager V., Wang X., Kohler F.T.U., Sternberg M., Haumann M., Szesni N., Meyer K., Wasserscheid P. // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. P. 162.
31. Kohler F.T.U., Gärtner K., Hager V., Haumann M., Sternberg M., Wang X., Szesni N., Meyer K., Wasserscheid P. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 936.
32. Heinicke J., Lach J., Basvani K.R., Peulecke N., Jones P.G., Köckerling M. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2011. V. 186. P. 666.
33. Фомина (Софьичева) О.С., Синяшин О.Г., Хайни-ке И., Яхваров Д.Г. // *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 10. С. 63.
34. Ghalib M., Lach J., Fomina O.S., Yakhvarov D.G., Jones P.G., Heinicke J. // *Polyhedron*. 2014. V. 77. P. 10.
35. Lach J., Peulecke N., Kindermann M.K., Palm G.J., Köckerling M., Heinicke J.W. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. P. 4933.
36. Fomina O.S., Heinicke J.W., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2016. V. 191. P. 1478.
37. Peulecke N., Yakhvarov D.G., Heinicke J.W. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 1507.

38. Soficheva O. S., Bekmukhamedov G. E., Dobrynin A. B., Heinicke J. W., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 575.
39. Soficheva O. S., Nesterova A. A., Dobrynin A. B., Zueva E. M., Heinicke J. W., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 516.
40. Kagileva A. A., Kagilev A. A., Kantukov A. O., Gafurov Z. N., Sakhapov I. F., Bekmukhamedov G. E., Khayarov K. R., Zueva E. M., Soficheva O. S., Yakhvarov D. G. // *New J. Chem.* 2022. V. 46. P. 17303.

Catalytic Synthesis of Butene-1 and Hexene-1 in the Homogeneous Oligomerization of Ethylene in the Presence of Nickel Complexes Based on *N*-Heteroaryl-Substituted α -Diphenylphosphinoglycines

O. S. Soficheva^{1, *}, G. E. Bekmukhamedov², D. G. Yakhvarov²

¹*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Arbuzov str., 8, Kazan, 420088 Russia*

²*Kazan Federal University, Kremlyovskaya str., 18, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: olga.soficheva@iopc.ru

It has been experimentally shown that *N*-heteroaryl-substituted α -diphenylphosphinoglycines *N*-(pyrazin-2-yl)- α -diphenylphosphinoglycine, *N*-(pyridin-2-yl)- α -diphenylphosphinoglycine and *N*-(pyrimidin-2-yl)- α -diphenylphosphinoglycine obtained by the reaction of three-component condensation of diphenylphosphine, the corresponding primary amine and glyoxylic acid monohydrate are capable in combination with Ni(COD)₂, where COD is cyclooctadiene-1,5, to form active forms of catalysts for selective homogeneous dimerization and trimerization of ethylene with the formation of butene-1 and hexene-1 as the main products. It has been established that the obtained organo-nickel catalytic systems provide a yield of short-chain (C₄–C₆) olefins at the level of 90% with a selectivity for linear α -olefins of 97%. The study of the influence of temperature on the process of homogeneous ethylene oligomerization using the obtained compounds made it possible to establish that the optimal temperature for ethylene oligomerization, providing the highest selectivity to butene-1 and hexene-1, is 80–105°C at the optimum pressure of ethylene is 20–35 atm. Under these conditions, the selectivity for butenes is 71.4–72.6% (selectivity for butene-1 – 69.3–71.1%), for hexenes 20.6–21.2% (selectivity for hexene-1 – 19.2–19.5%), and the optimal duration of the oligomerization process at a temperature 105°C is 1.5 h, which provides the rate of formation of butene-1 equal to 168.1 g_{olig} g_{Ni}⁻¹h⁻¹) and the rate of formation of hexene-1 – 47.3 g_{olig} g_{Ni}⁻¹h⁻¹).

Keywords: nickel complexes, oligomerization, ethylene, (P,O)-ligand, α -phosphinoglycines, diphenylphosphinoamino acids

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРНОГО МОДИФИКАТОРА И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ХЕМОСЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2024 г. Л. Б. Белых^{а, *}, Т. П. Стеренчук^а, Н. И. Скрипов^а,
Е. А. Миленская^а, Т. А. Корнаухова^а, С. А. Скорникова^б,
С. С. Колесников^б, Ф. К. Шмидт^а

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^бФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

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

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 26.07.2023 г.

Предложены эффективные гетерогенные катализаторы хемоселективного гидрирования терминальных и дизамещенных алкинов и алкинолов до моноенов на основе Pd–P-частиц. Рассмотрено влияние цеолитного носителя (Na-ZSM-5, MCM-41) и фосфорного модификатора на свойства палладиевых катализаторов в полугидрировании ацетиленовых соединений. Показано, что промотирование фосфором повышает активность палладиевых катализаторов в гидрировании различных ацетиленовых соединений от 2.5 до 30 раз без снижения селективности по моноенам. Высокая селективность по моноенам определяется как термодинамическим, так и кинетическим факторами. На примере гидрирования ацетиленовых спиртов продемонстрирована возможность изменения соотношения скоростей гидрирования тройной и двойной связей в результате варьирования природы растворителя и структурной упорядоченности частиц катализатора.

Ключевые слова: гидрирование, палладий, фосфор, цеолит, активность, селективность, ацетиленовые соединения

DOI: 10.31857/S0453881124010037, EDN: NABNYP

ВВЕДЕНИЕ

Хемо- и стереоселективное гидрирование функционализированных алкинов, алкинолов и сопряженных диенов до соответствующих

моноенов относится к одной из ключевых каталитических реакций, которую применяют как в крупнотоннажных промышленных процессах (например, в получении мономеров полимеризационной степени чистоты), так и в тонком органическом синтезе (в производстве фармацевтических препаратов, витаминов А, В, Е, К, биологически активных добавок, пестицидов и ароматизаторов) [1, 2]. Однако практически важный процесс полугидрирования алкинов и сопряженных диенов является непростой задачей [3, 4]. Выход целевого продукта (моноена) чаще всего снижается в результате полного гидрирования алкинов или диенов до алкана, олигомеризации исходного субстрата, а также позиционной и *цис-транс*-изомеризации образующегося моноолефина. Преимущественное использование Pd-катализаторов в данных процессах, несмотря на высокую стоимость палладия, связано с более высокой его селек-

Сокращения и обозначения: ДМФА — *N,N*-диметилформамид; Pd(асас)₂ — бис-(ацетилацетонат) палладия; ФА — фенилацетилен; МБА — 2-метилбутан-2-ол; МБЕ — 2-метил-3-бутен-2-ол; МБИ — 2-метил-3-бутин-2-ол; БИД — бутин-2-диол-1,4; БЕД — бутен-2-диол-1,4; *S*_{уд} — удельная площадь поверхности; *V*_{общ} — общий объем пор; *V*_{микропор} — объем микропор; *d*_{ср} — средний размер пор; п.п. — полоса поглощения; МС ИСП — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; РФА — рентгенофазовый анализ; ГЖХ — газо-жидкостная хроматография; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ОКР — область когерентного рассеяния; TOF — частота оборотов; *a* — каталитическая активность в расчете на весь палладий; *D*_{пэм} — дисперсность, определенная из данных ПЭМ; *M*_{pd} — атомная масса Pd; *A*_{pd} — площадь поверхности атома Pd; *ρ* — плотность палладия, *N*_А — число Авогадро, *d*_{пэм} — среднеповерхностный диаметр частиц; *n*_г — число частиц с диаметром *d*_г.

тивностью в сравнении с другими металлическими катализаторами. Причина заключается в действии термодинамического фактора — значительном превышении (в ~ 100 раз) константы адсорбционного равновесия алкинов с Pd над соответствующей константой равновесия алкенов [5]. Для платиновых катализаторов отношение констант адсорбционного равновесия алкина и алкена не более 30–36 [5].

В то же время полностью предотвратить полное насыщение алкина или диена даже под действием палладиевых катализаторов не всегда удастся по двум причинам: из-за конкурентной адсорбции алкина и олефина, а также присутствия так называемого “неселективного” водорода. В атмосфере водорода палладий формирует α - и β -гидридные фазы, а растворенный в Pd водород способен диффундировать на поверхность и насыщать образующейся моной до алкана до стадии его десорбции [1]. Полное насыщение алкина или сопряженного диена до алкана можно снизить введением модификаторов, конкурирующих с алкином и олефином за активный центр (чаще всего, оснований Льюиса или CO) [2]. Другим подходом является повышение электронной плотности на Pd, например, в результате сильного взаимодействия металл–носитель, что облегчает десорбцию алкенов в большей степени, чем алкинов [6]. К уменьшению концентрации “неселективного” водорода приводит растворение углерода в палладии [5].

Для подавления олигомеризации алкинов необходимо контролировать размер металлического ансамбля. Это достигается применением в качестве катализаторов хемоселективного гидрирования сплавов или интерметаллидов палладия (Ag, Ni, Co, Ti, Si, Bi и Sn) [2]. Модифицирующее действие второго металла, в частности, Bi и Sn, связано также с эффективным снижением энергии адсорбции двойных и тройных связей и ингибированием процесса образования гидридов. Оно аналогично действию свинца в катализаторе Lindlar’a, однако распределение второго металла (Bi и Sn) не настолько однородно [2, 3]. Одним из современных направлений в области разработки высокоселективных катализаторов гидрирования алкинов является получение монокаталитических систем, в которых активные каталитические центры (например, отдельные атомы Pd) изолированы друг от друга атомами металла-модификатора ($M = Ag, Au, Zn, In$) [4, 7].

К новым альтернативным материалам могут быть отнесены металлические катализаторы, модифицированные p -элементами (S, P) [8]. p -Модификатор одновременно выполняет несколько функций. Он выступает в качестве разделителя атомов металла, благоприятствуя образованию изолированных металлических ансамблей. Кроме того, в зависимости от концентрации p -элемента, он регулирует размер отдельного металлического ансамбля, геометрическое расположение и электронное состояние атомов активного компонента [9]. В настоящее время кристаллические фосфиды и сульфиды металлов рассматривают не только как перспективные катализаторы полугидрирования ненасыщенных соединений [8, 9]. Они представляют собой удобные модели для изучения влияния электронного состояния Pd и размера ансамбля из атомов металла на активность и селективность в гидрировании терминальных и дизамещенных функционализированных алкинов. Однако модифицирование, повышая селективность, приводит к снижению каталитической активности. Поэтому актуальными остаются задачи разработки катализаторов, которые характеризуются оптимальным соотношением активности и селективности [7, 10].

Ранее нами был предложен низкотемпературный метод синтеза Pd–P-частиц, которые обладали высокой активностью в гидрировании представителей различных классов соединений: терминальных и дизамещенных алкинов [11], алкинолов [12, 13], алкилантрахинонов [14, 15]. Коллоидные растворы Pd–P-частиц представляют собой удобную модель для исследования процессов формирования и функционирования каталитически активных центров. Основной проблемой при их использовании в качестве катализаторов является невозможность многократного применения и сложность регенерации. В этом плане более предпочтительны гетерогенные системы. Цель настоящей работы заключалась в установлении возможности получения активных и селективных нанесенных катализаторов гидрирования ацетиленовых производных на основе Pd–P-частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Исходные вещества, газы и растворители подвергали дополнительной очистке по различным методикам, применяемым при работе с метал-

лорганическими соединениями. Газы — водород (особой чистоты, марка 5.0) и аргон (содержание не менее 99.999%) — дополнительно очищали от примесей кислорода и воды последовательным пропусканием их через колонки, заполненные никель-хромовым катализатором и цеолитами марки СаА (в случае водорода) или P_2O_5 , гранулированной щелочью, молекулярными ситами СаА и порошком меди, нагретым до 200°C (в случае аргона), соответственно.

Растворители (бензол, толуол) очищали по стандартным методикам [16]. Для более глубокой осушки бензол и толуол дополнительно перегоняли над $LiAlH_4$ на ректификационной колонке и хранили в атмосфере аргона в запаянных ампулах над молекулярными ситами 4 Å.

N,N-Диметилформамид (ДМФА) выдерживали над безводным сульфатом меди до образования раствора зеленого цвета с целью обезвреживания и удаления примесей аминов и дважды подвергали вакуумной разгонке (8 мм рт. ст.) при температуре не выше 42°C.

Бис-(ацетилацетонат) палладия ($Pd(acac)_2$) получали согласно методике [17] и перекристаллизовывали из ацетона. Фенилацетилен (ФА) выдерживали в течение 2 недель над предварительно прокаленным $CaCl_2$ и перегоняли в вакууме (40°C/10 мм рт. ст.) [16]. 2-Метил-3-бутин-2-ол (МБИ) (“Sigma–Aldrich”, 98%), бутин-2-диол-1,4 (БИД) (“Merck”, 99%) и гексин-1 (“Merck”, 97%) использовали без дополнительной очистки.

Белый фосфор непосредственно перед применением механически очищали от поверхностных продуктов окисления и промывали безводным бензолом. Раствор белого фосфора в бензоле готовили с помощью Шленк-технологии и хранили в инертной атмосфере в стеклянном сосуде, конструкция которого предусматривает вакуумирование и заполнение аргоном. ЯМР ^{31}P : $\delta = -522$ м. д. (с).

Цеолит Na-ZSM-5 ($S_{уд} = 340$ м²/г, объем пор: $V_{общ} = 0.19$ см³/г, $V_{микропор} = 0.14$ см³/г, $d_{ср} = 2.2$ нм; $SiO_2/Al_2O_3 = 30$) перед использованием прокаливали при 500°C в течение 4 ч. Цеолитоподобный материал МСМ-41 ($S_{уд} = 1160$ м²/г, объем пор: $V_{общ} = 1.1$ см³/г, $d_{ср} = 3.72$ нм) прокаливали при 400°C в течение 2 ч.

Примеры получения катализаторов и проведения экспериментов

Пример 1 (Pd/ZSM-5). В предварительно откачанный и заполненный водородом термостатируемый стеклянный сосуд в токе водорода вносили $Pd(acac)_2$ (0.0289 г, 2.49×10^{-5} моль) и цеолит Na-ZSM-5 (1 г), добавляли ДМФА (50 мл) и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем поднимали температуру и восстанавливали $Pd(acac)_2$ водородом в течение 15–20 мин при 80°C и давлении H_2 2 атм. Контроль за восстановлением $Pd(acac)_2$ осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения (п.п.) 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630$ л см⁻¹ моль⁻¹). Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, переносили в предварительно откачанную и заполненную аргоном трехгорлую колбу. Осадок серого цвета отделяли от раствора декантацией, трижды промывали бензолом в атмосфере аргона (по 15 мл) и высушивали в течение 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход — 1.027 г. МС ИСП: Pd — 0.96%.

Катализаторы Pd-P/ZSM-5 получали двумя способами: химическим восстановлением палладиевого прекурсора в присутствии фосфора и носителя (условное обозначение **Pd-P/ZSM-5(1)**) и осаждением Pd-P-частиц на цеолит Na-ZSM-5 из коллоидного раствора (условное обозначение **Pd-P/ZSM-5(2)**).

Пример 2 (Pd-P/ZSM-5(1)). В предварительно откачанный и заполненный водородом термостатируемый стеклянный сосуд в токе водорода вносили $Pd(acac)_2$ (0.1328 г, 4.36×10^{-4} моль), цеолит Na-ZSM-5 (1.479 г) и ДМФА (65 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем добавляли по каплям раствор белого фосфора в бензоле (2.6 мл, 1.3×10^{-4} моль) и перемешивали 10 мин. Поднимали температуру до 80°C и восстанавливали $Pd(acac)_2$ водородом в течение 15 мин и давлении H_2 2 атм. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, переносили в предварительно откачанную и заполненную аргоном трехгорлую колбу. Осадок серого цвета отделяли от раствора декантацией, трижды промывали бензолом в атмосфере аргона (по 15 мл) и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход — 1.5286 г. МС ИСП: Pd — 2.61%, P — 0.28%. Условное обозначение **Pd-P/ZSM-5(1)**.

Аналогичным образом готовили катализатор **Pd-P/MCM-41(1)**.

Пример 3 (Pd-P/ZSM-5(2)). На первом этапе получали коллоидный раствор Pd–P-частиц восстановлением $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (0.0885 г, 2.91×10^{-4} моль) водородом в присутствии фосфора (8.7×10^{-5} моль в 1.76 мл раствора в бензоле) в среде ДМФА (50 мл) в течение 15 мин при 80°C и давлении H_2 2 атм при интенсивном перемешивании. Коллоидный раствор черно-коричневого цвета охлаждали до комнатной температуры и переносили в предварительно откачанную и заполненную аргоном трехгорлую колбу с цеолитом Na-ZSM-5 (1 г). Суспензию выдерживали в аргоне до полного обесцвечивания раствора (1 ч). Осадок серого цвета отделяли от раствора декантацией, трижды промывали бензолом в атмосфере аргона (по 15 мл) и высушивали в течение 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход – 0.7570 г. МС ИСП: Pd – 2.45%, P – 0.244%. Условное обозначение **Pd-P/ZSM-5(2)**.

Пример 4. Гидрирование алкинов и алкинолов проводили в термостатируемом сосуде периодического действия “утка” при 30°C (фенилацетилен, гексин-1, 2-метил-3-бутин-2-ол) или 50°C (бутин-2-диол-1,4) и начальном давлении водорода 2 атм в среде ДМФА. В реакционный сосуд загружали 0.0355 г катализатора (1×10^{-5} моль Pd), 10 мл ДМФА и выдерживали в течение 15 мин в водороде. Затем вносили субстрат, создавали давление водорода 2 атм. Гидрирование выполняли при интенсивном перемешивании, исключаящем протекание реакции в диффузионной области. Контроль за реакцией осуществляли по поглощению водорода с помощью манометра и методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), периодически отбирая пробы на анализ.

Гидрирование алкинов и алкинолов разделено во времени и протекает постадийно. На первой стадии из алкина или алкинола преимущественно образуется *моноен*, на второй стадии – насыщенный алкан (или алканол). Т.к. количество образующегося на первой стадии гидрирования алкана (или алканола) не превышало 2–5%, то скорость гидрирования алкина (алкинола) до моноена рассчитывали по углу наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 0.1–0.3 моль H_2 на моль субстрата. Скорость гидрирования моноена до алкана (алканола) находили по углу наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 1.1–1.3 моль

H_2 на моль субстрата. Расчет частоты оборотов (TOF) проводили по формулам (1)–(3):

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

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

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

где M_{Pd} и A_{Pd} – атомная масса Pd (г моль^{–1}) и площадь поверхности атома Pd (м²_{Pd поверх.} атом^{–1}_{Pd поверх.}), соответственно, ρ – плотность палладия, N_{A} – число Авогадро, $d_{\text{ПЭМ}}$ – среднеповерхностный диаметр частиц.

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

где n_i – число частиц диаметром d_i .

Методы исследования

Газо-жидкостной хроматографический (ГЖХ) анализ продуктов гидрирования алкинов и алкинолов проводили 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 (субстрат – 2-метил-3-бутин-2-ол); 120°C (4 мин), 270°C (10 мин), скорость нагрева – 50°C/мин (субстрат – фенилацетилен); 40°C (4 мин), 270°C (10 мин), скорость нагрева – 50°C/мин (субстрат – гексин-1), 130°C (5 мин), 270°C (10 мин), скорость нагрева – 20°C/мин (субстрат – бутин-2-диол-1,4). Давление газа-носителя (азот) – 20 кПа. Дополнительно продукты превращения алкинов и алкинолов анализировали на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония), снабженном капиллярной колонкой GsBP-5MS длиной 30 м с фазой поли(5%дифенил, 95%диметилполисилфениленсилоксан).

УФ-спектры растворов реакционных систем на стадии формирования катализаторов

снимали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ “Спектр”, Россия) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением $\text{Pd}(\text{асас})_2$ осуществляли по полюсе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$).

Анализ катализаторов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) на Pd и P проводили на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (“Finnigan MAT”, Германия) после предварительного разложения образцов азотной кислотой. Для расчета концентраций применяли градуировку по сертифицированным растворам CLMS-1–4 фирмы “SPEX” (США) с концентрациями элементов 0.1, 1.0 и 5.0 нг/мл с контролем дрейфа сигнала по внутреннему стандарту, в качестве которого выбран ^{103}Rh . Анализ выполнен в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН. Параллельно содержание Pd определяли методом атомной абсорбции на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS-1 (“Carl Zeiss”, Германия). Концентрацию Pd в пробе катализатора рассчитывали методом внешнего калибровочного графика с использованием стандартного государственного образца (ГСО) палладия с концентрацией 1.00 мг/мл. Растворы меньших концентраций получали соответствующим разбавлением ГСО.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) катализаторов получали на электронном микроскопе Теспаі G² (“FEI”, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Каплю суспензии в гексане 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 нахождения среднего размера обрабатывали участок, содержащий не менее 100–200 частиц.

Фазовый состав цеолитов и катализаторов анализировали на дифрактометре XRD-7000 S (“Bruker”, Германия), CuK_α -излучение, Ni-фильтр, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Текстульные характеристики цеолитов (удельную поверхность, объем пор) определяли методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота при 77.35 К на приборе ASAP 2010M (“Micromeritics”, США). Перед анализом образцы сушили при 120°C (6 ч), прокаливали при 550°C (12 ч) для удаления темплата и дегазировали в вакууме при 280°C (4 ч). Величину удельной поверхности находили мето-

дом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного азота при максимальном насыщении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирующее действие фосфора и цеолитного носителя на свойства палладиевых катализаторов в хемоселективном гидрировании было рассмотрено на примере четырех представителей моно- и дизамещенных алкинов и алкинолов. Общей закономерностью гидрирования моно- и дизамещенных алкинов или алкинолов в присутствии всех рассмотренных Pd-содержащих катализаторов является практически полное разделение первой и второй стадий гидрирования по времени. Как следует из данных ГЖХ, на первой стадии происходит гидрирование алкина (алкинола) до моноена. Насыщение образующегося моноена до алкана (алканола) в значительной степени происходит после достижения 90–95% конверсии исходного субстрата (рис. 1–3). При высокой конверсии алкина гидрирование олефина резко ускоряется, т.к. он получает возможность связываться с активным центром [18]. Данный факт вновь указывает на преобладание связывания активных Pd-центров ацетиленовым производным в сравнении с моноеном. Поэтому при конверсии алкина около 95% селективность по терминальному олефину или аллиловому спирту (стиролу, гексену-1 или 2-метилбутен-2-олу) для большинства рассмотренных катализаторов остается высокой – на уровне 93–96% (рис. 4). Исключение составляют образцы Pd/MCM-41 и Pd-P/MCM-41. Интегральная селективность по гексену-1 в ходе гидрирования гексина-1 в их присутствии не превышает 83–87% при конверсии алкина 94–96%. Уменьшение селективности в полугидрировании терминальных алкинов или алкинолов (фенилацетилен, гексин-1, 2-метил-3-бутин-2-ол) в основном обусловлено образованием соответствующего алкана.

Фосфор оказывает значительный промотирующий эффект на каталитическую активность Pd-катализаторов в гидрировании всех рассмотренных ацетиленовых производных. Наиболее активным в гидрировании терминальных ацетиленовых производных оказался образец Pd-P/ZSM-5(1). По активности в гидрировании фенилацетилена, гексина-1 и 2-метил-3-бутин-2-ола он превосходит Pd/ZSM-5 в 3.7, 5.0 и 2.7 раза, соответственно (рис. 4). Сравнение свойств

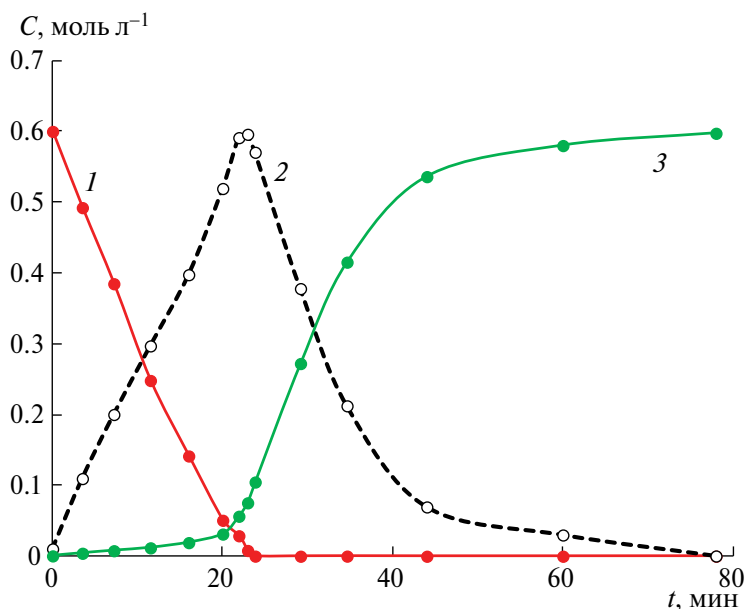


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования фенилацетилена (1), образования стирола (2) и этилбензола (3) под действием катализатора Pd/ZSM-5: $T = 30^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм, растворитель – ДМФА, $n(\text{Pd}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль.

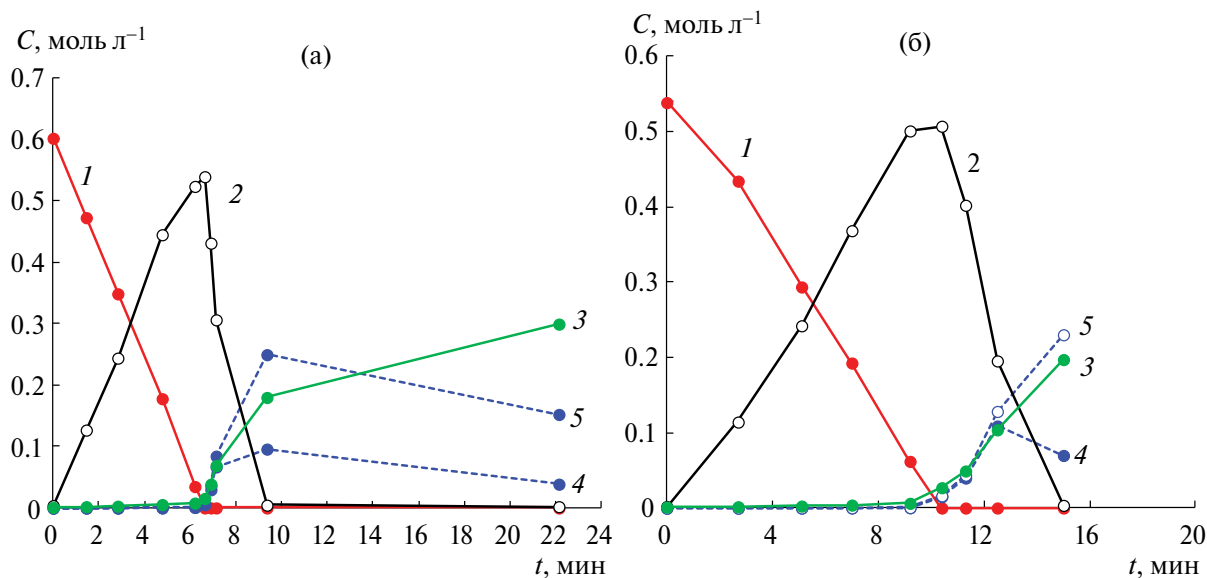


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования гексена-1 (1), образования гексена-1 (2), гексана (3), *цис*-гексена-2 (4) и *транс*-гексена-2 (5) под действием катализаторов Pd-P/ZSM-5(1) (а) и Pd-P/ZSM-5(2) (б): $T = 30^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 2$ атм, растворитель – ДМФА, $v_{\text{Pd}} = 1 \times 10^{-5}$ моль.

Pd-P/ZSM-5(1) с литературными данными показывает, что в гидрировании фенилацетилена $a = 92 \text{ мин}^{-1}$, 30°C , $P_{\text{H}_2} = 2$ атм) он не уступает или даже превосходит такие катализаторы, как Pd/Al₂O₃ (TOF = 15 мин⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$) [19], Pd/SiO₂ (TOF = 20 мин⁻¹, $T = 25^\circ\text{C}$, растворитель – ДМФА, $d_{\text{Pd}} = 1.70 \pm 0.72 \text{ нм}$) [20], Pd-ПК/ZnO,

где ПК – пектин ($a = 4.8 \text{ мин}^{-1}$, $T = 40^\circ\text{C}$, растворитель – этанол, $d_{\text{Pd}} = 2\text{--}4 \text{ нм}$) [21], Pd/монтмориллонит (TOF = 9.6, мин⁻¹, $d_{\text{Pd}} = 1.5 \text{ нм}$; TOF = 14.4 мин⁻¹, $d_{\text{Pd}} = 3.0 \text{ нм}$; TOF = 9.0 мин⁻¹, $d_{\text{Pd}} = 6.2 \text{ нм}$) [22], Pd/C ($a = 8.9 \text{ мин}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 2$ атм) [23], Pd/C ($a = 40\text{--}50 \text{ мин}^{-1}$, $d_{\text{Pd}} = 3\text{--}8 \text{ нм}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, растворитель – ДМФА) [23].

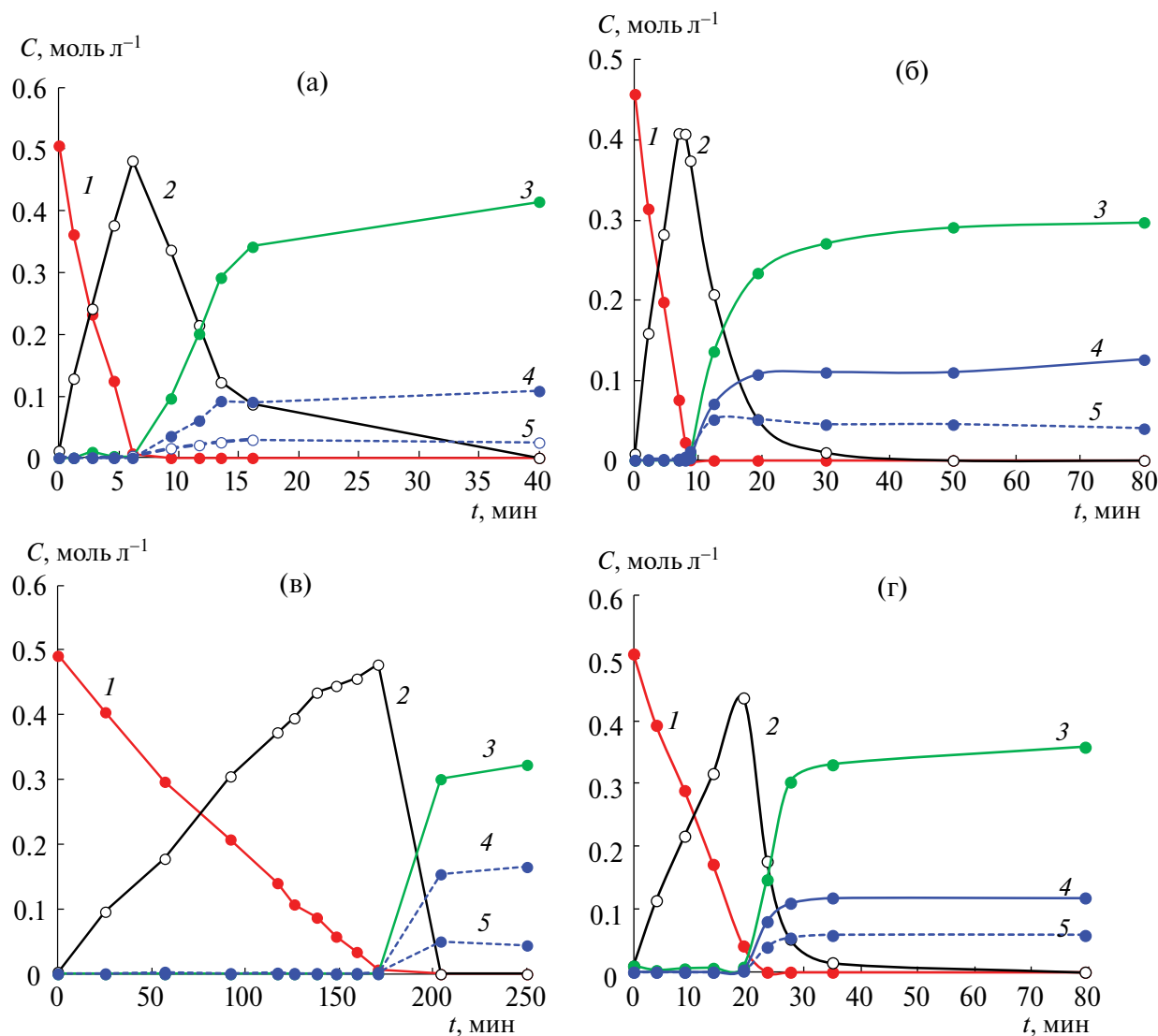


Рис. 3. Кинетические кривые гидрирования бутин-2-диола-1,4 (1), образования бутен-2-диола-1,4 (2), бутандиола-1,4 (3), 2-гидрокситетрагидрофурана (4) и 2,3-дигидрофурана (5) под действием катализаторов Pd-P/ZSM-5(2) (а), Pd-P/MCM-41(1) (б), Pd/ZSM-5 (в) и Pd-P/ZSM-5(1) (г): $T = 50^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 2$ атм, растворитель – ДМФА, $v_{\text{Pd}} = 5 \times 10^{-5}$ моль.

По данным [24], частота оборотов гидрирования фенилacetилена в присутствии катализаторов Pd/C, полученных из (*bis*[(η^3 -аллил)палладийхлорида] или *bis*[(η^3 -аллил)ацетат палладия]) в аналогичных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, растворитель – ДМФА), не превышала 40–50 мин $^{-1}$ ($d_{\text{Pd}} = 3$ –8 нм), что значительно ниже таковой для катализатора Pd-P/ZSM-5(1).

В гидрировании 2-метил-3-бутин-2-ола по активности (а) ($a = 164$ мин $^{-1}$, селективность (S) составляет 95.5% при конверсии 97%, 30°C , $P_{\text{H}_2} = 2$ атм) образец Pd-P/ZSM-5(1) также

значительно превосходит такие катализаторы, как Pd₃Sn/TiO₂ ($a = 13.2$ мин $^{-1}$, $S = 97.6\%$ [23]), Pd/ZnO/SMF ($a = 50$ мин $^{-1}$, 35°C , $P_{\text{H}_2} = 5$ бар [25]), но несколько уступает им по селективности. Резкое снижение частоты оборотов гидрирования алкинов при переходе к высокодисперсным Pd-катализаторам отмечалось в [26–28]. Оно обусловлено отрицательным размерным эффектом, характерным для гидрирования ацетиленовых и сопряженных диеновых соединений [28]. Исходя из этого, оптимальный размер частиц Pd для гидрирования ацетиленовых соединений находится в диапазоне 8–20 нм [28].

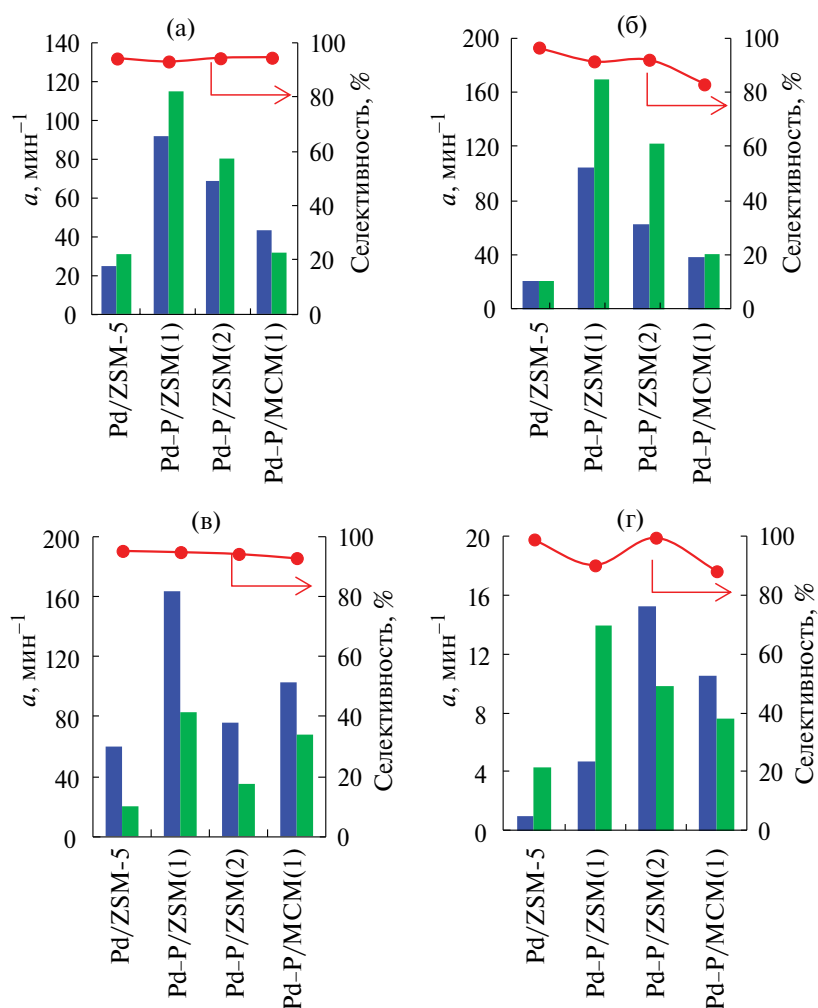


Рис. 4. Сравнение активности Pd-содержащих катализаторов в гидрировании ацетиленовых производных (синие столбцы): фенилацетилена (а), гексина-1 (б), 2-метилбутин-2-ола (в) и бутин-2-диола-1,4 (г) и образующихся из них олефинов (зеленые столбцы). Селективность отмечена красной линией.

По данным ПЭМ, введение фосфора на стадии формирования катализатора уменьшает среднечисленный размер Pd-содержащих частиц от 34.2 ± 13.7 нм (1%Pd/ZSM-5) до 13.1 ± 4.7 (Pd-P/MCM-41(1)), 12.1 ± 2.9 (Pd-P/ZSM-5(2)) и 9.2 ± 1.8 нм (Pd-P/ZSM-5(1)) и повышает дисперсность соответствующих Pd-P-образцов в 3.2, 3.3 и 4.5 раза (рис. 5). При этом высококонтрастные частицы расположены на внешней стороне цеолитного носителя.

Таким образом, предложенный подход к формированию нанесенных гетерогенных Pd-P-катализаторов позволяет получить частицы активного компонента с размером Pd-P-частиц в указанном оптимальном диапазоне. Основной причиной промотирующего действия

фосфора на активность палладиевых катализаторов в гидрировании терминальных алкинов и алкинола является повышение дисперсности катализатора.

Однако по частоте оборотов TOF в гидрировании терминальных алкинов и алкинолов Pd-P-образцы все же уступают немодифицированному катализатору 1%Pd/ZSM-5 и описанному в литературе катализатору Pd/Al₂O₃ с размерами частиц 22 нм (TOF = 2130 мин⁻¹) [28]. В частности, частота оборотов гидрирования фенилацетилена в присутствии 1%Pd/ZSM-5 равна 1054 мин⁻¹. Для Pd-P-образцов значения TOF составляют 860, 884 и 573 мин⁻¹ для Pd-P/ZSM-5(1), Pd-P/ZSM-5(2) и Pd-P/MCM-41(1) соответственно. Аналогичные закономерности

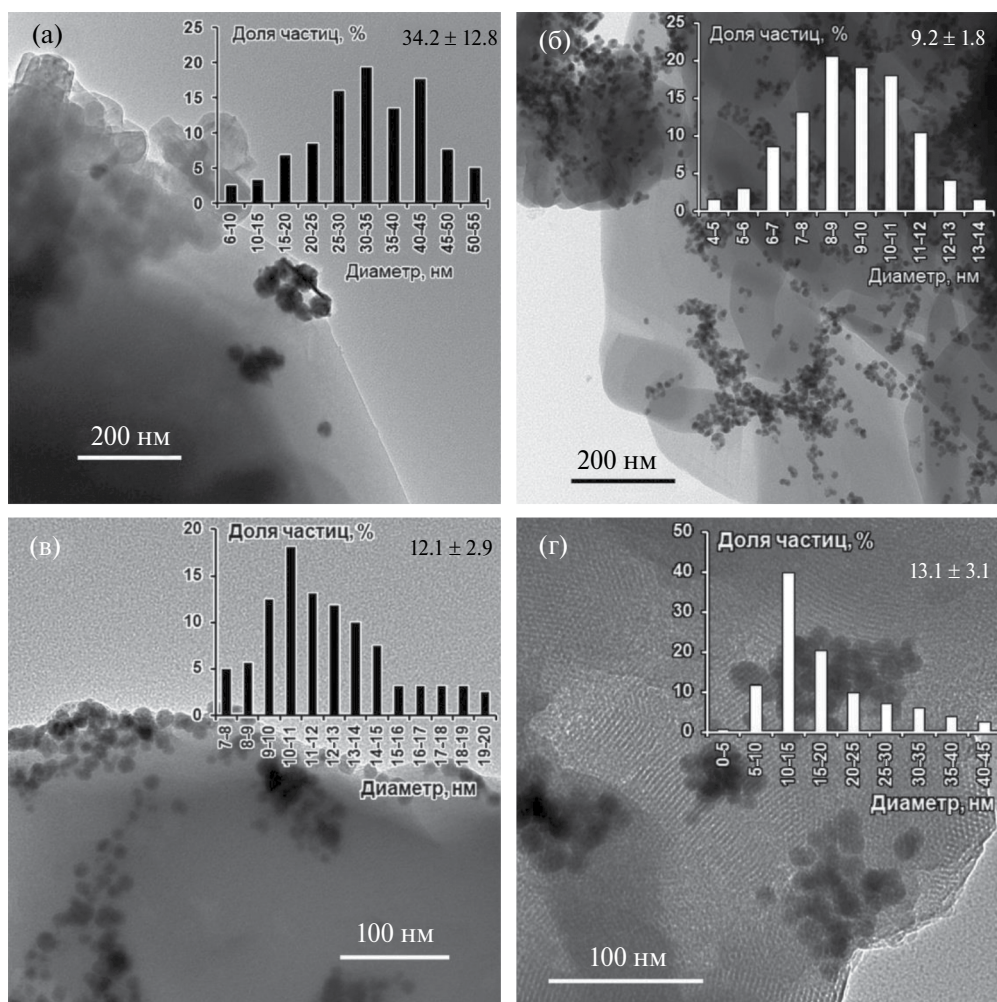


Рис. 5. ПЭМ-снимки катализаторов 1%Pd/ZSM-5 (а), 3%Pd-P/ZSM-5(1) (б), 3%Pd-P/ZSM-5(2) (в) и 3%Pd-P/MCM-41(1) (г). На вставках показано распределение по размеру Pd-содержащих частиц.

наблюдаются в гидрировании других ацетиленовых производных (рис. 6). Следовательно, не только повышение дисперсности, но и вхождение фосфора в состав Pd-содержащих частиц влияет на свойства этих катализаторов в реакции гидрирования (табл. 1). Меньшие значения частоты оборотов гидрирования ацетиленовых соединений для Pd-P-образцов в сравнении с немодифицированным катализатором 1%Pd/ZSM-5 могут быть связаны с более прочной адсорбцией алкина на поверхности Pd-P-частиц, содержащих наряду с Pd⁰ и электронодефицитную форму Pd^{δ+} [29].

В случае гидрирования терминальных алкинов и алкинола в среде ДМФА наблюдаются не только общие закономерности, но и отличия. Как известно, кинетический фактор (соотношение скоростей гидрирования тройной и двойной

связи) наряду с термодинамическим (соотношением констант адсорбционного равновесия) вносит свой вклад в селективность процесса. При этом необходимо учитывать, что в гидрировании ацетиленовых производных соотношение скоростей насыщения тройной и двойной связи ($r_1 : r_2$) зависит от размера частиц [28]. Например, согласно [28] в гидрировании фенилацетилена с ростом размера частиц Pd в образце 1%Pd/Al₂O₃ от 1.5 до 22 нм соотношение скоростей $r_1 : r_2$ возрастает от 0.4 до 1.6. Для изученного нами катализатора Pd-P/ZSM-5(1) значения $r_1 : r_2$ в гидрировании фенилацетилена и гексина-1 меньше единицы и составляют 0.8 и 0.61, соответственно (рис. 4).

Противоположная зависимость выявлена в случае гидрирования терминального алкинола — 2-метил-3-бутин-2-ола (МБИ) — в ДМФА

Таблица 1. Характеристика Pd и Pd–P катализаторов

Катализатор	Начальное отношение Pd : P, мас. доли	Содержание, мас. %			$d_{\text{ПЭМ}}$, нм	Дисперсность, %	Размер ОКР, нм
		AAC	МС ИСП				
		Pd	Pd	P			
Pd/ZSM-5	—	1.03	0.96	—	34.2 ± 13.7	2.37	— ^a
Pd–P/ZSM-5(1)	3.0 : 0.26	2.61	2.66	0.32	9.2 ± 1.8	10.7	6.7
Pd–P/ZSM-5(2)	3.0 : 0.26	2.58	2.40	0.24	12.1 ± 2.9	7.8	4.3
Pd–P/MCM-41(1)	3.0 : 0.26	— ^b	2.41	0.26	13.1 ± 4.7	7.5	5.1

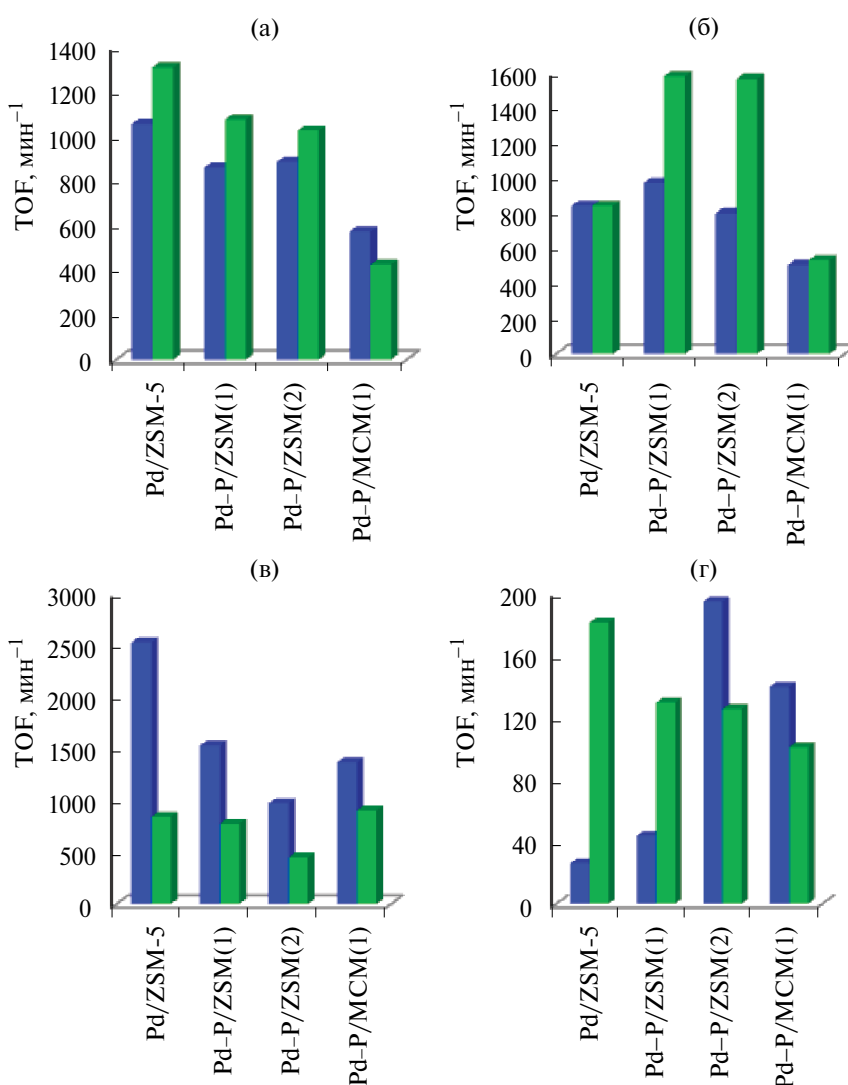
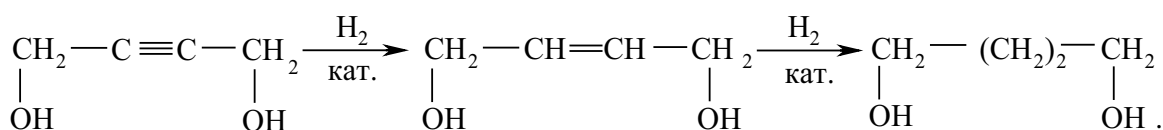
^a Образец не анализировали методом РФА.^б Образец не анализировали методом ААС.

Рис. 6. Сравнение частоты оборотов гидрирования ацетиленовых производных (синие столбцы): фенилацетилена (а), гексина-1 (б), 2-метилбутин-2-ола (в) и бутин-2-диола-1,4 (г) и образующихся из них олефинов (зеленые столбцы) под действием Pd-содержащих катализаторов.

в присутствии образца Pd–P/ZSM-5(1). Удельная скорость гидрирования ацетиленового спирта (164 мин^{-1}) в практически 2 раза превышает удельную скорость насыщения аллилового спирта 2-метил-3-бутен-2-ола (МБЕ) (83 мин^{-1}) (рис. 4). Логично предположить, что иное соотношение скоростей гидрирования тройной и двойной связей терминального ацетиленового спирта в сравнении с терминальными алкинами может быть результатом размерной чувствительности и/или модифицирующего действия фосфора. Например, в работе [30] при модифицировании палладия висмутом наблюдалось изменение соотношения скоростей гидрирования МБИ и МБЕ. При отношении $\text{Pd} : \text{Bi} = 7 (\text{Pd}_7\text{Bi}/\text{SiO}_2)$ кажущаяся удельная скорость гидрирования МБЕ была даже больше, чем таковая МБИ. При эквимольных соотношениях висмута к палладию ($\text{Pd}_1\text{Bi}/\text{SiO}_2$) гидрирование МБЕ было практически подавлено. По данным [30], это обусловлено адсорбцией висмута на ступенчатых и краевых участках Pd-катализаторов, которые ответственны за полное гидрирование МБИ до 2-метилбутан-2-ола (МБА). Однако превышение скорости гидрирования тройной связи МБИ над скоростью гидрирования двойной связи МБЕ характерно для всех рассмотренных нами катализаторов, которые отличаются и дисперсностью, и присутствием (или отсутствием) фосфорного модификатора (рис. 4). Следовательно, кинетический профиль гидрирования МБИ в ДМФА в присутствии Pd–P-катализаторов обусловлен иными причинами. В жидкофазном гидрировании нельзя исключить влия-

ние растворителя на каталитический процесс. Действительно, замена апротонного основного растворителя (ДМФА) на гексан привела к кардинальным изменениям кинетического профиля гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. Как и при гидрировании других терминальных алкинов под действием Pd–P/ZSM-5(1) тройная связь 2-метил-3-бутин-2-ола стала насыщаться медленнее олефиновой. А именно, в гексане удельная скорость гидрирования тройной связи МБИ (88 мин^{-1}) в 1.8 раза меньше удельной скорости насыщения $\text{C}=\text{C}$ -связи аллилового спирта (159 мин^{-1}). По данным [30], кинетические кривые гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола в гексане в присутствии Pd/SiO_2 или катализатора Линдлара аналогичной дисперсности показывают близость скоростей образования и насыщения 2-метил-3-бутен-2-ола. Это вновь указывает на более прочную адсорбцию ацетиленового спирта на поверхности Pd–P-образцов. Таким образом, применение апротонного основного растворителя (ДМФА) позволяет обеспечить дополнительный кинетический контроль селективности в гидрировании алкинолов.

Иные свойства присущи Pd–P-катализаторам в гидрировании бутин-2-диола-1,4 (БИД). Гидрирование БИД, как и других рассмотренных выше ацетиленовых производных, в присутствии Pd-катализаторов представляет собой типичную последовательную реакцию, на первой стадии которой образуется бутен-2-диол-1,4 (БЕД). Дальнейшее гидрирование БЕД приводит к насыщенному спирту – бутандиолу-1,4:



При 95%-ной конверсии бутин-2-диола-1,4 селективность по моноену достигает 96–97%. В качестве побочных продуктов гидрирования бутен-2-диола-1,4 методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии были идентифицированы 2-гидрокситетрагидрофуран и 2,3-дигидрофуран (рис. 3).

При сопоставлении закономерностей протекания реакций насыщения терминальных алкинов и алкинола и гидрирования бутин-2-диола-1,4 выявлены следующие изменения в свойствах нанесенных Pd–P-катализаторов.

Во-первых, в отличие от гидрирования терминальных алкинов и алкинола, наиболее эффективными в гидрировании бутин-2-диола-1,4 являются катализаторы Pd–P/ZSM-5(2) и Pd–P/MCM-41(1). По активности в этой реакции они превосходят немодифицированный Pd/ZSM-5 в 30 и 21 раз соответственно. При этом фосфор оказывает положительный эффект и на TOF (рис. 4, 6). По частоте оборотов реакции катализаторы образуют ряд: $\text{Pd}/\text{ZSM-5}$ (28 мин^{-1}) < $\text{Pd-P}/\text{ZSM-5(1)}$ (44 мин^{-1}) < $\text{Pd-P}/\text{MCM-41(1)}$ (134 мин^{-1}) < $\text{Pd-P}/\text{ZSM-5(2)}$

(195 мин⁻¹). Значительный рост TOF указывает, что промотирующее действие фосфора на свойства Pd-содержащих образцов в гидрировании бутин-2-диола-1,4 нельзя объяснить только повышением их дисперсности. Тем более что наиболее активные Pd-P/ZSM-5(2) и Pd-P/MCM-41(1) характеризуются большим размером частиц, чем Pd-P/ZSM-5(1).

Во-вторых, в зависимости от катализатора меняется кинетический профиль реакции, а именно соотношение скоростей насыщения тройной и двойной связи. Для образцов Pd/ZSM-5 и Pd-P/ZSM-5(1) скорость гидрирования тройной связи в 5 и 2 раза, соответственно, меньше скорости гидрирования двойной связи (рис. 3). В присутствии Pd-P/ZSM-5(2) и Pd-P/MCM-41(1) скорость гидрирования тройной связи, наоборот, превышает скорость гидрирования двойной связи в 1.6–1.2 раза. На первый взгляд, кинетические закономерности гидрирования бутин-2-диола-1,4 должны быть аналогичны таковым для гидрирования дизамещенных алкинов и алкинолов: из-за стерического фактора тройная связь насыщается с большей скоростью, чем двойная. Но зависимость соотношения скоростей гидрирования тройной связи бутин-2-диола-1,4 и двойной связи обра-

зующегося бутен-2-диола-1,4 от природы катализатора указывает на проявление иных факторов. Близкий размер Pd-P-частиц в различных Pd-P-катализаторах позволяет исключить размерный эффект. Кинетический профиль гидрирования бутин-2-диола-1,4 в присутствии Pd/ZSM-5 и Pd-P/ZSM-5(1) может свидетельствовать о более прочной адсорбции алкиндиола на поверхности этих образцов в сравнении с Pd-P/ZSM-5(2) и Pd-P/MCM-41(1). В чем же принципиальное различие между ними, если массовое содержание Pd и P в Pd-P-катализаторах и размер частиц близки (табл. 1)?

Данные ПЭМ ВР и электронной дифракции катализаторов Pd-P/ZSM-5(2) и Pd-P/MCM-41(1) указывают на меньшую их структурную упорядоченность в сравнении с катализаторами Pd-P/ZSM-5(1) и Pd/ZSM-5 (рис. 7, 8). Хотя необходимо отметить, что на снимках ПЭМ ВР есть межплоскостные расстояния 2.32 Å, 2.36 Å, 2.41 Å (рис. 7). Они указывают на присутствие отдельных частиц в катализаторах Pd-P/ZSM-5(2) и Pd-P/MCM-41(1) в виде кристаллических фосфидов, в частности, Pd₃P_{0.95} (межплоскостное расстояние $d/n = 2.32401$ Å, $I/I_0 = 75$; $d/n = 2.37072$ Å, $I/I_0 = 66$; $d/n = 2.43594$ Å, $I/I_0 = 62$, # 01-089-3046).

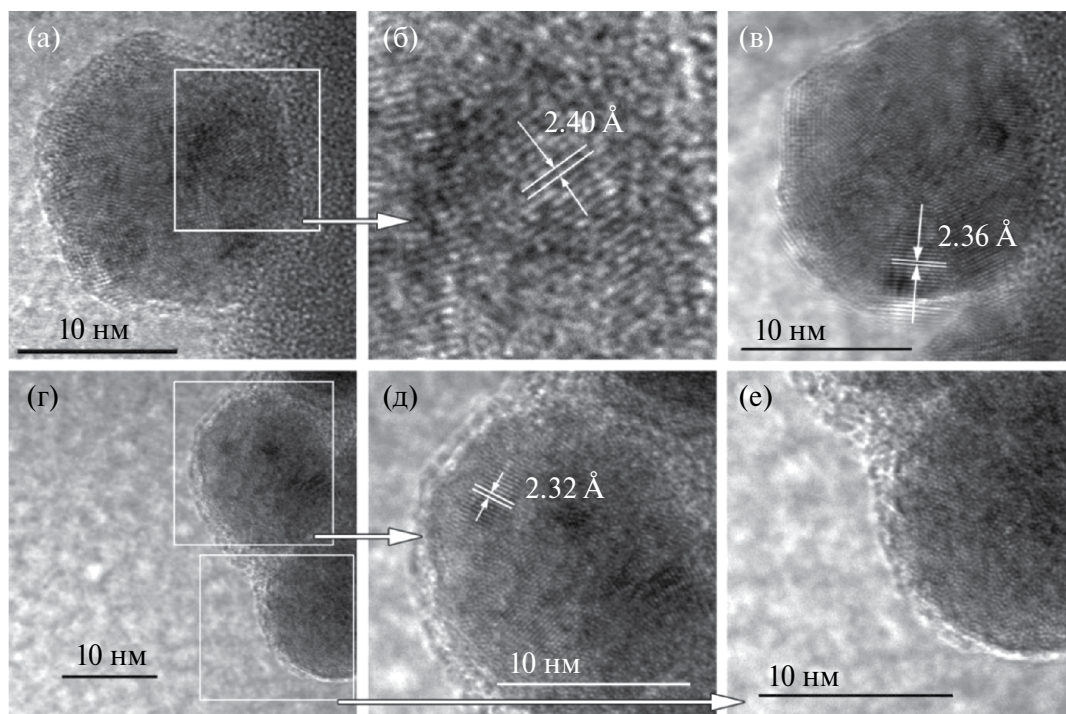


Рис. 7. ПЭМ-снимки высокого разрешения катализатора Pd-P/MCM-41(1) (а, б, в) и Pd-P/ZSM-5(2) (г, д, е).

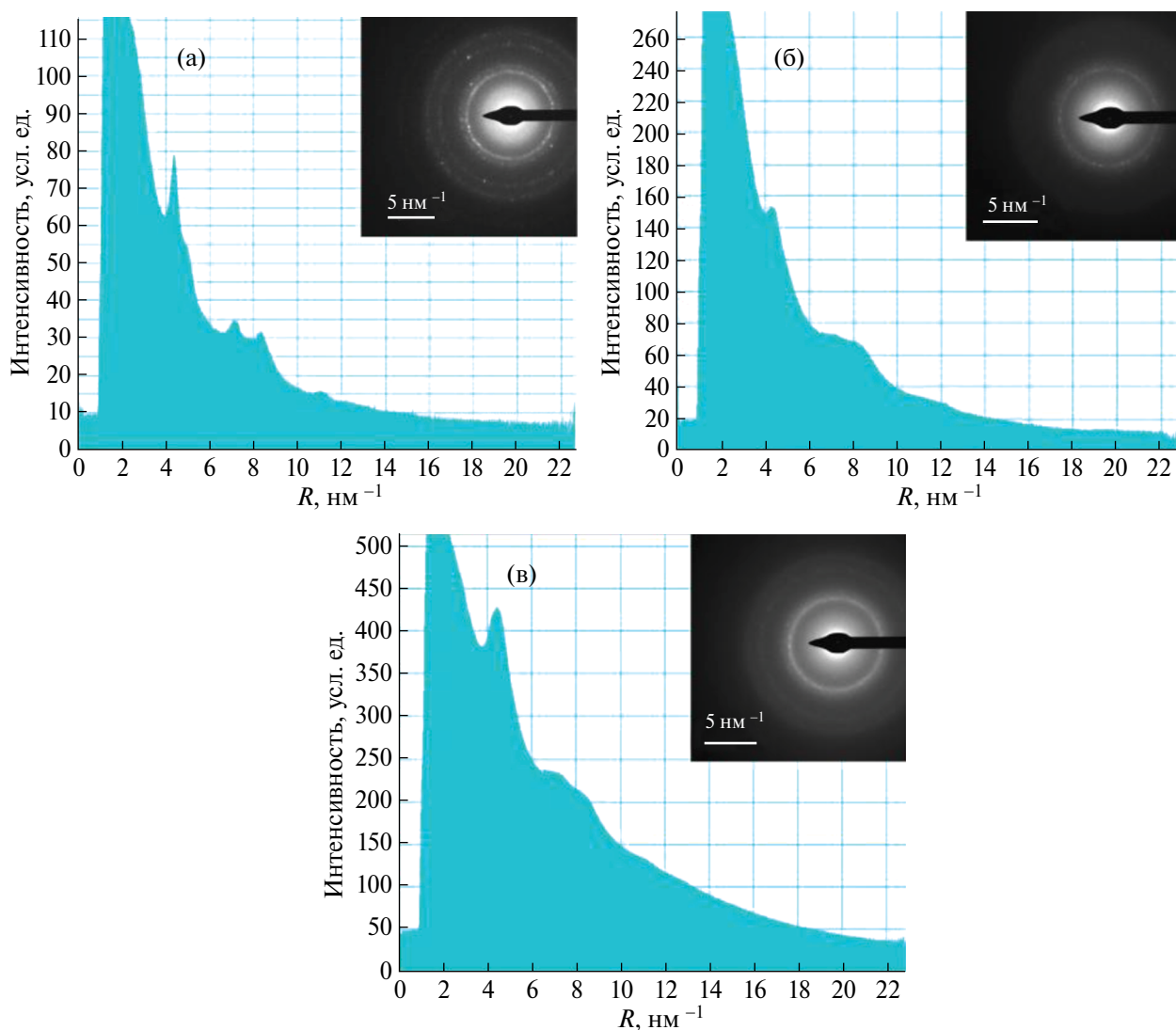


Рис. 8. Профили дифракционных картин катализаторов Pd–P/ZSM-5(1) (а), Pd–P/ZSM-5(2) (б) и Pd–P/MCM-41(1) (в). На вставках – электронограммы этих катализаторов.

Высказанное предположение согласуется с данными рентгенофазового анализа (РФА). На дифрактограммах Pd–P-катализаторов, кроме рефлексов носителя, регистрируется только уширенный пик в области углов отражения $2\theta = 35^\circ\text{--}45^\circ$. Центр тяжести широкого пика в этой области дифракции ($2\theta = 40^\circ$) совпадает с межплоскостным расстоянием Pd(111), а также рефлексами фосфидов, обогащенных палладием. При этом Pd–P-катализаторы отличаются между собой величиной области когерентного рассеяния (ОКР) (табл. 1). ОКР – показатель структурной упорядоченности или размер бездефектной области кристалла [31]. ОКР образца Pd–P/ZSM-5(1) (6.7 нм) несколько превышает эту величину для Pd–P/ZSM-5(2) (4.3 нм)

и Pd–P/MCM-41(1) (5.1 нм). Обращает внимание не само значение ОКР, а его отличие от размера частиц, определенного методом ПЭМ. Наименьшее относительное отклонение среднечисленного диаметра Pd–P-частиц (по ПЭМ-снимкам) от величины ОКР (37%) наблюдается для катализатора Pd–P/ZSM-5(1), приготовленного химическим восстановлением в присутствии цеолита Na-ZSM-5. Для образца Pd–P/ZSM-5(2), приготовленного осаждением Pd–P-частиц из коллоидного раствора на цеолит Na-ZSM-5, этот показатель достигает 180%. Полученные данные косвенно указывают на большую шероховатость поверхности Pd–P-частиц катализатора Pd–P/ZSM-5(2) в противоположность образцу Pd–P/ZSM-5(1). Т.е. кристаллическая поверх-

ность цеолита Na-ZSM-5 благоприятствует формированию более структурно упорядоченных частиц катализатора Pd-P/ZSM-5(1).

Для Pd-P/MCM-41(1) относительное отклонение среднечисленного диаметра Pd-P-частиц (по ПЭМ-снимкам) от величины ОКР составляет 156%. Т.е. по степени упорядоченности и дисперсности образец Pd-P/MCM-41(1) ближе к Pd-P/ZSM-5(2). Следует отметить, что в отличие от цеолита Na-ZSM-5 носитель MCM-41 по данным РФА представлен кристаллической и аморфной фазами. Присутствие в нем аморфной фазы, вероятно, является одной из причин меньшей структурной упорядоченности формирующихся на его поверхности Pd-P-частиц.

Сравнение свойств катализаторов в гидрировании бутин-2-диола-1,4 и их структурных характеристик позволяет высказать следующую гипотезу. Наблюдаемое замедление скорости гидрирования тройной связи бутин-2-диола-1,4 под действием образцов Pd/ZSM-5 и Pd-P/ZSM-5(1) указывает на более прочную адсорбцию молекул субстрата. Это характерно как для немодифицированного, так и модифицированного фосфором катализатора. Повышение энергии адсорбции алкидинола может быть обусловлено дополнительным связыванием молекул субстрата с активными центрами палладия не только C≡C-связью, но и гидроксигруппами. В этом случае скорость гидрирования алкиндиолов будет в большей степени зависеть от размера ансамбля палладия, т.е. от структурной упорядоченности частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены свойства нанесенных на цеолитные носители палладиевых катализаторов, модифицированных фосфором. Среди изученных образцов наибольшей активностью в жидкофазном гидрировании терминальных алкинов и алкинолов в мягких условиях обладает Pd-P/ZSM-5(1), а в гидрировании бутин-2-диола-1,4 — Pd-P/ZSM-5(2). По данным ПЭМ, промотирующий эффект фосфора в гидрировании терминальных алкинов обусловлен повышением дисперсности. В реакции насыщения дизамещенных ацетиленовых спиртов сильное влияние на свойства приготовленных образцов оказывает степень шероховатости поверхности. На примере ацетиленовых спиртов показана возможность изменения соотношения скоростей гидрирования тройной и двойной связей в результате варьирования природы растворителя и структурной упорядоченности частиц катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036) при использовании оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>), ЦКП “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНТУ (электронный микроскоп Теснаі G2), ЦКП Изотопно-геохимических исследований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnston S.K., Cherkasov N., Pérez-Barrado E., Aho E., Murzin D. Y., Ibhaddon D. Y., Francesconi M. G. // Appl. Catal. A. Gen. 2017. V. 544. P. 40.
2. Vile G., Albani D., Almora-Barrios N., Lopez N., Perez-Ramirez J. // ChemCatChem. 2016. V. 8. P. 21.
3. Denisova E.A., Kostyukovich A. Yu., Fakhrutdinov A. N., Korabelnikova V.A., Galushko A. S., nani-kov V.P. // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 6980.
4. Li Y., Yan K., Cao Y., Ge X., Zhou X., Yuan W., Chen D., Duan X. // ACS Catal. 2022. V. 12. P. 12138.
5. Garcia-Ortiz A., Vidal J. D., Iborra S., Climent M. J., Cored J., Ruano D., Pérez-Dieste V., Concepción P., Corma P. // J. Catal. 2020. V. 389. P. 706.
6. Gong T., Huang Y., Qin L., Zhang W., Li J., Hui L., Feng L. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143495.
7. Рассолов А.В., Брагина А.В., Баева Г.Н., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Герасимов Е.Ю., Бухтияров Е.Ю., Зубавичус Е.Ю., Стахеев А.Ю. // Кинетика и катализ. 2022. Т 63. № 6. С. 798. (Rassolov A. V., Bragina G. O., Baeva G. N., Mashkovsky I. S., Smirnova N. S., Gerasimov E. Yu., Zubavichus Y. V., Stakheev A. Y. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 6. P. 756.)
8. Liu Y., McCue A. J., Li D. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 9102.
9. Albani D., Shahrokhi D., Chen Z., Mitchell Z., Hauert Z., López N., Pérez-Ramírez J. // Nature Commun. 2018. V. 9. P. 2634.
10. Crespo-Quesada M., Yarulin A., Jin M., Xia Y., Kiwi-Minsker Y. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12787.
11. Belykh L.B., Skripov L.B., Sterenchuk L.B., Gvozдовskaya L. B., Sanzhieva L. B., Schmidt F.K. // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. № 9. P. 198.
12. Скрипов Н.И., Белых Н.И., Стеренчук Н.И., Гвоздовская Н.И., Жердев В.В., Дашабылова Т.М., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 526. (Skripov N. I., Belykh L. B., Sterenchuk T. P., Gvozдовskaya K. L., Zherdev V. V., Dash-

- abylova T. M., Schmidt F. K. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. № 4. P. 575.)
13. Скрипов Н.И., Белых Н.И., Стеренчук Н.И., Корнаухова Т.А., Миленкая Е.А., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 2. С. 223. (Skrupov N. I., Belykh L. B., Sterenchuk T. P., Kornaukhova T. A., Milenkaya E. A., Schmidt F. K. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 197.)
 14. Belykh L. B., Skripov N. I., Sterenchuk T. P., Akimov V. V., Tauson V. L., Savanovich T. A., Schmidt F. K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 589. P. 117293.
 15. Belykh L. B., Skripov N. I., Sterenchuk T. P., Akimov V. V., Tauson V. L., Milenkaya E. A., Schmidt F. K. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 44. P. 4586.
 16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A. J., Ford R. A. *The Chemist's Companion*; Wiley & Sons: New York, 1972.)
 17. Matthews J. C., Nashua N. H., Wood L. L. USA, Patent 3,474,464, 1969.
 18. Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрябина М.А., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 2. С. 267. (Zamalyutin V. V., Katsman E. A., Ryabov A. V., Skryabina M. A., Shpyneva M. A., Danyushevsky V. Y., Flid V. R. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 234.)
 19. Стахеев А.Ю., Марков П.В., Тараненко А.С., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Ткаченко О.П., Машковский И.С., Кашин А.С. // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 6. С. 721. (Stakheev A. Yu., Markov P. V., Taranenko A. S., Bragina G. O., Baeva G. N., Tkachenko O. P., Mashkovskii I. S., Kashin A. S. // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. № 6. P. 733.)
 20. Al-Wadhaf H. A. // *Catal. Indust.* 2015. V. 7. № 3. P. 234.
 21. Жармагамбетова А.К., Сейткалиева А.К., Талгатов Э.Т., Аuezханова А.С., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 57. № 3. С. 362. (Zharmagambetova A. K., Seitkalieva K. S., Talgatov E. T., Auezkhanova A. S., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo G. I. // *Kinet. Catal.* 2016. V. 57. № 3. P. 360.)
 22. Mastalir A., Kiraly Z., Berger F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 269. № 1–2. P. 161.
 23. Hamilton C. A., Jackson S. D., Kelly G. J., Spence G. J., de Bruin D. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 237. № 1–2. P. 201.
 24. Al-Wadhaf H. A., Karpov V. M., Katsman E. A. // *Catal. Comm.* 2018. V. 116. P. 67.
 25. Semagina N., Grasmann M., Xanthopoulos N., Renken A., Kiwi-Minsker A. // *J. Catal.* 2007. V. 251. № 1. P. 213.
 26. Carencio S., Leyva-Perez A., Concepcion P., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C., Corma A. // *Nano Today.* 2012. V. 7. № 1. P. 21.
 27. Liu Y., McCue A. J., Miao C., Feng J., Li D., Anderson J. A. // *J. Catal.* 2018. V. 364. P. 406.
 28. Markov P. V., Mashkovsky I. S., Bragina G. O., Warana J., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarov V. I., Stakheev A. Yu., Murzin D. Yu. // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 520.
 29. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленкая Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Т.А. // *Кинетика и катализ.* 2023. № 6. С. 749.
 30. Cherkasov N., Ibhaddon A. O., McCue A. O., Anderson A. O., Johnston S. K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 497. P. 22.
 31. Khoshkhoo M. S., Scudino S., Thomas J., Gemming T., Wendrock H., Eckert J. // *Mater. Lett.* 2013. V. 108. P. 343.

Influence of Phosphorus Modifier and Nature of the Support on the Properties of Palladium Catalysts in the Chemoselective Hydrogenation of Acetylenic Compounds

L. B. Belykh^{1,*}, T. P. Sterenchuk¹, N. I. Skripov¹, E. A. Milenkaya¹, T. A. Kornaukhova¹,
S. A. Skornikova², S. S. Kolesnikov², F. K. Schmidt¹

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

²Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Irkutsk National Research Technical University, Lermontova, 83, 664074 Irkutsk, Russia

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

Efficient heterogeneous catalysts for the chemoselective hydrogenation of terminal and disubstituted alkynes and alkynols to monoenes based on Pd–P particles have been proposed. The influence of a zeolite support (Na-ZSM-5, MCM-41) and a phosphorus modifier on the properties of palladium catalysts in the semihydrogenation of acetylenic compounds is considered. It has been shown that promotion with phosphorus increases the activity of palladium catalysts in the hydrogenation of various acetylenic compounds from 2.5 to 30 times without reducing the selectivity for monoenes. High selectivity for monoenes is determined by both thermodynamic and kinetic factors. Using the example of the acetylenic alcohol hydrogenation the possibility of changing the ratio of hydrogenation rates of triple and double bonds as a result of varying the solvent nature and the structural order of the catalyst particles was demonstrated.

Keywords: hydrogenation, palladium, phosphorus, zeolite, activity, selectivity, acetylenic compounds

УДК 544.431.2:543.429.23:546.922

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ КРОСС-ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ $C(sp^2)$ – $C(sp^3)$ -СОЧЕТАНИЕ В СИСТЕМЕ Pt^{II} – NaI – C_2H_3I – CH_3I –АЦЕТОН

© 2024 г. Т. В. Краснякова^{а,*}, Д. В. Никитенко^а, С. А. Митченко^а^аФГБНУ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко,
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 283048 Россия

*e-mail: ktv_@list.ru

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Сконструирована новая каталитическая система восстановительного кросс-электрофильного $C(sp^2)$ – $C(sp^3)$ -сочетания: иодидные комплексы Pt^{II} в ацетоновом растворе NaI катализируют сочетание метилиодида и винилиодида с образованием пропилена. Параллельно в небольшом количестве выделяется продукт $C(sp^2)$ – $C(sp^2)$ -сочетания 1,3-бутадиен. Суммарный выход продуктов в расчете на прореагировавший винилиодид близок к количественному. В условиях большого избытка CH_3I расхождение C_2H_3I отвечает кинетическому уравнению реакции псевдопервого порядка. Кросс-сочетание осуществляется в последовательности стадий окислительного присоединения CH_3I к иодидным комплексам Pt^{II} – восстановления под действием I^- метильного комплекса Pt^{IV} до соответствующего производного Pt^{II} – окислительного присоединения к последнему C_2H_3I – восстановительного элиминирования органильных лигандов из метилвинильного комплекса Pt^{IV} .

Ключевые слова: винилиодид, метилиодид, кросс-электрофильное сочетание, катализ, иодиды платины(II), механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881124010045, **EDN:** HAALJO

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия внимание исследователей как в академических кругах, так и в промышленной сфере привлекают реакции сочетания C – X ($X = C, N, O, S$) благодаря их важности как синтетического инструмента в современной органической химии [1–13]. Особого внимания заслуживает образование углерод-углеродных связей, считающееся одной из самых сложных задач органического синтеза [4–13]. Во второй половине XX в. появились достаточно простые протоколы конструирования C – C -связей в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, что произвело настоящую революцию в синтетической химии. Свидетельством этому стало присуждение в 2010 г. Нобелевской премии Р. Хеку, Э. Негиши, А. Сузуки за разработку катализируемых палладием реакций кросс-сочетания. Растущий интерес к этой области обусловлен широким применением разработанных приемов: сегодня протоколы кросс-сочетания используются в тонком органическом синтезе, производстве медицинских изделий и фармацевтических препаратов, агрохимикатов и др.,

а также при получении универсальных органических строительных блоков и сложных натуральных продуктов [3, 4, 12–16].

Традиционно C – C -сочетание осуществляется между нуклеофильным и электрофильным реагентами, первый из которых реагирует с металлическим центром посредством трансметаллирования, а другой – путем окислительного присоединения [17]. Такое различие в реакционной способности металлоорганических нуклеофилов и углеродных электрофилов обеспечивает высокую хемоселективность реакции. Однако количество коммерчески доступных углеродных нуклеофилов намного меньше, чем электрофилов, что стимулирует развитие концептуально иного подхода – непосредственного сочетания двух электрофильных реагентов.

Ранее в системе Pt^{II} – NaI – C_2H_3I –ацетон нами было реализовано [18] гомосочетание винилиодида с образованием бутадиена. Реакция осуществлялась через последовательное окислительное присоединение двух молекул субстрата с промежуточным восстановлением иодид-ионами продукта присоединения первой

молекулы электрофила, которому содействовало сольвентоспецифичное связывание выделяющегося иода ацетоном с избытком NaI в полимерный малорастворимый комплекс $[\text{Na}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3]_n(\text{I}_2)_n$. Целью настоящего исследования является распространение предложенного подхода к кросс-электрофильному сочетанию метилиодида с винилиодидом в системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NaI}-\text{C}_2\text{H}_3\text{I}-\text{CH}_3\text{I}$ -ацетон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Субстраты и реактивы

Для приготовления реакционной смеси использовали коммерческие реактивы NaI (х.ч.), ацетон ("Merck") и метилиодид ("Aldrich") без дополнительной очистки. Винилиодид получали как описано в [18]. Na_2PtCl_4 синтезировали по известной методике [19]. Замещение хлорид-лигандов в координационной сфере платины осуществляли *in situ* в ацетоновом растворе с избытком NaI: соль Na_2PtCl_4 растворяли в 0.9 мл раствора NaI (1.5 М) в ацетоне- d_6 и добавляли аликвоту метилиодида для ускорения обмена лигандов, после чего оставляли на сутки при комнатной температуре. Выпавший осадок NaCl отделяли центрифугированием, надосадочную жидкость переносили в ампулу ЯМР, добавляли аликвоту раствора винилиодида в ацетоне- d_6 , содержащего NaI той же концентрации. Ампулу запаивали.

Реакции проводили при 40°C, их мониторинг осуществляли ЯМР-спектрометрически по изменению интенсивности сигналов субстратов и продуктов в протонном спектре при помощи ЯМР-спектрометра AVANCE II 400 ("Bruker", Германия).

Селективность рассчитывали как отношение количества продукта к количеству прореагировавшего винилиодида во всем временном интервале изучения реакции.

Продукты и интермедиат

Продукты идентифицировали методами ЯМР. Концентрации определяли относительно внутреннего весового стандарта (бензол) путем интегрирования соответствующих сигналов в ^1H ЯМР-спектре. При записи ^{195}Pt ЯМР-спектров использовали внешний стандарт — раствор Na_2PtCl_6 в D_2O . Параметры спектров продуктов и интермедиата реакции приведены ниже, обозначения атомов водорода отражены в уравнение реакции (I) и на схеме 1 соответственно.

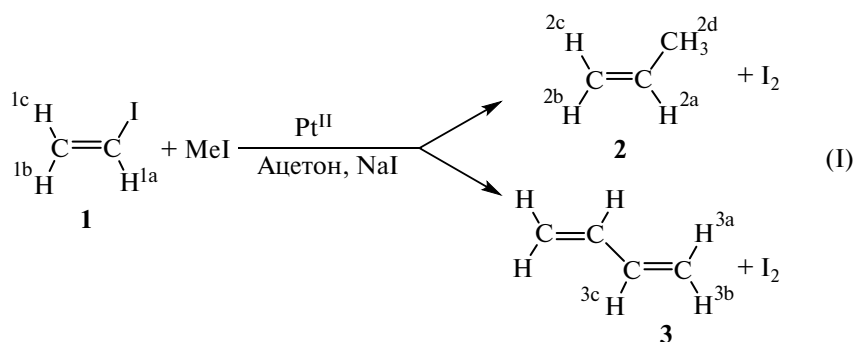
1,3-Бутадиен¹. ^1H (δ , м. д.) ацетон- d_6 : 6.43–6.31 (м, 2H, H^{3c}), 5.29–5.06 (м, 4H, H^{3a} , H^{3b}). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (δ , м. д.) ацетон- d_6 : 118.4 ($=\text{CH}_2$), 138.6 ($-\text{CH}=\text{}$).

Пропилен. ^1H (δ , м. д.) ацетон- d_6 : 5.87–5.74 (м, 1H, H^{2a}), 5.04–4.96 (м, 1H, H^{2c}), 4.92–4.87 (м, 1H, H^{2b}), 1.70–1.65 (м, 3H, H^{2d}). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (δ , м. д.) ацетон- d_6 : 115.6 ($\text{CH}_2=$), 134.0 ($=\text{CH}-$), 19.2 ($-\text{CH}_3$).

Интермедиат реакции — комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}(\eta^2-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{CH}_3)$. ^1H (δ , м. д.; J , Гц) ацетон- d_6 : 6.05 (дд, $^3J_{\text{H}^{\text{d}}\text{H}^{\text{b}}} = 13.1$; $^2J_{\text{H}^{\text{d}}\text{H}^{\text{c}}} = 1$; $^3J_{\text{Pt}^{\text{IV}}\text{H}^{\text{d}}} = 50$, $J_{\text{Pt}^{\text{II}}\text{H}^{\text{d}}} = 72$, 1H, H^{d}), 5.92 (дд, $^3J_{\text{H}^{\text{b}}\text{H}^{\text{d}}} = 13.1$, $^3J_{\text{H}^{\text{b}}\text{H}^{\text{c}}} = 6.7$; 1H, H^{b}), 5.32 (дд, $^3J_{\text{H}^{\text{c}}\text{H}^{\text{b}}} = 6.7$, $^2J_{\text{H}^{\text{c}}\text{H}^{\text{d}}} = 1$; $^3J_{\text{Pt}^{\text{IV}}\text{H}^{\text{c}}} = 82.7$, $J_{\text{Pt}^{\text{II}}\text{H}^{\text{c}}} = 76$, 1H, H^{c}), 3.11 (с; $J_{\text{Pt}^{\text{IV}}\text{H}^{\text{a}}} = 82.1$, 3H, H^{a}). $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ (δ , м. д.) ацетон- d_6 : -3977 (Pt^{IV}), -4391 (Pt^{II}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и ожидалось, в системе $\text{Pt}^{\text{II}}-\text{NaI}$ -ацетон осуществляется кросс-электрофильное $\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^3)$ -сочетание метилиодида и винилиодида с образованием пропилена. Параллельно накапливается продукт гомо- $\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^2)$ -сочетания — бутадиен.



¹ Продукт $\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^2)$ -сочетания бутадиен был идентифицирован нами ранее [18].

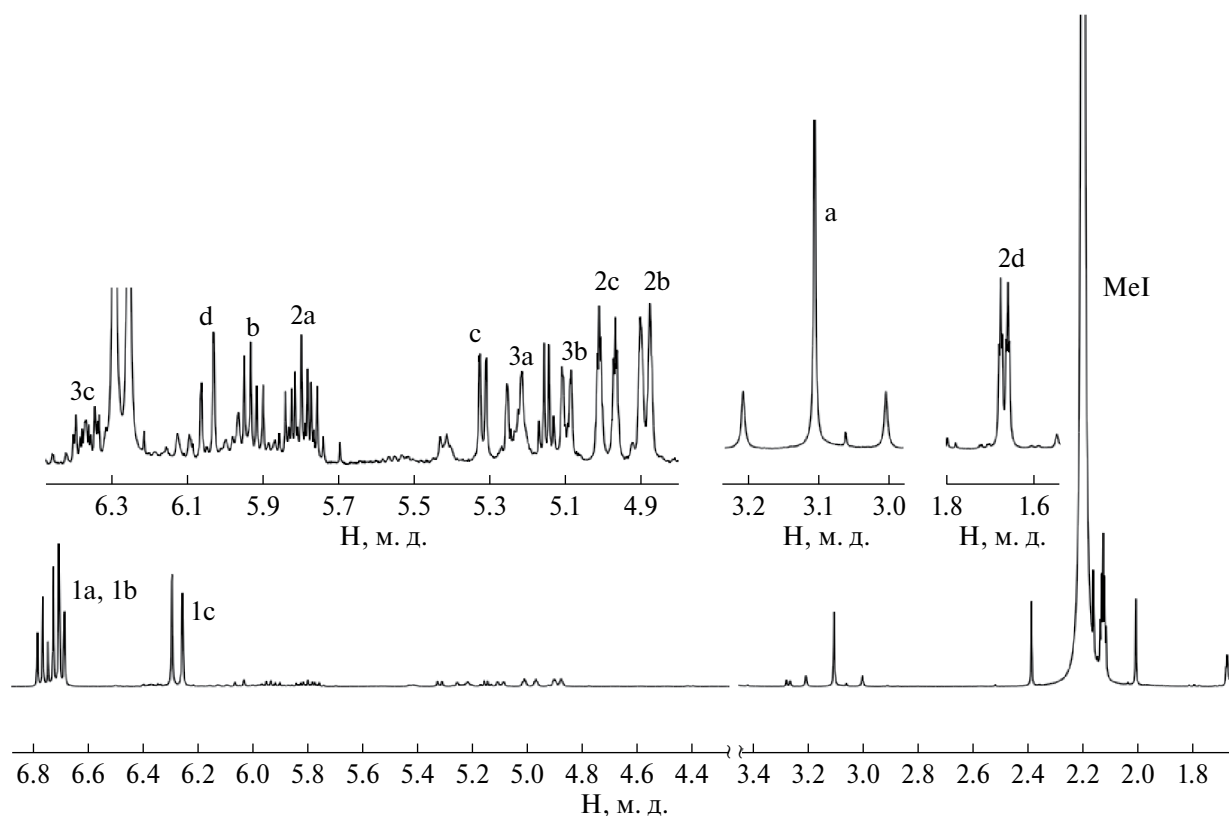


Рис. 1. Типичный ^1H ЯМР-спектр реакционной смеси в системе $\text{Pt}^{\text{II}}\text{--NaI--C}_2\text{H}_3\text{I--CH}_3\text{I}$ –ацетон при 40°C ; нумерация атомов водорода отражена в уравнении реакции (I) и на схеме 1.

В ^1H ЯМР-спектре реакционной смеси (рис. 1) кроме сигналов протонов субстратов и C_4H_6 обнаружены мультиплеты, отвечающие винильным (области 5.87–5.74, 5.04–4.96, 4.92–4.87 м. д.) и метильным (1.70–1.65 м. д.) протонам пропилена. Отнесение указанных мультиплетов к C_3H_6 согласуется с данными [20]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр содержит сигналы метилиденовой ($\text{CH}_2=$, 115.6 м. д.) и метильной ($-\text{CH}_3$, 19.2 м. д.) групп, а также метинового мостика ($=\text{CH}-$, 134.0 м. д.) пропилена.

Протекание реакции сопровождается выпадением темного игольчатого осадка с металлическим блеском.

Кинетика и селективность

В условиях избытка метилиодида убыль винилиодида отвечает кинетическому уравнению первого порядка (рис. 2).

Реакция протекает в каталитическом режиме – при минимальной из использованных в работе концентраций Pt^{II} на одном металлическом

центре реализуется не менее 9 каталитических циклов. Суммарный выход продуктов в расчете на прореагировавший винилиодид составляет около 80% (табл. 1).

Наблюдаемая константа скорости реакции псевдопервого порядка монотонно растет по мере увеличения концентрации загруженного катализатора (рис. 3). Экспериментальная зависимость $k_{\text{vii}}([\text{Pt}^{\text{II}}]_0)$ хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$k_{\text{vii}} = \frac{A \times [\text{Pt}^{\text{II}}]_0}{1 + B \times [\text{Pt}^{\text{II}}]_0}. \quad (1)$$

Идентификация интермедиата кросс-сочетания

Методами ЯМР-спектроскопии было идентифицировано промежуточное платиноорганическое соединение. ^1H ЯМР-спектр интермедиата представлен четырьмя группами

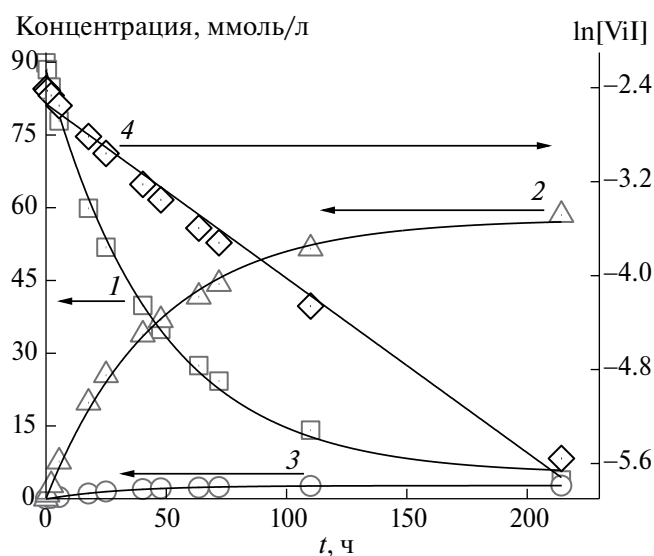


Рис. 2. Изменение во времени концентраций винилиодида (1), пропилена (2) и бутадиена (3), а также C_2H_3I в полулогарифмических координатах (4). Начальные концентрации: $[MeI]_0 = 1.1$ М; $[Pt^{II}]_0 = 0.01$ М; $[ViI]_0 = 0.09$ М; $T = 40^\circ C$.

сигналов (рис. 1): тремя в винильном диапазоне химических сдвигов (5.32, 5.92 и 6.05 м. д.) и одним в алкильной области (3.11 м. д.). Сигналы винильных протонов расщеплены в дублет дублетов (рис. 4, вставка); самый сильно-полюсный из них сопровождается платиновыми сателлитами с высоким значением вицинальной константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) $^3J_{PH}(trans) = 82.7$ Гц, что свидетельствует о σ -связывании винильного лиганда с атомом платины. Гомоядерные КССВ 6.7 и 1 Гц этого сигнала характерны, соответственно, для вицинальной $^3J_{HH}(cis)$ и геминальной $^2J_{HH}$ констант в олефинах [21, 22], что позволяет отнести его к винильному протону H^c , находящемуся у β -атома углерода в транс-положении к платине. Значение 13.1 Гц КССВ сигнала с химическим сдви-

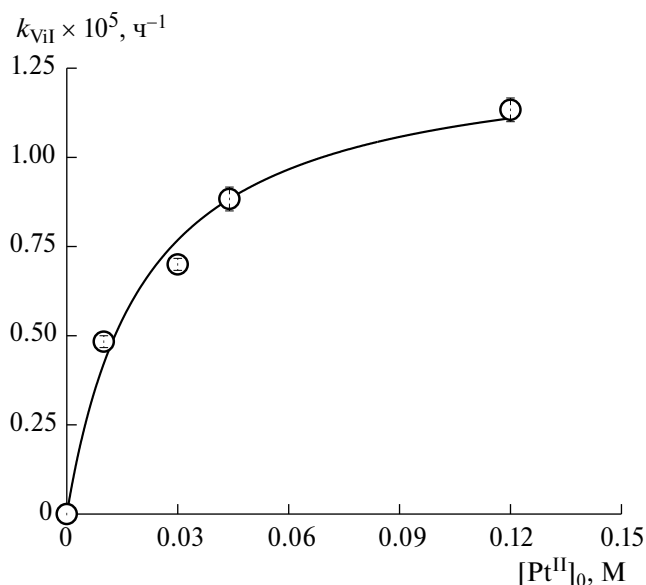


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы k_{ViI} скорости расходования винилиодида от начальной загрузки катализатора $[Pt^{II}]_0$; точки на графике отвечают экспериментальным значениям k_{ViI} , огибающая кривая — расчет по уравнению (1) при $A = (6.2 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ л моль $^{-1}$ ч $^{-1}$, $B = (48 \pm 10)$ л моль $^{-1}$.

гом 6.05 м. д. отвечает вицинальной константе $^3J_{HH}(trans)$ в олефинах [4, 14] и свидетельствует о *цис*-положении протона H^d по отношению к платине у β -углеродного атома. Дублет дублетов с центром при $\delta = 5.92$ м. д. следует отнести к протону H^b у α -атома углерода. В метильной области синглет с химическим сдвигом 3.11 м. д. сопровождается платиновыми сателлитами с высоким значением константы спин-спинового взаимодействия $^2J_{PH} = 82.1$ Гц, характерным для метильного лиганда, σ -связанного с Pt^{IV} [23].

В ^{195}Pt ЯМР-спектре зафиксированы сигналы с химическими сдвигами 3977 и 4391 м. д: поло-

Таблица 1. Характеристики каталитической реакции в системе $C_2H_3I-CH_3I-Pt^{II}-NaI$ –ацетон при $40^\circ C$ и разных загрузках катализатора $[Pt^{II}]_0$

$[Pt^{II}]_0, M$	$k_{ViI} \times 10^5, ч^{-1}$	TON	$S_{pr}, \%$	$S_{bd}, \%$
0.01	0.48 ± 0.02	9	67.9 ± 0.3	7.4 ± 0.2
0.03	0.70 ± 0.02	2.3	67.0 ± 0.9	12.1 ± 0.4
0.044	0.88 ± 0.03	2.3	58.7 ± 1.0	23.1 ± 0.7
0.12	1.13 ± 0.03	0.7	53.6 ± 2.0	30.7 ± 1.5

*Условия: $[MeI]_0 = 1.1$ М, $[ViI]_0 = 0.09$ М, $40^\circ C$.

Примечание. S_{pr} — селективность образования пропилена, S_{bd} — селективность образования бутадиена, k_{ViI} — наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка расходования винилиодида.

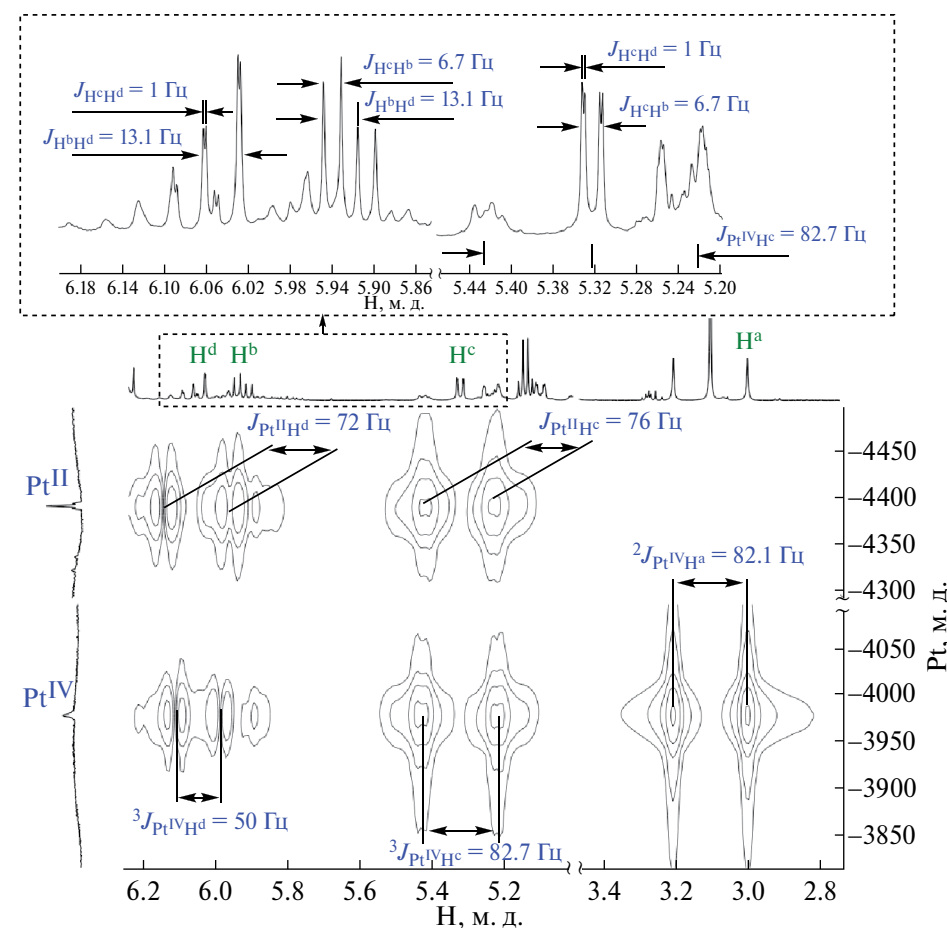


Рис. 4. 2D HMQC(^1H – ^{195}Pt)-спектр реакционной смеси в системе $\text{Pt}^{\text{II}}\text{--NaI--C}_2\text{H}_3\text{I--CH}_3\text{I--ацетон}$, $T = 23^\circ\text{C}$.

жение слабopольного близко к бис-органическим комплексам Pt^{IV} (около -4000 м. д. [24]), а сильно-польного — к исходным иодидным комплексам Pt^{II} (-5035 м. д. [25]) (рис. 4). Платиновые сателлиты сигналов всех протонов в двухмерном HMQC(^1H – ^{195}Pt)-спектре имеют кросс-пики со слабopольным ^{195}Pt ЯМР-сигналом, а винильных — еще и с сильнопольным. Это свидетельствует о нахождении обоих атомов платины в одном комплексе. Гетероядерная КССВ $^3J_{\text{PtH}}(\text{цис}) = 50$ Гц, близкая к величинам констант в органических производных платины(IV) [18], существенно меньше вицинальной константы $^3J_{\text{PtH}}(\text{транс}) = 82.7$ Гц, что согласуется с разным расположением протонов у β -атома углерода: H^{c} находится в транс-положении к Pt^{IV} , а H^{d} — в цис-положении. Несколько меньшие, чем $^3J_{\text{PtH}}(\text{транс})$, но близкие между собой по величине КССВ $J_{\text{PtH}} = 72$ и 76 Гц указывают на π -координацию двойной связи винильного лиганда к комплексу Pt^{II} [18]. Наложение сигналов H^{d} и H^{b} в двухмерном HMQC(^1H – ^{195}Pt)-

спектре не позволило достоверно определить величины гетероядерных КССВ для протона H^{b} .

Таким образом, металлорганический интермедиат представляет собой метилвинильный биядерный комплекс $\text{Pt}^{\text{II}}(\eta^2\text{--}(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{--Pt}^{\text{IV}}\text{--CH}_3))$, в котором органические лиганды σ -связаны с Pt^{IV} , а винильный фрагмент дополнительно π -координирован к Pt^{II} (схема 1). Метильный и винильный лиганды находятся в цис-положении друг к другу — на это указывает высокое значение $^2J_{\text{PtH}} = 82.1$ Гц: для метильных производных платины(IV), имеющих в транс-положении к метильной группе другой σ -органический лиганд, характерны относительно низкие значения КССВ $^2J_{\text{PtH}} \approx 45$ Гц [26].

Отметим, что ранее [18] при осуществлении каталитического гомо-электрофильного $C(sp^2)$ – $C(sp^2)$ -сочетания $\text{C}_2\text{H}_3\text{I}$ методами ЯМР-спектроскопии был зафиксирован подобный интермедиат — биядерное винильное производное

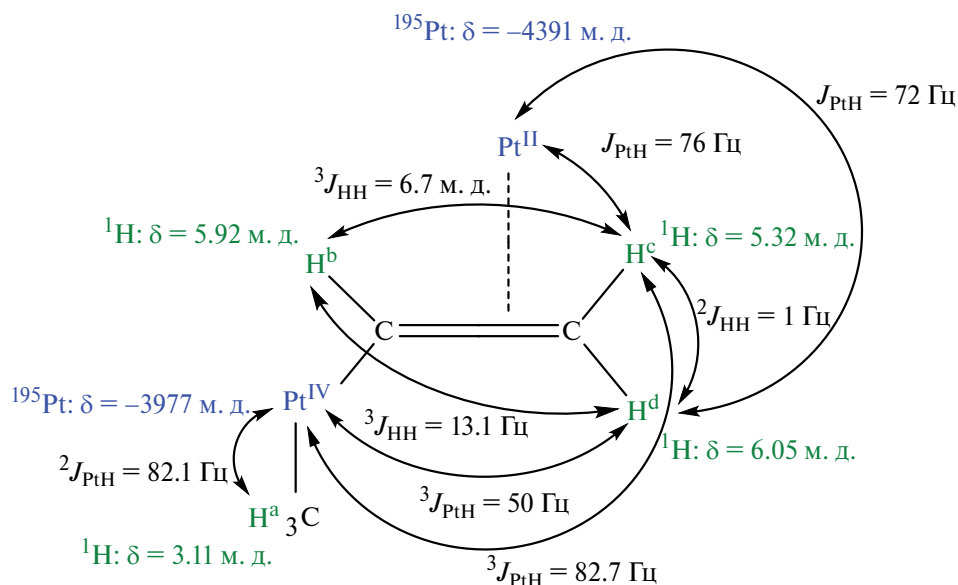


Схема 1. Соотнесение параметров ЯМР-спектров и структуры метилвинильного биядерного комплекса платины. Иодидные лиганды в комплексах платины для простоты опущены.

платины $\text{Pt}^{\text{II}}(\eta^2\text{-(H}_2\text{C=C(H)-Pt}^{\text{II}}))$. Для обоих промежуточных биядерных комплексов КССВ $^3J_{\text{PtH}}(\text{транс})$ и $^3J_{\text{HH}}(\text{цис})$ практически совпадают, положения ^{195}Pt ЯМР-сигналов π -координированной к винильному фрагменту Pt^{II} близки, также как и гетероядерные J_{PtH} (табл. 2). Значения гомоядерных КССВ $^3J_{\text{HH}}(\text{транс})$ в интермедиатах несколько отличаются, но оба характерны для вицинальных констант в олефинах. Небольшое смещение в слабое поле сигнала атома платины, σ -связанного с органильными лигандами, в интермедиате кросс-сочетания по сравнению с промежуточным соединением гомосочетания обусловлено, вероятно, двумя конкурирующими факторами: 1) при увеличении степени окисления платины ^{195}Pt ЯМР-сигнал уходит в сильное поле — в водных растворах химические сдвиги для Pt^{II} и Pt^{IV} различаются примерно на 800 м. д. (^{195}Pt ЯМР: $\delta_{\text{Pt}^{\text{II}}} = -5478$ м. д. и $\delta_{\text{Pt}^{\text{IV}}} = -6234$ м. д.) [25]; 2) количество σ -связанных органильных лигандов в этих комплексах различно, а каждое последующее органирование платины сдвигает сигнал Pt^{IV} в слабое поле на ~ 1000 м. д. [24].

В ^1H ЯМР-спектре хорошо детектируемый синглет метильных протонов 3.11 м. д. промежуточного соединения платины позволил наблюдать кинетику его изменения. Мониторинг изменения концентрации интермедиата реакции удобнее было провести при комнатной температуре (23°C) и близкой к максимально возмож-

ной загрузке катализатора ($[\text{Pt}^{\text{II}}]_0 = 0.1$ М): в этих условиях он накапливается в большей концентрации, поскольку расходуется медленнее, чем при 40°C (рис. 5). Равновесная концентрация метилвинильного биядерного комплекса в ходе реакции проходит через максимум, после чего медленно уменьшается во времени. В области ее возрастания на кинетической кривой накопления пропилена имеется индукционный период.

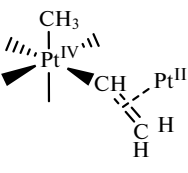
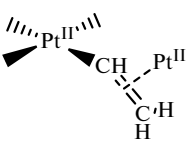
Такой же характер носят изменения равновесной концентрации метилвинильного биядерного комплекса платины с течением времени и в случае протекания реакции при 40°C , причем константа скорости его убыли после достижения максимума совпадает с наблюдаемой в аналогичных условиях константой k_{VII} скорости расщепления винилиодида.

Механизм реакции

Предполагаемый механизм каталитического $\text{C}(sp^2)\text{—C}(sp^3)$ -сочетания включает следующую последовательность стадий. Реакция начинается с обратимого окислительного присоединения метилиодида² к иодидным комплексам Pt^{II} с образованием метильного комплекса Pt^{IV} (схема 2, стадия 1, цикл I), восстановление которого иодид-ионами (стадия 2) генерирует метильное

² Обратимость окислительного присоединения метилиодида к иодидным комплексам платины(II) показана в [27, 28].

Таблица 2. Параметры ЯМР-спектров интермедиатов реакций $C(sp^2)-C(sp^3)$ - и $C(sp^2)-C(sp^2)$ -сочетания

Сочетание; интермедиат	$^3J_{PtH}(trans),$ Гц	$J_{Pt^{II}H^c},$ Гц	$J_{Pt^{II}H^d},$ Гц	$\delta_{Pt},$ М. Д.		$^3J_{HH}(trans),$ Гц	$^3J_{HH}(cis),$ Гц	Источник
				σ	π			
$C(sp^2)-C(sp^3);$ 	82.7	76	72	-3977	-4391	13.1	6.7	настоящая работа
$C(sp^2)-C(sp^2);$ 	82.3	75	68.5	-4334	-4534	19.5	7.2	[18]

производное Pt^{II} . Протеканию этой стадии способствует обнаруженное ранее [29] сольвенто-специфичное связывание выделяющегося иода ацетоном с избытком NaI в нерастворимый полимерный комплекс $[Na(C_3H_6O)_3](I_2)_n$, выпадающий кристаллическим осадком с металлическим блеском.

Метильный комплекс платины(II) окислительно присоединяет молекулу второго электрофила – винилиодида, формируя *бис*-органильное метилвинильное производное Pt^{IV} (стадия 3). Равновесная π -координация двойной связи винильного лиганда иодидным комплексом платины(II) (стадия 4) дает наблюдаемый в ЯМР интермедиат $Pt^{II}(\eta^2-(H_2C=C(H)-Pt^{IV}-CH_3))$. Равновесие здесь смещено в сторону биядерного метилвинильного комплекса: мооядерное метилвинильное производное Pt^{IV} ЯМР-спектрометрически не зафиксировано.

Каталитический цикл завершает скоростьопределяющее восстановительное элиминирование метильного и винильного лигандов с образованием продукта кросс-сочетания – пропилена (стадия 5). Лимитирующий характер этой стадии вытекает из следующих экспериментальных фактов. Во-первых, ЯМР-спектрометрически зафиксирован биядерный метилвинильный комплекс платины В. Во-вторых, константа скорости распада этого комплекса совпадает с на-

блюдаемой константой скорости расходования винилиодида. Это означает, что стадии 3 и 4 квазиравновесные, и реакция эти равновесия не нарушает. В рамках представленного механизма находит естественное объяснение первый порядок

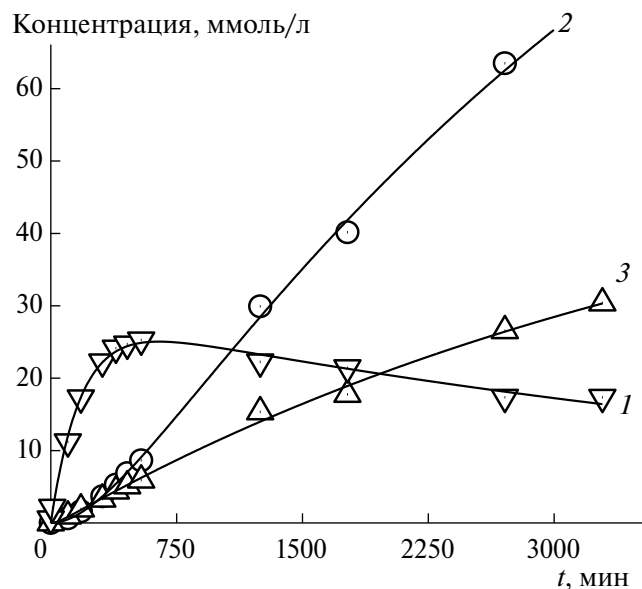


Рис. 5. Фрагмент кинетики изменения концентрации интермедиата (1) и накопления продуктов реакции – бутадиена (2) и пропилена (3). Реакционные условия: $T = 23^\circ C$, начальные концентрации: $[MeI]_0 = 1.3$ М; $[Pt^{II}]_0 = 0.1$ М, $[ViI]_0 = 0.62$ М.

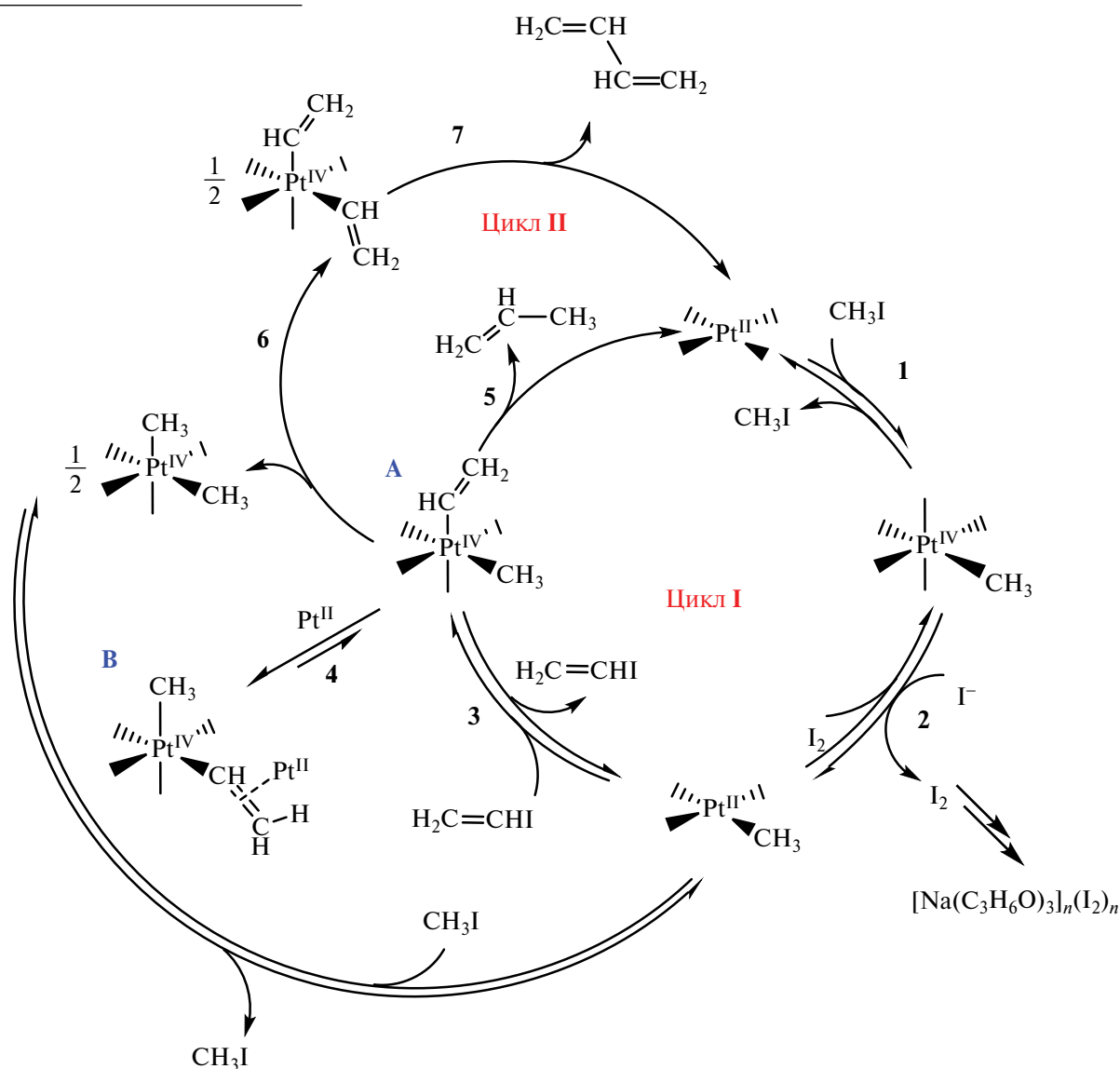


Схема 2. Стадийный механизм каталитических превращений в системе Pt^{II}-NaI-C₂H₃I-CH₃I-ацетон: цикл I – C(sp²)-C(sp³)-сочетание, цикл II – C(sp²)-C(sp²)-сочетание. Иодидные лиганды в комплексах платины для простоты опущены.

по винилиодиду – все предшествующие восстановительному элиминированию стадии являются равновесными. Отметим, что в аналогичной системе, но без метилиодида, расходование субстрата отвечало кинетическому уравнению второго порядка, и скорость реакции определяло окислительное присоединение второй молекулы винилиодида. Такое изменение лимитирующей стадии реакции согласуется с известным фактом затрудненности C(sp²)-C(sp³)-сочетания по сравнению с C(sp²)-C(sp²) [30–32].

Кросс C(sp²)-C(sp³)-сочетание в системе Pt^{II}-NaI-C₂H₃I-CH₃I-ацетон осложнено параллель-

ным гомосочетанием винилиодида с выделением бутадиев. В ранее изученной [18] подобной системе, но без метилиодида, реакция протекала через последовательность стадий окислительно-присоединения винилиодида к комплексам Pt^{II} – восстановления иодид-ионами образовавшегося интермедиата – окислительного присоединения второй молекулы электрофила – восстановительного элиминирования винильных лигандов. Отмеченное выше изменение порядка реакции по винилиодиду при переходе к системе с CH₃I указывает на иной механизм реакции гомосочетания. Мы полагаем, что в этих условиях

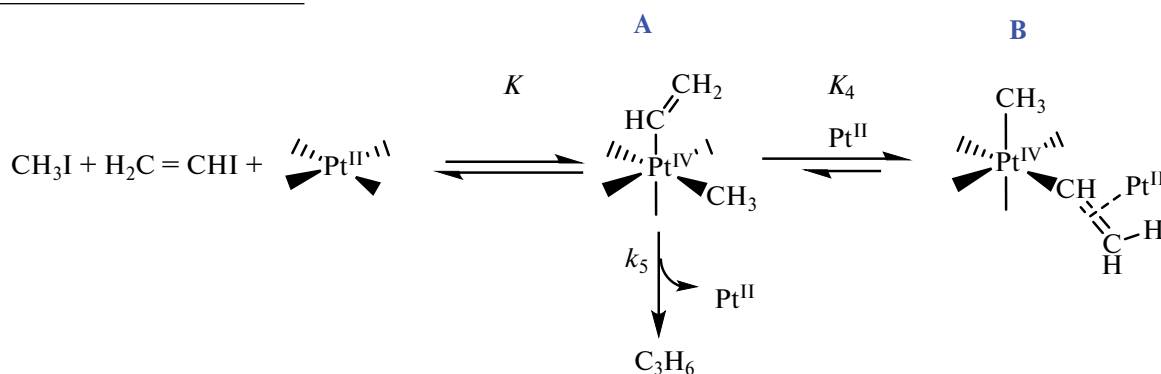


Схема 3. Упрощенный механизм образования пропилена в системе Pt^{II} – NaI – C_2H_3I – CH_3I –ацетон. Иодидные лиганды в комплексах платины для простоты опущены.

бутадиен получается путем обмена лигандами двух метилвинильных производных Pt^{IV} (А) с образованием симметричных комплексов — диметильного и дивинильного (схема 2, стадия 6, цикл II). Восстановительное элиминирование винильных лигандов из последнего приводит к формированию конечного продукта — бутадиена (стадия 7). Отметим, что подобный обмен органических лигандов был предложен в [13], где *бис*-алкильные комплексы никеля генерировались в результате метатезиса двух моноорганических производных металла путем обмена иодид-лиганда на алкильный. О переносах винильных или арильных групп с никелевого на палладиевый металлический центр при тандемном катализе двумя металлами сообщалось также в [17, 33, 34].

Мыслим еще один путь получения C_4H_6 в системе Pt^{II} – NaI – C_2H_3I – CH_3I –ацетон: метилвинильный комплекс А может быть восстановлен иодид-ионами до соответствующего производного Pt^{II} . Окислительное присоединение к последнему еще одной молекулы винилиодида способно формировать метилдивинильный комплекс Pt^{IV} , восстановительное элиминирование из которого двух винильных лигандов даст бутадиен и метильный комплекс Pt^{II} . Однако такой маршрут образования бутадиена менее вероятен, поскольку в этой системе *трис*-органические производные платины зафиксированы не были.

Нелинейный характер зависимости наблюдаемой константы скорости расходования винилиодида от концентрации загруженного катализатора (рис. 3) можно объяснить при следующих

допущениях. Учитывая, что стадии 1–3 (схема 2) каталитической реакции являются равновесными, получение метилвинильного комплекса платины А, находящегося в равновесии с биядерным интермедиатом реакции В, можно изобразить упрощенной схемой 3, где $K = K_1 K_2 K_3$ — обобщенная константа равновесий 1–3 (схема 2), K_4 — константа равновесия стадии 4 (схема 2), k_5 — константа скорости элементарной стадии распада комплекса А в пропилен.

В рамках схемы 3 константа k_{vil} определяется как

$$k_{vil} = \frac{K \times k_5 \times [CH_3I]_0 \times [Pt^{II}]_0}{1 + K_4 \times [Pt^{II}]_0}. \quad (2)$$

По своему виду выражение (2) совпадает с аппроксимирующим экспериментальную зависимость $k_{vil}([Pt^{II}]_0)$ уравнением (1), что дает возможность оценить константу равновесия стадии 4 между моно- и биядерным интермедиатами реакции (А и В), которая составляет $K_4 = (48 \pm 10)$ л моль^{–1}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Простые иодидные комплексы платины в ацетоновых растворах NaI катализируют реакцию кросс-сочетания винилиодида и метилиодида с образованием пропилена, параллельно в небольшом количестве выделяется продукт гомосочетания бутадиен C_4H_6 . В условиях большого избытка метилиодида расходование винилиодида отвечает кинетическому уравнению первого порядка в отличие от гомосочетания ви-

нилиодида в подобной системе, но без CH_3I , где наблюдался второй порядок по субстрату.

Механизм кросс-электрофильного сочетания включает следующую последовательность стадий: окислительное присоединение метилиодида к комплексам Pt^{II} ; восстановление иодид-ионами образовавшегося интермедиата Pt^{IV} до метильного производного Pt^{II} ; окислительное присоединение молекулы винилиодида к генерированному на предыдущей стадии комплексу платины; замыкающее каталитический цикл восстановительное элиминирование органильных лигандов, регенерирующее активную форму катализатора.

Продукт гомосочетания бутadiен образуется в результате восстановительного элиминирования лигандов симметричного дивинильного комплекса Pt^{IV} , генерированного путем метатезиса органильных лигандов двух метилвинильных производных платины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема “Каталитические превращения углеводородов и их производных в гомогенных и гетерогенных условиях с образованием новых связей C—C, S—O и C—элемент (FRES-2023-0005)”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen J.-Q., Dong Z.-B.* // *Synthesis*. 2020. V. 52. № 24. P. 3714.
2. *Niroomand Hosseini F., Nabavizadeh S.M., Shoara R., Dadkhah Aseman M., Abu-Omar M.M.* // *Organometallics*. 2021. V. 40. № 13. P. 2051.
3. *Reeves E.K., Entz E.D., Neufeldt S.R.* // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. № 20. P. 6161.
4. *Andrade M.A., Martins L.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 23. Article 5506.
5. *Темкин О.Н.* // *Кинетика и Катализ*. 2019. Т. 60. № 6. С. 683. (Temkin O.N. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 6. P. 689.)
6. *Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.* // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 614. (Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 5. P. 614.)
7. *Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.* // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 234. (Larina E.V., Kurokhtina A.A., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 207.)
8. *Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Григорьева Т.А., Шмидт А.Ф.* // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 4. С. 428. (Larina E.V., Kurokhtina A.A., Lagoda N.A., Grigoryeva T.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 4. P. 431.)
9. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г.* // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 1. С. 39. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 1. P. 32.)
10. *Bhakta S., Ghosh T.* // *Org. Chem. Front.* 2022. V. 9. № 18. P. 5074.
11. *Ge D., Chen J.-W., Chen Y.-L., Ma M., Shen Z.-L., Chu X.-Q.* // *Org. Chem. Front.* 2023. V. 10. № 15. P. 3909.
12. *Doraghi F., Yousefnejad F., Farzipour S., Aledavoud S.P., Larijani B., Mahdavi M.* // *Org. Biomol. Chem.* 2023. V. 21. № 9. P. 1846.
13. *Campeau L.-C., Hazari N.* // *Organometallics*. 2019. V. 38. № 1. P. 3.
14. *Knappke C.E.I., Grupe S., Gaertner D., Corpet M., Gosmini C., Wangelin A.J.v.W.* // *Chemistry*. 2014. V. 20. № 23. P. 6828.
15. *Aghakhanpour R.B., Paziresh S., Nabavizadeh S.M., Hoseini S.J., Niroomand Hosseini F.* // *J. Iran. Chem. Soc.* 2020. V. 17. № 11. P. 2683.
16. *Beckers I., Bugaev A., De Vos D.* // *Chem. Sci.* 2023. V. 14. № 5. P. 1176.
17. *Hanna L.E., Jarvo E.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 52. P. 15618.
18. *Краснякова Т.В., Никитенко Д.В., Моренко В.В., Митченко С.А.* // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 3. С. 322. (Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Morenko V.V., Mitchenko S.A. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 3. P. 270.)
19. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. Ред. Черняев И.Н. Москва: Наука, 1964. 239 с.
20. SDBSWeb: <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access 22.07.2023.)
21. *Гюнтер Х.* Введение в курс спектроскопии ЯМР. Москва: Мир, 1984. 478 с. (Günther H. NMR spectroscopy: an introduction. Chichester [Eng.]; New York: Wiley, 1980. 436 p.)
22. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. Москва: Высшая школа, 1989. 288 с.

23. Priqueler J.R.L., Butler I.S., Rochon F.D. // Appl. Spectrosc. Rev. 2006. V. 41. № 3. P. 185.
24. Khazipov O.V., Krasnyakova T.V., Nikitenko D.V., Merzlikina M.A., Khomutova E.V., Mitchenko S.A. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 867. P. 333.
25. Хазипов О.В., Мерзликина М.А., Никитенко Д.В., Хомутова Е.В., Краснякова Т.В., Митченко С.А. // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. № 1. С. 134. (Khazipov O.V., Merzlikina M.A., Nikytenko D.V., Khomutova E.V., Krasnyakova T.V., Mitchenko S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 1. P. 128.)
26. Wang T., Love J.A. // Organometallics. 2008. V. 27. № 13. P. 3290.
27. Митченко С.А., Хазипов О.В., Краснякова Т.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2012. Т. 48. № 4. С. 230. (Mitchenko S.A., Khazipov O.V., Krasnyakova T.V. // Theor. Exp. Chem. 2012. V. 48. № 4. P. 246.)
28. Mitchenko S.A., Khazipov O.V., Mitchenko E.S., Krasnyakova T.V. // J. Organomet. Chem. 2014. V. 752. P. 91.
29. Howie R.A., Wardell J.L. // Acta Cryst. 2003. V. C59. P. m184.
30. Митченко С.А., Хазипов О.В., Краснякова Т.В. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013, № 4. С. 984. (Mitchenko S.A., Khazipov O.V., Krasnyakova T.V. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 4. P. 984.)
31. Ananikov V.P., Musaev D.G., Morokuma K. // Organometallics. 2005. V. 24. № 4. P. 715.
32. Ananikov V.P., Musaev D.G., Morokuma K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. P. 5390.
33. Olivares A.M., Weix D.J. // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 7. P. 2446.
34. Ackerman L.K.G., Lovell M.M., Weix D.J. // Nature. 2015. V. 524. № 7566. P. 454.

Catalytic C(sp²)-C(sp³) Cross-Electrophile Coupling in Pt^{II}-NaI-C₂H₃I-CH₃I-acetone System

T. V. Krasnyakova^{1,*}, D. V. Nikitenko¹, S. A. Mitchenko¹

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, 70,
R. Luxembourg str., Donetsk, 283048 Russia

*e-mail: ktv_@list.ru

A new catalytic system for reductive C(sp²)-C(sp³) cross-electrophile coupling of was designed: Pt^{II} iodo complexes in acetone solution containing an excess of NaI catalyzes the coupling of methyl iodide with vinyl iodide to form propylene. In parallel, the product of C(sp²)-C(sp²) coupling, 1,3-butadiene, is released in minor amounts. The total yield of the products based on the consumed vinyl iodide is almost quantitative. Under conditions of a large excess of methyl iodide, kinetics of vinyl iodide uptake follows pseudo-first-order law. The cross-coupling proceeds in a sequence of steps: oxidative addition of CH₃I to Pt^{II} iodo complexes to form methyl Pt^{IV} species – reduction of the latter with I⁻ into the corresponding Pt^{II} derivative – oxidative addition of C₂H₃I to the last one – reductive elimination of propylene from the intermediate methyl vinyl Pt^{IV} complex.

Keywords: vinyl iodide, methyl iodide, cross-electrophile coupling, catalysis, platinum(II) iodo complexes, reaction mechanism

УДК547:546.98:541.128

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. Д. С. Суслов^{a,b,*}, М. В. Пахомова^{a,b}, М. В. Быков^{a,b},Т. С. Орлов^{b,c}, З. Д. Абрамов^{a,b}, А. В. Сучкова^b, П. А. Абрамов^d^aФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия^bФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, НИИ нефте- и углехимического синтеза,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия^cФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Институт высоких технологий, ул. Лермонтова, 83, г. Иркутск, 664074 Россия^dФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 09.08.2023 г.

После доработки 05.10.2023 г.

Принята к публикации 05.10.2023 г.

В работе представлены результаты исследования каталитических свойств систем на основе комплексов с $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n][\text{BF}_4]_m$ (где $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $n = 2, m = 1$: $\text{L} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$, трифенилфосфин, $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$ (TFR); $n = 1, m = 1$: $\text{L} = 1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$, $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$, $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$, $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$; $n = 1, m = 2$ или 3 : $\text{L} = 1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$) в аддитивной гомо- и сополимеризации норборнена (НБ) и его производных. Установлено, что эти комплексы могут быть активированы кислотами Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ или AlCl_3). В полимеризации норборнена производительность каталитической системы $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ может достигать $188800 \text{ моль}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1}$. В присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2][\text{BF}_4]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ или TFR) изучена гомополимеризация 5-метоксикарбонилнорборнена, а также сополимеризация НБ с 5-метоксикарбонилнорборненом или 5-фенилнорборненом. Предложена гипотеза формирования катализатора по маршруту внутримолекулярной перегруппировки лиганда $\eta^5\text{-Cp}$ в $\eta^1\text{-Cp}$ форму при взаимодействии с кислотой Льюиса. Строение комплекса $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFR})_2]\text{BF}_4$ (I) определено методом РСА. В кристаллической структуре I координационная сфера палладия характеризуется незначительным искажением плоско-квадратной геометрии центрального атома, циклопентадиенный фрагмент находится в заслоненной конформации. На основе данных РСА оценена стерическая затрудненность лиганда TFR (конический угол составляет 149°).

Ключевые слова: норборнен, циклопентадиен, палладий, аддитивная полимеризация, эфират трифторида бора

DOI: 10.31857/S0453881124010058, EDN: GZYHNB

Сокращения и обозначения: $A_{\text{ср}}$ — средняя активность каталитических систем, рассчитанная как отношение массы образовавшегося полимера ко времени реакции и количеству загруженного соединения переходного металла; dpprf — $1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$; dppr — $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$; dpprb — $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$; dpprpt — $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$; dpprh — $1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$; ТОМРР — $\text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$; ТОН — число оборотов катализатора; TFR — $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$; НБ — норборнен; НБЭ — 5-метоксикарбонилнорборнен; ФНБ — 5-фенилнорборнен; ТГФ — тетрагидрофуран; РСА — рентгеноструктурный анализ; M_n — средневязкостный молекулярный вес; M_w — средневесовой молекулярный вес; M_n — среднечисловой молекулярный вес; (М)МАО — модифицированный метилалюмоксан.

ВВЕДЕНИЕ

Гомо- и сополимеры циклоолефинов обладают рядом привлекательных характеристик, включая высокую прозрачность, низкое влагопоглощение, высокую температуру стеклования, а также термическую и химическую стабильность [1–3]. В настоящее время полимеры на их основе уже используются в промышленности в качестве сорбентов, высокопрозрачных и упаковочных материалов [3].

Норборнен (НБ) и его производные (НБ-Р) — доступный и перспективный класс циклоолефи-

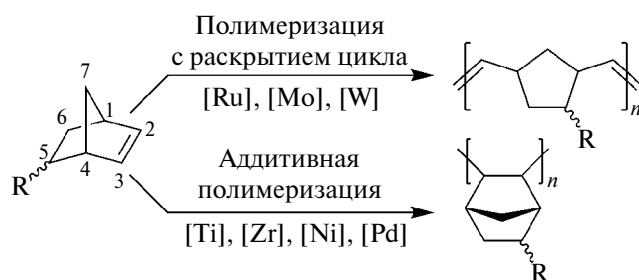


Схема 1. Основные пути полимеризации НБ и его производных, а также нумерация атомов углерода в молекуле мономера.

нов для применения в качестве мономеров [4–7]. Их источниками являются крупнотоннажные продукты нефтепереработки: цикlopentadiен, этилен, алкены [3]. Существуют два основных метода полимеризации циклоолефинов. Первый – полимеризация с раскрытием цикла под действием катализаторов метатезиса (схема 1) [3, 5, 7, 8–10], который хорошо разработан благодаря работам групп Шрока (Schrock R. R.) [8, 11], Граббса (Grubbs R. H.) [12–14], Ховейды (Hoveyda A. H.) [15, 16] и др. Метатезисные полимеры используются в качестве маслопоглотителей, вибро- и звукопоглощающих материалов, а также материалов с повышенной ударной вязкостью и коррозионной стойкостью. Коммерчески доступные катализаторы на основе комплексов рутения [10] обладают высокой каталитической активностью, устойчивостью к функциональным группам.

Второй путь полимеризации циклоолефинов – по каталитической реакции присоединения (аддитивная полимеризация, схема 1) [3–5, 7], образующиеся при этом полимеры не содержат двойных связей. Аддитивные полимеры норборнена (ПНБ) и его производных проявляют комбинацию уникальных свойств (таких, например, как высокая прозрачность, низкое двойное лучепреломление, показатель преломления на длине волны 589 нм от 1.49 до 1.65, химическая стойкость по отношению к кислотам и щелочам, температура начала разложения 420°C), что делает их привлекательными для применения в оптике и микроэлектронике, мембранном газоразделении и переработке [1–3, 17]. В промышленности аддитивные полимеры НБ и его производных выпускаются компанией “Promerus LLC” (США) с использованием каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля. Тем не менее аддитивная полимеризация циклоолефинов ряда НБ (особенно

с полярной функциональной группой) – сложный для реализации процесс, и для него еще не разработаны катализаторы, которые могли бы сравниться по эффективности с катализаторами Граббса для метатезисной полимеризации. Таким образом, задача поиска новых каталитических систем, обладающих высокой активностью и толерантностью к функциональным группам, остается актуальной.

Каталитические системы, основанные на соединениях переходных металлов (Ti, Zr, Ni и Pd), используются для аддитивной полимеризации мономеров норборненового ряда [4, 5, 7]. Обычно для их активации применяются бор- и/или алюминийорганические соединения. Однако эти элементоорганические сокатализаторы чувствительны к кислороду и влаге, часто пиррофорны и не всегда доступны, а также увеличивают количество остатков активатора в полученном полимере [18]. По аналогии с металлоценовыми катализаторами полимеризации α -олефинов [19], наиболее перспективными для полимеризации НБ и его производных представляются каталитические системы на основе катионных таллоорганических комплексов палладия со связью металл–углерод, модифицированных стабилизирующим лигандом(ами) и слабо координирующим анионом. Как правило, такие катализаторы представлены двухкомпонентными системами, в наиболее распространенном варианте используют реакцию замещения атома галогена (например, применяя AgBF_4 или $\text{NaBAg}_4^{\text{F}}$) в нейтральном комплексе, содержащем связь Pd–C, в присутствии лабильного лиганда или непосредственно субстрата [4, 5, 7]. Однокомпонентные катализаторы для полимеризации норборненов встречаются нечасто и, за редким исключением [20], проявляют низкую каталитическую активность [5]. Имеется достаточно большое количество примеров реализации такой концепции формирования каталитических систем. Наиболее известные из них включают катализаторы на основе метильных [21–23], π -аллильных [24–26], η^3 - α -замещенных-бензильных [27], а также циннамильных комплексов палладия [20, 28, 29], часто модифицированных объемными фосфорорганическими или N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. В свою очередь, цикlopentadiенильные комплексы палладия практически не изучены в качестве предшественников катализаторов для полимеризации норборнена. Известны лишь две работы, посвященные исследованию катали-

тической активности систем в полимеризации НБ на основе нейтральных комплексов состава $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)$ [30], $\text{Pd}(\text{Cp})(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)$ и $\text{Pd}(\eta^3\text{-аллил})(\text{Cp})$ [31] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) в сочетании с модифицированным метилалюмоксаном ((М)MAO) и/или $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

Ранее [32] нами был предложен новый маршрут синтеза катионных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия с третичными фосфинами по реакции между ацетилацетонатными комплексами палладия и циклопентадиеном в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Также было показано [32], что комплекс состава $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{ТОМРР})_2]\text{BF}_4$ проявляет в индивидуальном виде высокую активность в полимеризации фенилацетилен (до $8.9 \times 10^3 \text{ г}_{\text{фенилацетилен}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$). В настоящей работе мы впервые изучили гомо- и сополимеризацию НБ, 5-метоксикарбонилнорборнена (НБЭ) и 5-фенилнорборнена (ФНБ) в присутствии катализаторов на основе комплексов состава $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$ ($n = 2, m = 1$: $\text{L} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$, трифенилфосфин, $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$; $n = 1, m = 1$: $\text{L} = 1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$, $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$, $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$, $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$; $n = 1, m = 2$ или 3 : $\text{L} = 1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все операции проводили в атмосфере очищенного аргона (о.с.ч., “Арника-Пром-Сервис”) или в вакууме с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Исходные реагенты получали из коммерчески доступных источников (“Acros Organics”, “Sigma-Aldrich”, “ABCR” или “Вектон”). Аргон (“Арника-Пром-Сервис”) перед применением очищали пропусканием через колонки, заполненные поглотителем кислорода, оксидом фосфора(V) (ЗАО “Вектон”), КОН (ЗАО “Вектон”) и молекулярными ситами $4 \text{ \AA}$ (“Aldrich”). Диэтиловый эфир, норборнен и толуол очищали перегонкой в атмосфере аргона над натрием в присутствии бензофенон-кетила, хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан очищали перегонкой над гидридом кальция. Растворители хранили над цеолитами марки $3 \text{ \AA}$ (“Sigma-Aldrich”). Норборнен хранили в виде раствора в толуоле в запаянных ампулах под аргоном. Эфират трифторида бора (“Вектон”) перегоняли над

гидридом кальция непосредственно перед синтезом. Ацетилацетон отделяли от технического ацетилацетона, содержащего примеси, фракционной разгонкой, собирая фракцию с температурой кипения 132°C . Циклопентадиен получали с помощью термической ретро-реакции Дильса–Альдера из дициклопентадиена (95%, “Acros Organics”), хранили при $T = -18^\circ\text{C}$ и перегоняли непосредственно перед синтезом комплексных соединений. $\text{Pd}(\text{acac})_2$ был синтезирован согласно [33] и очищен перекристаллизацией из ацетона. Комплексы $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{MeCN})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$, $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n]_m[\text{BF}_4]_m$ ($n = 2, m = 1$: $\text{L} = \text{трис}(\text{орто-метоксифенил})\text{фосфин}$, трифенилфосфин, $\text{трис}(2\text{-фурил})\text{фосфин}$; $n = 1, m = 1$: $\text{L} = 1,1'\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{ферроцен}$, $1,3\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пропан}$, $1,4\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{бутан}$, $1,5\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{пентан}$; $n = 1, m = 2$ или 3 : $\text{L} = 1,6\text{-бис}(\text{дифенилфосфино})\text{гексан}$) были получены по предложенным ранее методикам [32, 34–38].

Синтез 5-фенилнорборнена [39] проводили в автоклаве при $T = 170^\circ\text{C}$ в течение 130 мин после установки температуры реакции. В автоклав загружали 28 мл (0.21 моль) дициклопентадиена и 74 мл стирола (0.65 моль). По окончании реакции реакционной смеси давали остыть, а затем дважды разгоняли на вакууме. Получили 12 г фенилнорборнена. Соотношение *экзо/эндо*-изомеров (мол. %) составляло 22/78. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР соответствовали литературным [39].

Синтез 5-метоксикарбонилнорборнена [40] осуществляли в автоклаве при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 6 ч после установки температуры реакции. В автоклав загружали 41 мл дициклопентадиена, 65 мл метилакрилата и 0.58 г гидрохинона. По окончании реакции реакционной смеси давали остыть, а затем дважды разгоняли на вакууме. Получили 50 г продукта. Соотношение *экзо/эндо*-изомеров (мол. %) составляло 51/49. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР соответствовали литературным [40].

Каталитические эксперименты

Описание общей процедуры полимеризации норборнена и его производных. В стеклянных реакторах, снабженных магнитными мешалками, в атмосфере аргона готовили растворы Pd-катализатора и сокатализатора (в большинстве опытов – эфирата трифторида бора) в 1,2-дихлорэтаноле. Затем в отдельном реакторе готовили каталитическую систему, добавляя последовательно растворы комплекса палладия и кислоты

Льюиса в требуемых соотношениях; полученную смесь тщательно перемешивали. Далее в стеклянный реактор с винтовой крышкой вводили предварительно продутым аргонem шприцем расчетные количества раствора мономера и растворителя. После реактор помещали в масляную баню при температуре опыта. Реакцию инициировали добавлением раствора катализатора, образцы выдерживали в течение требуемого времени и при нужной температуре. Через расчетное время реакционную смесь переносили в стакан с подкисленным этанолом для осаждения полимера. Образовавшийся продукт отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в течение 6 ч (1 мм рт. ст., $T = 80^\circ\text{C}$). Образцы растворимых полимеров дополнительно переосаждали из их растворов в толуоле и снова сушили в вакууме, после чего определяли выход полимера гравиметрически. Идентификацию продуктов проводили методом ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии,

спектры полученных полимеров аналогичны ранее опубликованным данным [22, 41, 42].

Методы анализа

Молекулярный вес образцов полимеров относительно полистирольных стандартов определяли на приборе Dionex UltiMate 3000 (“Thermo”, США) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), колонка Phenogel Linear 100–10000 K (“Phenomenex”, США), растворитель – тетрагидрофуран (ТГФ). Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-1 (“Экрес”, Россия) по методике [43], растворитель – 1,2,4-трихлорбензол, $T = 135^\circ\text{C}$, для расчетов средне-вязкостного молекулярного веса (M_η) по уравнению Марка–Куна–Хаувинка использовали параметры для полинорборнена из данных работ [44, 45]. Элементный анализ был проведен с помощью прибора CHN Flash EA 1112 (“Thermo”, США). Хромато-масс-спектроме-

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры $\text{III} \cdot \text{MeCN}$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{NO}_6\text{P}_2\text{Pd}$
M_r	763.68
Сингония, пр. гр.	орторомбическая, $Pna2_1$
$a, b, c, \text{\AA}$	18.5875(4), 18.9206(4), 8.9592(2)
$V, \text{\AA}^3$	3150.83(12)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.610
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0.76
$F(000)$	1536
Размер кристалла, мм	$0.45 \times 0.06 \times 0.02$
Область сканирования по 2θ , град	$\theta_{\text{max}} = 30.5, \theta_{\text{min}} = 2.4$
Диапазон индексов hkl	$-23 \leq h \leq 26$ $-27 \leq k \leq 26$ $-12 \leq l \leq 11$
N_{hkl} измеренных/независимых	43500/9282
R_{int}	0.079
N_{hkl} с $I > 2\sigma(I)$	6763
Добротность по F^2	0.96
R -факторы ($I > 2\sigma(I)$)	0.039
R -факторы (по всем отражениям)	0.064
Полнота сборки, %	99.8
Остаточная электронная плотность max/min, $\text{e}/\text{\AA}^3$	0.47/–0.72

Программное обеспечение: APEX3 (Bruker-AXS, 2016), SAINT (Bruker-AXS, 2016), SHELXT 2014/5 (Sheldrick, 2014), SHELXL2019/3 (Sheldrick, 2017), ShelXle (Hübschle, 2011), CIFTAB-2014/2 (Sheldrick, 2014).

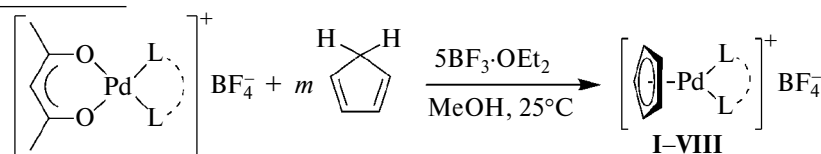
трию образцов мономеров выполняли на приборе QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония), капиллярная колонка GSBP-5MS (“GS-Tek”, США). Спектры ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F ЯМР регистрировали на спектрометре X-Pulse (“Oxford Instruments”, Великобритания) при 40°C . Для спектров ЯМР ^1H частота регистрации составляла 59.9 МГц. Сигналы в спектрах ПМР относили по остаточным протонам соответствующих растворителей. ИК-спектры записывали на спектрометре Инфралюм ФТ-801 (“Симекс”, Россия).

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Дифракционные данные для монокристалла соединения **III** получены при 150 К на монокристалльном дифрактометре D8 Venture (“Bruker”, Германия) с детектором CMOS PHOTON III с использованием монохроматического MoK_α -излучения, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Интенсивности отражений измерены методом ϕ - и ω -сканирования узких фреймов. Поглощение учтено эмпирически в программе SADABS (набор ПО Bruker Apex3: Apex3, SADABS-2016/2 и SAINT, версия 2018.7-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2017), кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с применением SHELXT [46] и уточ-

нены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении с использованием SHELX 2019/3 [47] в программе ShelXle [48]. Позиции атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Данные о межатомных расстояниях и валентных углах, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2287480; данные могут быть получены по запросу по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>? непосредственно в Кембриджском банке структурных данных, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; факс: (+44) 1223-336-033; или e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия(II) с циклопентадиеном в присутствии эфира трифторида бора были получены комплексы палладия **I–VIII** (схема 2) с использованием методик, предложенных нами ранее в [32].



L = TOMPP (**I**); PPh_3 (**II**); TFH (**III**);

$\widehat{\text{L}}$ L = dppf (**IV**); dppp (**V**); dppb (**VI**); dpppt (**VII**); dp-ph (**VIII**).

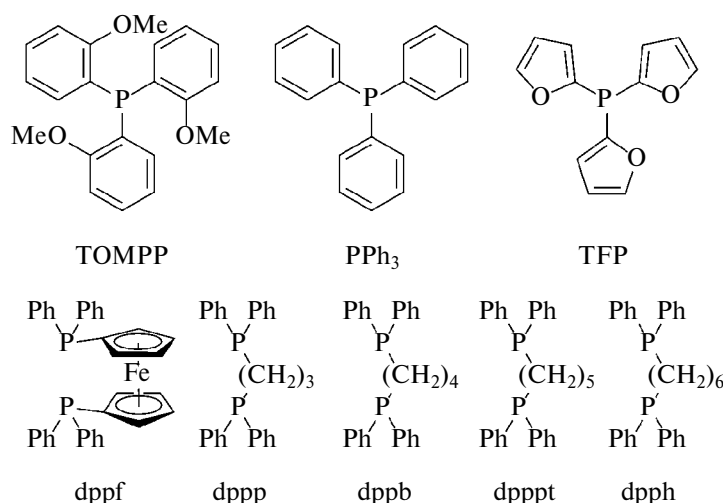


Схема 2. Схема синтеза и нумерация комплексов палладия, а также обозначения, использованные для лигандов.

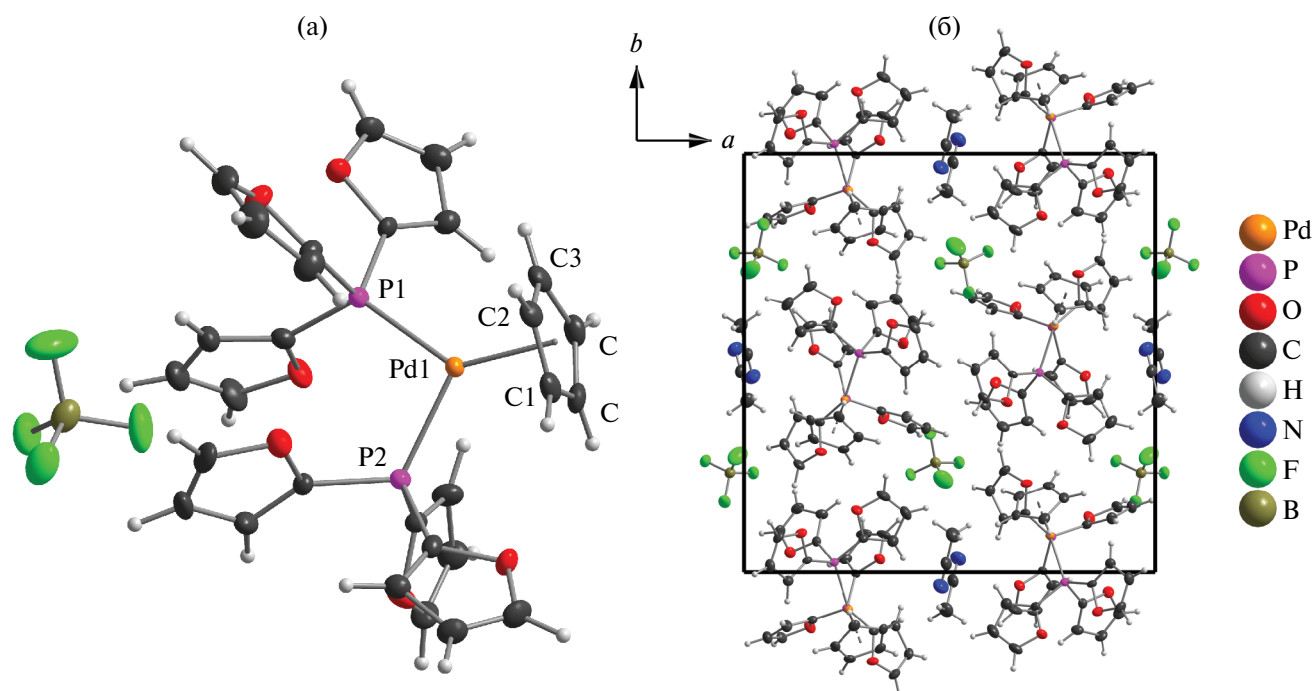


Рис. 1. (а) – Молекулярная структура комплекса **III**·MeCN по данным РСА, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности, молекула растворителя не показана для наглядности; (б) – общий вид структуры в направлении оси (с).

Для **III** в форме моносолювата (MeCN) был получен пригодный для анализа монокристалл и определена кристаллическая структура по данным РСА. Структурные исследования показали, что обсуждаемое соединение кристаллизуется в пространственной группе $Pna2_1$, ромбической сингонии, параметр Флэка – 0.030(14). В комплексе **III**·MeCN атом Pd(II) (рис. 1) координирован атомами углерода и двумя атомами фосфора, принадлежащими η^5 -циклопентадиенильному и *цис-бис*-фосфиновым лигандам, соответственно, и лежащими в вершинах искаженного квадрата. Вершины координационного полиэдра в этом случае формально образованы, помимо атомов фосфора, атомом C3 и центроидом, размещенным между парой атомов C1 и C5 циклопентадиенильного лиганда. Выход атома C3 из плоскости P1–Pd–P2 составляет 0.028 Å, а выход центроида не превышает 0.080 Å. Согласно классификации типов конформации для полусэндвичевых комплексов переходных металлов [49], такое расположение циклопентадиенильного цикла относительно плоскости L–M–L характерно для заслоненной (или цисоидной) конформации обсуждаемых структурных фрагментов. Аналогичный тип конформации по данным РСА сообщали для комплексных катионов *цис-бис*-фосфиновых комплексов палладия, например, $[Pd(Cp)(PPh_3)_2]^+$ и $[Pd(Cp)(PMe_2Ph)_2]^+$

[32, 50, 51], в то же время для комплексных катионов типа $[Pd(Cp)(P^*P)]^+$ (где $P^*P = dppe, dppr, dppb$) типична заторможенная конформация циклопентадиенильного лиганда [32, 50–52].

Для структуры **III** также можно отметить, что плоскость, содержащая металл и два атома фосфора лиганда, почти перпендикулярна (89.77°) к плоскости, проведенной через атомы C1, C2, C4 и C5 кольца Cp. При этом атом C3, находящийся в вершине координационного многогранника, выходит из плоскости, образованной остальными атомами углерода циклопентадиенила, на 0.126 Å. Таким образом, расстояние Pd1–C3, равное 2.239(4) Å, оказывается несколько короче расстояний Pd1–C1, Pd1–C2, Pd1–C4 и Pd1–C5 (2.309(4), 2.342(4), 2.327(4), 2.275(4) Å соответственно). Стерическая загруженность координационной сферы палладия двумя молекулами *трис*(2-фурил)фосфина (TFP) характеризуется валентным углом $\angle P1-Pd1-P2 = 98.14(4)^\circ$, что несколько выше известных аналогов (сравн. $\angle P1-Pd1-P2 = 96.85^\circ$ для $[Pd(acac)(TFP)_2]BF_4$ и 93.88° для *цис*- $Pd(TFP)_2Cl_2 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ [53, 54]). Длины связей Pd–P находятся в интервале 2.254(1)–2.257(1) Å и незначительно удлинены по сравнению с литературными аналогами (для $[Pd(acac)(TFP)_2]BF_4$: $l(Pd-P) = 2.2406(8)–2.2500(8)$ Å; для *цис*- $Pd(TFP)_2Cl_2 \cdot 0.5CH_2Cl_2$: $l(Pd-P) = 2.2329(10)–2.2613(9)$ Å [53, 54]).

Анализ межатомных расстояний свидетельствует о наличии коротких контактов между атомами фтора тетрафтороборатного аниона и атомами водорода *трис*-2-фурилфосфиновых лигандов ($l = 2.355 \dots 2.552 \text{ \AA}$, что меньше суммы соответствующих Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов H и F ($2.67 \text{ \AA}$)). Анализ длин связей и углов иона $[\text{BF}_4]^-$ указывает на небольшое искажение его тетраэдрической геометрии (например, $l(\text{B1}-\text{F}i) = 1.360(7) \dots 1.393(6) \text{ \AA}$). Это можно объяснить наличием слабых нековалентных взаимодействий между атомами H ароматических заместителей и атомами F.

Полимеризация норборнена и его производных

Комплексы палладия I–VIII были протестированы в качестве предшественников катализаторов полимеризации норборнена. В индивидуальном виде комплексы не активны, однако обнаружено, что исследуемые Pd-комплексы при добавлении эфира трифторида бора к реакционной смеси катализировали полимеризацию НБ. Этот факт оказался неожиданным, т.к. ранее [30, 31] было показано, что для активации нейтральных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия необходимо применение традиционных бор- и/или алюминийорганических сокатализаторов. Средняя (или кажущаяся) активность ($A_{\text{ср}}$) каталитических систем типа (I–VIII)/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, рассчитанная как отношение массы образовавшегося полимера ко времени реакции и количеству загруженного соеди-

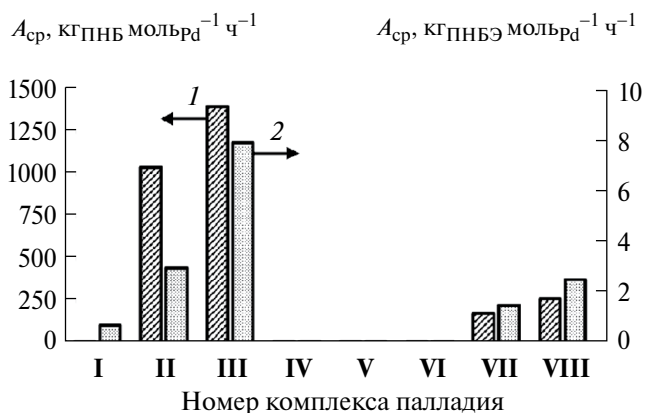


Рис. 2. Результаты полимеризации НБ (1) и НБЭ (2) в присутствии каталитических систем состава (I–VIII)/ $25\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Условия реакции: 1 – для полимеризации НБ: $n(\text{Pd}) = 3 \text{ мкмоль}$, $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ мин}$, $[\text{НБ}]_0 = 4.8 \text{ моль/л}$, растворитель – толуол; 2 – для полимеризации НБЭ: $n(\text{Pd}) = 1.8 \text{ мкмоль}$, $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 2000$, $T = 75^\circ\text{C}$, $t = 24 \text{ ч}$, $[\text{НБЭ}]_0 = 3.8 \text{ моль/л}$, растворитель – толуол.

нения переходного металла ($\text{кг}_{\text{ПНБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$), существенно зависит от природы фосфорорганического лиганда при палладии (рис. 2). Необходимо отметить, в данной серии экспериментов время полимеризации было преднамеренно ограничено 5 мин. По истечении его полимеризацию останавливали добавлением этилового спирта. Несмотря на то, что катализаторы “живут” дольше, такое короткое время реакции (с конверсией ниже 40%) позволяет более корректно сравнивать среднюю активность катализатора. На рис. 3 представлены зависи-

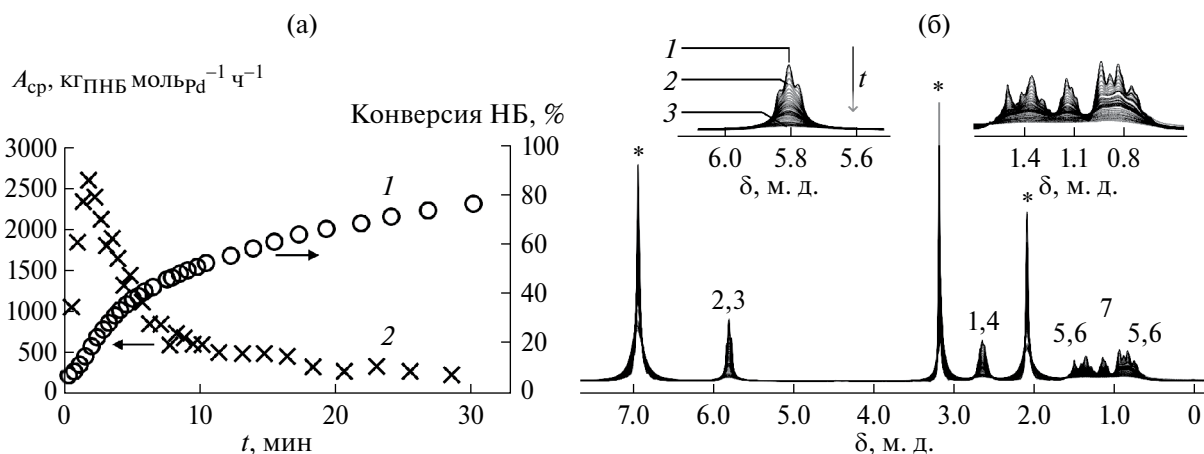


Рис. 3. (а) – Зависимость конверсии НБ (1) и активности (2) от времени реакции полимеризации НБ; (б) – ^1H ЯМР спектры реакционной смеси в зависимости от времени реакции (1 – 0.4 мин, 2 – 2.0 мин, 3 – 30.0 мин; * – сигналы от растворителя в спектре; сигналы от НБ пронумерованы согласно схеме 1). Условия реакции: каталитическая система – II/ $25\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $n(\text{Pd}) = 1.25 \text{ мкмоль}$, $[\text{НБ}]_0 = 4.0 \text{ моль/л}$; $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$, $V_0 = 0.8 \text{ мл}$, $T = 40^\circ\text{C}$, растворитель – $V_{\text{толуол}} : V_{1,2\text{-дихлорэтан}} = 3.75 : 1$.

мости конверсии НБ и активности от времени полимеризации, полученные по убыви концентрации сигналов от двойных связей мономера согласно данным ^1H ЯМР с последующим дифференцированием. Хотя формально интегральная кинетическая кривая в целом линеаризуется в типичных для реакции второго порядка координатах $[\text{НБ}]^{-1} = f(t)$ с $R^2 = 0.996$, характер зависимости более сложный. Следует отметить, что полимеризация НБ действительно гомогенна только в самом начале, и реакционная смесь становится более вязкой со временем, что приводит к снижению скорости реакции за счет уменьшения скорости диффузии НБ к активному центру. При образовании ПНБ активный комплекс все больше внедряется в полимерную матрицу, что может вести к диффузионно контролируемой реакции. Ранее на примере реакции полимеризации этилена под действием цирконоценовых катализаторов было показано [55], что в режиме, контролируемом диффузией, катализаторы независимо от состава и структуры управляющих лигандов будут демонстрировать близкую активность из-за более быстрого внедрения мономера по связи металл–углерод по сравнению с диффузией.

В ряду комплексов палладия **I–III** с монофосфинами активность обсуждаемых каталитических систем в полимеризации НБ (рис. 2) возрастает со снижением основности и, вероятно, стерической загруженности лигандов (электронный параметр ($\nu_{\text{Ni(CO)}}$) и конический угол по Толману в ряду лигандов ТОМРР , PPh_3 , TFP составляют согласно литературным данным 2058, 2069, 2078 см^{-1} [56–58] и 176° , 145° , 133° [57, 59, 60] соответственно). Например, комплекс **III** демонстрирует при 25°C среднюю активность в $1400 \text{ кг}_{\text{ПНБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. В то же время введение в координационную сферу палладия дифосфинов (комплексы **IV–VIII**, рис. 2) приводит к существенному падению активности в случае лигандов, образующих шести- и семичленные хелатные циклы, вплоть до полного ее исчезновения в случае dppf . При увеличении размера хелатного цикла дифосфина полимеризационная активность снова увеличивается. Близкие закономерности наблюдались в работе [61], где изучалась каталитическая активность в полимеризации НБ систем состава $\text{Pd}(\text{P}^{\wedge}\text{P})\text{Cl}_2/100\text{MAO}$. При $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dppr}$, dppb активность находилась в диапазоне $1\text{--}2 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, при $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dpppt}$ – $91 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ [61]. Выявленные в нашем исследовании закономерности связаны с несколькими тенденциями. Так, ранее

было высказано предположение [61], что лиганды с относительно большим натуральным углом захвата (bite angle), такие как dppr (91° , [62]), dppb (98° , [62]), dppf (101° , [63]), могут обеспечивать меньшее пространство в координационной сфере переходного металла, а также большие стерические препятствия для полимеризации норборнена по механизму миграционного внедрения и, следовательно, снижать активность полимеризации. В качестве противоположной тенденции наблюдаемое повышение активности при использовании более крупных лигандов, таких как dpppt и dpph , может быть объяснено уменьшением хелатного эффекта, что приводит к более легкому раскрытию хелатного кольца, которое дополнительно усилено взаимодействием с кислотой Льюиса. С другой стороны, следует иметь в виду, что в бидентатах, содержащих 1,5-пентановые и более протяженные мостики, лиганды проявляют свойства экзо-бидентатов, т.е. склонны к образованию биметаллических комплексов с мостиково-связанными фосфинами [32, 61]. Последние по своим стерическим параметрам [36] близки к аналогичным по составу монофосфиновым комплексам палладия.

Комплекс **II** был выбран для изучения влияния условий реакции, таких как температура, концентрация катализатора и природа кислоты, на выход ПНБ и среднюю активность (табл. 2, рис. 4). Увеличение количества сокатализатора ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) в реакционной смеси приводит к существенному росту средней активности катализатора (рис. 4а). Так, при отношении $[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 200$, конверсия мономера в полимер за 5 мин реакции достигает 61.5%, что соответствует активности в $3450 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Замена эфирата трифторида бора на AlCl_3 (в форме раствора безводного AlCl_3 в дихлорэтане) также ведет к активации каталитического предшественника, однако активность каталитической системы оказывается несколько меньшей. В свою очередь, при добавлении кислоты Бренстеда ($\text{H}(\text{OEt}_2)_2 \cdot \text{BF}_4$) в интервале отношений $[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 1\text{--}100$ в качестве сокатализатора образуются малоактивные катализаторы (активность не превышает $50 \text{ кг}_{\text{НБ}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$). Стоит отметить, что добавление $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ или AlCl_3 к фиолетовым растворам комплекса **II** приводило к быстрому изменению цвета на светло-коричневый или желтый. Это позволяет предположить, что η^5 -циклопентадиенильные комплексы палладия превращаются в другие формы палладия, например, в η^1 -циклопентадиенильные

Таблица 2. Результаты полимеризации НБ в присутствии каталитической системы состава $\Pi/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2^*$

№	$[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0$	$[\text{В}]_0 : [\text{Pd}]_0$	$n(\text{Pd})$, мкмоль	T , °C	t , мин	$[\text{НБ}]_0$, моль/л	Выход, %	TON	$A_{\text{ср}}$
1	5000	50	3.0	25	5	4.8	29	1420	1600
2	10000	50	1.5	25	10	4.8	25	2480	1400
3	15000	50	1.0	25	15	4.8	20	2990	1120
4	20000	50	0.8	25	20	4.8	16	3260	920
5	40000	50	0.4	25	40	4.8	8	3160	445
6	80000	50	0.2	25	80	4.8	5	4000	280
7	19000	50	1.5	30	9	7.5	12	2340	1470
8	19000	50	1.5	50**	9	7.5	34	6740	4230
9	19000	50	1.5	70***	9	7.5	48	9480	5960
10	19000	50	1.5	90****	9	7.5	46	9200	5780
11	16000	100	4.0	70	20	7.5	87	13900	3920
12	80000	100	0.8	70	330	7.5	48	38400	656
13	80000	100	0.8	70	1030	7.5	96	76800	420
14	160000	100	0.4	70	1030	7.5	32	51200	280
15	320000	100	0.2	70	5640	7.5	59	188800	188

*Растворитель – толуол; $A_{\text{ср}}$ – средняя активность, $\text{кг}_{\text{ПНБ}} \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

** $M_{\eta} > 1.0 \times 10^6$ Да (образец частично растворим в 1,2,4-трихлорбензоле при 135°C, определение молекулярной массы выполнено для растворенной фракции ПНБ). Оценено на основании определения характеристической вязкости (135°C, 1,2,4-трихлорбензол) по уравнению Марка–Куна–Хаувинка с использованием параметров уравнения для полинорборнена [44, 45].

*** $M_{\eta} = 1.1 \times 10^6$ Да.

**** $M_{\eta} = 0.89 \times 10^6$ Да.

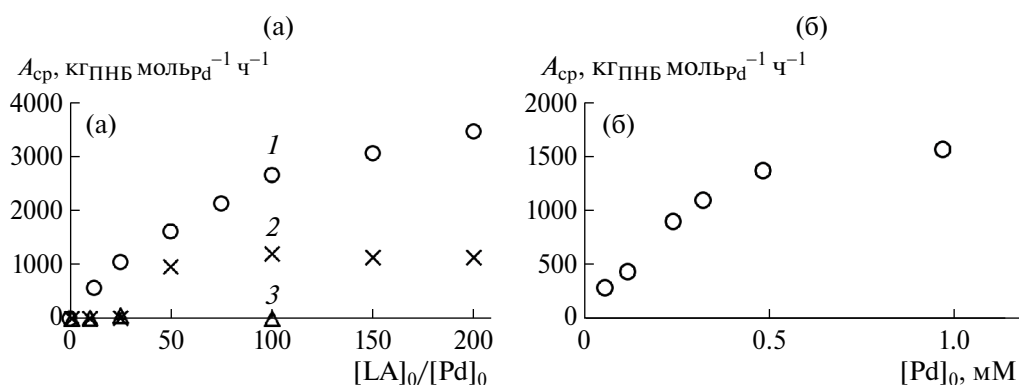


Рис. 4. Зависимость средней активности катализатора в полимеризации НБ: (а) – от молярного соотношения и природы кислоты в реакционной смеси ($\text{LA} = \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1), AlCl_3 (2); $\text{H}(\text{OEt}_2)_2 \cdot \text{BF}_4$ (3)); (б) – от начальной концентрации Π . Условия реакции: (а) – каталитическая система – $\Pi/m\text{LA}$, $n(\text{Pd}) = 3$ мкмоль, $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 5000$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 5$ мин, $[\text{НБ}]_0 = 4.8$ моль/л, растворитель – толуол; (б) – каталитическая система – $\Pi/50\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{НБ}]_0 = 4.8$ моль/л, остальные условия см. оп. 1–6 в табл. 2.

изомеры, хлоридные или фторидные комплексы (алкильные и галогенидные комплексы палладия с трифенилфосфином окрашены в желтый цвет). При добавлении $\text{H}(\text{OEt}_2)_2 \cdot \text{BF}_4$ окраска раствора комплекса Π сохранялась фиолетовой. Как видно из графика на рис. 4б, средняя активность каталитической системы $\Pi/50\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ возрастает

с ростом концентрации катализатора в реакционной смеси. Наблюдаемая зависимость линейаризуется в координатах $A_{\text{ср}}^{-1} - [\text{Pd}]_0^{-1}$ ($R^2 = 0.980$) и может быть описана эмпирическим уравнением: $A_{\text{ср}} = [\text{Pd}]_0 / (1.815 \times 10^{-7} + 4.09 \times 10^{-4} [\text{Pd}]_0)$. Таким образом, при высоких молярных отношениях $[\text{НБ}]_0 : [\text{Pd}]_0$ (табл. 2, опыты 1–6) катализа-

тор сохраняет каталитическую активность, однако требуется увеличение времени реакции для достижения существенных значений конверсии НБ в полимер. Также было исследовано влияние температуры реакции на $A_{\text{ср}}$ и M_n . Для комплекса **II** наибольшая каталитическая активность, до $5960 \text{ кг}_{\text{НБ}} \cdot \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, получена при 70°C (табл. 2, опыт 9). При более высокой температуре 90°C обнаружено снижение этого показателя, вероятно, из-за разложения или нестабильности активных комплексов (табл. 2, опыт 10). При температуре опыта 70°C и отношении $[B]_0 : [Pd]_0 = 100$ удалось существенно уменьшить концентрацию комплекса **II** и, следовательно, понизить мольное содержание палладия в смеси практически до 3 ppm (табл. 2, опыт 15). При этом производительность катализатора составила $\text{TON} = 188800$, что находится на уровне лучших показателей для известных катализаторов аддитивной полимеризации НБ (для сравнения, $\text{TON} = 186000$ [31]; $\text{TON} = 215000$ [20]).

Для нескольких образцов ПНБ, синтезированных при повышенных температурах, мы смогли измерить вязкость растворов и рассчитать средневязкостные молекулярные веса продуктов, которые достигали $M_n = 1.1 \times 10^6$ Да. Полученные образцы ПНБ в большинстве своем не растворимы в доступных для ВЭЖХ растворителях (толуол, ТГФ, хлороформ, 1,2-дихлорэтан), что не позволяет выполнить определение молекулярно-весовых характеристик полимера методом гель-проникающей хроматографии. Стоит отметить, что образование нерастворимых ПНБ в присутствии палладиевых катализаторов — явление довольно распространенное, и обычно его объясняют [30] получением полимеров с чрезвычайно высокой молекулярной массой, которая может быть обусловлена дополнительным сшиванием цепей по механизму катионной полимеризации. Анализ ПНБ был проведен методом ИК-спектроскопии в таблетке KBr, и полученные спектральные данные хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее для аддитивных ПНБ [64].

Для оценки способности каталитических систем типа $(\text{I–VIII})/n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ инициировать аддитивную полимеризацию циклоолефинов была исследована каталитическая активность в гомо- и сополимеризации производных норборненов на примере 5-метоксикарбонилнорборнена (НБЭ) и 5-фенилнорборнена (ФНБ). Необходимо отметить, что в последнее время

внимание исследователей направлено на синтез и полимеризацию замещенных НБ и их сополимеризацию [4]. Главное достоинство введения заместителей в основную бициклическую структуру НБ заключается в возможности регулировать физические и химические характеристики ПНБ и сополимеров. Замещенные НБ обычно получают реакцией циклоприсоединения циклопентадиена и соответствующих соединений с двойной связью (синтез по реакции Дильса–Альдера), продукты могут содержать до 80% *эндо*-изомерной формы. При этом *эндо*-изомеры замещенного НБ, как правило, менее реакционноспособны, чем соответствующие *экзо*-изомеры [3–5, 7].

Было проведено скрининговое исследование обсуждаемых катионных *цис*(*бис*)фосфиновых и дифосфиновых циклопентадиенильных комплексов палладия в реакции полимеризации НБЭ (рис. 2). Полимеризация этого мономера затрудняется наличием *эндо*-изомера мономера (более 50% исходного субстрата) [22, 42]. Предполагают, что это обусловлено координацией субстрата через атом кислорода к переходному металлу (схема 3) и закрытием необходимого свободного координационного места в *цис*-положении по отношению к активной связи Pd–C [65], при этом наличие в координационной сфере палладия в *транс*-положении к связи Pd–O объемного фосфина или ННС-карбена должно ослаблять такое взаимодействие.

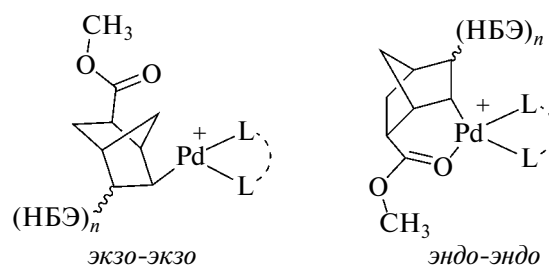


Схема 3. Предполагаемые структуры интермедиатов в полимеризации *экзо*-НБЭ (слева) и *эндо*-НБЭ (справа) согласно [65]. Анион опущен.

Сравнительный анализ экспериментальных данных по каталитической активности в гомополимеризации НБЭ (рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что наибольшую активность в полимеризации НБЭ проявляют системы, содержащие в составе палладиевого комплекса трифенилфосфиновый или *трис*(2-фурилфосфиновый) лиганды. При этом общая тенденция влияния природы фосфорорганического

лиганда на среднюю активность катализатора совпадает с результатами для полимеризации НБ. Любопытным является повышение активности в случае комплекса **III**. Согласно распространенной концепции [22, 65], для эффективной полимеризации НБЭ, содержащего *эндо*-изомер, необходимо наличие в каталитически активном комплексе объемного фосфорорганического или ННС-карбенового лиганда. В тоже время, согласно оценке Андерсена [60], конический угол по Толману для *трис*(2-фурилфосфина) составляет 133° , что не позволяет его классифицировать как стерически затрудненный. В связи с этим мы провели количественную оценку конического угла непосредственно для комплекса **III** на основании данных РСА. Для расчета конического угла лиганда (Θ) использовали значения половинных конических углов заместителей (θ_i). Последние можно определить из координат атомов в молекуле исходя из уравнения, предложенного в [66]: $\theta_i = \alpha + \arcsin(r/d)$, а $\Theta = \frac{2}{3}\Sigma\theta_i$, где α равен максимальному углу между атомами фосфора, металла (Pd) и водорода в заместителе, d – расстояние от металла до соответствующего атома водорода, $r = 1.2 \text{ \AA}$ – Ван-дер-Ваальсовский радиус [67, 68] атома водорода. Для сравнения была проведена также оценка таких углов для комплексов палладия(II) с лигандом TFP на основании литературных данных РСА [53, 54]. Результаты расчета Θ : 149° (**III**), 149° ($[\text{Pd}(\text{acac})(\text{TFP})_2][\text{BF}_4]$) и 147° (*цис*- $\text{Pd}(\text{TFP})_2\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$), из которых следует, что лиганд TFP в комплексах Pd(II) сопоставим по стерической затрудненности с PPh_3 .

Как видно из представленных в табл. 3 данных, как и в случае полимеризации НБ, добавление

эфирата трифторида бора существенно повышает конверсию НБЭ в продукт, однако при увеличении мольного отношения $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ к Pd до 60, напротив, наблюдается снижение каталитической активности. Эта тенденция противоположна таковой для полимеризации НБ. Ее можно объяснить частичной диссоциацией необходимых для превращения *эндо*-изомера НБЭ фосфорорганических лигандов из координационной сферы палладия при высоких отношениях $[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0$. Полученные значения активности каталитических систем состава типа **(I–VIII)**/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ сопоставимы с показателями для эффективных катализаторов полимеризации НБЭ, модифицированных третичными фосфинами, представленных в литературе [22, 31, 69–74], однако меньше, чем соответствующие величины для циннамильных комплексов палладия [20], модифицированных объемными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.

Результаты мониторинга убыви содержания мономеров в реакционной смеси методом ^1H ЯМР при $T = 40^\circ\text{C}$ представлены на рис. 5. Установлено, что этот показатель для двух форм мономеров (*эндо*-НБЭ и *экзо*-НБЭ) имеет практически одинаковые значения, соответствующие их исходному соотношению (1 : 1). Это указывает на то, что каталитическая система **II**/ $12\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ полимеризует оба изомера с близкой скоростью. Кроме того, в реакционной смеси детектируются сигналы от исходного комплекса **II**: триплет от η^5 -циклопентадиенила при 5.0 м. д. с $J_{\text{PH}} = 2.1 \text{ Гц}$ и группа сигналов от трифенилфосфина в диапазоне от 7.0 до 7.5 м. д. Расчет содержания η^5 -циклопентадиенильной группы при палладии демонстрирует снижение ее концентрации

Таблица 3. Результаты полимеризации НБЭ в присутствии каталитической системы состава **II**/ $n\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ *

$[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0$	Выход, %	TON	$A_{\text{ср}},$ $\text{кг}_{\text{НБЭ}} : \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ч}^{-1}$	$M_w/10^3$	M_w/M_n
0	0	—	—	—	—
5	31	160	4.8	21	1.7
10	46	235	7.1	25	1.7
20	68	345	10.5	38	1.6
40	60	300	9.2	30	1.9
60	52	265	8.1	27	1.9

*Условия реакции: $T = 75^\circ\text{C}$, $n(\text{Pd}) = 15.2 \text{ мкмоль}$, $[\text{мономер}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 500$, растворитель – толуол (до общего объема $V_0 = 2.0 \text{ мл}$), время реакции – 5 ч; $A_{\text{ср}}$ – средняя активность; молекулярно-массовые характеристики полимеров оценены по данным ГПХ относительно узкодисперсных стандартов полистирола (растворитель – тетрагидрофуран).

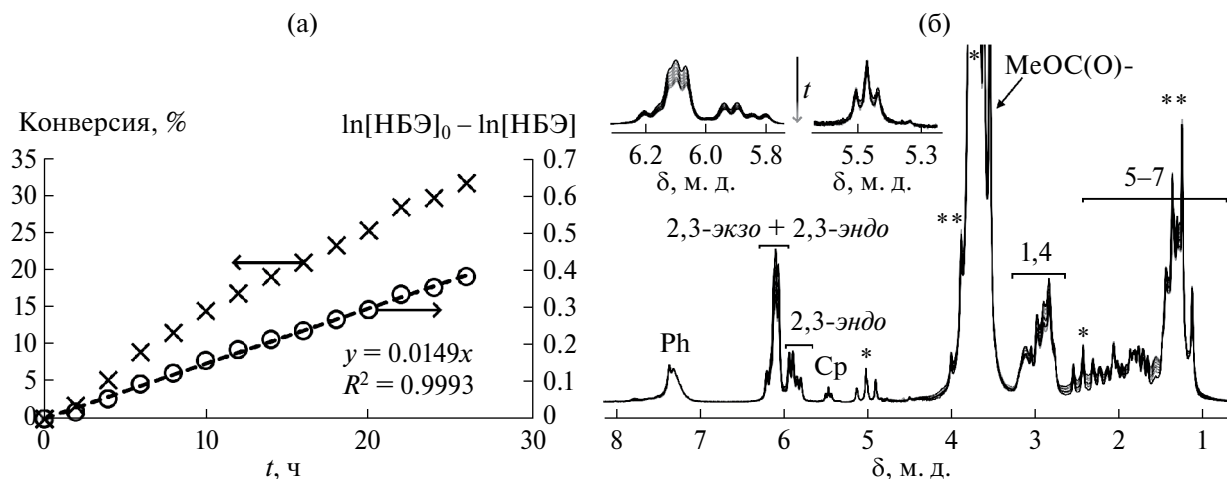


Рис. 5. (а) – Зависимость конверсии НБЭ от времени реакции; (б) – ^1H ЯМР-спектры реакционной смеси в зависимости от времени реакции (* – сигналы от растворителя и его сателлитов ($J(^1\text{H}-^{13}\text{C}) = 155$ Гц) в спектре, ** – сигналы от $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; сигналы от НБЭ пронумерованы согласно схеме 1). Условия реакции: каталитическая система – $\text{II}/12\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $n(\text{Pd}) = 15$ мкмоль, $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 50$, $V_0 = 0.6$ мл, $T = 40^\circ\text{C}$, растворитель – 1,2-дихлорэтан.

в реакционной смеси на 25% через 2 ч и на 40% через сутки от начала реакции. Таким образом, в условиях эксперимента в каталитический цикл вовлекается только некоторая доля исходного комплекса **II**.

С учетом полученных результатов по гомополимеризации НБЭ была исследована активность в сополимеризации норборнена с НБЭ и 5-фенилнорборненом каталитической системы на основе наиболее активного каталитического предшественника **III**/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (табл. 4). Все эксперименты проводили в толуоле при 80°C в атмосфере аргона. Указанная каталитическая система проявила активность до $11 \text{ кг}_{\text{сополимера}} \text{ моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ в сополимеризации НБ с НБЭ. Данные по активности и молекулярно-весовым характеристикам продуктов сопоставимы с таковыми для других каталитических систем на основе комплексов палладия и никеля [22, 75, 76]. Экспериментально установлено, что увеличение содержания НБЭ существенно отражается на активности каталитической системы, которая снижается при возрастании мольной доли производного норборнена (табл. 4), при этом активность в сополимеризации НБ с ФНБ на порядок выше, что обусловлено большей реакционной способностью последнего [41]. На рис. 6 приведены ^1H ЯМР-спектры сополимеров типа НБ–НБЭ, полученных в присутствии системы **III**/ $30\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. Во всех спектрах ^1H ЯМР присутствует характерный пик в районе 3.5–

3.9 м. д., относящийся к сложноэфирной группе. Содержание НБЭ в сополимере рассчитывали из данных ^1H ЯМР по ранее опубликованным формулам [75, 76]. В спектрах ЯМР ^1H всех синтезированных полимеров отсутствуют олефиновые протоны в области 5.6–6.4 м. д., что подтверждает насыщенный характер образующихся основных цепей. В ИК-спектрах (рис. 7а) сополимеров наблюдаются характеристичные полосы при 940 и $1450\text{--}1475 \text{ см}^{-1}$ от кольца бицикло[2.2.1]гептана, а также при $1735\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$ от карбонильных групп. Интенсивность последних также возрастает с увеличением содержания звеньев НБЭ в цепи сополимера.

Образцы гомополимеров 5-фенилнорборнена были детально охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии в силу низкой информативности спектров ^1H ЯМР. На рис. 7б представлен спектр поглощения полифенилнорборнена, полученного в присутствии каталитической системы **III**/ $30\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (табл. 4). В спектре присутствуют характеристические полосы валентных колебаний С–Н-связей фенильного кольца на 3084, 3059 и 3024 см^{-1} , маскирующие плечо от CH_2 -мостиковых групп, а так же полосы валентных колебаний С–Н-связей на 2946 см^{-1} от СН-групп и на 2874 см^{-1} от CH_2 -групп основного норборнанового кольца. Группа составных полос и обертонов неплоских деформационных колебаний С–Н-связей фенильного заместителя наблюдается на 1940, 1866, 1800 и 1742 см^{-1} .

Таблица 4. Результаты сополимеризации НБ и НБ-R в присутствии каталитической системы состава $\text{III}/30\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2^*$

НБ-R	$[\text{НБ-R}]_0 : [\text{НБ}]_0$	Выход, %	TON	$A_{\text{ср.}}^{\text{,}}$ $\text{кг}_{\text{СПМ}} \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ч}^{-1}$	$x_{\text{НБ-R}}^{\text{,}}$ %	$M_w/10^3$	M_w/M_n
НБЭ	100 : 0	48	960	6.1	100	16	2.0
НБЭ	10 : 90	89	3560	11.9	7	62	2.5
НБЭ	20 : 80	82	3260	11.5	15	46	2.2
НБЭ	30 : 70	67	2670	10.0	22	38	2.4
НБЭ	40 : 60	58	2320	9.1	26	15	2.2
НБЭ	50 : 50	29	1160	4.7	25	16	2.4
ФНБ	100 : 0	53	2120	72.9	100	56.5	2.3
ФНБ	10 : 90	85	3380	71.9	8	424**	—
ФНБ	20 : 80	95	3780	83.4	17	447**	—
ФНБ	30 : 70	93	3710	86.6	29	432**	2.3
ФНБ	40 : 60	97	3880	96.8	38	367	5.4
ФНБ	50 : 50	96	3820	100.2	48	360	6.0

*Условия реакции: $T = 80^\circ\text{C}$, $n(\text{Pd}) = 3.3$ мкмоль, $[\text{мономер}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 4000$, $[\text{B}]_0 : [\text{Pd}]_0 = 30$, растворитель — смесь 1,2-дихлорэтана (0.56 мл) и толуола (до общего объема $V_0 = 4.2$ мл), время реакции — 5 ч; $A_{\text{ср.}}$ — средняя активность, $x_{\text{НБ-R}}$ — мольная доля звеньев производного норборнена (НБ-R) в сополимере, % (для НБЭ определено по данным ^1H ЯМР, для ФНБ оценено на основании ИКС); молекулярно-массовые характеристики полимеров оценены по данным ГПХ относительно узкодисперсных стандартов полистирола (растворитель — толуол).

** M_n , оценено на основании определения характеристической вязкости (135°C , 1,2,4-трихлорбензол) по уравнению Марка—Куна—Хаувинка с использованием параметров уравнения для полинорборнена [44, 45].

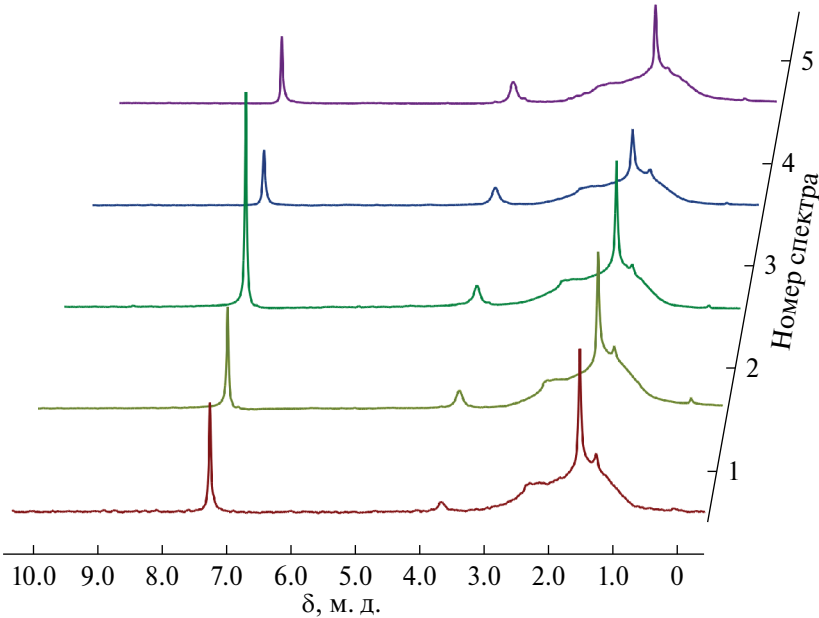


Рис. 6. ^1H ЯМР-спектры для сополимеров НБ с НБЭ с начальной загрузкой мономеров в соотношении $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{НБ}]_0$: 1 — 10 : 90; 2 — 20 : 80; 3 — 30 : 70; 4 — 40 : 60; 5 — 50 : 50 (* — сигналы от растворителя и примесей в нем). Условия экспериментов см. в табл. 4.

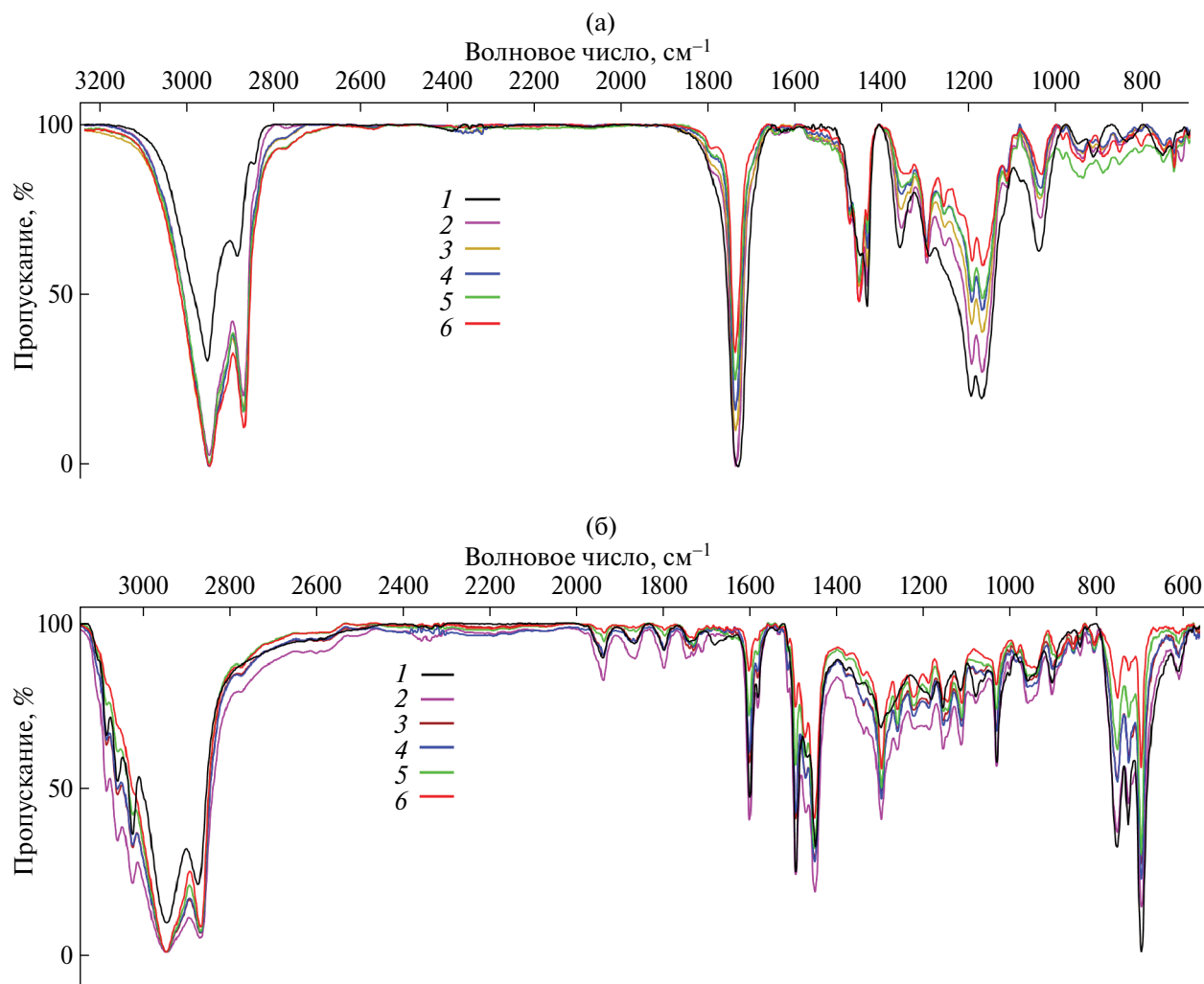


Рис. 7. ИК-спектры (таблетка KBr): (а) – сополимеров НБ с НБЭ с начальной загрузкой мономеров в соотношении $[\text{НБЭ}]_0 : [\text{НБ}]_0$: 1 – 100 : 0, 2 – 50 : 50, 3 – 40 : 60, 4 – 30 : 70, 5 – 20 : 80, 6 – 10 : 90; (б) – сополимеров НБ с ФНБ с начальной загрузкой мономеров в соотношении $[\text{ФНБ}]_0 : [\text{НБ}]_0$: 1 – 100 : 0, 2 – 50 : 50, 3 – 40 : 60, 4 – 30 : 70, 5 – 20 : 80, 6 – 10 : 90. Условия экспериментов см. в табл. 4.

Скелетные колебания бензольных колец (валентные $\text{C}=\text{C}$ ароматические) идентифицируются группой полос на 1600 и 1582 cm^{-1} и группой полос на 1494 и 1450 cm^{-1} , которая накладывается на полосы $\text{C}-\text{H}$ деформационных ножничных колебаний CH_2 -групп норборнанового фрагмента на 1465 (мостиковые) и 1450 cm^{-1} . Также в спектре присутствует полоса на 1335 cm^{-1} от CH -групп алифатической части и набор интенсивных полос на 753, 728, 718 и 698 cm^{-1} , соответствующий неплоским деформационным колебаниям. Остальная часть спектра в области от 1300 до 800 cm^{-1} малоинформативна и не пригодна для качественной характеристики в ИК-спектроскопии. В данной части спектра проявля-

ются полосы, относящиеся к веерным и крутильным $\text{C}-\text{H}$ деформационным колебаниям CH_2 -групп, а также к скелетным деформациям, т.е. к колебаниям алифатических $\text{C}-\text{C}$ -связей (1300–1100 cm^{-1}), маятниковым колебаниям CH_2 -групп, деформационным колебаниям CH -групп и скелетным деформациям норборнановых колец (1100–700 cm^{-1}) и плоским деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей ароматических колец (1225–950 cm^{-1}).

Оценку соотношения звеньев норборнена и фенилнорборнена в сополимерах (табл. 4) производили по ИК-спектрам полученных образцов, т.к. только образцы гомополимеров и сополимеров с высоким содержанием звеньев

ФНБ (40 и 50%) были в достаточной степени растворимы в дейтерохлороформе. Отнесение полос в спектрах сополимеров было аналогично

таковому в спектре полифенилнорборнена. Расчет доли звеньев фенилнорборнена в сополимерах осуществляли по формуле:

$$\text{Доля ФНБ} = \frac{A(1471) - K_1 \times (A(1451) - K_2 \times A(1494))}{A(1471)},$$

где $A(1471)$ — оптическая плотность полосы на 1471 см^{-1} в спектре сополимера; K_1 — коэффициент, определяемый из спектров полинорборнена по формуле:

$$K_1 = \frac{A(1474)}{A(1450)} = 0.655; K_2 \text{ — коэффициент, определяемый из спектров полифенилнорборнена}$$

по формуле: $K_2 = \frac{A(1449)}{A(1494)} - K_3 = 0.556; K_3 \text{ — ко-}$

эффициент, определяемый из спектров модельного соединения, в качестве которого был выбран толуол: $K_3 = \frac{A(1459)}{A(1495)} = 0.299$.

Таким образом, используя отношение оптических плотностей полос толуола (K_3), мы можем оценить вклад бензольного кольца в полосу на 1450 см^{-1} в спектре полифенилнорборнена и рассчитать вклад в эту полосу колебаний CH_2 -групп фенилнорборнена ($K_2 \times A(1494)$). Зная соотношение оптических плотностей полос в спектрах полинорборнена (K_1), можно оценить вклад в полосу колебания мостиковых CH_2 -групп на 1471 см^{-1} норборненовых и фенилнорборненовых звеньев, и по соотношению этих величин определить долю тех или иных звеньев.

Гипотеза механизма формирования катализатора

Ранее было показано, что ключевыми особенностями активных катализаторов для аддитивной полимеризации норборненов является наличие связи металл–углерод, свободного координационного места (лабильного лиганда) в *цис*-положении к этой связи и слабо координированного аниона. Обсуждаемые Pd-комплексы с η^5 -циклопентадиенильными лигандами могут сформировать σ -связь Pd–C и свободное координационное место для молекулы норборнена (схема 4): (1) по маршруту диссоциации молекулы PPh_3 из формально 18-электронного комплекса II с последующей координацией и миграционным внедрением НБ или (2) путем внутримолекулярной перегруппировки $\eta^5\text{-Cp}$ в $\eta^1\text{-Cp}$. Возможность такой перегруппировки хорошо известна [77, 78], в том числе для нейтральных комплексов палладия(II) [79]. Эфират трифторида бора может стабилизировать диссоциированную молекулу трифенилфосфина или взаимодействовать с $\eta^5\text{-Cp}$, облегчая координацию НБ и перегруппировку $\eta^5\text{-Cp}$ в $\eta^1\text{-Cp}$.

При исследовании взаимодействия модельной системы II/ $5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в дейтероацетонитри-

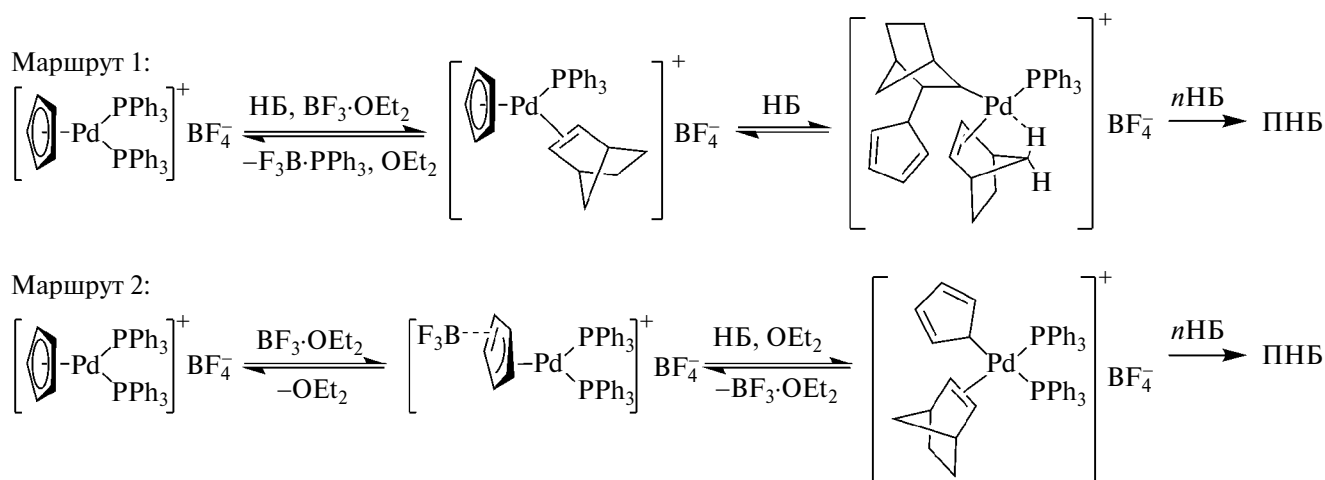


Схема 4. Два возможных маршрута активации каталитического предшественника на примере II и НБ в качестве субстрата.

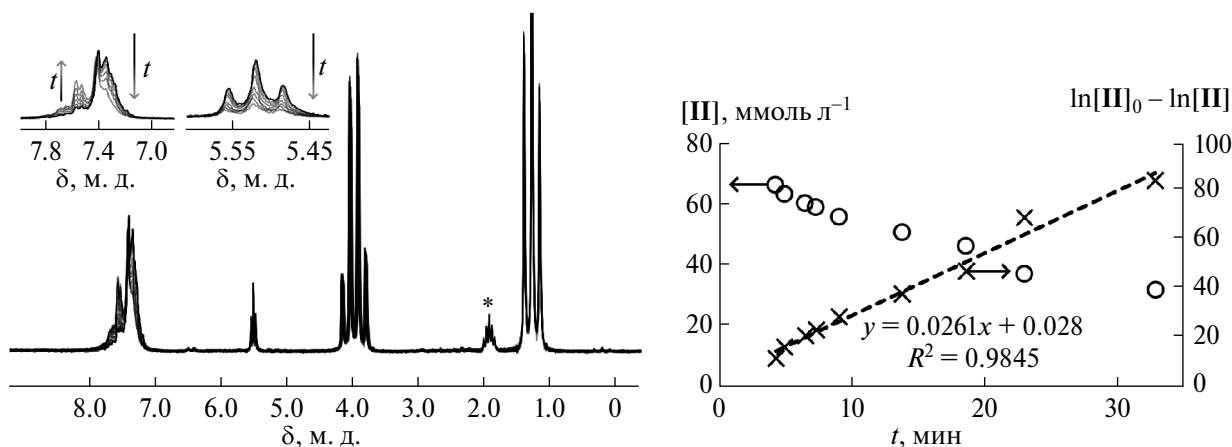


Рис. 8. а — ^1H ЯМР-спектры реакционной смеси $\text{II} + 5\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в дейтероацетонитриле в зависимости от времени реакции (* — сигналы от растворителя в спектре); б — кинетическая кривая превращения II (расчет по убыли интегральной интенсивности триплета при 5.52 м. д. в ^1H ЯМР-спектрах). Условия реакции: $m(\text{II}) = 35$ мг, $V_0 = 0.6$ мл, $T = 40^\circ\text{C}$.

ле методами ^1H и ^{31}P ЯМР установлено, что интенсивность сигнала от η^5 -циклопентадиенила в II , проявляющегося триплетом при 5.52 м. д. (рис. 8), снижается во времени. Таким образом, конверсия исходного комплекса за 30 мин от начала реакции составляет приблизительно 60%. Также в спектре появляются новые интенсивные сигналы в диапазоне 7.5–7.9 м. д., которые растут во времени, а также минорные сигналы в районе 6.5 м. д. При этом прирост интегральной интенсивности сигналов в диапазоне 7.0–7.9 м. д. в целом соответствует убыли сигнала при 5.52 м. д. В $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре реакционной смеси наблюдаются два сигнала — на 34.6 м. д. от исходного комплекса II и на 34.5 м. д. от продукта его превращения, интенсивность резонанса от II ожидаемо падает во времени реакции. Сигналы от свободного трифенилфосфина или от комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{PPh}_3$ в спектре отсутствуют. Последние должны были присутствовать в спектрах $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР при реализации превращений исходного комплекса по маршруту типа 1 на схеме 4. Хотя механизм формирования катализатора до конца не ясен и требует проведения дополнительных исследований, можно предположить, что с наибольшей вероятностью активация катионных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия(II) в полимеризации норборнена и его производных протекает по второму маршруту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработаны новые каталитические системы для аддитивной полимеризации норборнена, 5-метоксикарбонилнорборне-

на и 5-фенилнорборнена на основе катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами, активированных эфиром трифторида бора или хлоридом алюминия. Представленные в работе данные об активности и производительности каталитических систем позволяют отнести их к группе средне- и высокоактивных катализаторов. Выдвинута гипотеза формирования катализатора по маршруту внутримолекулярной перегруппировки лиганда η^5 -Cr в η^1 -Cr форму при взаимодействии с кислотой Льюиса. На основе данных РСА для комплекса $[\text{Pd}(\text{Cr})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ оценена стерическая затрудненность лиганда TFP (конический угол составляет 149°), которая выше предложенного ранее Андерсеном значения (угол по Толману составляет 133°).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00862, <https://rscf.ru/project/22-23-00862/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследованием выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rg.ru/skr/3264/>). П. А. Абрамов благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за возможность проведения характеристики образцов с использованием приборной базы ЦКП ИНХ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alentiev D.A., Bermeshev M.V.* // Polym. Rev. 2022. V. 62. № 2. P. 400.
2. *Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В., Грингольц М.Л., Старанникова Л.Э., Ямпольский Ю.П.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 4. С. 362. (Finkelshtein E.S., Bermeshev M.V., Gringolts M.L., Starannikova L.E., Yampolskii Y.P. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 4. P. 341.)
3. *Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш.* // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 12. С. 1169. (Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E. Sh. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. № 12. P. 1169.)
4. *Bermeshev M.V., Chapala P.P.* // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 84. P. 1.
5. *Суслов Д.С., Быков М.В., Кравченко О.В.* // Высокмолекулярные соединения. Серия С. 2019. Т. 61. № 1. С. 122. (Suslov D.S., Bykov M.V., Kravchenko O.V. // Polym. Sci. Ser. C. 2019. V. 61. № 1. P. 145.)
6. *Janiak C., Lassahn P.G.* // J. Mol. Catal. Chem. Elsevier. 2001. V. 166. № 2. P. 193.
7. *Blank F., Janiak C.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 7–8. P. 827.
8. *Schrock R.R.* // Acc. Chem. Res. 1990. V. 23. № 5. P. 158.
9. *Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Denisova Y.I., Shandryuk G.A., Litmanovich E.A., Nikiforov R. Yu., Belov N.A., Kudryavtsev Y.V.* // Polymers. 2023. V. 15. № 9. P. 2157.
10. *Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V.* // Beilstein J. Org. Chem. 2019. V. 15. P. 218.
11. *Jang E.S., John J.M., Schrock R.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 14. P. 5043.
12. *Vougioukalakis G.C., Grubbs R.H.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 3. P. 1746.
13. *Ogba O.M., Warner N.C., O'Leary D.J., Grubbs R.H.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 12. P. 4510.
14. *Grubbs R.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 23. P. 3760.
15. *Garber S.B., Kingsbury J.S., Gray B.L., Hoveyda A.H.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 34. P. 8168.
16. *Mikus M.S., Torker S., Hoveyda A.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 16. P. 4997.
17. *Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y.* Polynorbornenes / Membrane Materials for Gas and Vapor Separation. Eds. Yampolskii Y., Finkelshtein E. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2017. P. 143.
18. *Karpov G.O., Bermeshev M.V.* // Dokl. Chem. 2020. V. 495. № 2. P. 195.
19. *Kaminsky W.* Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts / Advances in Polymer Science. 2013. V. 258.
20. *Bermesheva E.V., Medentseva E.I., Khrychikova A.P., Wozniak A.I., Guseva M.A., Nazarov I.V., Morontsev A.A., Karpov G.O., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Danshina A.A., Nelyubina Y.V., Bermeshev M.V.* // ACS Catal. 2022. V. 12. № 24. P. 15076.
21. *Hennis A.D., Polley J.D., Long G.S., Sen A., Yandulov D., Lipian J., Benedikt G.M., Rhodes L.F., Huffman J.* // Organometallics. 2001. V. 20. № 13. P. 2802.
22. *Yamashita M., Takamiya I., Jin K., Nozaki K.* // Organometallics. 2006. V. 25. № 19. P. 4588.
23. *Kim D.-G., Bell A., Register R.A.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. № 3. P. 327.
24. *Walter M.D., White P.S., Brookhart M.S.* // Chem. Commun. 2009. № 42. P. 6361.
25. *Walter M.D., Moorhouse R.A., Urbin S.A., White P.S., Brookhart M.S., Carolina N.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 25. P. 9055.
26. *Goodall B.L.* Late Transition Metal Catalysts for the Copolymerization of Olefins and Polar Monomers / In: Topics in Organometallic Chemistry, 2009. V. 26. P. 159.
27. *Pérez-Ortega I., Albéniz A.C.* // Polym. Chem. 2022. V. 13. № 28. P. 4154.
28. *Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Bermeshev M.V., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Nechaev M.S., Filatova M.P., Khrychikova A.P.* // Polym. Sci. Ser. B. 2020. V. 62. № 4. P. 319.
29. *Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Gribanov P.S., Bermeshev M.V.* // ACS Catal. 2020. V. 10. № 3. P. 1663.
30. *Blank F., Vieth J.K., Ruiz J., Rodríguez V., Janiak C.* // J. Organomet. Chem. 2011. V. 696. № 2. P. 473.
31. *Kaita S., Matsushita K., Tobita M., Maruyama Y., Wakatsuki Y.* // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. № 20. P. 1752.
32. *Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Orlov T.S., Abramov Z.D., Suchkova A.V., Ushakov I.A., Abramov P.A., Novikov A.S.* // Molecules. 2023. V. 28. № 10. P. 4141.
33. *Yoshida I., Kobayashi H., Ueno K.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 12. P. 4061.
34. *Suslov D.S., Bykov M.V., Abramov P.A., Pakhomova M.V., Ushakov I.A., Voronov V.K., Tkach V.S.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 126. P. 104467.
35. *Suslov D.S., Bykov M.V., Belova M.V., Abramov P.A., Tkach V.S.* // J. Organomet. Chem. 2014. V. 752. P. 37.

36. *Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Abramov P.A., Ushakov I.A., Tkach V.S.* // Catal. Commun. 2017. V. 94. P. 69.
37. *Suslov D.S., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Abramov Z.D., Ratovskii G.V., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Tkach V.S.* // J. Mol. Struct. 2020. V. 1217. P. 128425.
38. *Suslov D.S., Bykov M.V., Abramov Z.D., Ushakov I.A., Borodina T.N., Smirnov V.I., Ratovskii G.V., Tkach V.S.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 923. P. 121413.
39. *Bergstrom C., Koskinen J., Halme E., Lindstrom M., Perala M.* Patent US6294706, 2003.
40. *Chun S.H., Kim W.-K., Yoon S.-C., Kim K.-H., Lee J.-M., Paik K.-L., Ahn S.-D.* Patent USA 7442752, 2003.
41. *Suslov D.S., Bykov M.V., Kuzmin A.V., Abramov P.A., Kravchenko O.V., Pakhomova M.V., Rokhin A.V., Ushakov I.A., Tkach V.S.* // Catal. Commun. 2018. V. 106. P. 30.
42. *Mathew J.P., Reinmuth A., Melia J., Swords N., Risse W.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2755.
43. *Delpech M.C., Coutinho F.M.B., Habibe M.E.S.* // Polym. Test. 2002. V. 21. P. 411.
44. *Yao Z., Liu S., Lv F., Cao K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. № 6. P. 4010.
45. *Patil A.O., Zushma S., Stibrany R.T., Rucker S.P., Wheeler L.M.* // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2003. V. 41. № 13. P. 2095.
46. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. A. Found. Adv. 2015. V. A71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2015. V. C71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
48. *Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. № 6. P. 1281.
49. *Coville N.J., Du Plooy K.E.* // Inorg. Chim. Acta. 1993. V. 209. № 1. P. 5.
50. *Cross R.J., Hoyle R.W., Kennedy A.R., Manojlović-Muir L., Muir K.W.* // J. Organomet. Chem. 1994. V. 468. № 1–2. P. 265.
51. *Manojlović-Muir L., Cross R.J., Hoyle R.W.* // Acta Crystallogr. C. 1993. V. 49. № 9. P. 1603.
52. *Bachechi F., Lehmann R., Venzani L.M.* // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1988. V. 18. № 6. P. 721.
53. *Meijboom R., Muller A.* // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. 2006. V. 62. № 10. P. m2642.
54. *Быков М.В., Абрамов З.Д., Орлов Т.С., Пахомова М.В., Бородин Т.Н., Смирнов В.И., Суслов Д.С.* // Журнал структурной химии. 2021. Т. 62. № 8. С. 1305. (*Bykov M.V., Abramov Z.D., Orlov T.S., Pakhomova M.V., Borodina T.N., Smirnov V.I., Suslov D.S.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 8. P. 1218.)
55. *Janiak C., Lange K.C.H., Versteeg U., Lentz D., Budzelaar P.H.M.* // Chem. Ber. 1996. V. 129. № 12. P. 1517.
56. *Ackermann M., Pascariu A., Höcher T., Siehl H.U., Berger S.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 26. P. 8434.
57. *Tolman C.A.* // Chem. Rev. 1977. V. 77. № 3. P. 313.
58. *Tolman C.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 10. P. 2953.
59. *Hirsivaara L., Guerricabeitia L., Haukka M., Suomalainen P., Laitinen R.H., Pakkanen T.A., Pursiainen J.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 307. № 1–2. P. 48.
60. *Andersen N.G., Keay B.A.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 4. P. 997.
61. *Lassahn P., Lozan V., Wu B., Weller A.S., Janiak C.* // Dalton Trans. 2003. № 23. P. 4437.
62. *van Leeuwen P.W.N.M., Kamer P.C.J., Reek J.N.H., Dierkes P.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 8. P. 2741.
63. *van Haaren R.J., Goubitz K., Fraanje J., van Strijdonck G.P.F., Oevering H., Coussens B., Reek J.N.H., Kamer P.C.J., van Leeuwen P.W.N.M.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 14. P. 3363.
64. *Mi X., Ma Z., Cui N., Wang L., Ke Y., Hu Y.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 88. № 14. P. 3273.
65. *Kim K.H., Han Y.-K., Lee S.U., Chun S.-H., Ok J.H.* // J. Mol. Model. 2003. V. 9. № 5. P. 304.
66. *Müller T.E., Mingos D.M.P.* // Transit. Met. Chem. 1995. V. 20. № 6. P. 533.
67. *Batsanov S.S.* // Inorg. Mater. 2001. V. 37. № 9. P. 871.
68. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
69. *Commariéu B., Claverie J.P.* // Chem Sci. RSC. 2015. V. 6. № 4. P. 2172.
70. *Huang R., He X., Chen Y., Nie H., Zhou W.* // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 23. № 3. P. 483.
71. *Morishita H., Sudo A., Endo T.* // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2009. V. 47. № 16. P. 3982.
72. *Park J.H., Yun C., Park M.H., Do Y., Yoo S., Lee M.H.* // Macromolecules. 2009. V. 42. № 18. P. 6840.
73. *Saito T., Wakatsuki Y.* // Polymer. 2012. V. 53. № 2. P. 308.
74. *Takamiya I., Yamashita M., Nozaki K.* // Organometallics. 2008. V. 27. № 20. P. 5347.
75. *Xing Y., Chen Y., He X.* // J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 2011. V. 49. № 20. P. 4425.
76. *Chen L., Zhong Z., Chen C., He X., Chen Y.* // J. Organomet. Chem. 2014. V. 752. P. 100.
77. *Bennett M.J., Cotton F.A., Davison A., Faller J.W., Lippard S.J., Morehouse S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 19. P. 4371.
78. *Radius U., Sundermeyer J., Peters K., Von Schnering H.-G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. V. 2001. № 6. P. 1617.
79. *Werner H., Kraus H.-J.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979. V. 18. № 12. P. 948.

New Catalyst Systems for the Polymerization of Norbornene and Its Derivatives Based on Cationic Palladium Cyclopentadienyl Complexes

D. S. Suslov^{1,2, *}, M. V. Pakhomova^{1,2}, M. V. Bykov^{1,2}, T. S. Orlov^{2,3}, Z. D. Abramov^{1,2},
A. V. Suchkova², P. A. Abramov⁴

¹Irkutsk State University, Department of Chemistry, K. Marksa st., 1, Irkutsk, 664003 Russia

²Irkutsk State University, Research Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis,
ul. K. Marksa, 1, Irkutsk, 664003 Russia

³National Research Irkutsk State Technical University, School of High Technologies,
Lermontov St., 83, Irkutsk, 664074 Russia

⁴Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Akad. Lavrentieva ave., 3, Novosibirsk, 630090 Russia

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

The catalytic properties of systems based on $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_n][\text{BF}_4]_m$ (where $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $n = 2, m = 1$: $\text{L} = \text{tris}(\text{orthomethoxyphenyl})\text{phosphine}$, triphenylphosphine, *tris*(2-furyl)phosphine (TFP), $n = 1, m = 1$: $\text{L} = 1,1'\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ferrocene}$, 1,3-*bis*(diphenylphosphino)propane, 1,4-*bis*(diphenylphosphino)butane, 1,5-*bis*(diphenylphosphino)pentane; $n = 1, m = 2$ or 3: $\text{L} = 1,6\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{hexane}$) in the addition homo- and copolymerization of norbornene (NB) and its derivatives have been studied. These complexes can be activated with the Lewis-acids ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ or AlCl_3). The productivity of the $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ catalyst system in the polymerization of norbornene is up to $188800 \text{ mol}_{\text{NB}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1}$. The homopolymerization of 5-methoxycarbonylnorbornene and copolymerization of NB with 5-methoxycarbonylnorbornene or 5-phenylnorbornene were studied in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ and $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{L})_2][\text{BF}_4]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ or TFP). A hypothesis for the catalyst's formation via the intramolecular rearrangement of the $\eta^5\text{-Cp}$ ligand into the $\eta^1\text{-Cp}$ form upon interaction with a Lewis acid is suggested. The structure of the $[\text{Pd}(\text{Cp})(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$ (I) was determined by X-ray diffraction. In the crystal structure of I, the palladium coordination sphere is characterized by a slight distortion of the square planar geometry of the central atom, and the cyclopentadiyl fragment is in an eclipsed conformation. Based on the XRD data, the steric hindrance of the TFP ligand was estimated (the cone angle is 149°).

Keywords: norbornene, cyclopentadienyl, palladium, addition polymerization, boron trifluoride etherate

УДК 544.47/[546.262.3–31+546.264–31]:547.261

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2 НА $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ © 2024 г. М. А. Кипнис^а, *, П. В. Самохин^а, Р. С. Галкин^а, Э. А. Волнина^а, Н. А. Жилева^а^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 02.08.2023 г.

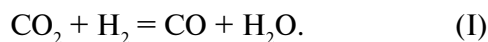
Изучены физико-химические и каталитические (гидрирование CO_2) характеристики Мо-содержащих катализаторов. Катализаторы, в состав которых входит 8 и 15 вес. % оксида Мо, приготовлены пропиткой парамolibдатом аммония $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующими сушкой и прокалкой при 500°C. Введение оксида Мо уменьшает объем пор носителя и увеличивает их средний размер, что свидетельствует о распределении нанесенного оксида молибдена в порах носителя. По данным рентгенофазового анализа в прокаленном катализаторе практически отсутствует фаза кристаллического MoO_3 . Согласно спектрам комбинационного рассеяния, на поверхности катализатора присутствуют кислородсодержащие образования, в которых атомы Мо тетраэдрически и октаэдрически координированы по отношению к атомам кислорода. Нанесенный MoO_3 частично восстанавливается водородом при линейном нагреве начиная с 320°C. Гидрирование CO_2 (газ состава, об. %: 30.7 CO_2 , 68 H_2 , ост. N_2 , навеска 0.5 г) изучено в режиме линейного нагрева до 400°C. Основной является обратная реакция паровой конверсии СО. Вклад реакции метанирования в гидрирование CO_2 невелик. Повышение температуры и давления положительно влияет на конверсию CO_2 . При увеличении давления с 1 до 5 МПа содержание СО возрастает примерно в два раза. В гидрировании CO_2 заметную активность, хотя и значительно меньшую по сравнению с Мо-содержащими катализаторами, проявляет и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, предварительно прогретый в токе H_2 до 400°C. С повышением давления активность оксида алюминия, как и Мо-содержащих катализаторов, растет.

Ключевые слова: гидрирование CO_2 , обратная реакция водяного газа, оксид молибдена, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0453881124010065, EDN: GZVSMX

ВВЕДЕНИЕ

Повышение уровня углекислого газа в атмосфере Земли и океанах стимулирует исследования по утилизации CO_2 . Одно из возможных направлений его переработки – гидрирование с образованием, в зависимости от условий, метанола, диметилового эфира, СО, метана или синтез-газа [1]. В частности, интерес представляет восстановление CO_2 до СО:



Сокращения и обозначения: ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; ДТГ – дифференциальная термогравиметрия; ДТП – детектор по теплопроводности; КР – комбинационное рассеяние; ТГ – термогравиметрия; РФА – рентгенофазовый анализ; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера (BET, Brunauer–Emmett–Teller), ВЖН – метод Баррета–Джойнера–Халенды (Barret–Joyner–Halenda).

Реакция (I), называемая обратной реакцией паровой конверсии СО или обратной реакцией водяного газа, может быть использована как для получения СО, так и (после отделения воды) синтез-газа [2, 3]. Переработка CO_2 до синтез-газа важна не только для производства метанола или углеводородов (по методу Фишера–Тропша), но и для проведения тандемных реакций, продуктами которых являются соединения с С–С-связью. Такие реакции протекают в присутствии multifunctional катализаторов при температурах до 400°C и давлении до 5 МПа [4–6]. Соответственно, известные метанольные катализаторы типа $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [7, 8] для осуществления тандемных реакций при температурах выше 300°C не подходят из-за низкой термической стабильности.

Оксиды металлов, поверхность которых содержит кислородные вакансии, способны

активировать молекулы CO_2 [9]. Для конверсии CO_2 в качестве катализаторов или носителей исследован ряд оксидов: In_2O_3 , CeO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 [9], двойные Mn-Ga-оксиды с промоторами [10]. Каталитическую активность трудновосстановимых оксидов металлов, таких как Al_2O_3 , ZnO и MgO , можно улучшить созданием в них кислородных вакансий [9].

Механизм образования и участия кислородных вакансий в гидрировании CO_2 подробно рассмотрен в обзоре [11], где приведены экспериментальные и расчетные данные по гидрированию CO_2 до метанола на катализаторах, содержащих In_2O_3 . На связи In–O происходит гетеролитическая диссоциация H_2 . Это приводит к возникновению связей гидрид-иона с In и протона с O. При последующем трансфере гидрид-иона к смежной гидроксильной группе появляется молекула H_2O , после десорбции которой остается кислородная вакансия. В структуре оксида индия возможны разные типы кислородных вакансий. CO_2 , адсорбирующийся на определенном типе кислородных вакансий, “залечивает” их, а при дальнейшем взаимодействии с H_2 образует метанол.

Оксиды молибдена, содержащие кислородные вакансии, рассматриваются как катализаторы фотокаталитических реакций [12]. Введение кислородных вакансий улучшает электрохимические характеристики MoO_3 [13]. Для создания кислородных вакансий в MoO_3 может быть использована обработка водородом при 400°C [14]. В то же время данные по поведению оксида молибдена в термokatалитическом гидрировании CO_2 отсутствуют.

Можно полагать [15], что реакция (I) на оксидах металлов протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена, характерному также для реакций окисления легких алканов [16]. В [17] подчеркивается универсальный характер этого механизма, причем участниками могут выступать такие атомы катализатора, как O, S, Cl, H. При гидрировании CO_2 атомная пара металл–кислород активирует H_2 и далее восстанавливается, а CO_2 диссоциирует до CO на дефектах с уничтожением кислородной вакансии.

Согласно термодинамике, протекание реакции (I) не зависит от давления. Однако tandemные реакции осуществляют, как отмечено выше, при повышенных давлениях. Поэтому интерес

представляет изучение влияния давления на поведение оксидов металлов в гидрировании CO_2 .

Гидрирование CO_2 на частично восстановленном оксиде цинка, нанесенном пропиткой на оксид алюминия, было исследовано в [18]. На таком катализаторе реакции синтеза метанола и гидрирования CO_2 до CO проводили в диапазоне температуры $300\text{--}400^\circ\text{C}$, давлении 1 и 5 МПа. Методика, использованная в [18], применена в настоящей работе для изучения гидрирования CO_2 в присутствии нанесенного на оксид алюминия оксида молибдена MoO_3 , данные о каталитической активности которого в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Носителем служил активный оксид алюминия (ТУ 2163-015-44912618-2003, ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань, Россия). Нанесенный оксид молибдена MoO_3 получали методом пропитки по водопоглощению при комнатной температуре, используя парамолибдат аммония (производство АО “Ленреактив”, Россия).

Синтезированы образцы с расчетным содержанием оксида молибдена 8 и 15 вес. % (далее обозначены 8Mo и 15Mo). Кроме того, исследовали также механическую смесь 8% MoO_3 с Al_2O_3 . Ее готовили из парамолибдата аммония, прокаленного при 500°C в течение 3 ч, и предварительно просушенного при 80°C в течение 3 ч оксида алюминия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Rotaflex RU-200 (“Rigaku”, Япония), излучение CuK_α . Размер кристаллитов оценивали по уширению пика по формуле Шеррера [19].

Спектры комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) регистрировали на спектрометре Senterra II (“Bruker”, Германия), оснащенном микроскопом Olympus, CCD-детектором с Пельтье-охлаждением, объективом с 50-кратным увеличением. Съемку спектров вели с использованием лазера с длиной волны возбуждения 532 см^{-1} . Условия записи спектра: время накопления – 10 с, количество повторов – 50, общее время накопления одного спектра – 2000 с. Спектральное разрешение 4 см^{-1} .

Удельную площадь поверхности и пористость определяли на анализаторе ASAP 2020

(“Micromeritics”, США) методом капиллярной адсорбции азота при 77 К. Предварительно образцы выдерживали при температуре 300°C в течение 1 ч для удаления влаги и адсорбированных газов. Вес высушенного образца использовали при дальнейших расчетах с применением программного обеспечения фирмы “Micromeritics”. Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу БЭТ (BET, Brunauer–Emmett–Teller), объем и средний размер пор – по методу ВЖН (Barret-Joyner-Halenda) по изотерме адсорбции.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на синхронном анализаторе TGA/DSC1 (“Mettler Toledo”, США) в режиме линейного нагрева в аргоне. Одновременно фиксировали потерю веса (термогравиметрия (ТГ)), скорость потери веса (дифференциальная термогравиметрия (ДТГ)), скорость изменения тепловых эффектов (дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)).

Каталитические исследования осуществляли с использованием проточной установки, описанной в [20]. Внутренний диаметр реактора составлял 11 мм, внешний диаметр термопарного канала – 4 мм. В реактор загружали навеску катализатора массой 0.5 г, фракция 0.315–0.63 мм. Температуру в слое катализатора измеряли двумя термопарами (на входе и выходе из слоя, диаметр корпуса термопары – 1 мм), помещёнными в карман из нержавеющей стали (толщина стенки – 0.25 мм). Как показали эксперименты, температура выхода из слоя, независимо от состава газа, в интервале 240–400°C, как правило, превышала температуру входа примерно на 2–4 градуса, что можно отнести к конструктивным особенностям. При анализе полученных данных за температуру катализатора принимали температуру на выходе из слоя.

Газовое сырье в реактор подавали массовым регулятором расхода газа (“Bronkhorst High-Tech B.V.” Нидерланды, измеритель F121M в сборе с регулирующим клапаном F033C). Все линии газовой схемы после регуляторов расхода газа, вплоть до линии отбора пробы для хроматографа, поддерживали при температуре 135°C. Выбор такого значения определяется эксплуатационными характеристиками используемых вентилях. На выходе из горячей зоны в ловушках при 0°C предусмотрена конденсация воды и метанола.

Детектирование воды и CO_2 в газе на выходе из реактора осуществляли на колонке с Пира-

пак Т, хроматограф Кристаллюкс 4000 (“Метахром”, Россия), детектор по теплопроводности (ДТП). Кроме того, в осушенном газе на хроматографе с ДТП анализировали H_2 , CO , N_2 на колонке с молекулярными ситами 13X и метан на колонке с полисорбом.

Погрешность определения содержания компонентов была не более 5–7 отн. %, расхода на входе в реактор – 0.5%, осушенного газа на выходе – 1–3 отн. %.

Газовую сырьевую смесь, содержащую H_2 , N_2 , CO_2 , готовили из индивидуальных газов в предварительно вакуумированном баллоне, контролируя давление по показаниям цифрового датчика, поверяемого образцовым манометром. Азот в состав смеси вводили как инерт, на основании материального баланса которого рассчитывали расход конвертированного газа.

Для исследования использовали смесь состава, об. %: 30.7 CO_2 , 68 H_2 , ост. N_2 .

Образец после помещения в реактор прокалывали для удаления адсорбированной влаги в токе 1.0 Нл/ч азота, нагревая до 400°C со скоростью 2 град/мин при атмосферном давлении и выдерживая при этой температуре около 1.5 ч. Затем катализатор охлаждали до 300°C. Далее восстанавливали в токе 1.0 Нл/ч смеси 2.4 об. % H_2/N_2 , нагревая до 400°C со скоростью 2 град/мин, и выдерживали около 1 ч при этой температуре. Содержание водорода и воды на выходе из реактора контролировали хроматографически. После охлаждения до 300°C производили замену восстановительной смеси на сырьевой газ. После подъема давления катализатор тестировали, нагревая со скоростью 0.8–0.9 град/мин от 300 до 400°C в токе сырьевой смеси 6 Нл/ч. Тестирование проводили при значениях давления 1 и 5 МПа последовательно с промежуточным охлаждением катализатора до 300°C.

Расчетные величины. Расход конвертированного осушенного газа после реактора ($V_{\text{вых}}$, Нл/ч) рассчитывали исходя из материального баланса по азоту по формуле:

$$V_{\text{вых}} = V_0 \times C_{\text{вх}} / C_{\text{вых}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$ – концентрации азота в сырьевом и осушенном газах, соответственно, V_0 – расход сырьевого газа на входе в реактор, Нл/ч.

Конверсию CO_2 ($X_{\text{CO}_2}, \%$) находили по формуле:

$$X_{\text{CO}_2} = (C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}}) \times V_{\text{вых}} \times 100 / C_0 V_0, \quad (2)$$

где C_{CH_4} и C_{CO} – концентрации CH_4 и CO в конвертированном осушенном газе, а C_0 – концентрация CO_2 в исходном сырьевом газе.

Производительность по CO (P_{CO} , Нл/ч) вычисляли по формуле:

$$P_{\text{CO}} = C_{\text{CO}} \times V_{\text{вых}} / 100. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация образцов

Термогравиметрический анализ оксида алюминия показал, что при нагреве до 1000°C потеря веса составила 6.7 вес. %. При этом большая часть (5.3 вес. %) приходится на нагрев до 500°C . Эндотермический пик с минимумом на кривой ДСК отвечает температуре 110°C и связан с удалением адсорбированной воды. При нанесении

на оксид алюминия парамolibдата аммония и последующей сушке при 80°C характер термогравиметрических кривых меняется (рис. 1). Потеря веса при нагреве до 500°C составляет 8.2 вес. %: происходит не только удаление адсорбированной воды, но и разложение парамolibдата аммония с выделением из образца воды и аммиака. Соответственно, этим процессам на кривой ДСК отвечает эндопик 134.7°C , а на кривой ДТГ – пики 95.4 и 300°C . Эндопик, начинающийся около 600°C (максимум 720.9°C), свидетельствует о протекании твердофазной реакции взаимодействия оксидов молибдена и алюминия. Потеря веса 1.9 вес. % при температуре выше 800°C связана с известным явлением возгонки кристаллитов MoO_3 .

Введение оксида Mo в поры оксида алюминия приводит к уменьшению их объема и, одновременно, к росту их средних размеров (табл. 1). Это говорит о распределении нанесенного оксида молибдена в порах оксида алюминия, прежде всего, в мелких.

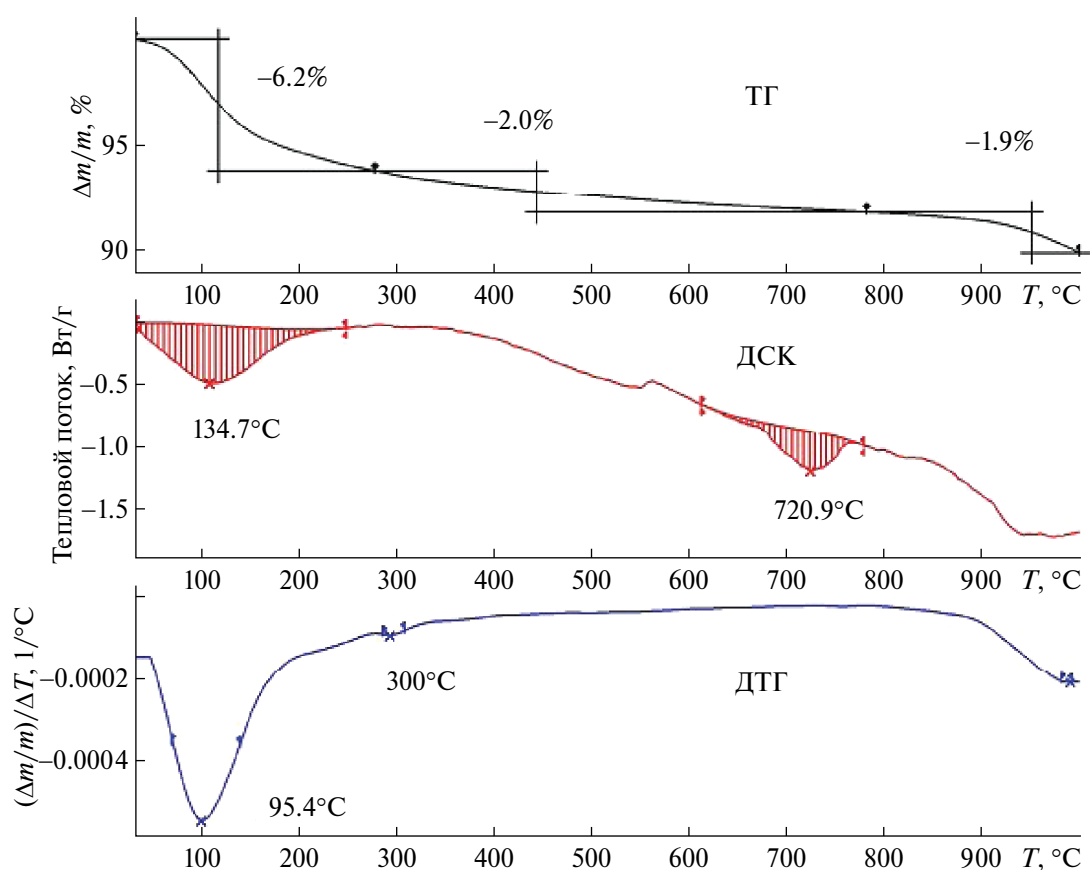


Рис. 1. Кривые ТГ, ДСК, ДТГ высушенного при 80°C образца 8Мо.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры образцов

Образец	Удельная площадь поверхности, см ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	Средний размер частиц, нм
γ-Al ₂ O ₃	172	0.65	15.3	34.9
8Mo	174	0.57	16.0	34.5
15Mo	157	0.53	17.0	38.2

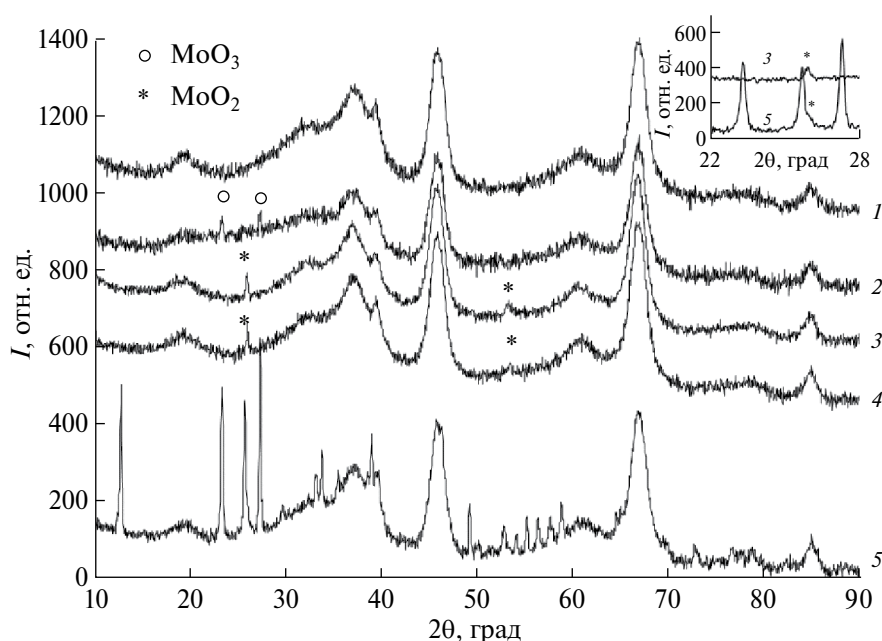


Рис. 2. Дифрактограммы: γ-Al₂O₃ (1); катализатор 15Mo до (2) и после работы (3); катализатор 8Mo после работы (4); смесь оксидов Mo (8 вес. %) и Al после восстановления (5). На вставке: сравнение участка дифрактограмм 3, 5.

Дифрактограммы исследованных образцов представлены на рис. 2.

Исходный оксид алюминия соответствует гамма-оксиду алюминия (файл JCPDS-ICDD PDF #79–1558) с размером кристаллитов около 4 нм. Введение пропиткой 15 вес. % оксида Mo практически не меняет фазовый состав (ср. кривые 1 и 2, рис. 2). Помимо пиков γ-Al₂O₃ на дифрактограмме (кривая 2) присутствуют слабые пики MoO₃ (файл JCPDS-ICDD PDF #89–7112). На дифрактограммах отработанных катализаторов (кривые 3 и 4) наблюдаются слабые пики MoO₂ (файл JCPDS-ICDD PDF #73–1249), размер кристаллитов которого составляет ~40 нм. На дифрактограмме механической смеси 8% MoO₃ с Al₂O₃, прошедшей восстановительную обработку в реакторе, помимо пиков γ-Al₂O₃

присутствуют пики хорошо окристаллизованного оксида MoO₃ (кривая 5). Детальное рассмотрение дифрактограммы 5 в районе угла 2θ, равного 26, позволило выявить слабый пик, который может быть отнесен к 100% пику MoO₂ (врезка на рис. 2). Сопоставим дифрактограммы образцов 8Mo, 15Mo (кривые 2–4) и механической смеси оксидов Mo и алюминия (кривая 5). Можно говорить о пренебрежимо малом количестве MoO₃ в хорошо окристаллизованном состоянии в образцах 8Mo, 15Mo после прокалики.

Спектры КР образцов с разным содержанием нанесенного оксида Mo представлены на рис. 3. Там же приведен спектр MoO₃ согласно [21].

Как следует из рис. 3, в спектре образца 15Mo помимо характерных узких полос MoO₃ присутствует широкая полоса 964 см⁻¹. Кроме того,

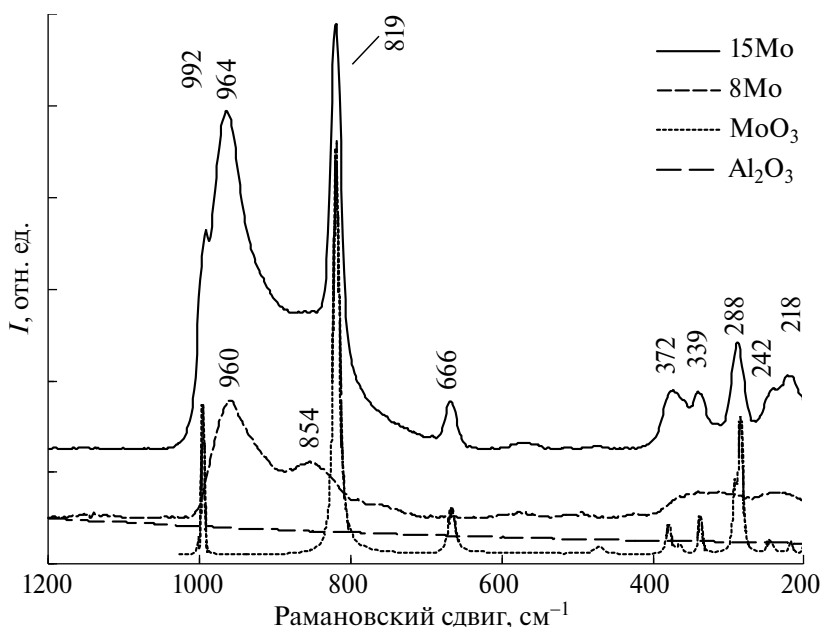


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния прокаленных образцов и MoO_3 .

в области $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$ наблюдается уширение полос, характерных для MoO_3 . Уменьшение содержания оксида Mo (образец 8Mo) приводит к исчезновению ряда полос, связанных с кристаллическим MoO_3 . Это согласуется с данными рентгенографии: как было отмечено выше, доля хорошо окристаллизованного MoO_3 в катализаторе 15Mo незначительна (рис. 2, кривая 2).

По данным ДСК, взаимодействие оксидов Mo и Al начинается при температуре выше 600°C . Соответственно, присутствие в спектре КР катализатора 15Mo полос, характерных для структуры MoO_3 , можно трактовать, согласно [22], как проявление колебаний связей O—Mo—O в нескольких сочлененных общими атомами кислорода октаэдрах MoO_6 . Это образование отсутствует в образце 8Mo. При переходе от спектра КР 15Mo к спектру КР 8Mo происходит, кроме того, сдвиг максимума полосы с 964 до 960 см^{-1} , появляется широкая полоса с максимумом 854 см^{-1} , а в интервале $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$ вместо ряда полос видны две широкие полосы. Спектры КР нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксида Mo (4, 8, 12 вес. %) были проанализированы в [23]. Отмечалось, что с ростом содержания оксида молибдена максимум основной полосы спектра КР сдвигается, проходя, соответственно, положения 957 , 965 , 970 см^{-1} . Это же наблюдается и в настоящей работе.

Рамановские спектры нанесенного на оксид Al оксида MoO_3 (1–20 вес. %, нанесение пропит-

кой из парамолибдата аммония, прокаливание при 500°C) представлены в [24]. С учетом траттовки, сделанной авторами, полосы 964 , 960 , 854 , 339 , 242 , 218 см^{-1} в спектрах образцов 15Mo и 8Mo могут быть связаны с различными колебаниями атомов молибдена в поверхностных кислородсодержащих образованиях. В таких образованиях атомы Mo тетраэдрически и октаэдрически координированы по отношению к атомам кислорода. Оксид алюминия в приведенной области спектра КР инертен.

Активация $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Восстановление оксида молибдена в катализаторах 15Mo, 8Mo, судя по поглощению H_2 и выделению воды, начинается около 320°C и протекает с максимальной интенсивностью при достижении 400°C . Количество поглощенного водорода соответствует степени восстановления введенного MoO_3 7.8 и 5.5% для образцов 15Mo и 8Mo, соответственно. В случае оксида алюминия потеря веса при прокаливании в азоте до 400°C составляет 7.3 вес. %, что близко к данным, полученным при термогравиметрии. При его последующем нагреве в восстановительной смеси с 300 до 400°C наблюдается незначительное дополнительное выделение воды, что свидетельствует о некотором восстановлении поверхности.

Мы полагаем, что восстановление нанесенного оксида молибдена приводит к возникновению в нем кислородных вакансий. Это согласуется с литературными данными. Так, в [25] MoO_3 восстанавливали водородом до MoO_{2-x} при 550°C . Образовавшиеся кислородные вакансии адсорбировали CO_2 и способствовали под действием УФ-излучения появлению в водной среде CO .

Каталитические исследования

Результаты гидрирования CO_2 на образце 8Mo представлены на рис. 4.

Гидрирование CO_2 приводит к образованию CO (рис. 4а), воды и небольшого количества метана (рис. 4б). Соответственно, можно говорить о том, что наряду с реакцией (I) протекает реакция метанирования оксидов углерода. Однако синтез CO , судя по соотношению концентраций CO и CH_4 , является основной реакцией. Так, при максимальных значениях температуры и давления содержание CO и CH_4 составляет 4.46

и 0.15 об. %, соответственно. Конверсия CO_2 ожидаемо увеличивается с повышением температуры (рис. 4в), достигая 14.6% при 404°C и давлении 5 МПа. При этом рост давления влияет не только на метанирование, но и на образование CO . Так, изменение давления от 1 до 5 МПа приводит к возрастанию выхода CO примерно в два раза. Аналогичные результаты получены и для образца 15Mo: при максимальных значениях температуры и давления содержание CO и CH_4 составляет 6 и 0.16 об. %, а конверсия CO_2 —19.6%.

В [26] приведены данные по термодинамике паровой конверсии CO . Используя их, мы оценили, что в нашем случае реакция гидрирования CO_2 до CO далека от равновесия, хотя с повышением температуры приближение к нему возрастает. Отношение соответствующей функции концентраций компонентов реакционной смеси к константе равновесия максимально при температуре 400°C , давлении 5 МПа и составляет ~ 0.1 и ~ 0.15 для образцов 8Mo и 15Mo, соответственно.

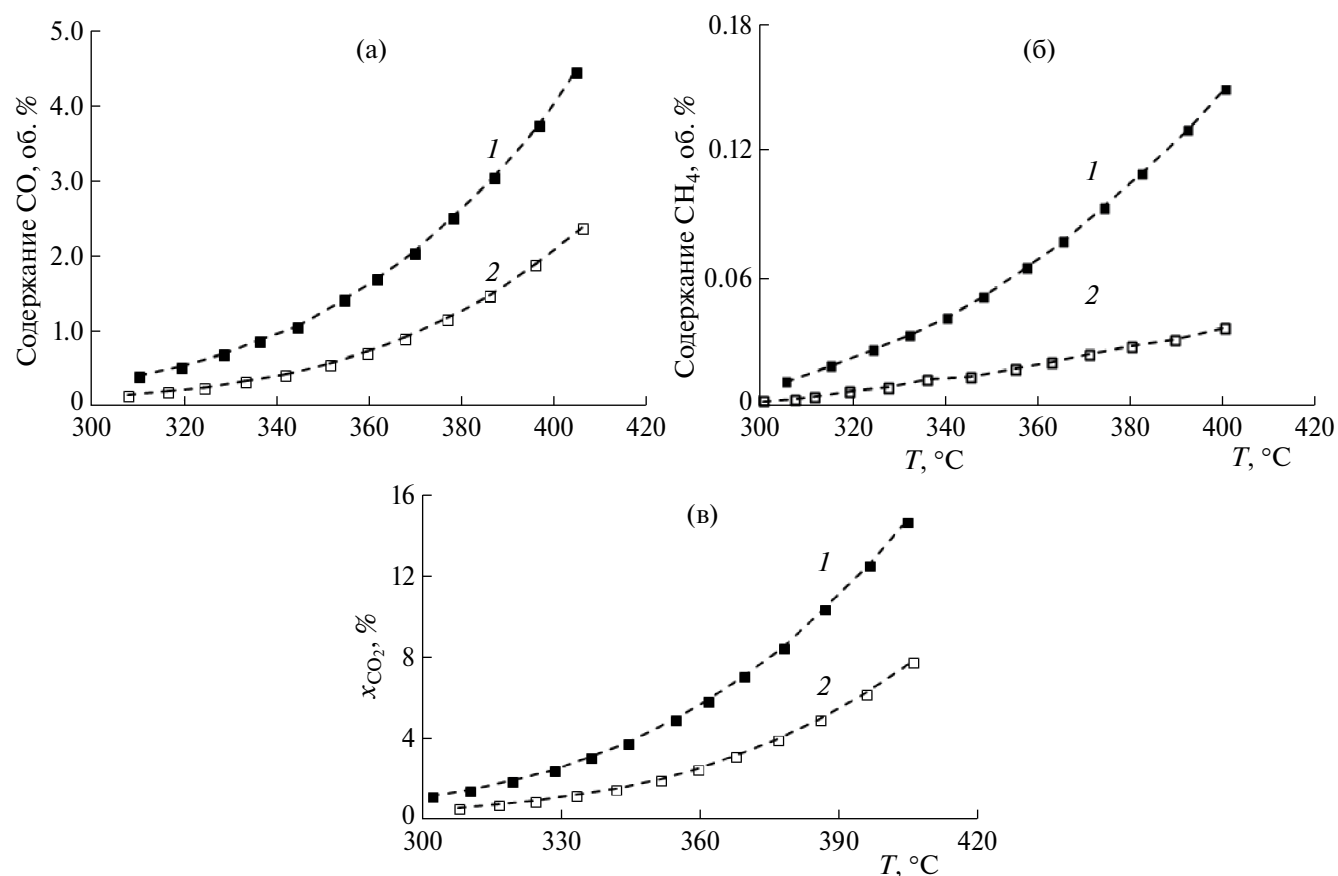


Рис. 4. Гидрирование CO_2 на катализаторе 8% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: содержание CO (а) и CH_4 (б) и конверсия CO_2 (в) при давлении 5 (1) и 1 МПа (2).

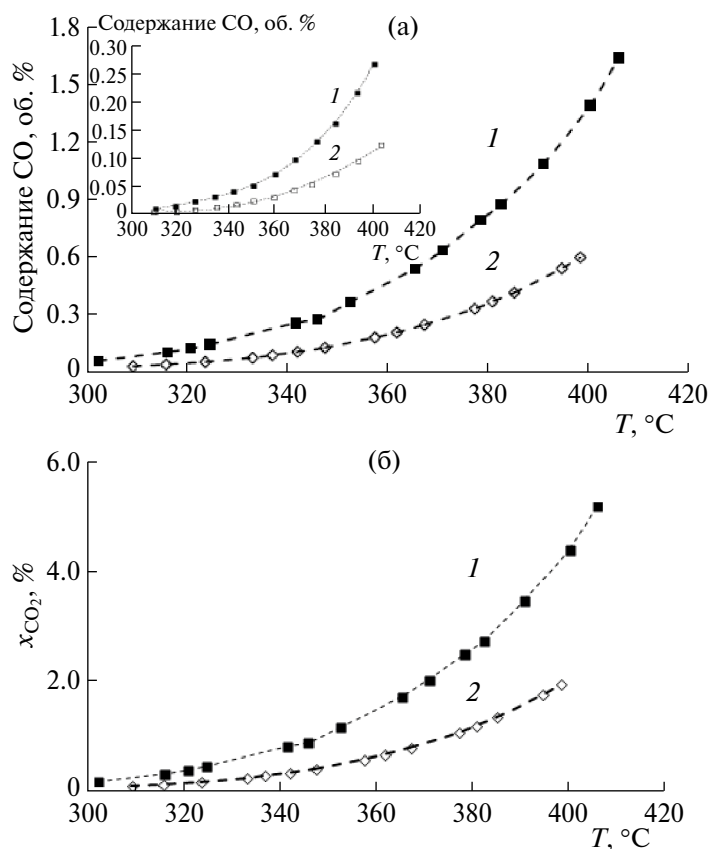


Рис. 5. Гидрирование CO₂ на γ -Al₂O₃: содержание СО (а) и конверсия CO₂ (б) при давлении 5 (1) и 1 МПа (2). На врезке: содержание СО при гидрировании CO₂ в пустом реакторе.

В гидрировании CO₂ заметную активность проявляет носитель γ -Al₂O₃ (рис. 5), хотя она и значительно ниже по сравнению с таковой для молибденсодержащих катализаторов. В присутствии γ -Al₂O₃ конверсия также растет с повышением давления. В отличие от молибденсодержащих катализаторов, оксид алюминия практически не активен в метанировании.

Полученные данные об активности γ -Al₂O₃ в гидрировании CO₂ находятся в соответствии с результатами [27], согласно которым на γ -Al₂O₃ после предварительного вакуумирования при 500°C уже при комнатной температуре зафиксирована гетеролитическая диссоциация H₂. При гидрировании CO₂ на оксидах металлов это одна из элементарных стадий реакции [11]. Участие кислородных вакансий оксида алюминия в гидрировании CO₂ на катализаторе Pt/пленка Al₂O₃ предполагается в [28]. В нашем случае, по-видимому, впервые наблюдается гидрирование CO₂ до СО на предварительно обработанном водородом γ -Al₂O₃.

Как показал холостой эксперимент (пустой реактор), на стенках реактора протекает реакция образования СО (врезка на рис. 5а), чувствительная к давлению. Содержание метана в холостом эксперименте, как и в случае загрузки оксида алюминия, было несущественным — около 0.01 об. % при давлении 5 МПа и температуре 400°C.

В [29] на катализаторах Au/ZrO₂ и Au/TiO₂ было изучено гидрирование CO₂ при давлении 0.3 и 2 МПа в температурном диапазоне 250–350°C. Катализаторы предварительно восстанавливали при 300°C в токе смеси 50% H₂/N₂. При незначительной селективности образования метана и метанола отмечено положительное влияние давления на конверсию CO₂. Авторы предположили, что причиной является повышение концентрации углеродсодержащих интермедиатов на поверхности катализатора. По нашему мнению, эффект связан с зависимостью от давления одной из элементарных стадий реакции, а именно взаимодействия CO₂ с кислородными вакансиями.

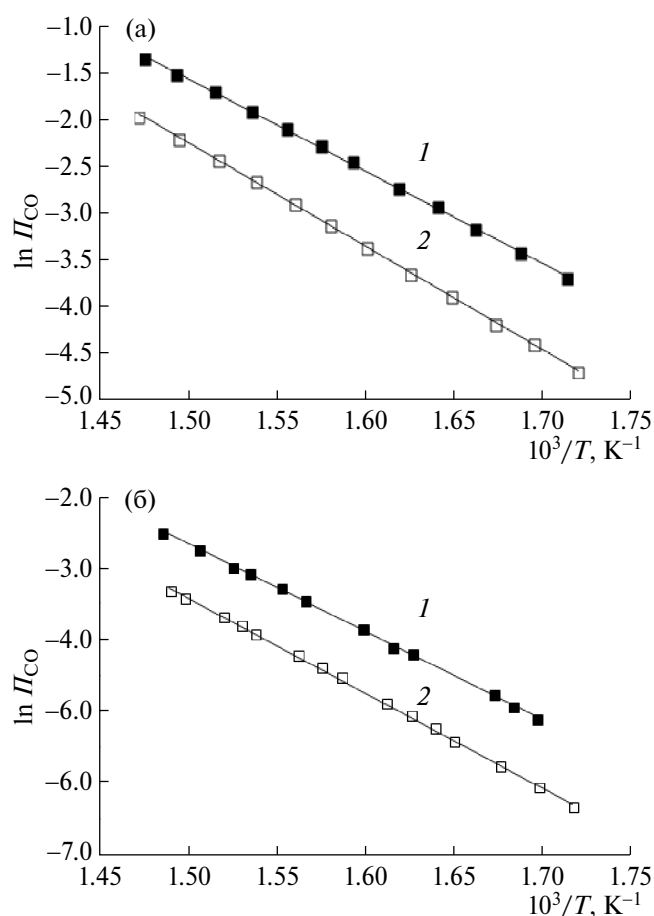


Рис. 6. Аррениусовские зависимости производительности синтеза СО в гидрировании CO_2 на катализаторах 8Mo (а) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) при давлении 5 (1) и 1 МПа (2).

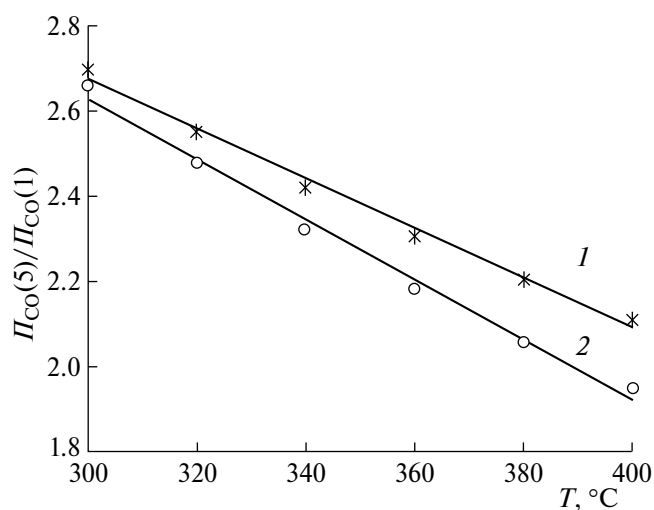


Рис. 7. Влияние давления и температуры на производительность синтеза СО в гидрировании CO_2 в присутствии катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и 8Mo (2).

Экспериментальные данные о температурной зависимости производительности СО линейризуются в аррениусовских координатах (рис. 6).

Кажущаяся энергия активации составляет 92 и 82 кДж/моль для катализатора 8Mo и 109 и 102 кДж/моль для оксида Al при давлении 1 и 5 МПа, соответственно.

Можно также оценить влияние давления на производительность синтеза СО. Расчеты показывают, что соотношение значений производительности, полученных при давлениях 5 и 1 МПа, линейно зависит от температуры как для нанесенного оксида Mo, так и для оксида алюминия (рис. 7). Повышение температуры от 300 до 400 $^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению этого соотношения.

Возможности практического использования результатов

Реакция гидрирования CO_2 активно исследуется в последнее время в связи с ужесточением требований к выбросам углекислого газа в окружающую среду. Одно из возможных направлений преобразования CO_2 — восстановление до оксида углерода. В работе [2] был предложен двухстадийный каталитический процесс гидрирования CO_2 с метанолом в качестве конечного продукта (процесс CAMERE). На первом этапе при давлении 1 МПа и температуре 500 $^\circ\text{C}$ часть CO_2 переводится в СО. После отделения воды образовавшийся синтез-газ направляется на получение метанола при давлении 3 МПа, температуре 250 $^\circ\text{C}$. Для обеих стадий, каждая из которых работает в проточно-циркуляционном варианте, предлагаются медьсодержащие катализаторы.

Эффективность двухступенчатого процесса гидрирования CO_2 по сравнению с одноступенчатым подтверждена в [30] на медьсодержащих катализаторах при атмосферном давлении в проточном варианте. Температуру на первой ступени предлагалось поддерживать до 350 $^\circ\text{C}$, на второй — до 230 $^\circ\text{C}$.

Впервые полученные нами данные о каталитическом поведении MoO_3 в гидрировании CO_2 позволяют усовершенствовать последовательную схему синтеза метанола. Применение для синтеза СО катализатора на основе оксида Mo имеет ряд преимуществ. На медьсодержащих катализаторах при гидрировании CO_2 даже при пониженном давлении помимо СО образуется метанол. Соответственно, повышение давления

для них нежелательно. При использовании молибденсодержащего катализатора, как следует из наших данных, рост давления благоприятен для синтеза СО. Это позволяет поддерживать одно и то же высокое давление в обоих реакторах. При этом положительным моментом является отсутствие метанола в образующейся на первой стадии воде. Следовательно, снижаются расходы на ее очистку.

Соотношение H_2/CO_2 в исходном газе для такого процесса синтеза метанола может быть оптимизировано с учетом технико-экономических показателей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гидрировании CO_2 впервые исследованы свойства, как Мо-содержащих катализаторов, синтезированных пропиткой парамолибдатом аммония $\gamma-Al_2O_3$, так и оксида алюминия. Согласно рентгенографическим данным, при содержании оксида Мо не более 15 вес. % в катализаторе после прокаливания при $500^\circ C$ практически отсутствует кристаллический MoO_3 . По результатам спектроскопии комбинационного рассеяния при содержании оксида Мо 8 вес. % в катализаторе не обнаруживаются структуры, характерные для MoO_3 .

Гидрирование CO_2 (сырьевой газ состава, об. %: 30.7 CO_2 , 68 H_2 , ост. N_2) изучено в режиме линейного нагрева от 300 до $400^\circ C$ при давлениях 1 и 5 МПа. Предварительно катализаторы восстанавливали в токе 1.0 Нл/ч смеси 2.4 об. % H_2/N_2 с нагревом до $400^\circ C$ и выдерживанием около 1 ч при этой температуре. Восстановление нанесенного оксида молибдена начинается около $320^\circ C$ и протекает с максимальной интенсивностью при достижении $400^\circ C$. Количество поглощенного водорода соответствует степени восстановления нанесенного MoO_3 7.8% и 5.5% для образцов с содержанием MoO_3 15 и 8 вес. %, соответственно. При гидрировании конверсия CO_2 растет с повышением температуры. При $404^\circ C$ и давлении 5 МПа конверсия CO_2 составляет 14.6 и 19.6% для катализаторов (навеска 0.5 г) с содержанием оксида Мо 8 и 15 вес. %, соответственно. Основным продуктом гидрирования CO_2 является СО. Заметную гидрирующую активность, хотя и значительно меньшую по сравнению с Мо-содержащими катализаторами, проявляет и $\gamma-Al_2O_3$. Увеличение давления способствует протеканию реакции. Темпера-

турные зависимости производительности синтеза СО линеаризуются в аррениусовских координатах. Кажущаяся энергия активации при значениях давления 1 и 5 МПа составляет 92 и 82 кДж/моль для катализатора 8% $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ и 109 и 102 кДж/моль для $\gamma-Al_2O_3$, соответственно. Мо-содержащие катализаторы могут получить практическое применение в двухстадийной схеме гидрирования CO_2 до метанола: использование на первой стадии такого катализатора позволяет работать при повышенном давлении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН и “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leonzio G. // J. CO_2 Util. 2018. V. 27. P. 326.
2. Joo O.-S., Jung K.-D., Moon I., Rozovskii A. Ya., Lin G. I., Han S.-H., Uhm S.-J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 1808.
3. Vibhatavata P., Borgard J.-M., Tabarant M., Bianchi D., Mansilla C. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 6397.
4. Martín N., Cirujano F.G. // J. CO_2 Util. 2022. V. 65. P. 102176.
5. Zhou W., Kang J., Cheng K., He S., Shi J., Zhou C., Zhang Q., Chen J., Peng L., Chen M., Wang Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12012.
6. Li Z., Wang J., Qu Y., Liu H., Tang C., Miao S., Feng Z., An H., Li C. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 8544.
7. Busca G. Heterogeneous catalytic materials. Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Ch. 9. Elsevier B. V., 2014. 463 p.
8. Kunkes E., Behrens M. Methanol Chemistry / In: Chemical Energy Storage, Ed. Schlögl R. Berlin: De Gruyter Textbook, 2013. P. 413.
9. Etim U. J., Zhang C., Zhong Z. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 3265.
10. Meng F., Yang G., Li B., Li Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2022. V. 646. P. 118884.

11. Wang J., Zhang G., Zhu J., Zhang X., Ding F., Zhang A., Guo X., Song C. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 1406.
12. Li Y., Chen X., Zhang M., Zhu Y., Ren W., Mei Z., Gu M., Pan F. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 803.
13. Kim H.-S., Cook J. B., Lin H., Ko J. S., Tolbert S. H., Ozolins V., Dunn B. // Nature Mater. 2017. V. 16. P. 454.
14. Noby S. Z., Fakharuddin A., Schupp S., Sultan M., Krumova M., Drescher M., Azarkh M., Boldt K., Schmidt-Mende L. // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 3571.
15. Zhu M., Tian P., Ford M. E., Chen J., Xu J., Han Y.-F., Wachs I. E. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 7857.
16. Синев М. Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 450.
17. Doornkamp C., Ponc V. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2000. V. 162. P. 19.
18. Кипнис М. А., Самохин П. В., Волнина Э. А., Магомедова М. В., Туркова Т. В. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 351. (Kipnis M. A., Samokhin P. V., Volnina E. A., Magomedova M. V., Turkova T. V. // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 3. P. 292.)
19. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Под ред. акад. Белова Н. В. Москва: Физматгиз, 1961. 604 с. (Guinier, A., Theorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956.)
20. Кипнис М. А., Самохин П. В., Белостоцкий И. А., Туркова Т. В. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. С. 442. (Kipnis M. A., Samokhin P. V., Belostotskii I. A., Turkova T. V. // Catal. Indust. 2018. V. 10. № 2. P. 97.)
21. <https://ramanlife.com/library>. Обращение 17.02.2023.
22. Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R., Lassègues J.-C. // Spectrochim. Acta. Part A. 1995. V. 51. P. 1323.
23. Knözinger H., Jeziorowski H. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 18. P. 2002.
24. Hu H., Wachs I. E., Bare S. R. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 27. P. 10897.
25. Liu X., Yang L., Huang M., Li Q., Zhao L., Sang Y., Zhang X., Zhao Z., Liu H., Zhou W. // Appl. Catal. B: Environ. 2022. V. 319. P. 121887.
26. Catalyst handbook. Ed. M. Twigg. Wolfe Publishing Ltd., 1989. 575 p.
27. Joubert J., Salameh A., Krakowiack V., Delbecq F., Sautet P., Copéret C., Basset J. M. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 23944.
28. Ferri D., Bürgi T., Baiker A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2667.
29. Rabee A. I. M., Zhao D., Cisneros S., Kreyenschulte C. R., Kondratenko V., Bartling S., Kubis C., Kondratenko E. V., Brückner A., Rabeah J. // Appl. Catal. B: Environ. 2023. V. 321. P. 122083.
30. Yang Y.-N., Huang C.-W., Nguyen V.-H., Wu J. C.-S. // Catal. Commun. 2022. V. 162. P. 106373.

Features of CO₂ Hydrogenation on MoO₃/Al₂O₃ and γ-Al₂O₃

M. A. Kipnis¹*, P. V. Samokhin¹, R. S. Galkin¹, E. A. Volnina¹, N. A. Zhilyaeva¹

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninsky prosp., 29, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

The physicochemical and catalytic (CO₂ hydrogenation) characteristics of Mo-containing catalysts have been studied. Catalysts with an oxide content of Mo 8 and 15 wt% were prepared by impregnation with ammonium paramolybdate γ-Al₂O₃ followed by drying and calcining at 500°C. The introduction of Mo oxide reduces the pore volume of the support and increases their average size, which indicates the distribution of the deposited molybdenum oxide in the pores of the support. According to X-ray diffraction data, the calcined catalyst contains practically no crystalline MoO₃ phase. According to the Raman spectra, oxygen-containing formations are present on the catalyst surface, in which Mo atoms are tetrahedrally and octahedrally coordinated with respect to oxygen atoms. The impregnated MoO₃ oxide is partially reduced by hydrogen during linear heating starting from 320°C. Hydrogenation of CO₂ (gas of composition, vol.%: 30.7 CO₂, 68 H₂, rest. N₂, sample 0.5 g) was studied in the mode of linear heating up to 400°C. The main reaction is the reverse reaction of CO steam reforming. The contribution of the methanation reaction to CO₂ hydrogenation is small. An increase in temperature and pressure has a positive effect on CO₂ conversion. With an increase in pressure from 1 to 5 MPa, the CO content increases approximately twofold. In the hydrogenation of CO₂, γ-Al₂O₃, preheated in a flow of H₂ to 400°C, also exhibits noticeable activity, although significantly lower compared to Mo-containing catalysts. With increasing pressure, the activity of aluminium oxide and Mo-containing catalysts, increases.

Keywords: CO₂ hydrogenation, reverse water gas reaction, molybdenum oxide, Raman spectroscopy

УДК: 544.47

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ Rh-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2024 г. В. А. Шилов^{a, b, *}, М. А. Бурматова^{a, b}, В. Д. Беляев^a,
Д. И. Потемкин^{a, b}, П. В. Снытников^a

^aФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
просп. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Исследовано влияние добавок платины на свойства родиевых катализаторов в процессах паровой конверсии и автотермического риформинга дизельного топлива. Установлено, что Rh/CZF более активен по сравнению с биметаллическим образцом Rh–Pt/CZF: конверсия топлива в его присутствии была выше, а содержание побочных продуктов реакции – ниже. Предложенный двухзонный структурированный сетчатый катализатор Pt/CZF+Rh/CZF продемонстрировал стабильную работу и высокую активность в автотермическом риформинге коммерческого дизельного топлива, но наличие платины в лобовой зоне катализатора снижало его устойчивость к зауглероживанию по сравнению с родийсодержащим контрольным образцом. Полученные результаты имеют практическую значимость в области разработки эффективных систем преобразования тяжелых углеводородов в синтез-газ.

Ключевые слова: дизельное топливо, структурированный катализатор, автотермический риформинг, синтез-газ, топливный элемент, водород

DOI: 10.31857/S0453881124010079, EDN: GZOAYA

ВВЕДЕНИЕ

В контексте глобального потепления водород рассматривается как перспективный энергоноситель будущего. В последние десятилетия возрос интерес к разработке электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Подобные ЭХГ являются более эффективными по сравнению с электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания, обеспечивают бесшумную работу и длительный срок эксплуатации. Однако применение ЭХГ ограничивается недостаточно развитой инфраструктурой водородных заправочных станций [1]. На начальном

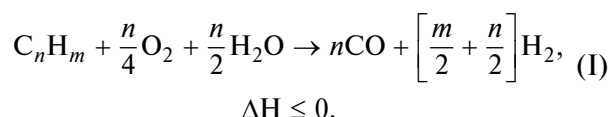
этапе перехода к топливным элементам предлагается использовать жидкие топлива для производства водорода непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе. Наиболее подходящим носителем водорода является дизельное топливо (ДТ), характеризующееся высокой энергетической плотностью, для его транспортировки имеется развитая инфраструктура и отлажена логистика. Работающие на ДТ энергоустановки могут в дальнейшем применяться в различных сферах в качестве источника электроэнергии.

Дизельное топливо – сложная смесь углеводородов, содержащая в том числе ароматические соединения, наличие которых создает трудности для реализации процесса парового риформинга из-за побочных реакций, приводящих к появлению углеродных отложений [2]. Эти побочные реакции могут идти как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе с формированием

Сокращения обозначения: ТПО – термопрограммированное окисление; АТР – автотермический риформинг; ПК – паровая конверсия; ДТ – дизельное топливо; ЭХГ – электрохимический генератор; ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент.

легких углеводородов, например этилена, который является одним из основных предшественников кокса, способствующих зауглероживанию [3, 4]. Помимо накопления углерода, причиной деградации катализатора может быть спекание металлических частиц при высоких температурах, что снижает скорость риформинга медленно реагирующих компонентов дизельного топлива, таких как ароматические соединения, приводя к интенсификации процессов коксообразования, и, соответственно, ускорению дальнейшей деградации катализатора [5].

Во избежание протекания нежелательных гомогенных реакций были предложены различные инженерные решения, такие как использование специальных устройств для смешивания реакционной смеси и применение катализаторов с эффективным тепломассообменом [6–9]. Проведено множество исследований с целью разработки катализатора для автотермического риформинга (I) дизельного топлива [10–16].



Использование благородных металлов на носителях с высокой подвижностью кислорода показало наилучшие результаты: были достигнуты наибольшая активность, стабильность и, следовательно, долговечность при риформинге дизельного топлива в отличие от катализаторов на основе никеля и кобальта, которые быстро подверглись дезактивации из-за зауглероживания и отравления серой, содержащейся в коммерческом дизеле [17].

Ранее нами были испытаны порошковые катализаторы на основе Rh, Pt и Ru на носителе $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (CZ) в паровом риформинге *n*-гексадекана [18]. Было установлено, что в ряду $Rh/CZ > Ru/CZ \gg Pt/CZ$ активность и стабильность исследуемых образцов снижались [18]. Родий в каталитической системе Rh/CZ лабилен к переходам $Rh^{3+} \rightleftharpoons Rh^0$. Таким образом, участие родия в окислительно-восстановительных процессах является одной из причин высокой активности родиевых катализаторов, нанесенных на оксиды, характеризующиеся наличием активного кислорода. Платина часто используется в исследованиях из-за своей толерантности к сере, активности в риформинге ароматических компонентов и более низкой стоимости по срав-

нению с родием [19, 20]. Поскольку платина активна в реакциях с участием кислорода воздуха, а родий (наиболее активный металл в паровой конверсии углеводородов) способствует разрыву C–C-связи, то их совместное применение может приводить к синергетическому эффекту, благоприятно влияя на активность биметаллического катализатора в паровоздушном конверсии дизельного топлива.

С целью уменьшения содержания дорогостоящего родия предпринимались попытки использовать его биметаллические композиции с платиной. В работах [21–23] была показана высокая активность биметаллических Rh–Pt-катализаторов, нанесенных на CeO_2 – ZrO_2 , в автотермическом риформинге дизельного топлива с низким содержанием ароматических углеводородов (менее 5%). Однако роль Pt в риформинге углеводородов дизельной фракции изучена не полностью [21], поэтому требуется более детальное исследование свойств подобных биметаллических систем в каталитическом превращении коммерческого дизельного топлива и его модельных смесей с повышенным содержанием ароматических углеводородов.

Ранее нами был разработан высокоэффективный композитный катализатор типа “наночастицы активного металла (Rh)/наночастицы активного оксида (смешанные оксиды церия и циркония)/структурный оксидный компонент (оксид алюминия)/структурированная металлическая подложка (сетка из сплава FeCrAl)” – 0.24 вес. % $Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-6}/\theta-Al_2O_3/FeCrAl$ в [24], который за счет улучшенного тепло- и массопереноса демонстрировал высокую активность и стабильность в автотермическом риформинге дизельного топлива [25]. Дальнейшая задача нашего исследования заключалась в уменьшении количества в нем дорогостоящего родия. Путем модификации методики нанесения оксидного покрытия удалось снизить содержание Rh без ухудшения каталитических характеристик [25].

Целью настоящей работы является изучение влияния добавки платины на активность Rh катализатора в автотермическом и паровом риформинге коммерческого дизельного топлива и модельной смеси с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Как в ранее опубликованных работах исследование процесса автотермического риформинга дизельного топлива также осуществляли с применением двухзонной каталитической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В экспериментах использовали металлическую фехрелевую сетку (сталь марки X23Ю5Т) с размером ячейки 0.5 мм и диаметром проволоки 0.25 мм (изготовитель ЗАО “НПО Союзнихром”, Россия). Химический состав стали (вес. %): Cr – 22.15, Al – 5.1, сумма C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si – 1.0, остаток – Fe.

Для проведения экспериментов были изготовлены блоки сотового типа, состоящие из гофрированных и плоских сеток, скрученных в спираль Архимеда. На поверхность металлической сетки (далее обозначенной как FeCrAl) наносили слой θ -Al₂O₃ по модифицированной методике Байера [26].

Методика нанесения активного оксида Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ} на структурированную подложку предусматривала соосаждение оксидов церия и циркония на поверхность структурированного блока. Для этого использовали водный раствор солей Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и ZrO(NO₃)₂ · 7–8H₂O, которые подвергали гомогенному гидролизу аммиаком. Структурированный блок с предварительно нанесенным защитным слоем оксида алюминия пропитывали водным раствором нитратов церия и циркония с концентрациями 0.75 и 0.25 М соответственно. Избыток раствора удаляли с помощью центрифуги, а блок помещали в 12.5% водный раствор аммиака на 2 мин. Затем блок извлекали и высушивали в сушильном шкафу при 80°C в течение 5 мин для удаления избыточной влаги. Описанные действия повторяли 7–8 раз до достижения привеса в 7%.

После последней пропитки блок помещали в раствор осадителя для старения в течение 24 ч. Затем образец промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH, высушивали при 80°C и прокаливали при 800°C в течение 1 ч. Таким образом, был получен структурированный носитель Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl, который далее обозначен как CZF. Ниже представлена схема синтеза структурированных катализаторов (схема 1).

Нанесение Pt и Rh осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения [18]. Для приготовления катализатора Rh/CZF раствор Na₂CO₃ с концентрацией 1 М добавляли к водному раствору RhCl₃ с концентрацией 0.02 М, затем структурированный носитель помещали в этот

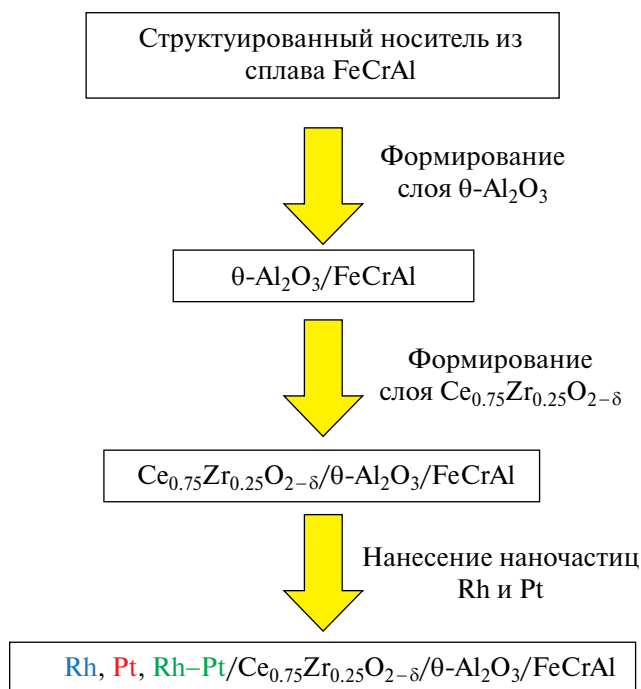


Схема 1. Схема синтеза структурированных катализаторов.

раствор и нагревали до 80°C при перемешивании, чтобы получить гидроксид родия, закрепленный на структурированном модуле.

В случае катализатора Pt/CZF раствор Na₂CO₃ с концентрацией 1 М и HCOONa с концентрацией 1 М постепенно добавляли к водному раствору H₂[PtCl₆] с концентрацией 0.0023 М, затем структурированный носитель помещали в этот раствор и нагревали до 80°C при перемешивании для получения гидроксида платины.

Для приготовления катализатора с эквимолярным содержанием родия и платины (Rh–Pt/CZF) проводили их одновременное нанесение по вышеописанной методике. После осаждения гидроксидов платины и родия структурированные катализаторы были восстановлены в потоке смеси 5 об. % водорода в азоте при 250°C в течение 30 мин. Размеры и состав полученных структурированных катализаторов представлен в табл. 1.

Двухзонная каталитическая система Pt/CZF+Rh/CZF состояла из блока Pt/CZF длиной 10 мм, расположенного в лобовой части каталитического слоя, и блока Rh/CZF длиной 40 мм, расположенного в хвостовой части слоя (рис. 1). Содержание драгоценных металлов на блоках было эквимолярным.

Таблица 1. Размеры и состав структурированных катализаторов

Катализатор	Диаметр, мм	Длина, мм	Масса катализатора, г	Состав, вес. %				
				Rh	Pt	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ}	θ-Al ₂ O ₃	FeCrAl
Rh/CZ	17	50	9.25	0.060	—	5.5	3.9	ост.
Rh–Pt/CZ	17	50	9.42	0.060	0.115	5.8	3.8	ост.
Rh/CZ	17	40	7.46	0.060	—	5.7	3.9	ост.
Pt/CZ	17	10	1.85	—	0.115	5.5	4.0	ост.

Прочерки означают, что соответствующий металл в составе катализатора отсутствует.

Таблица 2. Условия каталитических экспериментов

Тип процесса	Тип топлива	Подача реагентов				H ₂ O/C	O ₂ /C	GHSV*, ч ^{–1}	T, °C
		топливо, г/ч	H ₂ O, г/ч	воздух, л/ч	N ₂ , л/ч				
ПК	зимнее ДТ	14.2	56.4	—	36	3.00	—	10000	800
АТР		14.2	49.2	72	—	2.70	0.6	12400	750
АТР	Бленд	14.4	49.2	72	—	2.65	0.6	12400	750

*Часовая объемная скорость подачи сырья.

Каталитические эксперименты

Автотермический риформинг (АТР) и паровую конверсию (ПК) модельной смеси (Бленд), состоящей из 75 вес.% *n*-гексадекана, 20 вес. % *o*-ксилола и 5 вес. % 1-метилнафталина (99.5%, ООО “Компонент-Реактив”, Россия), и дизельного топлива (ДТ) зимней марки (“Газпромнефть”, Россия), соответствующего стандарту EN590, осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750–800°C и атмосферном давлении. Условия экспериментов приведе-

ны в табл. 2. Конверсию топлива (*X*) определяли гравиметрически каждый час по следующему уравнению:

$$X(\%) = (V \times t - m) / (V \times t) \times 100,$$

где *t* – время сбора пробы (ч), *V* – массовый расход топлива на входе в реактор (г/ч), *m* – масса непрореагировавшего топлива (г).

Состав сухого газа на выходе анализировали с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с блоком метанатора и детектором по теплопроводности (ДТП). Перед анализом газовой смеси воду конденсировали. ДТП использовали для нахождения концентраций H₂ и N₂, разделенных в колонке СаА с газом-носителем Аг. Углеродсодержащие компоненты СО, СО₂, СН₄ и С₂–С₅ разделяли в колонке Porapak Q и количественно определяли с использованием ПИД. Термодинамически равновесные составы для конверсии модельной смеси рассчитывали в программном пакете HSC Chemistry 7.0. Эти данные использовали для сравнения с экспериментальными результатами.

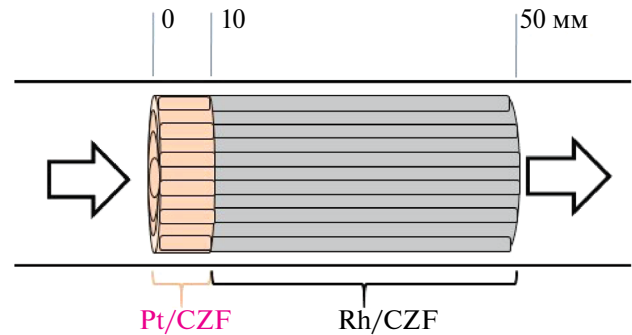
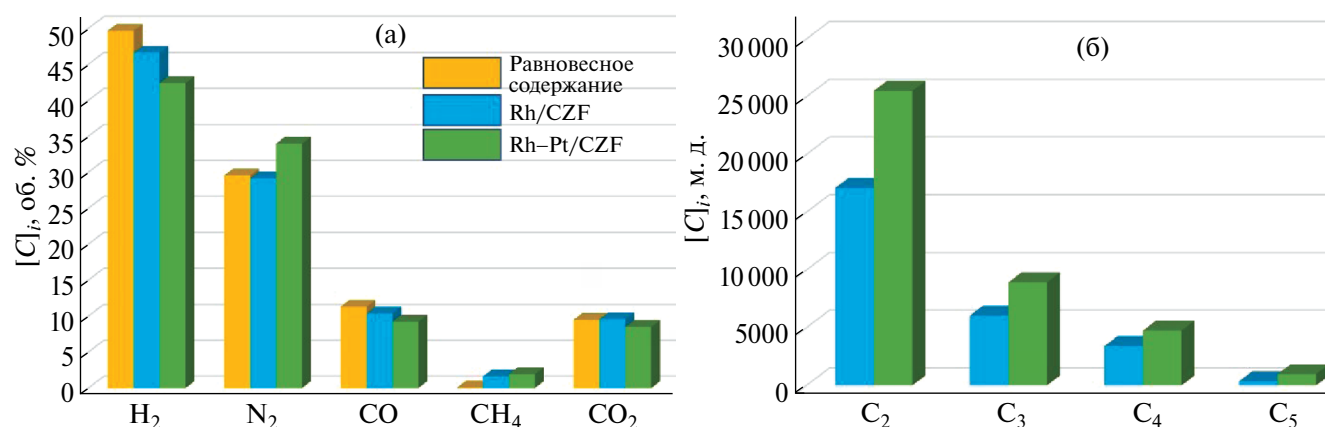


Рис. 1. Схема расположения каталитических блоков Pt/CZF+Rh/CZF.

Таблица 3. Содержание ароматики в зимнем дизельном топливе и модельной смеси

Сырье	Содержание ароматических углеводородов, вес. %		
	моноароматические	диароматические	полиароматические
ДТ	14.0	0.8	0.1
Бленд	25	5	—

**Рис. 2.** Сравнение состава продуктов, образующихся в присутствии катализаторов Rh/CZF и Rh–Pt/CZF в паровой конверсии дизельного топлива после 10 ч в потоке: концентрации основных продуктов (H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂), об. % (а); концентрации побочных продуктов реакции (углеводородов C₂–C₅), м. д. (б).

Скорость образования углерода в ходе проведения каталитических экспериментов определяли методом ТПО. Для этого каталитические блоки после проведения реакции помещали в кварцевый проточный реактор и подавали смесь 8 об. % O₂ в Ar со скоростью 100 см³ мин^{–1}. Температуру линейно повышали от 30 до 800°C со скоростью 10°C мин^{–1}. Количество углерода на поверхности катализатора находили по концентрации CO₂, которую отслеживали в режиме реального времени с использованием масс-спектрометра QMC-200 (“Stanford Research Systems”, США).

Содержание моноароматических, диароматических и полиароматических соединений в составе зимнего дизельного топлива (табл. 3) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографией с помощью хроматографа Agilent 1260 (“Agilent Technologies”, США), методика испытаний ASTM 6591.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Паровая конверсия дизельного топлива

Приготовленные образцы Rh/CZF и Rh–Pt/CZF были исследованы в ПК ДТ. На рис. 2 представлено распределение продуктов конверсии (в пересчете на сухой газ) после 10 ч в потоке. Конверсия топлива равна 98.5 и 97.4% для Rh/CZF и Rh–Pt/CZF соответственно. Стоит отметить, что состав реформата на выходе из Rh/CZF ближе к равновесному, а содержание побочных продуктов C₂–C₅ ниже, чем на выходе из Rh–Pt/CZF.

Методом ТПО установлено, что скорость образования сажи на поверхности катализаторов равна 8.3 и 10.4 мг_с г_{кат}^{–1} ч^{–1} для Rh/CZF и Rh–Pt/CZF, соответственно (табл. 4).

Таблица 4. Скорость образования углерода на поверхности катализатора

Катализатор	Процесс	Время в потоке, ч	V_C^* , $\text{мг}_C \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$
Rh/CZF (50 мм)	ПК ДТ	10	8.3
Rh–Pt/CZF (50 мм)			10.4
Rh/CZF (50 мм)	АТР ДТ	25	0.6
Rh–Pt/CZF (50 мм)			6.6
Rh/CZF (40 мм)			0.6
Pt/CZF (10 мм)			4.9

*Средняя скорость сажеобразования – масса накопленного углерода (мг), отнесенная к массе каталитического покрытия (г) за час эксперимента.

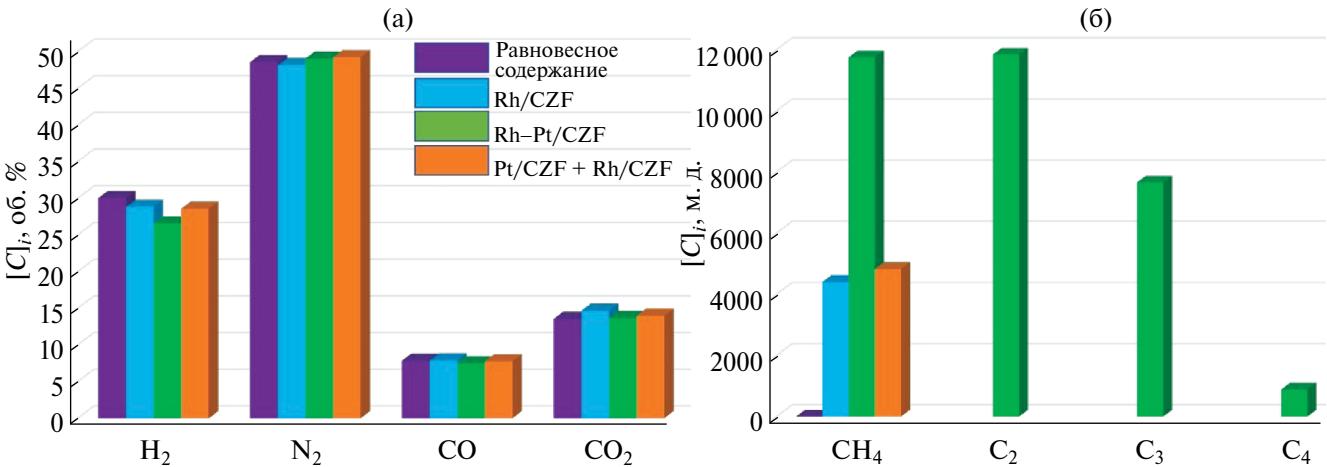


Рис. 3. Сравнение состава продуктов, образующихся в присутствии катализаторов Rh/CZF, Rh–Pt/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF в автотермическом риформинге дизельного топлива после 25 ч в потоке: концентрации основных продуктов (H₂, N₂, CO, CO₂), об. % (а); концентрации CH₄ и побочных продуктов реакции (углеводородов C₂–C₄), м. д. (б).

Полученные результаты свидетельствует об уменьшении активности Rh-содержащего катализатора в реакциях паровой конверсии при добавлении к нему эквимольного количества платины, что подтверждает данные, полученные ранее в работе [18], где уже была показана низкая активность платины в ПК *n*-гексадекана.

*Автотермический риформинг
дизельного топлива*

Для увеличения активности катализатора в реакциях с участием кислорода воздуха была применена двухзонная каталитическая система, состоящая из блока Pt/CZF, расположенного в лобовой части каталитического слоя, и блока Rh/CZF, находящегося в хвостовой части слоя (рис. 1).

На рис. 3 представлен состав продуктов конверсии (в пересчете на сухой газ) после 25 ч в потоке АТР ДТ на катализаторах Rh/CZF, Rh–Pt/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF. Конверсия топлива на всех образцах близка к 100%, маслянистый остаток на выходе из реактора отсутствует. Состав продуктов превращения ДТ на Rh/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF сходен и близок к равновесному.

Образование побочных продуктов наблюдается на Rh–Pt/CZF – на выходе из этого катализатора обнаружены C₂–C₄-углеводороды. Это сопровождается формированием углеродных отложений со скоростью 6.6 мг_C г_{кат}^{–1} ч^{–1}, что в 11 раз превышает соответствующее значение для образца Rh/CZF с таким же содержанием родия (табл. 4).

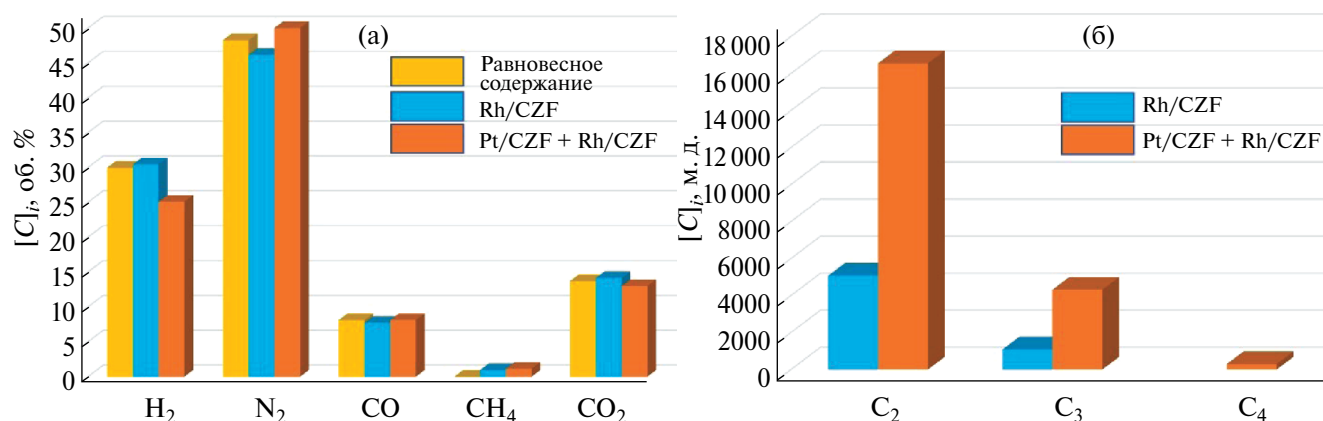


Рис. 4. Сравнение состава продуктов, образующихся в присутствии катализаторов Rh/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF в авто-термическом риформинге модельной смеси с повышенным содержанием ароматических соединений после 5 ч в потоке: концентрации основных продуктов (H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂), об. % (а); концентрации побочных продуктов реакции (углеводородов C₂–C₄), м. д. (б).

Из результатов измерения скорости сажеобразования следует, что этот показатель для платинового катализатора в лобовом слое (Pt/CZF) примерно в 8 раз выше, чем для Rh/CZF.

Стабильная работа Pt/CZF+Rh/CZF в АТР ДТ, по-видимому, связана с высокой активностью блока, содержащего родий, который обладает устойчивостью к зауглероживанию. Стоит отметить, что в используемом зимнем дизельном топливе было относительно низкое содержание ди- и полиароматических углеводородов (табл. 3), наличие которых и приводит к образованию сажи.

Автотермический риформинг модельной смеси

Для изучения влияния добавок платины на протекание процесса АТР ароматических соединений была приготовлена модельная смесь (Бленд) с повышенным содержанием этих углеводородов (табл. 3). На рис. 4 показан состав продуктов реакции на катализаторах Rh/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF в процессе АТР Бленд. После 5 ч в потоке наблюдается снижение образования водорода на Pt/CZF+Rh/CZF. Концентрации побочных продуктов на выходе из образца, содержащего платину, в несколько раз выше, чем в случае использования Rh/CZF, а конверсия топлива составляет 98%. В присутствии Rh/CZF конверсия смеси Бленд близка к 100%.

Полученные результаты подтверждают, что платина менее эффективна, чем родий в реакциях конверсии тяжелых углеводородов. Кроме этого, наблюдавшаяся в работах [21–23] высокая эффективность биметаллических Rh–Pt-катализаторов в автотермической конверсии дизельного топлива с низким содержанием ароматических компонентов не распространяется на коммерческое дизельное топливо стандарта ЕВРО-5. Можно констатировать, что добавка платины только ухудшает рабочие характеристики родийсодержащего катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование каталитических свойств структурированных сетчатых катализаторов Rh/CZF и Rh–Pt/CZF в процессе паровой конверсии и автотермического риформинга дизельного топлива с высоким содержанием ароматических компонентов. Показано, что образец Rh/CZF обладал большей активностью по сравнению с Rh–Pt/CZF. Кроме того, добавление эквимольного количества платины к родию приводило к росту концентраций побочных продуктов в реформате, а скорость сажеобразования возрастала.

Каталитические свойства двухзонного структурированного блока Pt/CZF+Rh/CZF не превосходили таковые для родийсодержащего катализатора. Образец, содержащий платину, больше подвергался зауглероживанию. Тем не

менее, это не сказывалось на общей наблюдаемой активности двухзонного структурированного блока в течение 50 ч в потоке. Увеличение содержания ароматических соединений в дизельном топливе негативно влияло на каталитические свойства Pt/CZF+Rh/CZF.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что родий является более активным и устойчивым к зауглероживанию по сравнению с платиной в реакциях конверсии углеводородов дизельной фракции. С практической точки зрения добавление платины в состав катализаторов автотермической конверсии дизельного топлива с высоким содержанием ароматики не является целесообразным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00257, <https://rscf.ru/project/19-19-00257/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bazhenov S., Dobrovolsky Y., Maximov A., Zhdaneev O. V. // *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2022. V. 54. P. 102867.
2. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyadin V.A., Snytnikov P.V. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 21. P. 11316.
3. Yoon S., Kang I., Bae J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. № 18. P. 4780.
4. Yoon S., Kang I., Bae J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 4. P. 1844.
5. Fiedorow R.M.J., Chahar B.S., Wanke S.E. // *J. Catal.* 1978. V. 51. № 2. P. 193.
6. Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T.S., Dybkjaer I. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 113. P. 81.
7. Pasel J., Samsun R.C., Tschauder A., Peters R., Stolten D. // *Appl. Energy*. 2015. V. 150. P. 176.
8. Pasel J., Samsun R.C., Meißner J., Tschauder A., Peters R. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 45. № 3. P. 2279.
9. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyadin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 442. P. 136160.
10. Lee J., Yeon C., Oh J., Han G., Do Yoo J., Yun H.J., Lee C.W., Lee K.T., Bae J. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 316. P. 121645.
11. Li D., Li J., Song R., Zhang J., Zhong H., Fan L., Chen S., Jin W., Pan L. // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 806. P. 140032.
12. Lee J., Bae M., Bae J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 68. P. 29327.
13. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Zagoruiko A.N., Sobyadin V.A., Snytnikov P.V. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 72. P. 35866.
14. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyadin V.A., Snytnikov P.V. // *Catal. Today*. 2021. V. 379. P. 42.
15. Malik F.R., Zhang T., Jung S., Kim Y.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 21. P. 7775.
16. Shilov V.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V. // *Materials*. 2023. V. 16. № 2. P. 599.
17. Krumpelt M., Krause T.R., Carter J.D., Kopasz J.P., Ahmed S. // *Catal. Today*. 2002. V. 77. № 1–2. P. 3.
18. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyadin V.A. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 237. P. 237.
19. Xue Q., Gao L., Lu Y. // *Catal. Today*. 2009. V. 146. № 1–2. P. 103.
20. Yoon S., Bae J., Lee S., Pham T.V., Katikaneni S.P. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 11. P. 9228.
21. Karatzas X., Jansson K., González A., Dawody J., Pettersson L.J. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. V. 106. № 3–4. P. 476.
22. Kaila R.K., Gutiérrez A., Krause A.O. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2008. V. 84. № 1–2. P. 324.
23. González A.V., Rostrup-Nielsen J., Engvall K., Pettersson L.J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 491. P. 8.
24. Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Shilov V.A., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyadin V.A., Snytnikov P.V. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. № 49. P. 26197.
25. Шилов В.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64, № 1. С. 109. (Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Snytnikov P.V. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 1. P. 96.)
26. Porsin A.V., Rogozhnikov V.N., Kulikov A.V., Salanov A.N., Serkova A.N. // *Crystal Growth & Design*. 2017. V. 17. № 9. P. 4730.

The Influence of Pt Additives on The Activity and Stability of Rh-containing Catalyst Performance in Diesel Fuel Conversion into Syngas

V. A. Shilov^{1,2,*}, M. A. Burmatova^{1,2}, V. D. Belyaev¹,
D. I. Potemkin^{1,2}, P. V. Snytnikov¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science,
Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: sva@catalysis.ru*

The influence of platinum additives on the properties of rhodium catalysts in steam and autothermal reforming processes of diesel fuel was investigated. It was found that the Rh/CZF catalyst exhibited higher activity, with a higher degree of fuel conversion and lower production of side reaction products compared to the bimetallic Rh–Pt/CZF catalyst. The proposed two-zone catalytic Pt/CZF+Rh/CZF structured honeycomb catalyst demonstrated stable performance and high activity in autothermal reforming of commercial diesel fuel. However, the presence of platinum in the frontal zone of the catalyst reduced its resistance to coking compared to the rhodium-containing sample. The obtained results are of practical significance in the development of efficient systems for the conversion of heavy hydrocarbons into synthesis gas.

Keywords: diesel fuel, structured catalyst, autothermal reforming, synthesis gas, fuel cell, hydrogen

УДК 546.97:546.26–162:546.174:544.171.54

УЧАСТИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО КИСЛОРОДА В СТАБИЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ Rh/ВОПГ ПО ОТНОШЕНИЮ К NO₂

© 2024 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинин^а, В. И. Бухтияров^а

^аФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 04.10.2023 г.

Принята к публикации 05.10.2023 г.

В работе с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено сравнительное исследование характера взаимодействия NO₂ при комнатной температуре и давлении 10^{–5} мбар с двумя образцами высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), на поверхность которых был предварительно нанесен родий путем напыления в вакууме. Перед нанесением металла один из образцов ВОПГ был отожжен в вакууме при 600°C, а другой подвергнут бомбардировке ионами аргона с последующей выдержкой на воздухе при комнатной температуре в течение часа с целью введения в состав поверхности прочно связанных атомов кислорода. После нанесения родия на приготовленные два образца ВОПГ были получены модельные катализаторы, обозначенные как Rh/C и Rh/C(A)-O. Установлено, что взаимодействие NO₂ с Rh/C приводит к окислению графита с разрушением структуры поверхностного слоя. Частицы Rh остаются в металлическом состоянии, но при этом внедряются в приповерхностный слой углеродного носителя. При обработке в NO₂ образца Rh/C(A)-O, напротив, происходит частичное превращение нанесенного родия в Rh₂O₃, тогда как графит окисляется в незначительной степени и сохраняет свою исходную структуру. Обсуждается роль поверхностного кислорода в стабилизации графита по отношению к окислению в NO₂.

Ключевые слова: родий, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO₂, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

DOI: 10.31857/S0453881124010089, EDN: GZIYAU

ВВЕДЕНИЕ

Сибунит – технический мезопористый углерод с высокой степенью графитизации – обладает высокой механической прочностью и химической устойчивостью [1], в связи с чем он широко используется в качестве носителя родиевых катализаторов, применяемых в многочисленных процессах [2–5]. В специально проведенном исследовании нами было показано, что углеродный носитель в катализаторах Pd/Сибунит устойчив к обработке диоксидом азота при температурах от комнатной до 300°C и давлении 10^{–6}–10^{–5} мбар [6], тогда как носитель в модельных системах Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ, пригото-

вленных вакуумным напылением металлов на высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), при тех же давлениях NO₂ уже при комнатной температуре подвергался интенсивному окислению с разрушением структуры 10–15 графеновых слоев и образованием различных кислородсодержащих поверхностных соединений углерода [7–9]. Было высказано предположение, что устойчивость Сибунита обусловлена присутствием на его поверхности атомов кислорода, которые блокируют места наиболее вероятного инициирования окисления углеродного носителя [6]. В случае модельных систем Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ, изученных в работах [7–9], на момент нанесения частиц металла кислород на поверхности графита практически отсутствовал.

С целью проверки предположения о стабилизирующей функции атомов О нами было предпринято исследование взаимодействия NO₂ с серией образцов Pd/ВОПГ, полученных

Сокращения и обозначения: ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия; E_{св} – энергия связи; E_{кин} – кинетическая энергия.

вакуумным напылением палладия на поверхность ВОПГ, которая содержала кислород в различных концентрациях [10]. Было показано, что обработка в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар катализаторов, приготовленных с использованием ВОПГ с поверхностной концентрацией кислорода, соответствующей атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] \approx 0.01\text{--}0.02$, не приводила к окислению углеродного носителя. В случае образцов, полученных на ВОПГ с крайне малым содержанием кислорода, $[\text{O}]/[\text{C}] \leq 0.0035$, наблюдались интенсивное окисление графита и миграция частиц палладия в его объем. В рамках продолжения работ по изучению влияния поверхностных атомов кислорода на устойчивость углеродных носителей к окислительной среде в настоящей работе проведено сравнительное исследование взаимодействия NO_2 с родием, напыленным на два образца графита, один из которых представлял собой ВОПГ, отожженный в вакууме до практически полного удаления кислорода, а другой был намеренно выдержан на воздухе с целью введения в состав его поверхности атомов О.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Родий на поверхность графита наносили вакуумным напылением по методике, описанной в [9]. Для удаления адсорбированной воды и кислородсодержащих органических соединений перед напылением родия ВОПГ прогревали в вакууме в течение 30 мин при температуре 300°C . Были получены два образца, которые в дальнейшем обозначены как Rh/C и Rh/C-A(O) (табл. 1). В первом образце родий был нанесен на исходный ВОПГ, отожженный в сверхвысоком вакууме при 600°C в течение нескольких часов. Перед нанесением металла кислород на поверхности графита присутствовал в незначительном количестве, соответствующем атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.0006$. Средний размер частиц родия

(d_{Rh}) в этом образце, определенный методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), составлял ~ 3 нм [9]. Второй образец был приготовлен напылением металла на ВОПГ, предварительно подвергнутый травлению ионами Ag^+ с последующей выдержкой на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение часа, в результате чего на поверхности углеродного носителя достигалась значительная концентрация кислорода, соответствовавшая атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.0121$ (табл. 1).

Образцы с нанесенным Rh обрабатывали диоксидом азота, полученным термическим разложением нитрата свинца, используя источник, устройство и принцип работы которого описаны в [11]. Взаимодействие с NO_2 осуществляли при температуре образца, близкой к комнатной, и давлении 10^{-5} мбар.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры образцов Rh/C и Rh/C-A(O) регистрировали на приборе SPECS (Германия). Условия регистрации и обработки спектров подробно изложены в работе [10]. Вследствие хорошей проводимости графита значения энергий связи $E_{\text{св}}$ определяли без корректировки на возможную зарядку образцов в процессе записи РФЭ-спектров. Атомные отношения рассчитывали из интенсивностей соответствующих фотоэмиссионных линий с учетом факторов атомной чувствительности, взятых из справочника [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже последовательно рассмотрено, как в отдельных регионах РФЭ-спектров проявляются различия в поведении двух образцов с нанесенным родием при их взаимодействии с NO_2 .

На рис. 1 приведены спектры в регионе C1s для Rh/C и Rh/C-A(O) (спектры 1, 2) до (рис. 1а) и после (рис. 1б) их взаимодействия с NO_2

Таблица 1. Образцы родия, напыленного на ВОПГ: условия приготовления, состав и условия обработки в NO_2

Образец	Длительность бомбардировки Ar^+ , с	Условия модифицирования кислородом	$[\text{O}]/[\text{C}]$	Условия обработки в NO_2 , мбар $\times$ мин
Rh/C	0	без обработки кислородом	0.0006	$10^{-5} \times 30$
Rh/C-A(O)	10	воздух, 1 атм, RT , 60 мин	0.0121	$10^{-5} \times 30$

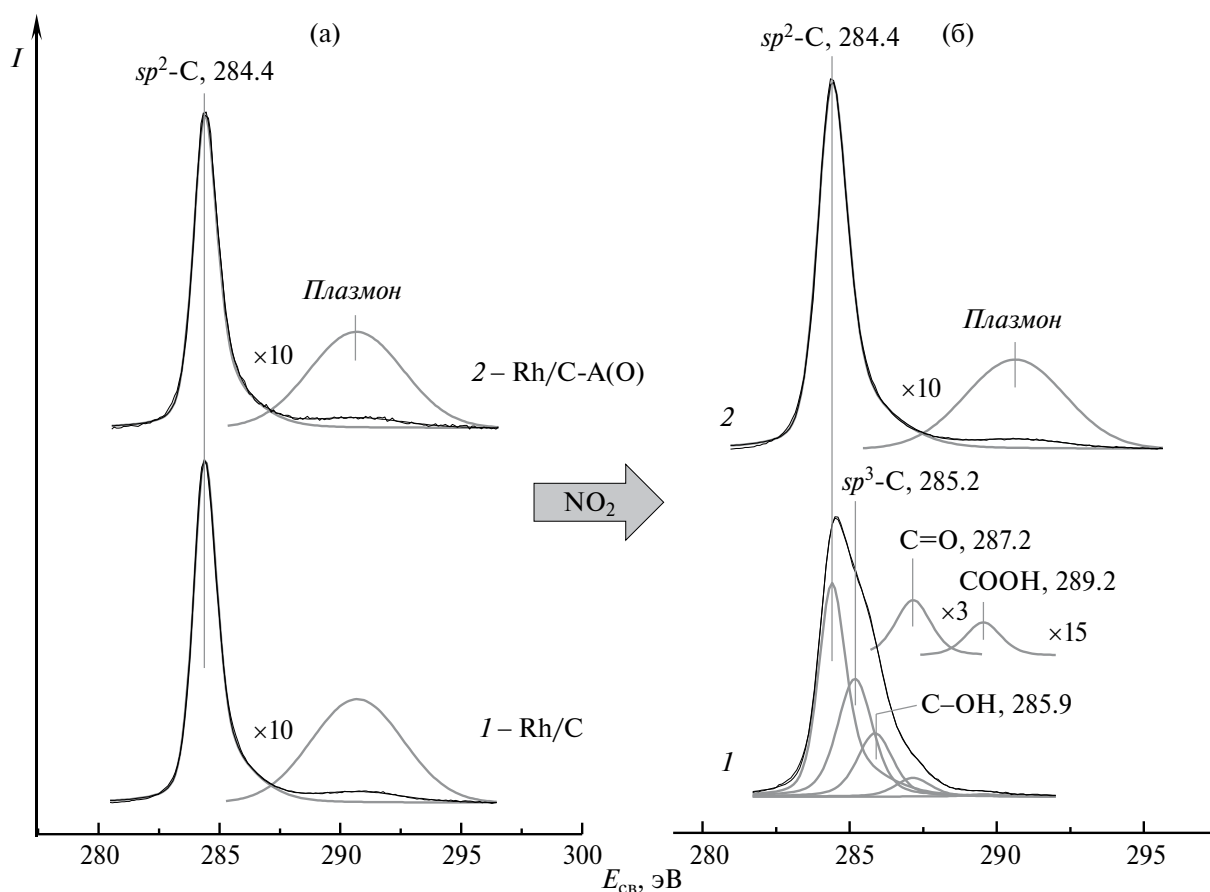


Рис. 1. Спектры C1s образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2) до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

в условиях, указанных в табл. 1. В спектрах исходных образцов (рис. 1а) присутствует асимметричная линия с $E_{\text{св}}(\text{C1s}) = 284.4$ эВ и пиком плазменных потерь при ~ 290.6 эВ, которая принадлежит sp^2 -гибридному углероду в составе графита [13–17]. После взаимодействия с NO_2 образца Rh/C, приготовленного напылением Rh на исходный ВОПГ, спектр C1s претерпевает существенные изменения (рис. 1б, спектр 1). Интенсивность линии sp^2 -гибридного углерода уменьшается, исчезает характерный для упорядоченной протяженной структуры графита пик плазменных потерь, и появляются линии от поверхностных соединений углерода, образованных в результате взаимодействия графита с NO_2 , которые были отнесены sp^3 -гибридным атомам углерода, не имеющим связей с кислородом (285.2 эВ) [14, 17–20], атомам углерода, связанным в гидроксильные и эфирные (285.9 эВ), карбонильные (287.2 эВ) и карбоксильные группы (289.2 эВ) [20–27]. Наблюдаемые изменения в спектре C1s указы-

вают на разрушение упорядоченной структуры графита в верхних слоях углеродного носителя подобно тому, как это происходило при изученном в работах [7, 8] взаимодействии NO_2 с образцами Pd/ВОПГ. В случае Rh/C-A(O), приготовленного на носителе, обработанном на воздухе, спектр в регионе C1s в данных условиях не испытывает каких-либо существенных изменений (рис. 1б, спектр 2).

В РФЭ-спектрах образцов родия присутствует фотоэмиссионная линия $\text{Rh}3d$ (рис. 2) и Оже-линии $\text{Rh}-M_{45}VV$ и $\text{Rh}-M_{45}N_{23}V$ (рис. 3). В исходных образцах линия $\text{Rh}3d$ имеет характерную для металлического состояния асимметричную форму спин-орбитальных компонент; энергия связи $E_{\text{св}}(\text{Rh}3d_{5/2})$ составляет 307.3–307.6 эВ, что типично для мелких частиц родия (рис. 2а) [28]. Положение и форма линии в образце Rh/C после взаимодействия с NO_2 не претерпевает существенных изменений, что указывает на сохранение частицами нанесенного металла их

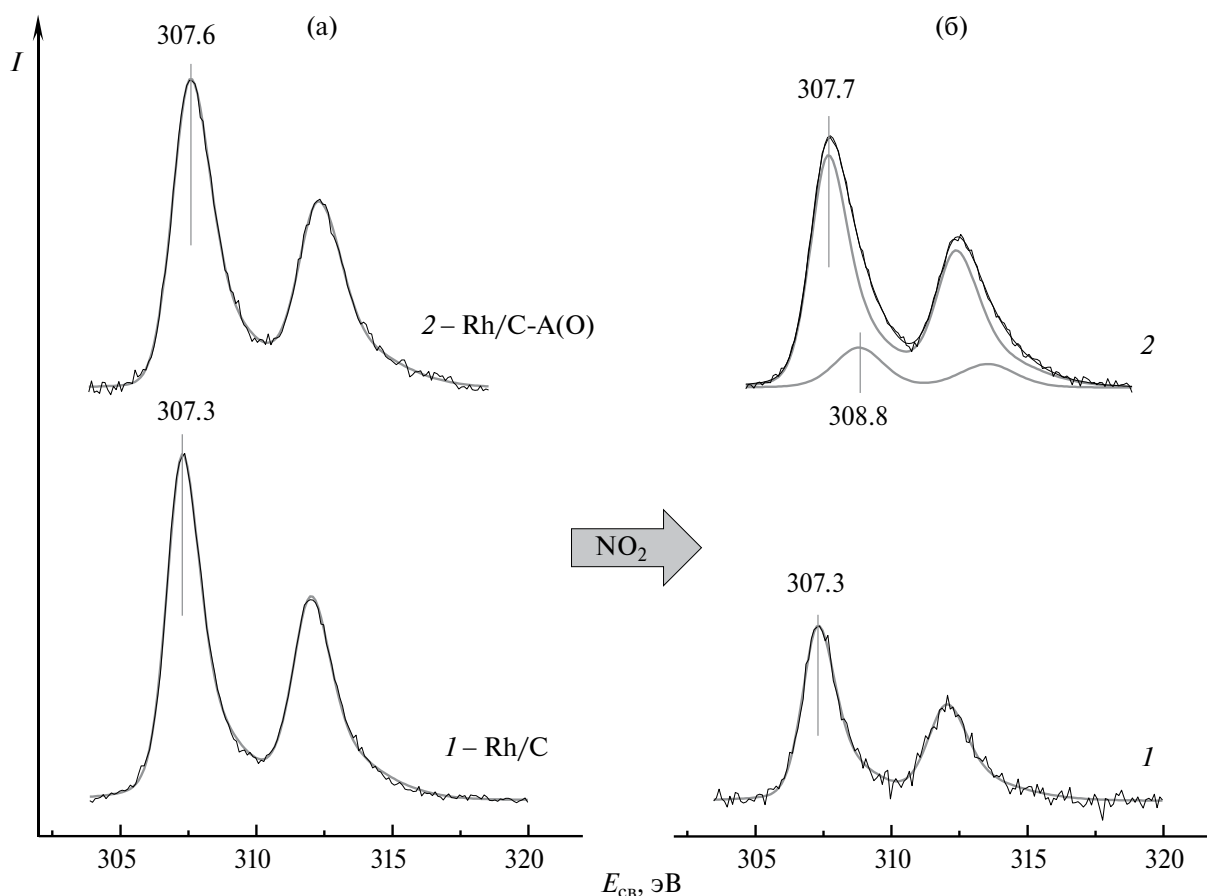


Рис. 2. Спектры $Rh3d$ образцов Rh/C (1) и $Rh/C-A(O)$ (2) до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

первоначального состояния (рис. 2б, спектр 1). В то же время интенсивность линии уменьшается в ~ 1.7 раза. После взаимодействия с NO_2 образца $Rh/C-A(O)$ наблюдается появление второй дублетной линии с энергией связи $E_{св}(Rh3d_{5/2}) = 308.8$ эВ, которую следует отнести оксиду родия Rh_2O_3 [28–31]. Доля Rh_2O_3 от общего количества нанесенного родия составляет $\sim 14\%$. Одновременно отмечается снижение интегральной интенсивности линии $Rh3d$, но всего лишь в ~ 1.15 раза (рис. 2б, спектр 2).

На рис. 3а приведены спектры образцов Rh/C и $Rh/C-A(O)$ в исходном состоянии в регионе, в котором регистрируются Оже-линии родия и углерода. Спектры тех же образцов после взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1, представлены на рис. 3б. В спектрах исходных образцов отчетливо видны интенсивные линии $Rh-M_{45}VV$ и $Rh-M_{45}N_{23}V$. Кинетическая энергия Оже-электронов для отдельно расположенной линии $Rh-M_{45}VV$ составляет

300.6–300.7 эВ, что соответствует металлическому родию [9]. В Оже-спектре углерода особое внимание следует уделить линии с кинетической энергией ~ 270 эВ, которая отвечает упорядоченной протяженной структуре поверхностного слоя графита, образованной совокупностью параллельно ориентированных слоев графена [32]. Регистрация данного Оже-пика в спектрах исходных образцов Rh/C и $Rh/C-A(O)$ указывает на то, что в наших условиях ни бомбардировка ионами Ag^+ (0.5 кэВ, 10^{-6} мбар, 30 с), ни обработка при комнатной температуре на воздухе, ни напыление родия не вызывают серьезных изменений в структуре ВОПГ.

После взаимодействия образца Rh/C с NO_2 Оже-линия углерода с $E_{кин} \approx 270$ эВ исчезает, что согласуется с выводом о разрушении структуры поверхностного слоя углеродного носителя, высказанном выше при обсуждении спектров в регионе $C1s$ (рис. 1, спектр 1). Одновременно с этим наблюдается существенное снижение

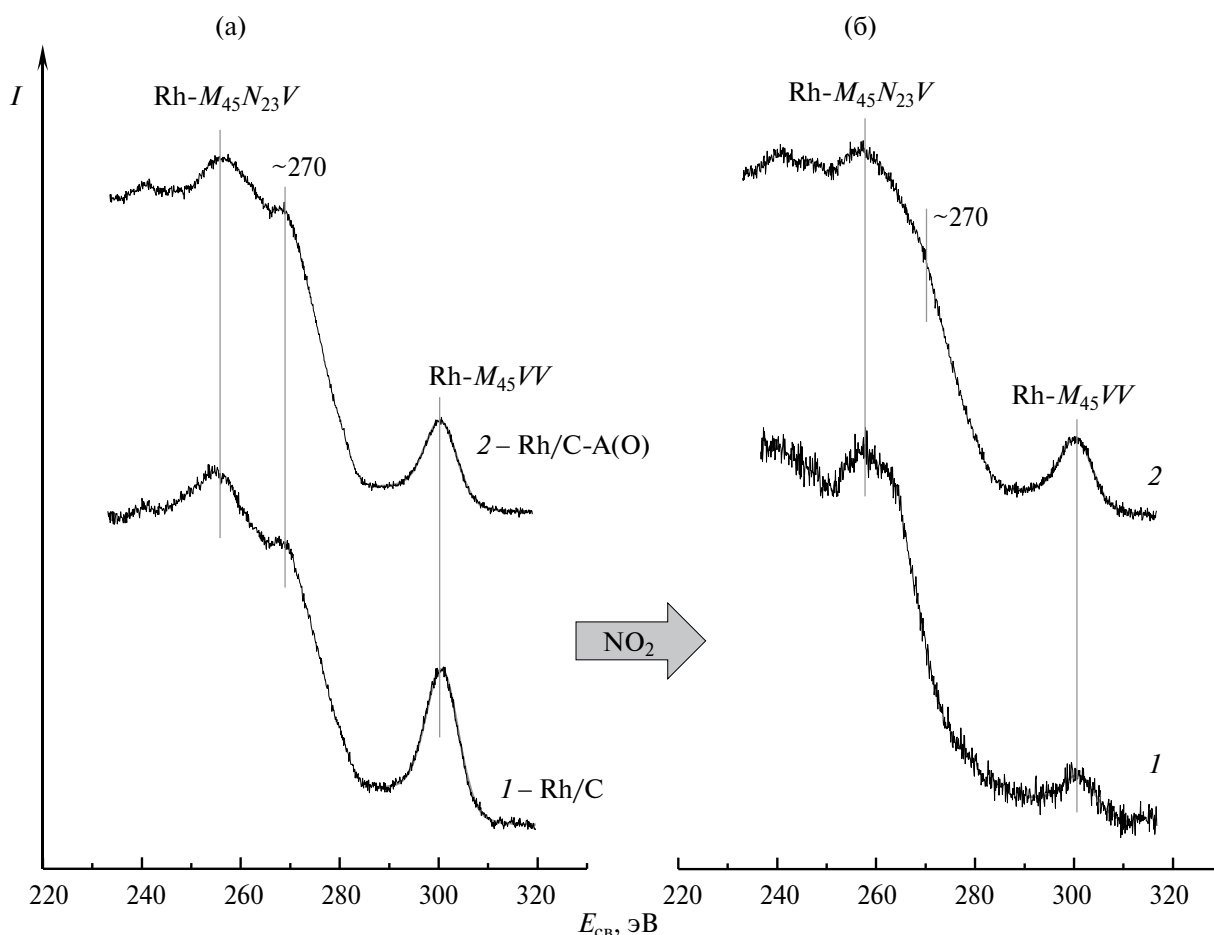


Рис. 3. Спектры для образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2) в регионе регистрации Оже-линий родия и углерода, записанные до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

интенсивности Оже-линий родия, наиболее отчетливо проявляющееся для отдельно расположенной линии $\text{Rh-M}_{45}\text{VV}$. Интенсивность данной Оже-линии уменьшается в 4.5–5 раз, что существенно больше, чем в случае фотоэмиссионной линии $\text{Rh}3d$ (рис. 2, спектр 1). Вследствие того, что у Оже-электронов кинетическая энергия и, соответственно, глубина выхода меньше, чем у фотоэлектронов, наблюдаемое различие в падении интенсивностей линий $\text{Rh}3d$ и $\text{Rh-M}_{45}\text{VV}$ ожидаемо, если предположить инкапсулирование частиц родия углеродным материалом, в результате которого экранировка эмиссии Оже-электронов осуществляется более эффективно. Иная картина наблюдается в Оже-спектре образца Rh/C-A(O) (рис. 3, спектр 2). Интенсивность Оже-пика $\text{Rh-M}_{45}\text{VV}$ уменьшается лишь в 1.2–1.3 раза. В то же время, Оже-линия C-KLL с $E_{\text{кин}} \sim 270$ эВ становится слабо различимой

(рис. 3б, 2), хотя полностью данная линия не исчезает, как это происходит в случае с образцом Rh/C (рис. 3б, 1). Учитывая более высокую поверхностную чувствительность, достигаемую при анализе спектра Оже C-KLL по сравнению со спектром C1s , можно предположить, что структура углеродного носителя в образце Rh/C-A(O) также претерпевает определенные изменения, затрагивающие самый верхний поверхностный слой.

На рис. 4 представлены спектры, записанные в регионе O1s до (рис. 4а) и после (рис. 4б) проведения взаимодействия образцов с NO_2 . В исходном состоянии в образце Rh/C содержание кислорода минимально; оно соответствует атомному отношению $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.0006$. Спектр представлен одной линией с энергией связи 532.5 эВ, которая может принадлежать атомам кислорода с одинарными связями с атомами углерода

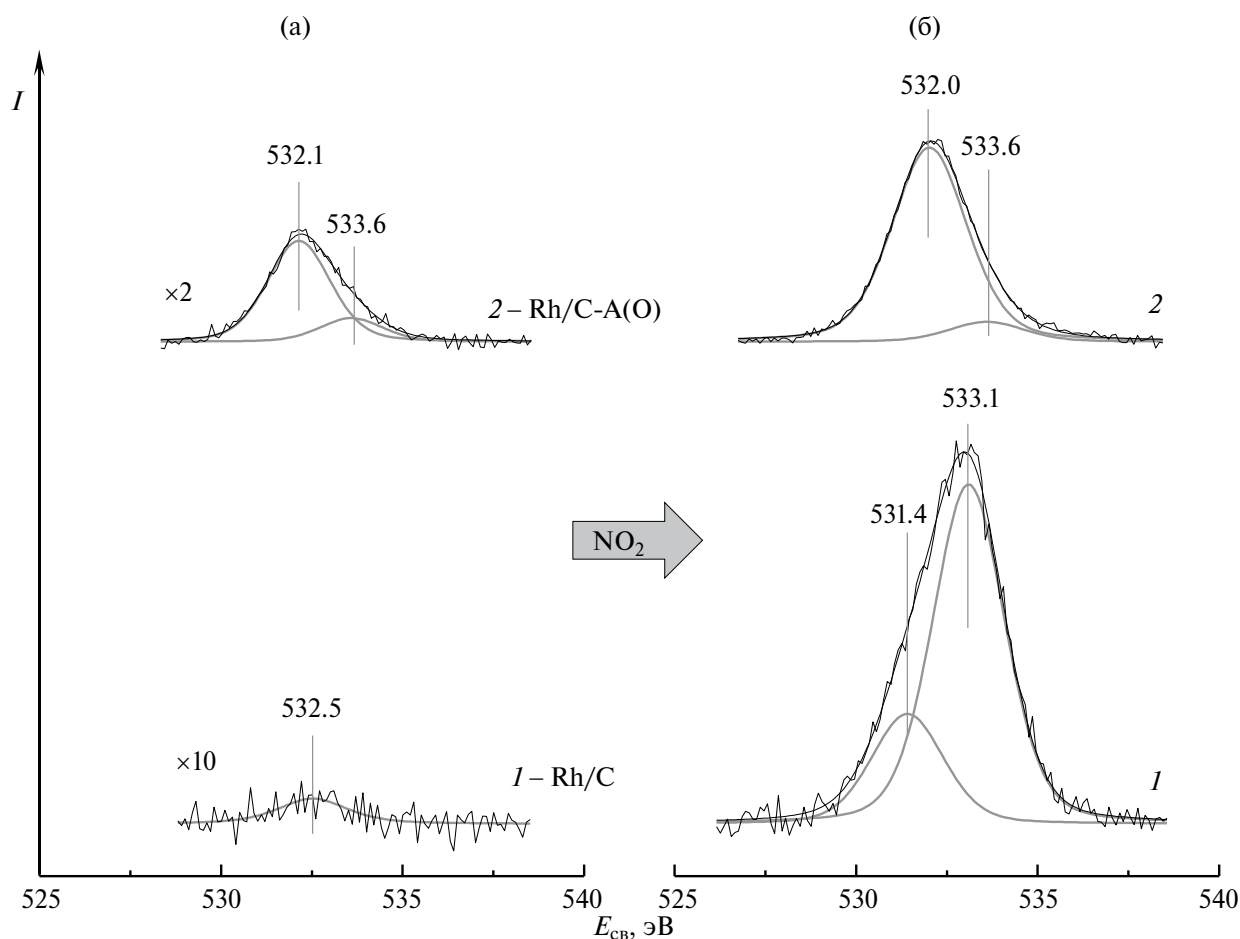


Рис. 4. Спектры O1s для образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2), записанные до (а) и после (б) взаимодействия с NO₂ в условиях, указанных в табл. 1.

(как в эфирных C—O—C- или гидроксильных C—O—H-группах) [25, 33]. У образца Rh/C-A(O) спектр O1s несимметричной формы может быть разложен на два компонента, из которых линию с $E_{\text{св}} = 533.1$ эВ можно отнести эфирным и фенольным группам [18, 23–26, 33], а линию с $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ — группам с карбонильными связями [18, 25, 26, 33].

После взаимодействия с NO₂ концентрация поверхностного кислорода в образце Rh/C многократно возрастает до $[O]/[C] = 0.108$. Это согласуется с выводами, сделанными при рассмотрении спектров в регионе C1s, свидетельствующими о разрушении структуры поверхностного слоя графита, которое сопровождается образованием кислородсодержащих фрагментов. В образце Rh/C-A(O) концентрация кислорода также значительно увеличивается, хотя и в меньшей степени, до $[O]/[C] = 0.051$. В спек-

трах обоих образцов кислород представлен двумя линиями с энергиями связи 531.4 и 533.1 эВ (Rh/C) и 532.0 и 533.6 эВ (Rh/C-A(O)). Поскольку в образце Rh/C весь родий после взаимодействия остается в металлическом состоянии, регистрируемый кислород связан с носителем или входит в состав молекул, адсорбированных на поверхности Rh. Принимая во внимание тот факт, что в спектре данного образца после взаимодействия появляется линия N1s с энергией связи $E_{\text{св}}(\text{N}1s) \approx 400$ эВ (см. ниже), следует признать, что значительный вклад в интенсивность линии O1s с энергией связи 531.4 эВ вносят молекулы NO, возникающие при диссоциации молекул NO₂ и адсорбирующиеся на поверхности металлического родия [34–38]. Рассчитанное из интенсивностей этих линий атомное отношение $[N]/[O]$ составляет ~ 1 . Линия O1s с энергией связи 533.1 эВ, по-видимому, относится к обра-

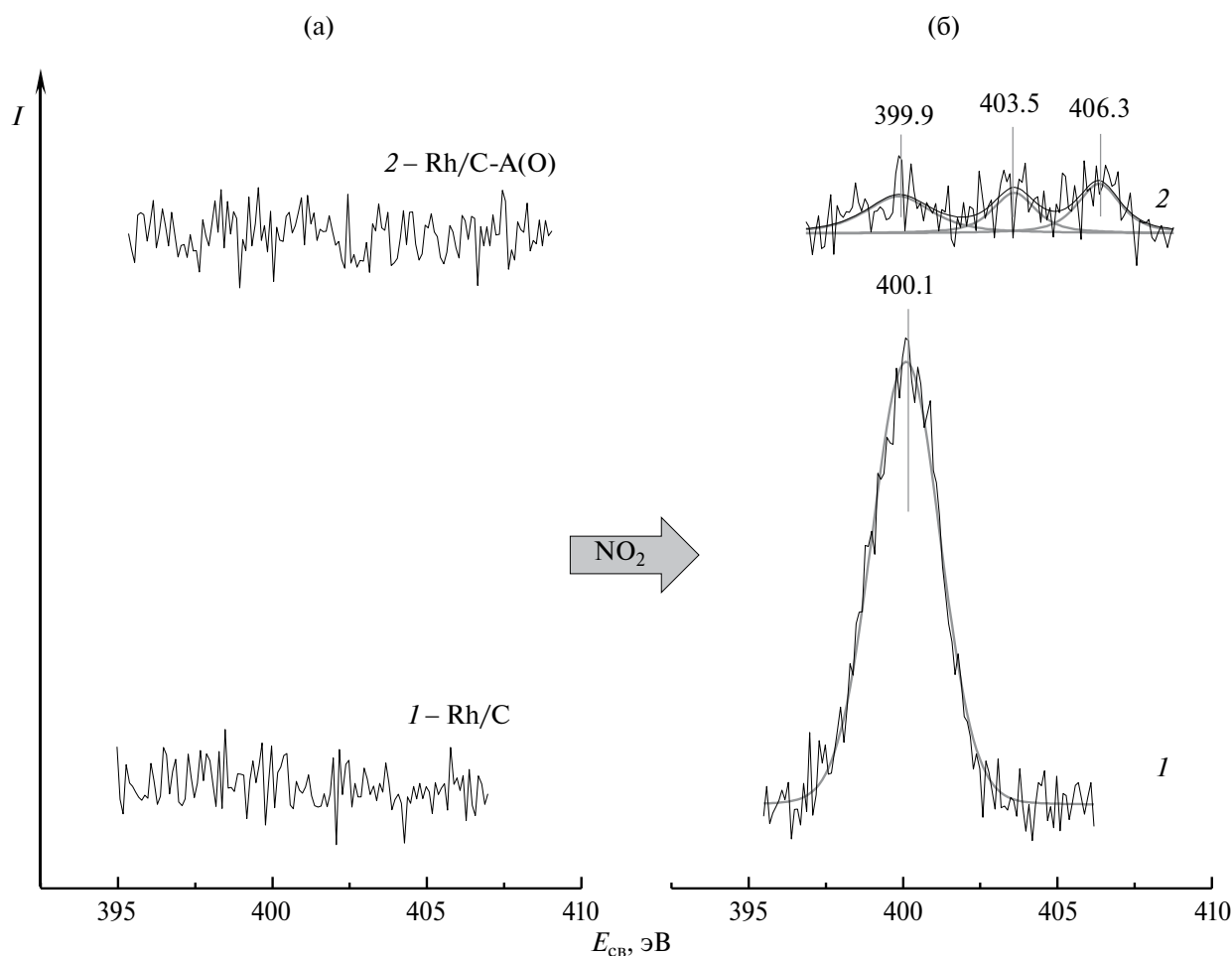


Рис. 5. Спектры N1s для образцов Rh/C (1) и Rh/C-A(O) (2), записанные до (а) и после (б) взаимодействия с NO_2 в условиях, указанных в табл. 1.

зующимся при окислении графита гидроксильным группам [18, 23–26, 33]. В отличие от Rh/C, в образце Rh/C-A(O) с увеличением концентрации атомов O после взаимодействия с NO_2 качественный кислородный состав поверхностного слоя не меняется.

На рис. 5 приведены спектры, записанные в регионе N1s для образцов Rh/C (спектр 1) и Rh/C-A(O) (спектр 2) до (рис. 5а) и после (рис. 5б) взаимодействия с NO_2 . В исходном состоянии в обоих образцах азот на поверхности отсутствует (рис. 5а). Значительное накопление азота до атомного отношения $[\text{N}]/[\text{C}] = 0.020$ происходит после взаимодействия с NO_2 образца Rh/C. Спектр представлен единственной симметричной линией с энергией связи 400.1 эВ, соответствующей атомам азота в молекулах $\text{NO}_{\text{ад}}$, адсорбированных на родии [34–38].

Выше было показано (рис. 4б, спектр 1), что параллельно с данной линией N1s также регистрируется линия O1s с подходящим для $\text{NO}_{\text{ад}}$ значением $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ и интенсивностью, которая соответствует атомному отношению $[\text{N}]/[\text{O}] \approx 1$. Кроме того, в работе [9] было продемонстрировано, что при нагреве в вакууме исчезновение линии O1s с $E_{\text{св}} = 531.4$ эВ и значительное ослабление линии N1s происходят одновременно, что также подтверждает предположение о принадлежности этих двух линий молекулам $\text{NO}_{\text{ад}}$. Судя по отсутствию в спектре линии N1s с энергией связи $\sim 397.2\text{--}397.8$ эВ [35–37], атомарный азот, который мог бы образовываться при дальнейшей диссоциации $\text{NO}_{\text{ад}}$, на поверхности родиевых частиц отсутствует.

Накопление азота в образце Rh/C-A(O) после взаимодействия существенно меньше; при

этом в спектре наблюдаются три линии N1s с энергиями связи 399.9, 403.5 и 406.3 эВ (рис. 5б, спектр 2). Все три линии очень слабые, их интенсивности соответствуют атомным отношениям $[N]/[C] = 0.0016, 0.0015$ и 0.0018 и $[N]/[Rh] = 0.17, 0.16$ и 0.19 . Линию с $E_{cb} = 399.9$ эВ, как и прежде, можно отнести молекулам NO_{ad} на поверхности родиевых частиц. В настоящий момент мы не располагаем достаточным количеством данных, необходимых для интерпретации двух остальных линий с $E_{cb} = 403.5$ и 406.3 эВ. С одной стороны, они могут быть отнесены нитрит- и нитрат-ионам, образующимся на частицах родия, покрытых оксидной оболочкой. Поверхностные нитриты и нитраты, обнаруживаемые в процессе взаимодействия NO_2 и смесей NO с кислородом с поверхностью оксидов, характеризуются линиями N1s с энергиями связи $\sim 402.5\text{--}404.5$ и $\sim 406\text{--}407.5$ эВ соответственно [39–44]. Известно, что азоту в составе нитратных комплексов Rh(III) принадлежит линия N1s с энергией связи 406.6 эВ [45]. С другой стороны, данные линии могут быть также отнесены группам со структурами $C(O\text{--}NO)$, $C(O\text{--}NO_2)$, $C_2(O\text{--}NO_2)$, которые возникают при соединении молекул NO_2 и атомов O на окисленной поверхности графита. Образование такого сорта групп зарегистрировано при исследовании взаимодействия диоксида азота с активированными углями [46–48]. Было найдено, что центрами фиксации молекул NO_2 служат кислородсодержащие функциональные группы основной природы [49, 50].

Таким образом, как и в случае с нанесенным палладием, при напылении родия на поверхность ВОПГ, содержащую кислород, последний препятствует окислению углеродного носителя при последующем воздействии на него NO_2 при комнатной температуре. В соответствии с высказанным ранее предположением [6, 10], данному явлению можно дать следующее объяснение. Когда на поверхности ВОПГ присутствуют атомы кислорода в составе различных функциональных групп, они могут служить центрами закрепления частиц металла, как это предполагается в работах [51–55]. Подтверждение этому было получено в исследовании Gao *et al.* [56], выполненном с использованием метода СТМ. Посредством напыления металлической платины в присутствии кислорода на гладкую поверхность ВОПГ в [56] удалось прочно связать частицы оксида платины, которые при нагреве в вакууме при $\sim 700^\circ\text{C}$ восстанавливались до металла. При последующем смещении частиц ме-

таллической платины вдоль поверхности с помощью иглы, служащей зондом в методе СТМ, в местах, которые первоначально занимали частицы Pt, обнаруживались атомы кислорода, прочно связанные с поверхностью графита. В соответствии с предложенным в работе [57] механизмом окисления графита в системах Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ, атомы кислорода, образующиеся на поверхности частицы металла в результате диссоциации молекул NO_2 , внедряются в объем частицы (образование растворенных атомов O_p) и перемещаются к границе с углеродом, где и вступают в реакцию окисления. При вышеописанном способе закрепления частиц металла на поверхности ВОПГ, когда между металлом и графитом уже существует “прослойка” из атомов кислорода, на пути атомов O_p к поверхности графита возникает барьер, из-за которого окисление углерода становится невозможным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью метода РФЭС проведено сравнительное исследование поведения двух образцов родия, нанесенных на ВОПГ, в ходе их взаимодействия с NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-5} мбар. Два образца различались содержанием кислорода на поверхности графита перед нанесением на нее родия. Для приготовления образца Rh/C был использован исходный ВОПГ, отожженный в вакууме при 600°C , и, как следствие, содержащий минимальное количество кислорода. Образец Rh/C-A(O) был получен на ВОПГ, который предварительно подвергали травлению ионами аргона и далее выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких часов с целью достижения на его поверхности значительной концентрации кислорода. Было установлено, что в результате взаимодействия образца Rh/C с NO_2 происходит окисление углерода, приводящее к разрушению структуры поверхности носителя. Частицы родия сохраняли при этом металлическое состояние, но происходило их внедрение в приповерхностную область носителя. В аналогичных условиях в образце Rh/C-A(O) графит демонстрировал устойчивость по отношению к окислению, тогда как родий частично окислялся до Rh_2O_3 . Предполагается, что стабилизация ВОПГ обусловлена атомами кислорода, которые, с одной стороны, могут выступать в качестве центров закрепления частиц

металла на поверхности ВОПГ, а, с другой стороны, служить барьером на пути растворенных в частицах атомов кислорода к углеродному носителю, препятствующим окислению последнего.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Саланову А. Н. за исследование образца Rh/C методом РЭМ на приборе JEM-2010.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likholobov V.A., Chuvilin A.V., Bogdanov S.V. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. P. 435.
2. Simonov P.A., Likholobov V.A. Physicochemical Aspects of Preparation of Carbon-Supported Noble Metal Catalysts / In: *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. CRC Press, Eds. A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas. 2003, Ch. 12, P. 409.
3. Стахеев А.Ю., Ткаченко О.Р., Клементьев К.В., Grünert W., Брагина Г.О., Машковский И.С., Кустов Л.М. // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. С. 122. (Stakheev A. Yu., Tkachenko O. P., Klement'ev K.V., Grünert W., Bragina G. O., Mashkovskii I. S., Kustov L. M. // *Kinet. Catal.* 2005. V. 46. P. 114.)
4. Делий И.В., Симакова И.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2008. Т. 57. С. 2020. (Deliy I. V., Simakova I. L. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2008. V. 57. P. 2056.)
5. Deliy I.V., Simakova I. L., Ravasio N., Psaro R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 357. P. 170.
6. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. С. 602. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Simonov P. A., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. P. 532.)
7. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. С. 568. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 637.)
8. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. С. 893. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 907.)
9. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Саланов А.Н., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. С. 619. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Salanov A. N., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. P. 664.)
10. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. С. 336. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. P. 320.)
11. Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. С. 371. (Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Smirnov M. Yu., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2014. V. 55. P. 354.)
12. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
13. Yang D.-Q., Sacher E. // *Surf. Sci.* 2002. V. 504. P. 125.
14. Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P. // *Appl. Phys. A*. 2003. V. 77. P. 591.
15. Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlögl R. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 2871.
16. Susi T., Pichler T., Ayala P. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 177.
17. Kovtun A., Jones D., Dell'Elce S., Treossi E., Liscio A., Palermo V. // *Carbon*. 2019. V. 143. P. 268.
18. Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I. // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 2014. V. 195. P. 145.
19. Merel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J. // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 136. P. 105.
20. Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 5572.
21. Wang Z.-M., Kanoh H., Kaneko K., Lu G. Q., Do D. // *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1231.
22. Martinez M.T., Callejas M.A., Benito A. M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J. L.G., Maser W.K. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 2247.

23. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R. D., Stankovich S., Jung I., Field D. A., Ventrice C. A., Ruoff R. S. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 145.
24. Hou S., Su S., Kasner M. L., Shah P., Patel K., Madarang C. J. // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 501. P. 68.
25. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R. // *Catal. Today*. 2010. V. 150. P. 2.
26. Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J. // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 17009.
27. Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 6269.
28. Weng-Sieh Z., Gronsky R., Bell A. T. // *J. Catal.* 1997. V. 170. P. 62.
29. Kibis L. S., Stadnichenko A. I., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Boronin A. I. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. P. 19142.
30. Peuckert M. // *Surf. Sci.* 1984. V. 141. P. 500.
31. Tolia A. A., Smiley R. J., Delgass W. N., Takoudis C. G., Weaver M. J. // *J. Catal.* 1994. V. 150. P. 56.
32. Dementjev A. P., Ivanov K. E., Tsyvkunova E. A. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 1434.
33. Oh Y. J., Yoo J. J., Kim Y. I., Yoon J. K., Yoon H. N., Kim J.-H., Park S. B. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 116. P. 118.
34. Baird R. J., Ku R. C., Wynblatt P. // *Surf. Sci.* 1980. V. 97. P. 346.
35. Baraldi A., Dhanak V. R., Kiskinova M., Rosei R. // *Appl. Surf. Sci.* 1994. V. 78. P. 445.
36. Lizzit S., Baraldi A., Cocco D., Comelli G., Paolucci G., Rosei R., Kiskinova M. // *Surf. Sci.* 1998. V. 410. P. 228.
37. Saito T., Esaka F., Furuya K., Kikuchi T., Imamura M., Matsubayashi N., Shimada H. // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 1998. V. 88–91. P. 763.
38. Bondino F., Comelli G., Baraldi A., Vesselli E., Rosei R., Goldoni A., Lizzit S. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 12534.
39. Rodriguez J. A., Jirsak T., Dvorak J., Sambasivan S., Fischer D. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 319.
40. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Бухтияров В. И. // *ЖСХ*. 2007. Т. 48. С. 1120. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I. // *J. Struct. Chem.* 2007. V. 48. P. 1053.)
41. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Дубков А. А., Вовк Е. И., Сорокин А. М., Низовский А. И., Карберри Б., Бухтияров В. И. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. С. 876. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Dubkov A. A., Vovk E. I., Sorokin A. M., Nizovskii A. I., Carberry B., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. P. 831.)
42. Haubrich J., Quiller R. G., Benz L., Liu Z., Friend C. M. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 2445.
43. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Назимов Д. А., Бухтияров В. И., Вовк Е. И., Озензоу Е. // *ЖСХ*. 2014. Т. 55. С. 791. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Nazimov D. A., Bukhtiyarov V. I., Vovk E. I., Ozenzoy E. // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. P. 757.)
44. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Назимов Д. А., Токтарев А. В., Бухтияров В. И. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. С. 547. (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Nazimov D. A., Toktarev A. V., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. P. 540.)
45. Помогайло А. Д., Калинина К. С., Голубева Н. Д., Джардималиева Г. И., Помогайло С. И., Кнерельман Е. И., Протасова С. Г., Ионов А. М. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. С. 704. (Pomogailo A. D., Kalinina K. S., Golubeva N. D., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo S. I., Knerel'man E. I., Protasova S. G., Ionov A. M. // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. P. 694.)
46. Jeguirim M., Tschamber V., Brilhac J. F., Ehrburger P. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2004. V. 72. P. 171.
47. Gao X., Liu S., Zhang Y., Luo Z., Ni M., Cen K. // *Fuel Proc. Technol.* 2011. V. 92. P. 139.
48. Fang M.-L., Chou M.-S., Chang C.-Y., Chang H.-Y., Chen C.-H., Lin S.-L., Hsieh Y.-K. // *Aerosol Air Quality Res.* 2019. V. 19. P. 2568.
49. Belhachemi M., Jeguirim M., Limousy L., Addoun F. // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 253. P. 121.
50. Ghouma I., Jeguirim M., Limousy L., Bader N., Ouederni A., Bennici S. // *Materials*. 2018. V. 11. P. 622.
51. Стахеев А. Ю., Ткаченко О. П., Капустин Г. И., Телегина Н. С., Баева Г. Н., Бруева Т. Р., Клементьев К. В., Грунерт В., Кустов Л. М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 3. С. 502. (Stakheev A. Yu., Tkachenko O. P., Kapustin G. I., Telegina N. S., Baeva G. N., Brueva T. R., Klementiev K. V., Grunert W., Kustov L. M. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2004. V. 53. P. 528.)
52. Korovchenko P., Renken A., Kiwi-Minsker L. // *Catal. Today*. 2005. V. 102–103. P. 133.
53. Mager N., Meyer N., Leonard A. F., Job N., Devillers M., Hermans S. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. V. 148–149. P. 424.
54. Jia N., Shi Y., Zhang S., Chen X., Chen P., An Z. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 8255.
55. German D., Pakrieva E., Kolobova E., Carabineiro S. A. C., Stucchi M., Villa A., Prati L., Bogdanchikova N., Corberán V. C., Pestryakov A. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 115.
56. Gao J., Guo Q. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 5412.
57. Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Сорокин А. М., Саланов А. Н., Бухтияров В. И. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 63. № 1. С. 3 (Smirnov M. Yu., Kalinkin A. V., Sorokin A. M., Salanov A. N., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 63. № 1. P. 78)

Participation of Surface Oxygen in the Stabilization of the Rh/HOPG System with Respect to NO₂

M. Yu. Smirnov^{1,*}, A. V. Kalinkin¹, V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
5 Acad. Lavrentiev pr., Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: smirnov@catalysis.ru*

In this work, using the method of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a comparative study of the nature of the interaction of NO₂ at room temperature and a pressure of 10⁻⁵ mbar with two samples of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), on the surface of which rhodium was preliminarily deposited by vacuum deposition, was carried out. Before metal deposition, one of the HOPG samples was annealed in vacuum at 600°C, and the other was subjected to bombardment with argon ions, followed by exposure to air at room temperature for an hour in order to introduce strongly bound oxygen atoms into the surface composition. After deposition of rhodium on two samples of HOPG prepared, two model catalysts were obtained, designated as Rh/C and Rh/C(A)-O. It was found that the interaction of NO₂ with Rh/C led to the oxidation of graphite with the destruction of the surface layer. The Rh particles remained in the metallic state, but at the same time they were introduced into the near-surface layer of the carbon support. On the contrary, when the Rh/C(A)-O sample was treated with NO₂, the deposited rhodium was partially converted into Rh₂O₃, while the graphite was oxidized to an insignificant degree and retained its original structure. The role of surface oxygen in the stabilization of graphite with respect to oxidation to NO₂ was discussed.

Keywords: rhodium, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO₂, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 64, 2023 г.

DOI:

Ahl El Haj Touayba, El Mejdoubi Khalid, Sadraoui Khadija, El Idrissi Brahim Chafik, Sallek Brahim. Фосфат циркония как многоразовый эффективный катализатор синтеза 2-арилхиназолин-4(3H)-онов. № 1, 21.

Ahl El Haj Touayba см. Sadraoui Khadija

AleEbrahim Habib см. Rahimi Ahmad Reza

Benzekri Zakaria см. Sadraoui Khadija

Boukhris Said см. Sadraoui Khadija

Chen Feng Yu см. Yu Jie

Chen Xiu Min см. Yu Jie

da Silva Eliada A. см. França Aline A. C.

Dao Tam Thi Bang, Ha Loan Thi Thu, Nguyen Do Trung, Le Nhien Hon, Luu Quoc Kien, Nguyen Truong Huu, Ha-Thuc Chi-Nhan. ZnO, нанесенный на вьетнамский монтмориллонит: получение, характеристика и увеличение фотокаталитической активности в деградации родамина Б. № 4, 396.

de Carvalho Júnior Valdemiro P. см. França Aline A. C.

de Matos José M. Elias см. França Aline A. C.

Ding Xin см. Yu Jie

El Hezzat Mounir см. Sadraoui Khadija

El Idrissi Brahim Chafik см. Ahl El Haj Touayba

El Mejdoubi Khalid см. Ahl El Haj Touayba

El Mejdoubi Khalid см. Sadraoui Khadija

Guemini M. см. Rezgui Y.

Ha Loan Thi Thu см. Dao Tam Thi Bang

Ha-Thuc Chi-Nhan см. Dao Tam Thi Bang

Hu Shu Qiu см. Yu Jie

Kim Jong-Min см. Ri Yu-II

Kim Kyong-II см. Ri Yu-II

Le Nhien Hon см. Dao Tam Thi Bang

Lima-Neto Benedito S. см. França Aline A. C.

Luu Quoc Kien см. Dao Tam Thi Bang

Ma Wen Hui см. Yu Jie

Maru Minaxi S., Ram Sanwala, Shukla Ram S. Кинетика селективного гидрирования CO₂ до муравьиной кислоты на катализаторе гидротальцит родия (Rh-HT). № 3, 305.

Nasiri M. см. Sahebi M.

Nguyen Do Trung см. Dao Tam Thi Bang

Nguyen Truong Huu см. Dao Tam Thi Bang

Nouri Seyed Mohammad Mahdi см. Rahimi Ahmad Reza

Qiao Cui см. Yu Jie

Rahimi Ahmad Reza, AleEbrahim Habib, Sohrabi Morteza, Nouri Seyed Mohammad Mahdi. Математическое моделирование CO₂-риформинга метана с обратной реакцией сдвига водяного газа. № 5, 587.

Ram Sanwala см. Maru Minaxi S.

Ri Yu-II, Kim Jong-Min, Kim Kyong-II. Фотокаталитическая деградация родамина Б на микросферах MoS₂, полученных гидротермальным синтезом с участием диалкилдитиофосфата натрия. № 3, 274.

Sá José L. da Silva см. França Aline A. C.

Sadraoui Khadija, Ahl El Haj Touayba, El Mejdoubi Khalid, Benzekri Zakaria, El Hezzat Mounir, Boukhris Said, Sallek Brahim. Эффективный и практичный процесс синтеза производных бензимидазола и бензотиазола, катализируемый слоистым фосфатом циркония: влияние температуры прокаливания. № 5, 607.

Sadraoui Khadija см. Ahl El Haj Touayba

Sahebi M., Nasiri M., Shokrollahi A. Влияние промотированного никелем ниобиевого катализатора на реакцию нитрования толуола. № 5, 618.

Sallek Brahim см. Ahl El Haj Touayba

Sallek Brahim см. Sadraoui Khadija

Shokrollahi A. см. Sahebi M.

Shukla Rajni см. Yadav Dheeraj

Shukla Ram S. см. Maru Minaxi S.

Sohrabi Morteza см. Rahimi Ahmad Reza

Tighezza A. см. Rezgui Y.

Yadav Dheeraj, Shukla Rajni. Структурные, морфологические, оптические, магнитные и фотокаталитические свойства нанокмпозитов ZnO/CoFe₂O₄. № 5, 605.

Yang Wei Tian см. Yu Jie

Yu Jie, Ding Xin, Chen Feng Yu, Hu Shu Qiu, Yang Wei Tian, Qiao Cui, Chen Xiu Min, Ma Wen Hui. Дегидрирование метана и устойчивость к закоксуыванию поверхности Ni(111) анодов твердооксидных топливных элементов с различной степенью легирования Cu в соответствии с согласованной структурой DFT. № 4, 394.

Аглиуллин М. Р., Серебренников Д. В., Халилов Л. М., Файзуллина З. Р., Павлова И. Н., Кутепов Б. И. Изучение свойств молекулярных сит, полученных из гелей, содержащих слоистые 2D-силикоалюмофосфаты с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃. № 3, 326.

Азатян В. В. Механизм и кинетические законы реакций, определяющие распространение пламени, взрыв и детонацию газов. № 3, 251.

Акимов В. В. см. Белых Л. Б.

Акопян А. В. см. Гуль О. О.

Алексеева Н. А. см. Нуждин А. Л.

Алехина М. Б. см. Фидченко М. М.

Анаников В. П. см. Костюкович А. Ю.

Ананьина А. А. см. Нартова А. В.

Анисимов А. В. см. Гуль О. О.

Арапова О. В. см. Кипнис М. А.

Арутюнов А. В. см. Ахуньянов А. Р.

Арутюнов В. С. см. Ахуньянов А. Р.

Афонасенко Т. Н. см. Михненко М. Д.

Афонникова С. Д. см. Веселов Г. Б.

Ахуньянов А. Р., Арутюнов А. В., Власов П. А., Смирнов В. Н., Арутюнов В. С. Влияние добавок CO₂ на некаталитическую конверсию природного газа в синтез-газ и водород. № 2, 153.

Ахуньянов А. Р., Власов П. А., Смирнов В. Н., Арутюнов А. В., Михайлов Д. И., Арутюнов В. С. Влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию метана в синтез-газ. Роль добавок H₂O и CO₂. № 6, 681.

Бандурист П. С., Пичугина Д. А. Квантово-химическое исследование активации связи C—H в метане на оксидных и сульфидных кластерах Ni—Cu. № 4, 384.

Баронский М. Г., Зайцева Н. А., Костюков А. И., Жужгов А. В., Снытников В. Н. Де-

гидрирование изобутана на наночастицах CrO_x/Al₂O₃, полученных лазерным синтезом в различных газах. № 5, 620.

Безносюк А. Н. см. Фидченко М. М.

Белостоцкий И. А. см. Кипнис М. А.

Белоцерковский В. А. см. Нартова А. В.

Белых Л. Б., Скрипов Н. И., Стеренчук Т. П., Акимов В. В., Таусон В. Л., Лихацкий М. Н., Миленькая Е. А., Корнаухова Т. А., Шмидт Ф. К. Первое применение палладий-фосфорных катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода: причины промотирующего действия фосфора. № 6, 749.

Березин М. П. см. Потапова Н. В.

Бокарев Д. А., Парамошин И. В., Канаев С. А., Стахеев А. Ю. Взаимосвязь активности оксидных катализаторов в реакции разложения озона и O₃-каталитическом окислении n-C₄H₁₀. № 5, 661.

Бокарев Д. А., Парамошин И. В., Рассолов А. В., Канаев С. А., Брагина Г. О., Стахеев А. Ю. Влияние носителя на характеристики Mn-нанесенных катализаторов в O₃-каталитическом окислении ЛОС. № 6, 811.

Бондаренко Г. Н. см. Кипнис М. А.

Борисов В. А. см. Шляпин Д. А.

Брагина Г. О. см. Бокарев Д. А.

Брук Л. Г. см. Путин А. Ю.

Брунилин Р. В., см. Розенцвейт В. А.

Бугаев А. Л. см. Краснякова Т. В.

Бугаев А. Л. см. Усольцев О. А.

Булавченко О. А. см. Михненко М. Д.

Булгаков А. Н. см. Усольцев О. А.

Бурькина Ю. В. см. Костюкович А. Ю.

Буслаева Т. М. см. Панина Н. С.

Бухтияров В. И. см. Ларичев Ю. В.

Бухтияров В. И. см. Нартова А. В.

Бухтияров В. И. см. Пай З. П.

Бухтияров В. И. см. Смирнов М. Ю.

Бухтиярова Г. А. см. Нуждин А. Л.

Бухтиярова М. В. см. Нуждин А. Л.

Быков В. И. см. Луковенков А. В.

Быховский М. Я. см. Матышак В. А.

Бычков В. Ю., Тюленин Ю. П., Гулин А. А., Корчак В. Н. Изменение каталитической активности и селективности кобальта в окислении этилена при ступенчатом окислении его поверхности. № 6, 785.

- Валеев К. Р. см. Тихов С. Ф.
Варнавская А. Д. см. Фидченко М. М.
Варфоломеев С. Д. см. Луковенков А. В.
Ведягин А. А. см. Веселов Г. Б.
Ведягин А. А. см. Шубин Ю. В.
Веселов Г. Б., Шивцов Д. М., Афонникова С. Д., Мишаков И. В., Ведягин А. А. Палладий-содержащие катализаторы на основе функционализированных УНВ для дегидрирования метилциклогексана. № 6, 857.
Власов П. А. см. Ахуньянов А. Р.
Волик А. В. см. Яковенко Р. Е.
Волнина Э. А. см. Кипнис М. А.
Воскресенская О. О., Скорик Н. А. Кинетика, механизм и реакционная способность интермедиатов церий(IV)-оксалатной реакции в сульфатной среде. № 6, 697.
Галкин Р. С. см. Кипнис М. А.
Герасимов Е. Ю. см. Журенко А. В.
Гладкий А. Ю. см. Горлова А. М.
Гогильчин А. С. см. Краснякова Т. В.
Гойдин В. В. см. Коваленко Г. А.
Горлова А. М., Пахарукова В. П., Стонкус О. А., Рогожников В. Н., Гладкий А. Ю., Снытников П. В., Потемкин Д. И. Платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия—циркония для паровой конверсии СО: влияние состава носителя. № 4, 447.
Горлова А. М. см. Пахарукова В. П.
Григорьева Т. А. см. Ларина Е. В.
Гулин А. А. см. Бычков В. Ю.
Гулин А. А. см. Потапова Н. В.
Гуль О. О., Поликарпова П. Д., Акопян А. В., Анисимов А. В. Биметаллические гетерогенные катализаторы окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода. № 5, 609.
Гуль О. О., Поликарпова П. Д., Акопян А. В., Анисимов А. В. Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов. № 1, 22.
Гуляева Т. И. см. Кобзарь Е. О.
Гуревич С. А. см. Шмидт А. Ф.
Дмитрачков А. М. см. Нартова А. В.
Евдокимова Е. В. см. Мацкан П. А.
Елиманова Г. Г. см. Нуруллина Н. М.
Ельшев А. В. см. Филиппов В. Г.
Ермаков А. Н. О новом режиме каталитического окисления сульфита в присутствии Mn(II) в избытке ионов металла. № 1, 86.
Жижина Е. Г. см. Родикова Ю. А.
Жижина Е. Г. см. Родикова Ю. А.
Жужгов А. В. см. Баронский М. Г.
Журенко А. В., Марковская Д. В., Потапенко К. О., Сидоренко Н. Д., Черепанова С. В., Сареев А. А., Герасимов Е. Ю., Козлова Е. А. Новый двухстадийный метод получения нитрида углерода, допированного хлором, для процессов фотокаталитического выделения водорода и генерирования фототока. № 3, 276.
Заворин А. В. см. Коваленко Г. А.
Зайцева Н. А. см. Баронский М. Г.
Зеликман В. М. см. Шмидт А. Ф.
Иванин И. А., Кручинин Т. В., Удалова О. В., Тедеева М. А., Шилина М. И. Синергизм каталитического действия меди и церия в окислении СО на модифицированных цеолитах Cu/Ce/ZSM-5. № 5, 631.
Иванова А. Н. см. Карнаух А. А.
Ильичев А. Н. см. Матышак В. А.
Иост К. Н. см. Шляпин Д. А.
Каичев В. В. см. Тихов С. Ф.
Калинкин А. В. см. Смирнов М. Ю.
Канаев С. А. см. Бокарев Д. А.
Каралин Э. А. см. Нуруллина Н. М.
Карнаух А. А., Иванова А. Н. О природе немонотонной зависимости пределов воспламенения по давлению от температуры смесей $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$. № 3, 267.
Касаикина О. Т. см. Потапова Н. В.
Кацман Е. А., см. Путин А. Ю.
Квон Р. И. см. Нартова А. В.
Кенжин Р. М. см. Шубин Ю. В.
Кипнис М. А., Галкин Р. С., Волнина Э. А., Белостоцкий И. А., Бондаренко Г. Н., Арапова О. В. Карбонилирование диметилового эфира на цеолите H-MOR, модифицированном Cu, Co, Mg. № 6, 798.
Кобец К. Д. см. Краснякова Т. В.
Кобзарь Е. О., Степанова Л. Н., Леонтьева Н. Н., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Лаврецов А. В. Влияние состава и метода синтеза катализаторов на основе CoAl-гидроксидов на их свойства в реакции гидрирования фурфурола. № 4, 474.
Коваленко Г. А. Биокатализаторы и процессы ферментативной конверсии субстратов в цен-

ные продукты химического органического синтеза. Обзор отечественных разработок. № 5, 499.

Коваленко Г. А., Перминова Л. В., Гойдин В. В., Заворин А. В., Мосеенков С. И., Кузнецов В. Л. Получение композитных углерод-силикатных материалов, их исследования и испытания для приготовления гетерогенных биокатализаторов низкотемпературного синтеза сложных эфиров. № 2, 227.

Ковтунова Л. М. см. **Смирнов М. Ю.**

Козлова Е. А. см. **Журенок А. В.**

Козловский Р. А. см. **Фролов А. С.**

Коптюг И. В. см. **Смирнов М. Ю.**

Корнаухова Т. А. см. **Белых Л. Б.**

Корчак В. Н. см. **Бычков В. Ю.**

Костюков А. И. см. **Баронский М. Г.**

Костюкович А. Ю., Патиль Е. Д., Бурыкина Ю. В., Анаников В. П. Превращения молекулярной каталитической системы Pd/(N-гетероциклический карбен) в реакции Мизороки–Хека. № 1, 53.

Кошель Г. Н. см. **Фролов А. С.**

Краснякова И. О. см. **Краснякова Т. В.**

Краснякова Т. В., Никитенко Д. В., Кобец К. Д., Краснякова И. О., Гогильчин А. С., Бугаев А. Л., Митченко С. А. Стереоселективность гидрохлорирования ацетиленов на нанесенных катализаторах PdCl₂/C. № 3, 307.

Краснякова Т. В. см. **Яковенко Р. Е.**

Кротова И. Н. см. **Шмидт А. Ф.**

Кручинин Т. В. см. **Иванин И. А.**

Кудинов В. Ю. см. **Нартова А. В.**

Кузнецов В. Л. см. **Коваленко Г. А.**

Курганова Е. А. см. **Фролов А. С.**

Курохтина А. А. см. **Ларина Е. В.**

Курохтина А. А. см. **Шмидт А. Ф.**

Кутепов Б. И. см. **Аглиуллин М. Р.**

Лавренев А. В. см. **Кобзарь Е. О.**

Лагода Н. А. см. **Ларина Е. В.**

Лагода Н. А. см. **Шмидт А. Ф.**

Ларина Е. В., Курохтина А. А., Лагода Н. А., Григорьева Т. А., Шмидт А. Ф. Различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы методом анализа фазовых траекторий. № 4, 428.

Ларина Е. В., Курохтина А. А., Лагода Н. А., Шмидт А. Ф. Различение линейного и нелиней-

ного (кооперативного) механизмов активации субстратов в “безлигандных” “безмедных” условиях реакции Соногаширы. № 6, 737.

Ларина Е. В. см. **Шмидт А. Ф.**

Ларичев Ю. В., Мороз Б. Л., Пыряев П. А., Бухтияров В. И. Применение метода малоуглового рентгеновского рассеяния для определения размеров наночастиц золота в катализаторах Au/C: преимущества перед другими методами. № 6, 822.

Леонтьева Н. Н. см. **Кобзарь Е. О.**

Лихацкий М. Н. см. **Белых Л. Б.**

Луковенков А. В., Быков В. И., Варфоломеев С. Д. Кинетические особенности элонгации нуклеиновых кислот как многостадийной последовательной ферментативной реакции. № 2, 181.

Максимов Н. М. см. **Моисеев А. В.**

Мамонтов Г. В. см. **Мацкан П. А.**

Марковская Д. В. см. **Журенок А. В.**

Матвеев А. В. см. **Нартова А. В.**

Матышак В. А., Сильченкова О. Н., Ильичев А. Н., Быховский М. Я., Мнацаканян Р. А. О механизме разложения моногидрата гидразина на Pd/Al₂O₃ методом ИК-спектроскопии *in situ*. № 6, 773.

Мацкан П. А., Евдокимова Е. В., Мамонтов Г. В. MIL-100(Fe)/диатомит композиты для разложения фенола в реакции фото-Фентона. № 4, 418.

Машуков М. Ю. см. **Нартова А. В.**

Мигранов А. Р. см. **Якупова Л. Р.**

Миленская Е. А. см. **Белых Л. Б.**

Минюкова Т. П. см. **Тихов С. Ф.**

Митченко С. А. см. **Краснякова Т. В.**

Митченко С. А. см. **Яковенко Р. Е.**

Михайлов Д. И. см. **Ахуньянов А. Р.**

Михайлов Я. А. см. **Филиппов В. Г.**

Михненко М. Д., Афонасенко Т. Н., Рогов В. А., Булавченко О. А. Исследование процесса активации никель-оксидных катализаторов, модифицированных кобальтом, церием, марганцем и цирконием. № 4, 486.

Мишаков И. В. см. **Веселов Г. Б.**

Мищенко Е. В. см. **Фидченко М. М.**

Мнацаканян Р. А. см. **Матышак В. А.**

Моисеев А. В., Максимов Н. М., Солманов П. С., Тыщенко В. А. Исследование кинетических особенностей реакций гидродесульфур-

ризации, гидродеазотирования и гидрирования соединений тяжелого нефтяного сырья на сульфидных $\text{Ni}_6\text{PMo}_n\text{W}_{(12-n)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах гидроочистки. № 2, 189.

Морилов Д. П. см. Тимофеев К. Л.

Мороз Б. Л. см. Ларичев Ю. В.

Мосеенков С. И. см. Коваленко Г. А.

Нартова А. В., Ананьина А. А., Семиколенов С. В., Дмитрачков А. М., Квон Р. И., Бухтияров В. И. Модификация углеродного носителя катализаторов азотом путем обработки в NO . № 4, 466.

Нартова А. В., Матвеев А. В., Машуков М. Ю., Белоцерковский В. А., Санькова Н. Н., Кудинов В. Ю., Окунев А. Г. Платформа iOk для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта в изучении нанесенных катализаторов. № 4, 457.

Насибуллина Р. А. см. Якупова Л. Р.

Никитенко Д. В. см. Краснякова Т. В.

Нуждин А. Л., Щурова И. А., Бухтиярова М. В., Плюснин П. Е., Алексеева Н. А., Сысолятин С. В., Бухтиярова Г. А. Сравнительное исследование гидрирования 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитротолуола на медно-алюминиевом оксидном катализаторе в проточном реакторе. № 1, 31.

Нуруллина Н. М., Усманова Ю. Х., Каралин Э. А., Елиманова Г. Г., Харлампиди Х. Э. Комплексы краун-эфиров с хлоридами щелочноземельных металлов — катализаторы распада гидропероксида изопропилбензола. № 4, 398.

Окунев А. Г. см. Нартова А. В.

Павлова И. Н. см. Аглиуллин М. Р.

Пай З. П., Пармон В. Н., Бухтияров В. И. Катализаторы жидкофазного окисления пероксида водорода органических соединений: гомогенные и межфазные системы. № 4, 347.

Пай З. П. см. Ющенко Д. Ю.

Панина Н. С., Буслаева Т. М., Фишер А. И. Активация молекул H_2 на платиновых и платинованадиевых кластерах: квантово-химическое DFT моделирование. № 5, 589.

Парамошин И. В. см. Бокарев Д. А.

Пармон В. Н. см. Пай З. П.

Патиль Е. Д. см. Костюкович А. Ю.

Пахарукова В. П., Стонкус О. А., Харченко Н. А., Рогожников В. Н., Чесалов Ю. А., Гор-

лова А. М., Сараев А. А., Потемкин Д. И. Никельсодержащие катализаторы $\text{Ni}-\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ для процесса метанирования CO_2 , приготовленные методом пекени № 5, 648.

Пахарукова В. П. см. Горлова А. М.

Перминова Л. В. см. Коваленко Г. А.

Песков Н. В., Слинько М. М. О возможности термокинетических колебаний в реакции окисления метана на никеле. № 3, 317.

Пичугина Д. А. см. Бандурист П. С.

Плещина И. Г. см. Потапова Н. В.

Плюснин П. Е. см. Нуждин А. Л.

Плюснин П. Е. см. Шубин Ю. В.

Пневская А. Ю. см. Усольцев О. А.

Поликарпова П. Д. см. Гуль О. О.

Потапенко К. О. см. Журенок А. В.

Потапова Н. В., Касаикина О. Т., Березин М. П., Плещина И. Г., Гулин А. А. Супрамолекулярные катализаторы радикального распада гидропероксидов на основе производных холина. № 1, 78.

Потемкин Д. И. см. Горлова А. М.

Потемкин Д. И. см. Пахарукова В. П.

Потемкин Д. И. см. Шилов В. А.

Проценко Б. О. см. Усольцев О. А.

Путин А. Ю., Кацман Е. А., Брук Л. Г. Кинетика и механизм реакции окисления CO в CO_2 в каталитической системе $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2-\text{TGF}-\text{H}_2\text{O}$. № 4, 408.

Пыряев П. А. см. Ларичев Ю. В.

Рассолов А. В. см. Бокарев Д. А.

Рогов В. А. см. Михненко М. Д.

Рогожников В. Н. см. Горлова А. М.

Рогожников В. Н. см. Пахарукова В. П.

Рогожников В. Н. см. Шилов В. А.

Родикова Ю. А., Жижина Е. Г. Гомогенные катализаторы окислительно-восстановительных процессов на основе растворов гетерополикислот. V. Разработка двухстадийного процесса окисления пропилена в ацетон. № 6, 667.

Родикова Ю. А., Жижина Е. Г. Каталитические методы получения высших 2-кетонс: перспективы *Вакер*-системы в реакции окисления α -олефинов. № 2, 121.

Розенцвет В. А., Ульянова Д. М., Саблина Н. А., Брунилин Р. В., Толстой П. М. Синтез низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием катионных каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида. № 1, 65.

- Ростовщикова Т. Н. см. Шмидт А. Ф.
- Саблина Н. А. см. Розенцвет В. А.
- Савостьянов А. П. см. Яковенко Р. Е.
- Саланов А. Н. см. Смирнов М. Ю.
- Саланов А. Н. см. Тихов С. Ф.
- Салиев А. Н. см. Яковенко Р. Е.
- Санькова Н. Н. см. Нартова А. В.
- Сапунов В. Н. см. Фролов А. С.
- Сараев А. А. см. Журенок А. В.
- Сараев А. А. см. Пахарукова В. П.
- Сараев А. А. см. Тихов С. Ф.
- Сафиуллин Р. Л. см. Якупова Л. Р.
- Семиколенов С. В. см. Нартова А. В.
- Серебренников Д. В. см. Аглиуллин М. Р.
- Сидоренко Н. Д. см. Журенок А. В.
- Сильченкова О. Н. см. Матышак В. А.
- Сковпин И. В. см. Смирнов М. Ю.
- Скорик Н. А. см. Воскресенская О. О.
- Скрипов Н. И. см. Белых Л. Б.
- Слинько М. М. см. Песков Н. В.
- Смирнов В. Н. см. Ахуньянов А. Р.
- Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Бухтияров В. И. Стабилизация углеродного носителя поверхностным кислородом по отношению к диоксиду азота в модельной системе Pd/ВОПГ. № 3, 336.
- Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Сорокин А. М., Саланов А. Н., Бухтияров В. И. Окисление графита диоксидом азота при комнатной температуре при участии наночастиц платиновых металлов. № 1, 3.
- Смирнов М. Ю., Ковтунова Л. М., Калинин А. В., Сковпин И. В., Коптюг И. В., Бухтияров В. И. Исследование методом РФЭС процесса приготовления моноцентровых катализаторов на основе комплексов Ir(I) и Rh(I), закрепленных на поверхности SiO₂ с помощью Р-содержащего линкера. № 6, 837.
- Снытников В. Н. см. Баронский М. Г.
- Снытников П. В. см. Горлова А. М.
- Снытников П. В. см. Шилов В. А.
- Снытников П. В. см. Шляпин Д. А.
- Солманов П. С. см. Моисеев А. В.
- Сорокин А. М. см. Смирнов М. Ю.
- Стахеев А. Ю. см. Бокарев Д. А.
- Степанова Л. Н. см. Кобзарь Е. О.
- Стеренчук Т. П. см. Белых Л. Б.
- Стонкус О. А. см. Горлова А. М.
- Стонкус О. А. см. Пахарукова В. П.
- Стуль Б. Я. Кинетика реакции оксиэтилирования спиртов с учетом влияния ассоциации. Кинетические аспекты ассоциации. № 6, 710.
- Сысолятин С. В. см. Нуждин А. Л.
- Тарханова И. Г. см. Шмидт А. Ф.
- Таусон В. Л. см. Белых Л. Б.
- Тедеева М. А. см. Иванин И. А.
- Темерев В. Л. см. Шляпин Д. А.
- Темкин О. Н. “Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов. Некоторые окислительные превращения алкинов. № 5, 528.
- Тимофеев К. Л., Мориллов Д. П., Харламова Т. С. Окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа на нанесенных палладиевых катализаторах. № 4, 437.
- Тихов С. Ф., Валеев К. Р., Черепанова С. В., Саланов А. Н., Сараев А. А., Каичев В. В., Миннюкова Т. П. Влияние стехиометрии и способа синтеза порошкообразного прекурсора Cu–Fe–Al на стабильность и активность керамометаллов CuFeAlO/CuFeAl в реакции среднетемпературной паровой конверсии СО. № 1, 97.
- Толстой П. М. см. Розенцвет В. А.
- Тренихин М. В. см. Кобзарь Е. О.
- Тыщенко В. А. см. Моисеев А. В.
- Тюленин Ю. П. см. Бычков В. Ю.
- Удалова О. В. см. Иванин И. А.
- Ульянова Д. М. см. Розенцвет В. А.
- Усманова Ю. Х. см. Нуруллина Н. М.
- Усольцев О. А., Проценко Б. О., Пневская А. Ю., Булгаков А. Н., Бугаев А. Л. Влияние гидридной и карбидной фаз наночастиц палладия на частоты колебаний адсорбированных на их поверхности молекул. № 2, 216.
- Ученое Ю. В. см. Ющенко Д. Ю.
- Файзуллина З. Р. см. Аглиуллин М. Р.
- Федорова З. А. см. Шляпин Д. А.
- Фидченко М. М., Алехина М. Б., Безносюк А. Н., Варнавская А. Д., Мищенко Е. В. Разработка и исследование углеродно-минерального катализатора на основе природной глины и шинной крошки для реакции окислительного разложения неионогенных поверхностно активных веществ пероксидом водорода в сточных водах. № 3, 287.

Филиппов В. Г., Михайлов Я. А., Елышев А. В. Машинное обучение и анализ больших данных в области катализа № 2, 139.

Фишер А. И. см. Панина Н. С.

Фролов А. С., Курганова Е. А., Сапунов В. Н., Козловский Р. А., Кошель Г. Н., Яркина Е. М. Кинетические закономерности процесса окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида. № 6, 720.

Халилов Л. М. см. Аглиуллин М. Р.

Харламова Т. С. см. Тимофеев К. Л.

Харлампиди Х. Э. см. Нуруллина Н. М.

Харченко Н. А. см. Пахарукова В. П.

Хлебникова Т. Б. см. Ющенко Д. Ю.

Черепанова С. В. см. Журенок А. В.

Черепанова С. В. см. Тихов С. Ф.

Чесалов Ю. А. см. Пахарукова В. П.

Шивцов Д. М. см. Веселов Г. Б.

Шилина М. И. см. Иванин И. А.

Шилов В. А., Рогожников В. Н., Потемкин Д. И., Снытников П. В. Исследование регенерации катализатора $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2^{-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ после автотермического риформинга дизельного топлива. № 2, 243.

Шилов В. А., Рогожников В. Н., Потемкин Д. И., Снытников П. В. Синтез и исследование каталитических свойств структурированного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ. № 1, 109.

Шилов М. А. см. Яковенко Р. Е.

Шляпин Д. А., Борисов В. А., Темерев В. Л., Иост К. Н., Федорова З. А., Снытников П. В. Синтез и разложение аммиака на нанесенных рутениевых катализаторах. № 6, 761.

Шмидт А. Ф., Курохтина А. А., Ларина Е. В., Лагода Н. А., Явсин Д. А., Гуревич С. А., Зеликман В. М., Кротова И. Н., Ростовщикова Т. Н., Тарханова И. Г. Особенности действия нанесенных палладиевых катализаторов в реакции Сузуки–Мияуры. № 1, 39.

Шмидт А. Ф. см. Ларина Е. В.

Шмидт Ф. К. см. Белых Л. Б.

Шубин Ю. В., Плюснин П. Е., Кенжин Р. М., Ведягин А. А. Перспективы использования рутения в составе трехмаршрутных палладий-родиевых катализаторов. № 6, 853.

Щурова И. А. см. Нуждин А. Л.

Ющенко Д. Ю., Пай З. П., Ученова Ю. В., Хлебникова Т. Б. Кинетика каталитического окисления метилового эфира олеиновой кислоты. № 3, 298.

Явсин Д. А. см. Шмидт А. Ф.

Яковенко Р. Е., Краснякова Т. В., Салиев А. Н., Шилов М. А., Волик А. В., Савостьянов А. П., Митченко С. А. Разложение аммиака на кобальт-силикагелевых катализаторах синтеза Фишера–Тропша. № 2, 203.

Якупова Л. Р., Мигранов А. Р., Насибуллина Р. А., Сафиуллин Р. Л. Ингибированное токоферолом и аскорбиновой кислотой радикально-цепное окисление тетрагидрофурана. № 6, 730.

Якупова Л. Р., Насибуллина Р. А., Сафиуллин Р. Л. Кинетические закономерности окисления тетрагидрофурана, иницированного 2,2'-азо-*бис*-изобутиронитрилом. № 2, 173.

Яркина Е. М. см. Фролов А. С.