

ISSN 0453-8811

Том 65, Номер 5

Сентябрь - Октябрь 2024



# КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 65, Номер 5, 2024

---

---

## ПАМЯТИ ОЛЕГА НАУМОВИЧА ТЕМКИНА

Кинетические модели и механизм эпексидирования аллилхлорида пероксидом водорода на катализаторе TS-1

*Ж. Ю. Пастухова, Е. А. Кацман, Л. Г. Брук* 507

Эффект синергизма в реакции циклотримеризации пропаналя на кислотном лигносульфонатном катализаторе

*О. Х. Каримов, Е. М. Марцинкевич, В. Р. Флид* 523

Организация сопряженных процессов гидрокарбосилирования алкенов различной природы

*А. Ю. Путин, Д. Н. Новак, Л. Г. Брук* 530

Общий подход к оценке точности методов молекулярной реконструкции сложных смесей

*Н. А. Глазов, А. Н. Загоруйко* 539

Структура и активность каталитических систем, синтезированных методом осаждения в субкритической воде, в жидкофазном синтезе Фишера–Тропша

*М. Е. Маркова, А. А. Степачёва, А. В. Быков, Ю. В. Ларичев, В. Ю. Долуда, О. П. Каченко, М. Г. Сульман* 551

Окисление диэтилсульфида активированными формами пероксида водорода

*Т. В. Безбожная, А. К. Любимова, В. Л. Лобачев* 566

---

Влияние 5-гидрокси-6-метилурацила и аскорбиновой кислоты на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана

*Л. Р. Якупова, Р. А. Насибуллина, А. Р. Мигранов, А. Р. Гимадиева, Ю. З. Хазимуллина, Р. Л. Сафиуллин* 576

“Кинетика и катализ”: 65 томов, 388 выпусков, 12700 публикаций – подведение итогов 1960–2024 гг.

*В. И. Бухтияров, И. В. Зибарева, Б. Л. Альперин* 584

---

---

УДК 544.478, 544.476, 544.431

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И МЕХАНИЗМ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛХЛОРИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ TS-1

© 2024 г. Ж. Ю. Пастухова<sup>а</sup>, \*, Е. А. Кацман<sup>а</sup>, Л. Г. Брук<sup>а</sup><sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

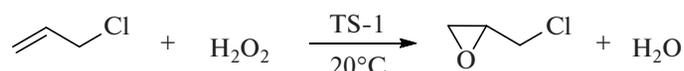
\*e-mail: pastuhova@mirea.ru

Поступила в редакцию 15.10.2024 г.

После доработки 26.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Изучена кинетика эпокси́дирования аллилхлорида пероксидом водорода на катализаторе TS-1. Анализ кинетических закономерностей процесса позволил исключить из рассмотрения только часть гипотетических механизмов, выдвинутых на основе имеющейся физико-химической информации о строении активного центра титансиликалата TS-1. Проведено сравнение особенностей протекания процесса эпокси́дирования аллилхлорида с характеристиками эпокси́дирования аллилового спирта. Для обеспечения адекватного описания экспериментальных данных необходимо учитывать сильное связывание активных центров катализатора пероксидом водорода и эпихлоргидрином. Адекватной кинетической моделью признан механизм по типу Или–Ридила. Для дальнейшей дискриминации оставшихся гипотез необходимы дополнительные данные физико-химического или расчетного характера. Другой путь – использование дополнительной информации о кинетике образования побочных продуктов превращения реагентов и эпихлоргидрина.



**Ключевые слова:** эпокси́дирование, алкены, титансиликалат TS-1, аллилхлорид, пероксид водорода, эпихлоргидрин

DOI: 10.31857/S0453881124050014, EDN: QWAAIU

## ВВЕДЕНИЕ

Процесс эпокси́дирования алкенов играет важную роль в синтезе многих полупродуктов крупнотоннажной химии, в тонком органическом синтезе, а также в производстве фармацевтических препаратов [1–5]. Постоянно появляются новые каталитические системы для процесса эпокси́дирования олефинов [6–11]. В настоящее время одним из наиболее эффективных гетерогенных катализаторов жидкофазного окисления органи-

ческих соединений различных классов [12–23] является промышленный титансиликалатный катализатор марки TS-1 [24]. Использование гетерогенных катализаторов Ti(IV)/SiO<sub>2</sub>, разработанных фирмой Shell, в процессе эпокси́дирования пропилена с участием гидропероксида этилбензола являлось первой попыткой проведения жидкофазного эпокси́дирования в присутствии гетерогенного катализатора. Позднее сообщалось о применении твердых титансиликалатных катализаторов эпокси́дирования пероксидом водорода научными группами Лангендриса [25], Шелдона [26] и Клеричи [27]. До конца 1970-х гг. разработка катализаторов для окислительно-восстановительных реакций на основе молекулярных сит была ограничена введением ионов переходных металлов реакцией ионного обмена. Полученные материалы страдали от потери ионов в результате выщелачивания. Большой шаг в жидкофазном окислительном катализе был сделан в 1980-х гг., когда сотрудники компании

**Сокращения и обозначения:** АХ – аллилхлорид; ПВ – пероксид водорода; ЭПХ – эпихлоргидрин; ГД – глицидол; АС – аллиловый спирт; X<sub>0</sub> – активный центр катализатора; X<sub>1</sub> – интермедиат, продукт адсорбции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на X<sub>0</sub>; X<sub>2</sub> – продукт адсорбции алкена на X<sub>0</sub>; X<sub>3</sub> – интермедиат, представляет собой X<sub>0</sub>, на котором одновременно адсорбировались пероксид водорода и алкен; X<sub>4</sub> – продукт адсорбции эпоксида на X<sub>0</sub>; S – стандартная ошибка; R<sub>adj</sub><sup>2</sup> – скорректированный коэффициент детерминации; W – скорость образования продукта; k – наблюдаемая константа скорости; C – концентрация.

“SnamProgetti” (“Eniricerche”) установили, что титансиликалитный катализатор TS-1, содержащий титан, частично заместивший кремний в решетке цеолита, является эффективным катализатором процессов окисления и, в частности, эпексидирования алкенов [28, 29]. Выяснилось, что он нечувствителен к присутствию воды в реакционной смеси, что сделало возможным использование разбавленного (30 мас. %) водного раствора пероксида водорода в качестве “зеленого” окислителя. Традиционные катализаторы Ti(IV)/SiO<sub>2</sub> были не эффективны в процессе эпексидирования алкенов водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> из-за сильного торможения реакции водой. Эти каталитические системы требовали применения высококонцентрированного пероксида водорода (>95 мас. %) для обеспечения высокой селективности процесса по эпексиду и минимизации образования побочных продуктов. В исторически первых каталитических системах работают разные активные центры: система Ti(IV)/SiO<sub>2</sub> содержит титанильные группы (Ti=O), TS-1 – тетраэдрический титан в узлах кристаллической решетки цеолита или в местах ее дефектов.

При наличии большого количества публикаций, посвященных разработке новых и улучшению существующих катализаторов, сравнительно немного исследований связано с изучением кинетики и механизма процесса эпексидирования.

В подавляющем большинстве работ по исследованию кинетики и механизма процесса эпексидирования алкенов на различных гетерогенных катализаторах в качестве приоритетного рассматривают классический вариант механизма Или–Ридила [30–41]. В этом варианте не учитывается предварительная координация алкена активным центром катализатора. Встречаются работы, в которых в качестве приоритетного механизма также определена модель Или–Ридила, при этом авторы предполагают образование неактивного комплекса алкена с металлом, но не включают его в каталитический цикл [42, 43]. В отдельных работах авторы обсуждают механизмы не только с предварительным образованием пероксокомплексов металла, но и со стадией координации алкена на активном центре, входящей в каталитический цикл (модель Ленгмюра–Хиншельвуда) [44–47].

Интересно отметить, что кинетика и механизм эпексидирования алкенов с участием катализатора TS-1 на примере различных субстратов изучены с разной степенью детализации. Существует достаточное количество работ по эпексидирова-

нию пропилена, в которых представлены кинетические модели, проведена их дискриминация, а также сформулированы наиболее вероятные механизмы процесса с использованием различных физико-химических методов анализа для подтверждения структур промежуточных комплексов, в которых Ti находится в системе [30, 31, 42, 44]. В случае применения в качестве субстрата аллилового спирта [45–47] или аллилхлорида [32, 33] существуют лишь отдельные примеры работ, в которых кинетика и механизм процесса исследованы детально. Ранее нашей научной группой с достаточной степенью детализации была изучена кинетика и предложен механизм процесса эпексидирования аллилового спирта [48, 49].

Цель настоящей работы – установление механизма участия аллилхлорида в процессе его эпексидирования водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на катализаторе марки TS-1 на основе рассмотрения множества гипотез о механизме с последующей их дискриминацией с использованием результатов целенаправленного кинетического эксперимента [50], а также с учетом имеющихся некинетических данных [51, 52].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эпексидирование аллилхлорида водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в среде метанола с участием катализатора TS-1 проводили на лабораторной установке периодического действия в изотермическом режиме при интенсивном перемешивании суспензии мелкодисперсного катализатора (размер частиц – 300 нм), обеспечивающим протекание процесса в кинетической области. Более подробно с методикой можно ознакомиться в работе [49].

В ходе эксперимента определяли концентрацию пероксида водорода иодометрическим титрованием [53], концентрации аллилхлорида, эпихлоргидрина, а также качественно наличие побочных продуктов – методом газовой хроматографии (газовый хроматограф “Цвет” (Россия), детектор – катарометр, стеклянная насадочная колонка (3 м × 3 мм), заполненная хроматографической фазой 3% OV-17 на хроматоне-N-super, газ-носитель – гелий, расход газа-носителя – 35 мл/мин, изотермический режим разделения при 160°C, внутренний стандарт – этилбензоат).

Обработку кинетических данных проводили с использованием пакета программ “Кинетика” [54]. Для каждого гипотетического механизма записывали соответствующую ему систему

дифференциальных уравнений (закон действия масс для каждой элементарной стадии) в специальном модуле программы. Решали обратную задачу для нахождения набора констант скорости для данного механизма. С использованием полученного набора констант решали прямую кинетическую задачу для получения расчетных значений текущих концентраций всех веществ и интермедиатов процесса. Для решения обратной кинетической задачи в пакете программ “Кинетика” методом конфигураций оптимизируется целевая функция вариаций значений неизвестных параметров (например, констант скорости), при этом для численного решения системы дифференциальных уравнений на каждой итерации используется алгоритм Гира. Алгоритм оценки адекватности моделей описан авторами ранее [48, 49].

#### *Предварительный эксперимент*

Проведена серия опытов с использованием механической и магнитной мешалок с целью определения области протекания процесса при температуре 20°C и начальных концентрациях аллилхлорида (АХ) и пероксида водорода (ПВ) 2.34 и 2.38 моль/л соответственно. Вид кинетических кривых изменения концентраций аллилхлорида, пероксида водорода и эпихлоргидрина (ЭПХ) в зависимости от времени протекания реакции представлен на рис. 1а и 1б и позволяет заключить, что процесс протекает в кинетической области.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Изучение температурной зависимости*

Изменение температуры в интервале 20–40°C приводит к существенному увеличению скорости процесса и конечной концентрации эпихлоргидрина (рис. 2). Для изучения кинетических закономерностей выбрана температура 20°C, при которой можно не учитывать переход части аллилхлорида в газовую фазу.

Определена величина наблюдаемой энергии активации процесса  $E_a = 23.7$  кДж/моль. Для процесса получения глицидола [49] данная величина составляла 35.9 кДж/моль, что говорит о большей зависимости скорости процесса от температуры.

#### *Выдвижение гипотез о механизме процесса*

Основываясь на литературных данных и информации, полученной в результате предва-

рительного эксперимента, сформулированы гипотетические механизмы эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода на силикаты титана различной сложности (табл. 1).

В ходе процесса наблюдается образование ряда побочных продуктов гидролиза и метанолиза эпихлоргидрина. При выдвижении гипотез побочные продукты не учитывали, т.к. их суммарная доля в материальном балансе по реагентам обычно не превышает нескольких процентов. На следующем этапе исследования, по-видимому, целесообразно будет усложнить гипотезы за счет включения стадий превращения эпихлоргидрина.

При формулировании гипотез принимали следующее:

1) эпоксид образуется при взаимодействии пероксида водорода и алкена на активном центре катализатора TS-1;

2) взаимодействие пероксида водорода и алкена с активным центром может происходить в любой последовательности, причем первый реагент координируется активным центром, а второй может адсорбироваться на том же или на другом таком же центре, а может взаимодействовать с первым реагентом из объема (механизм Или–Ридила); возможна реализация и механизма Ленгмюра–Хиншельвуда (взаимодействие молекул реагентов, связанных с одним и тем же или с двумя разными центрами катализатора TS-1).

Торможение скорости необратимого процесса эпоксидирования при увеличении концентраций реагентов и эпоксида происходит за счет связывания части активных центров  $X_0$  в интермедиаты процесса или в неактивные поверхностные соединения ( $X_1$ – $X_4$ ).

Для каждого механизма, записанного в виде совокупности элементарных стадий, были составлены системы дифференциальных уравнений с использованием закона действия масс. Для  $i$ -ой стадии была записана ее скорость  $r_i$  в соответствии с законом действия масс, а скорости по каждому компоненту выражены через скорости стадий. В конечном итоге кинетическая модель представляла систему дифференциальных уравнений, описывающих скорость по каждому компоненту как функцию концентраций и констант скорости [54].

#### *Дискриминация гипотез*

Кинетические закономерности процесса эпоксидирования олефинов. Для дискриминации ги-

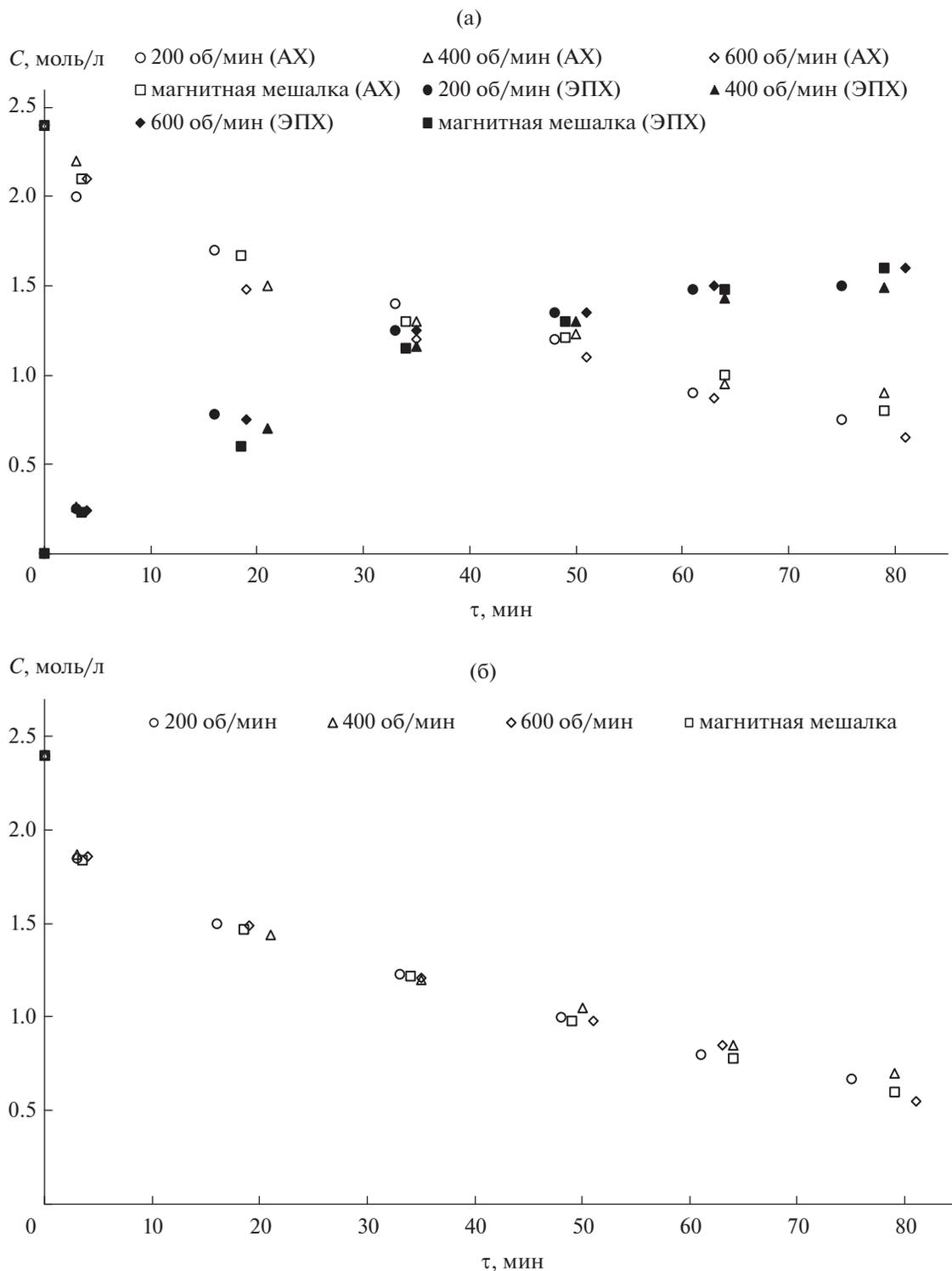


Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентраций аллилхлорида (АХ) и эпихлоргидрина (ЭПХ) (а) и пероксида водорода (б) во время протекания реакции.

потетических механизмов кинетические закономерности эпексидирования аллилхлорида были изучены методом однофакторного эксперимента. Проведено 4 серии экспериментов с варьиро-

ванием концентраций аллилхлорида, пероксида водорода, эпихлоргидрина и воды. Исходные концентрации остальных компонентов при этом сохраняли постоянными, а количество раство-

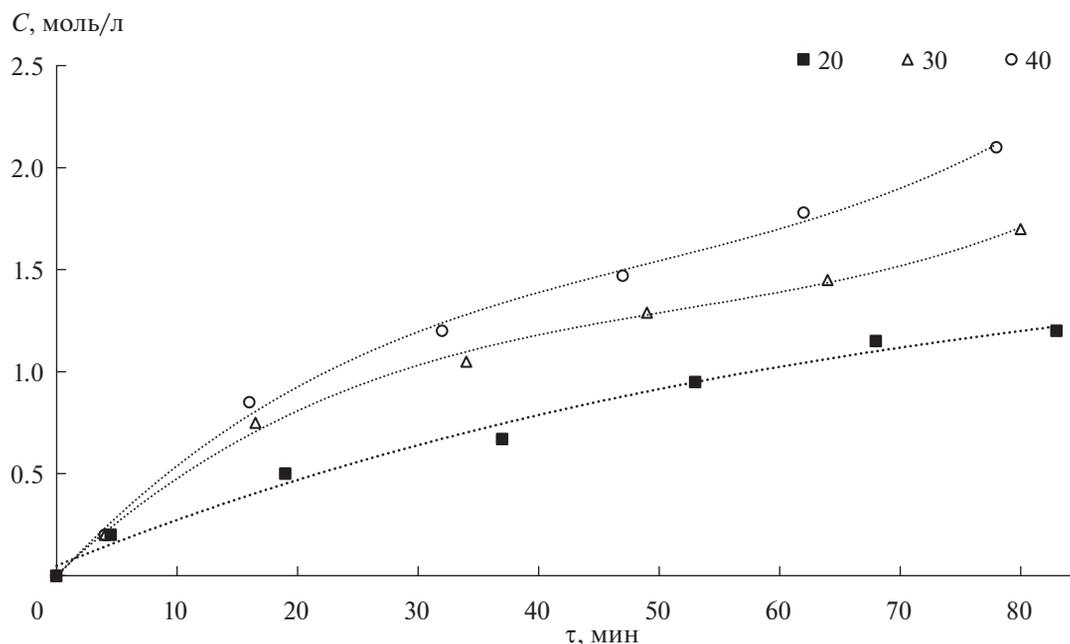


Рис. 2. Зависимость скорости образования эпихлоргидрина от температуры ( $C^0_{AX} = 2.38$  моль/л;  $C^0_{ПВ} = 2.38$  моль/л).

Таблица 1. Гипотетические механизмы эпексидирования аллилхлорида

Механизм 1		Механизм 8	
I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$	I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$
II	$X_1 + AX \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	II	$X_1 + AX \rightarrow H_2O + X_4$
		III	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$
Механизм 2		Механизм 9	
I	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$	I	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$
II	$X_2 + ПВ \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	II	$X_2 + ПВ \rightarrow H_2O + X_4$
		III	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$
Механизм 3		Механизм 10	
I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$	I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$
II	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$	II	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$
III	$X_1 + AX \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	III	$X_1 + AX \rightarrow H_2O + X_4$
IV	$X_2 + ПВ \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	IV	$X_2 + ПВ \rightarrow H_2O + X_4$
		V	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$
Механизм 4		Механизм 11	
I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$	I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$
II	$X_1 + AX \rightleftharpoons X_3$	II	$X_1 + AX \rightleftharpoons X_3$
III	$X_3 \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	III	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$
		IV	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$

Окончание таблицы 1 на стр. 512

Таблица 1 (окончание)

Механизм 5		Механизм 12	
I	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$	I	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$
II	$X_2 + ПВ \rightleftharpoons X_3$	II	$X_2 + ПВ \rightleftharpoons X_3$
III	$X_3 \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	III	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$
		IV	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$
Механизм 6		Механизм 13	
I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$	I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$
II	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$	II	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$
III	$X_1 + AX \rightleftharpoons X_3$	III	$X_1 + AX \rightleftharpoons X_3$
IV	$X_2 + ПВ \rightleftharpoons X_3$	IV	$X_2 + ПВ \rightleftharpoons X_3$
V	$X_3 \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + X_0$	V	$X_3 \rightarrow H_2O + X_4$
		VI	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$
Механизм 7		Механизм 14	
I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$	I	$X_0 + ПВ \rightleftharpoons X_1$
II	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$	II	$X_0 + AX \rightleftharpoons X_2$
III	$X_1 + X_2 \rightarrow \text{ЭПХ} + H_2O + 2X_0$	III	$X_1 + X_2 \rightarrow X_4 + H_2O + X_0$
		IV	$X_4 \rightleftharpoons \text{ЭПХ} + X_0$

Примечание.  $X_0$  – активный центр катализатора, интермедиат  $X_1$  – продукт адсорбции  $H_2O_2$  на  $X_0$ ,  $X_2$  – продукт адсорбции алкена на  $X_0$ , интермедиат  $X_3$  представляет собой  $X_0$ , на котором одновременно адсорбировались пероксид водорода и алкен,  $X_4$  – продукт адсорбции эпоксида на  $X_0$ .

рителя (метанола) рассчитывали таким образом, чтобы объем смеси во всех опытах был одинаковым. Температуру поддерживали  $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , а количество катализатора и объем реакционной смеси были одинаковыми и равными 0.1016 г и 7.50 мл соответственно. Порядок проведения опытов выбирали случайным образом для устранения систематической погрешности.

При постоянной начальной концентрации пероксида водорода ( $C_{\text{ПВ}}^0 = 2.38$  моль/л) проведена серия специальных экспериментов для изучения влияния концентрации аллилхлорида на кинетику эпоксицирования (начальную концентрацию аллилхлорида ( $C_{\text{АХ}}^0$ ) изменяли в диапазоне 0.50–2.34 моль/л). Кинетические кривые изменения концентраций аллилхлорида и продукта представлены на рис. 3а и 3б.

Увеличение начальной концентрации алкена приводит к росту начальной скорости образования продукта. Однако этот эффект практически исчезает при высоких значениях  $C_{\text{АХ}}^0$ . Зависи-

мости для начальных концентраций аллилхлорида 1.48, 2.01 и 2.34 моль/л почти совпадают.

Проведен ряд экспериментов для исследования количественного влияния концентрации пероксида водорода на кинетику изучаемого процесса при постоянной величине  $C_{\text{АХ}}^0 = 2.37$  моль/л и при варьируемой  $C_{\text{ПВ}}^0$  (0.50–2.38 моль/л). Кинетические кривые расходования пероксида водорода и образования продукта представлены на рис. 4а и 4б.

Повышение концентрации пероксида водорода приводит к росту начальной скорости реакции. Увеличение концентрации пероксида водорода свыше 2.00 моль/л не оказывает значительного влияния на скорость реакции (как и в случае добавок аллилхлорида).

Также были выполнены эксперименты при постоянных  $C_{\text{АХ}}^0 = 2.35$  моль/л и  $C_{\text{ПВ}}^0 = 2.37$  моль/л и варьируемой начальной концентрации продукта (добавление в исходную смесь 0.09 моль/л и 0.13 моль/л ЭПХ, 0.00 моль/л – без добавки).

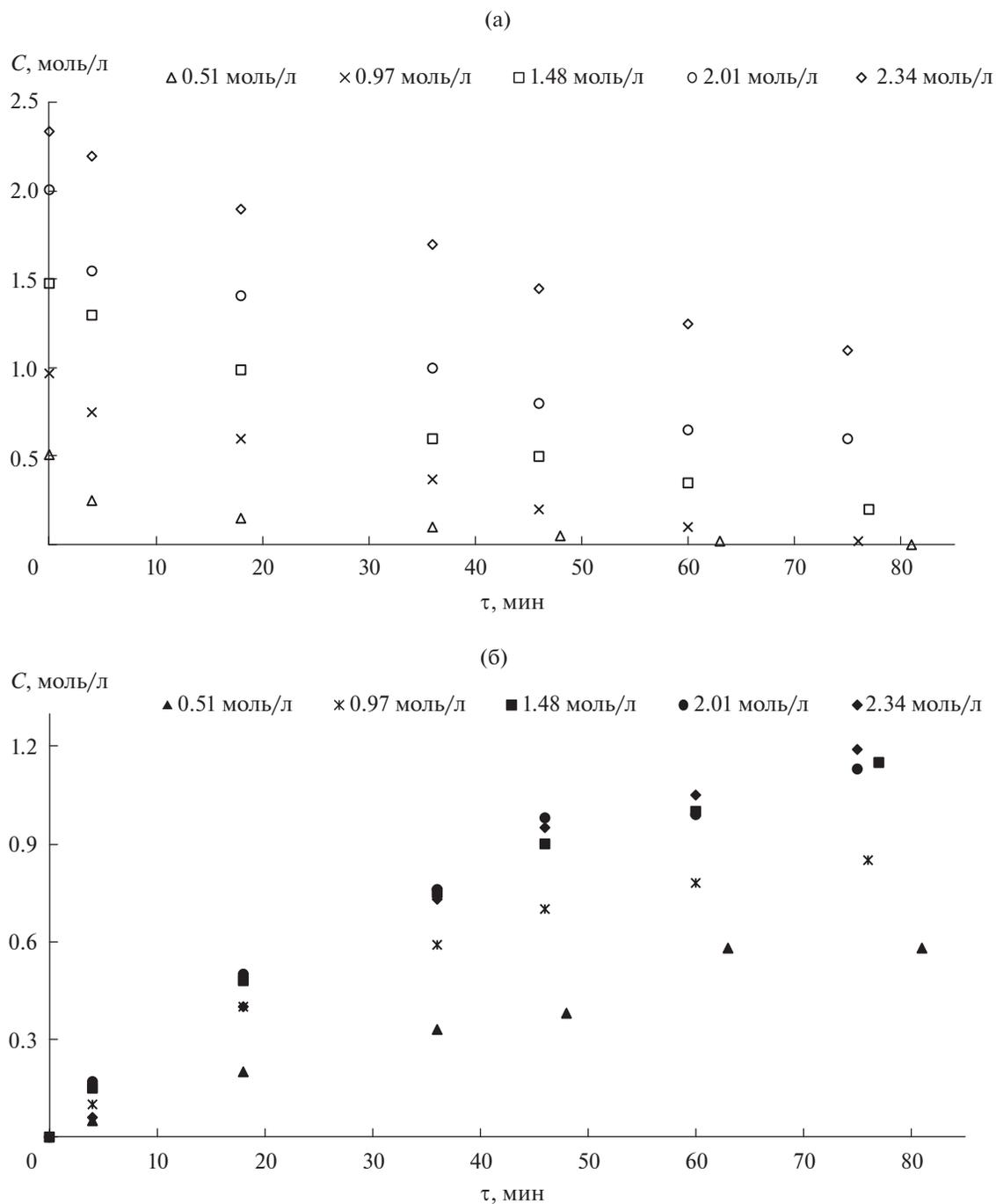


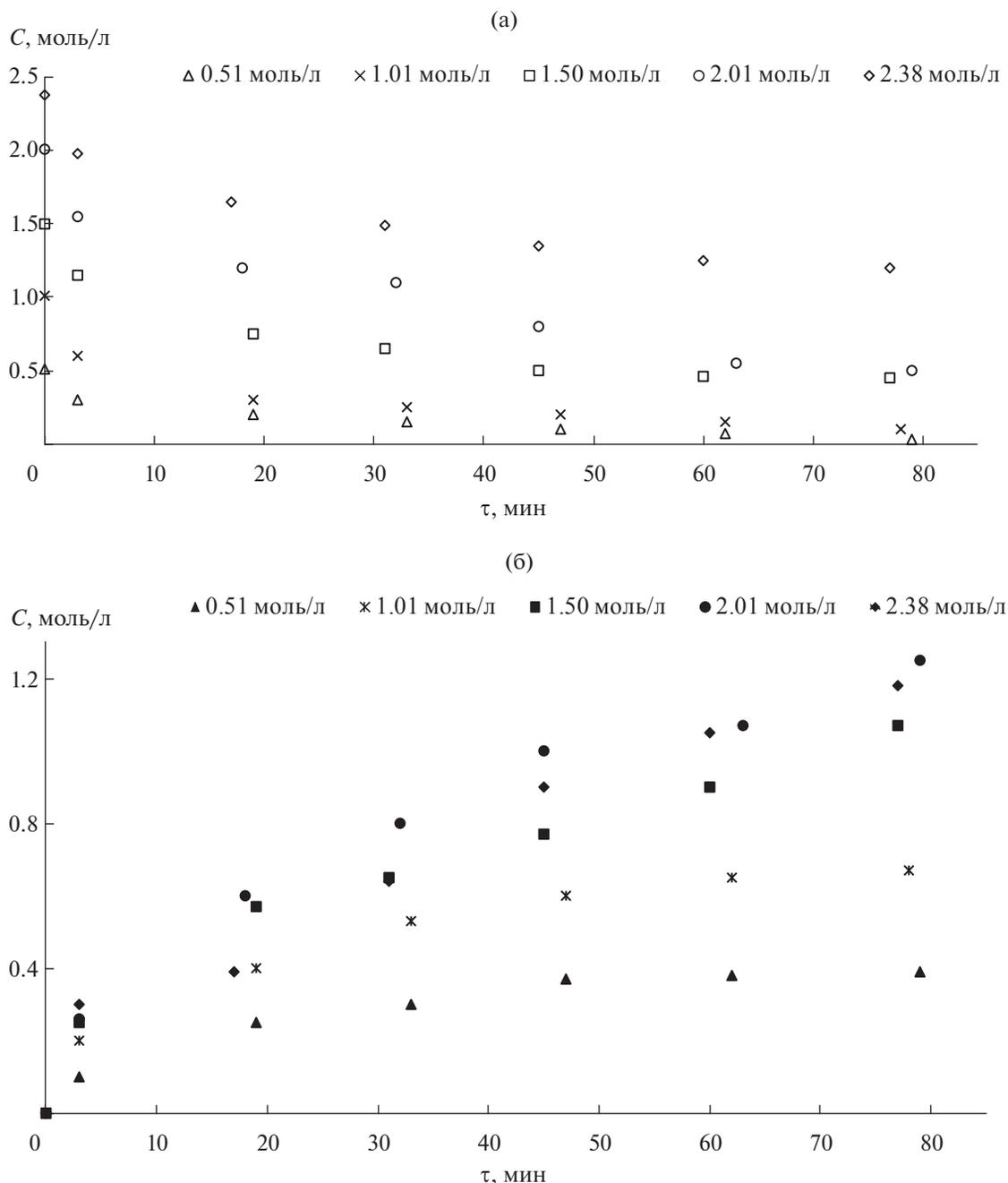
Рис. 3. Влияние изменения начальной концентрации аллилхлорида на его текущую концентрацию (а) и на образование эпихлоргидрина (б) ( $C_{\text{ПВ}}^0 = 2.38$  моль/л).

Кинетические кривые изменения концентраций реагентов и продукта представлены на рис. 5а и 5б.

Добавление эпихлоргидрина к исходной смеси при постоянных начальных концентрациях реагентов приводит к уменьшению скорости реакции.

Результаты экспериментов с варьированием концентраций реагентов и эпихлоргидрина свиде-

тельствуют о возможности торможения скорости процесса за счет связывания активных центров катализатора участниками реакции. Разделить влияние концентраций реагентов и продукта на скорость реакции возможно в результате обработки кинетических зависимостей на основе оценки констант равновесия адсорбции участников реакции на активных центрах катализатора.

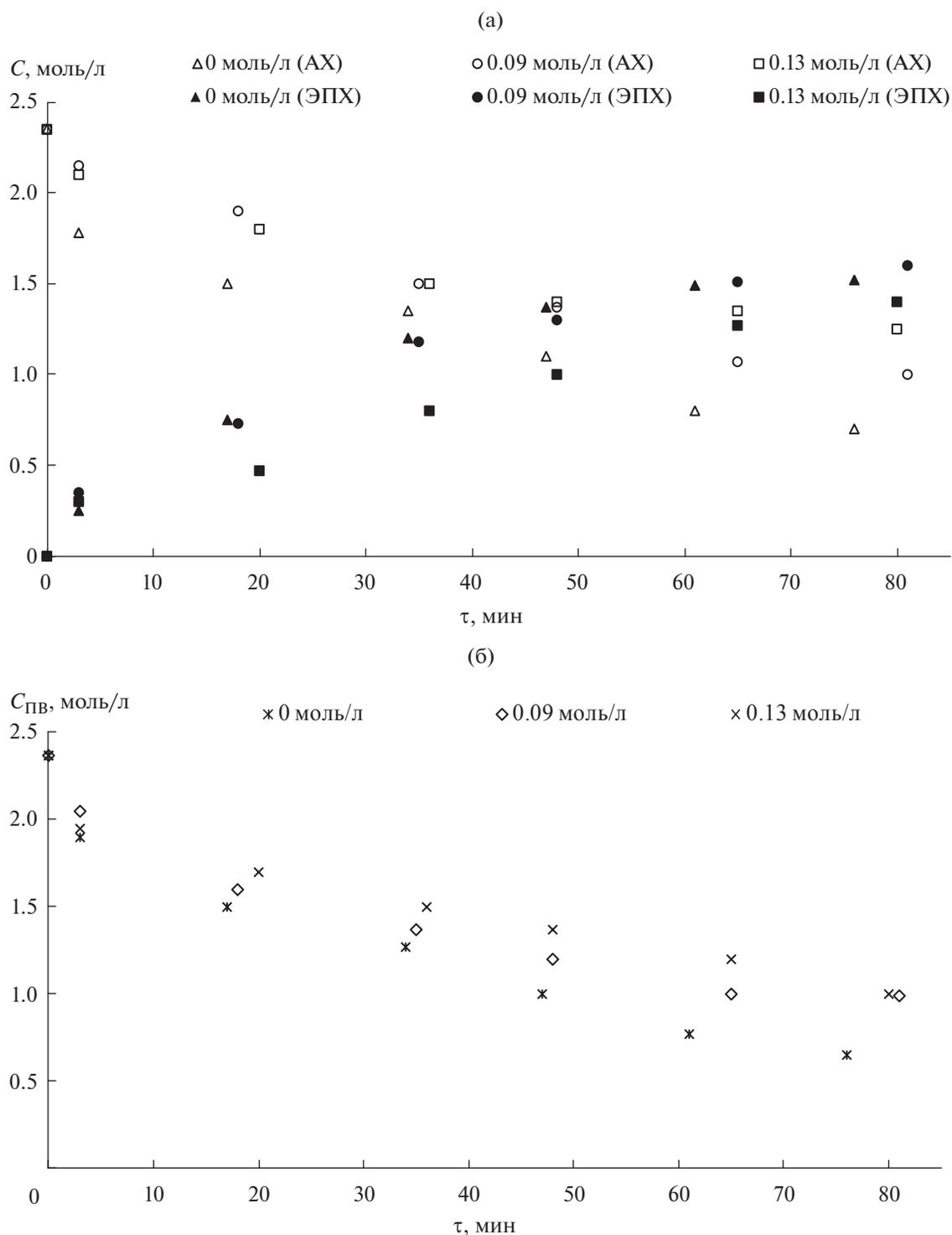


**Рис. 4.** Влияние изменения начальной концентрации пероксида водорода на его текущую концентрацию (а) и на образование эпихлоргидрина (б) ( $C^0_{\text{АХ}} = 2.37$  моль/л).

Для изучения количественного влияния концентрации воды на кинетику изучаемого процесса была проведена серия опытов при постоянных  $C^0_{\text{АХ}} = 1.00$  моль/л,  $C^0_{\text{ПВ}} = 1.00$  моль/л. Начальная концентрация воды в исходной системе при указанной начальной концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляла 4.12 моль/л. На рис. 6 представлены кинетические кривые образования эпихлоргидрина в зависимости от содержания воды, введенной дополнительно к исходной (добавленная

концентрация воды 3.99 и 8.20 моль/л). Для сохранения постоянного объема системы содержание метанола уменьшали с 20.04 до 16.37 моль/л.

Изменение начальной концентрации воды при постоянных начальных концентрациях реагентов не вызывает значительного изменения скорости реакции. Таким образом, из проведенной серии экспериментов следует, что в пределах использованных начальных концентраций

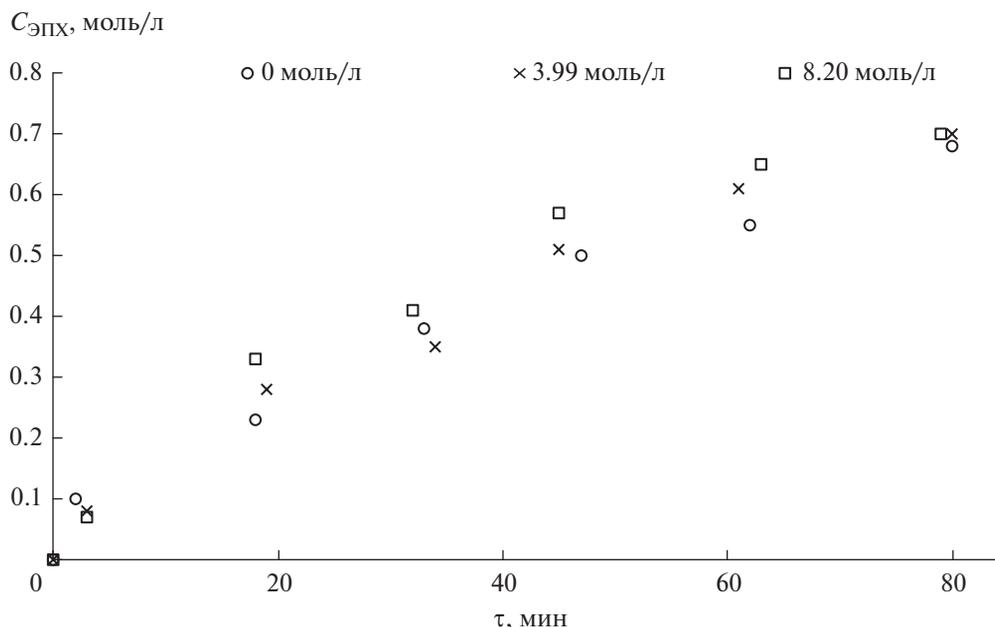


**Рис. 5.** Влияние добавок эпихлоргидрина к исходной смеси на расходование аллилхлорида и образование эпихлоргидрина (а), на расходование пероксида водорода (б) ( $C_{АХ}^0 = 2.35$  моль/л;  $C_{ПВ}^0 = 2.37$  моль/л).

вода не оказывает значительного влияния на кинетику процесса и среди возможных механизмов эпексидирования следует рассматривать механизмы, не включающие стадии гидратации активных центров катализатора.

*Дискриминация гипотез о механизме эпексидирования аллилхлорида*

На первом этапе расчетов в пакете программ “Кинетика” по степенной модели было получе-



**Рис. 6.** Влияние концентрации воды на образование эпихлоргидрина ( $C_{\text{АХ}}^0 = 1.00$  моль/л;  $C_{\text{ПВ}}^0 = 1.00$  моль/л;  $C_{\text{Н}_2\text{О}}^0 = 4.12$  моль/л; 0.00 моль/л — не вносили воду в систему дополнительно, концентрация воды на начальный момент времени равна  $C_{\text{Н}_2\text{О}}^0$ ; 3.99 моль/л — к  $C_{\text{Н}_2\text{О}}^0$  добавляли 3.99 моль/л воды; 8.20 моль/л — к  $C_{\text{Н}_2\text{О}}^0$  добавляли 8.20 моль/л воды).

но степенное уравнение (1) для реакции эпокси-дирования аллилхлорида пероксидом водорода:

$$W = k C_{\text{кат}} C_{\text{АХ}}^{0.66} C_{\text{ПВ}}^{0.77} C_{\text{ЭПХ}}^{-0.47}, \quad (1)$$

где  $W$  — скорость образования эпихлоргидрина;  $k$  — наблюдаемая константа скорости;  $C_{\text{кат}}$  — содержание катализатора в растворе, моль/л;  $C_{\text{АХ}}$ ,  $C_{\text{ПВ}}$ ,  $C_{\text{ЭПХ}}$  — концентрации аллилхлорида, пероксида водорода и эпихлоргидрина соответственно, моль/л.

Аналогичные расчеты для процесса получения глицидола (ГД) [49] ранее привели к степенному уравнению вида (2):

$$W = k C_{\text{кат}} C_{\text{АС}}^{0.69} C_{\text{ПВ}}^{0.79} C_{\text{ГД}}^{-1}, \quad (2)$$

где  $W$  — скорость образования глицидола;  $k$  — наблюдаемая константа скорости;  $C_{\text{кат}}$  — содержание катализатора в растворе, моль/л;  $C_{\text{АС}}$ ,  $C_{\text{ПВ}}$ ,  $C_{\text{ГД}}$  — концентрации аллилового спирта (АС), пероксида водорода и глицидола соответственно, моль/л.

Полученные наблюдаемые порядки по концентрациям реагентов и эпихлоргидрина близки к литературным данным [32] и показателям степеней для концентраций реагентов, оцененных для синтеза глицидола [49]. Для эпихлоргидрина показатель степени в два раза меньше, чем для

глицидола, что свидетельствует о меньшем торможении им скорости эпокси-дирования.

Результаты расчетов по моделям, которые соответствуют Гипотезам 1–14, представлены в табл. 2 для процесса получения эпихлоргидрина и в табл. 3 — для синтеза глицидола.

Из приведенных в табл. 2 и 3 данных следует, что Гипотезы 1–7, не учитывающие торможение скорости образования эпихлоргидрина при увеличении его концентрации, не позволяют получить удовлетворительное описание, однако в случае процесса эпокси-дирования аллилхлорида оно значительно лучше по сравнению с описанием эпокси-дирования аллилового спирта в глицидол. При переходе к моделям, учитывающим торможение скорости продуктом (модели 8–14), для всех случаев происходит улучшение качества описания. Тем не менее, если для синтеза глицидола удалось определить, что гипотетические механизмы 8 и 14 дают более качественное описание по совокупности двух статистических показателей ( $S$  и  $R_{\text{adj}}^2$ ), чем остальные гипотезы, то для синтеза эпихлоргидрина Гипотезы 8–14 дают примерно одинаковое качество совпадения расчетных кривых с экспериментальными зависимостями.

Известно, что процесс эпокси-дирования на титане с участием пероксида водорода происхо-

**Таблица 2.** Результаты статистической обработки кинетических данных в соответствии с Гипотезами 1–14 (лучшие приближения) для процесса получения эпихлоргидрина\*

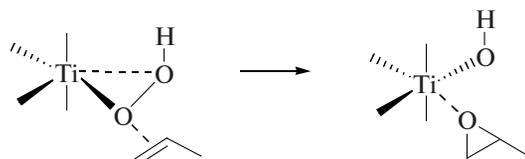
Число опытов	Гипотеза	$p$	$S, \%$	$R_{adj}^2$
24	1	3	14.16	0.915
	2	3	14.15	0.925
	3	6	13.62	0.942
	4	5	14.16	0.913
	5	5	14.15	0.936
	6	10	13.54	0.980
	7	5	14.12	0.922
	8	5	11.50	0.995
	9	5	11.57	0.990
	10	8	11.38	0.989
	11	7	11.48	0.991
	12	7	11.55	0.988
	13	12	11.60	0.991
	14	7	11.58	0.995

\* $p$  – число варьируемых параметров для данной модели,  $S$  – стандартная ошибка,  $R_{adj}^2$  – скорректированный коэффициент детерминации.

**Таблица 3.** Результаты статистической обработки кинетических данных в соответствии с Гипотезами 1–14 (лучшие приближения) для процесса получения глицидола\*

Число опытов	Гипотеза	$p$	$S, \%$	$R_{adj}^2$
12	1	3	23.60	0.904
	2	3	23.58	0.904
	3	6	23.14	0.936
	4	5	23.61	0.943
	5	5	23.58	0.943
	6	10	22.67	0.947
	7	5	23.61	0.924
	8	5	11.53	0.972
	9	5	12.55	0.976
	10	8	12.07	0.981
	11	7	12.27	0.972
	12	7	12.55	0.976
	13	12	20.52	0.981
	14	7	10.53	0.982

\* $p$  – число варьируемых параметров для данной модели,  $S$  – стандартная ошибка,  $R_{adj}^2$  – скорректированный коэффициент детерминации.

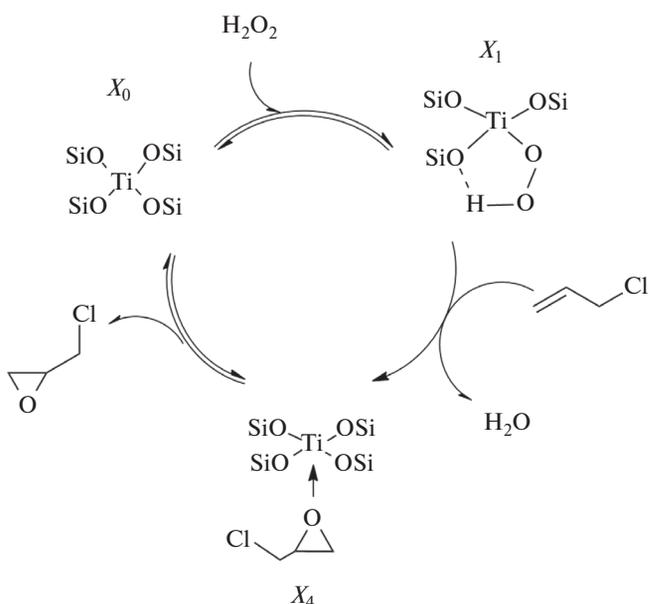


**Схема 1.** Гидропероксидный механизм эпексидирования на титаносодержащих катализаторах.

дит с переносом  $\alpha$ -кислорода, как и при катализе соединениями переходных металлов в высоких степенях окисления (Mo, V, W, Re) (схема 1) [13, 55–58]. Однако в случае Ti переносу кислородного атома способствует наличие в реакционной смеси протонных растворителей, таких как спирты или вода, что делает возможным использование разбавленного пероксида водорода в качестве “зеленого” окислителя.

В связи с этим простой трехстадийный механизм 8 (Или–Ридила), не включающий стадии адсорбции аллилхлорида (схема 2), считаем предпочтительным для решения практических задач оптимизации условий процесса, расчета оборудования и т.д.

С качеством соответствия рассчитанных по модели и экспериментально полученных концентраций на примере пероксида водорода можно ознакомиться на рис. 7 для Гипотезы 8 (процесс эпексидирования аллилхлорида). Угол на



**Схема 2.** Предполагаемый механизм (модель Или–Ридила) для процесса эпексидирования аллилхлорида на катализаторе TS-1 (показан фрагмент структуры катализатора, включающий активный центр и связанные с ним группы).

рис. 7 ограничивает экспериментальную погрешность величиной  $\pm 12\%$ .

С более детальными данными по расчету Гипотезы 8 для процессов эпексидирования аллилхлорида и аллилового спирта можно ознакомиться в дополнительных материалах (табл. А и Б).

Константа равновесия координации эпихлоргидрина активным центром (адсорбции) по результатам оценки констант скоростей для гипотетического механизма 8 составляет 7.46 л/моль.

$$K_p = k_{-3}/k_3 = 5.046 \times 10^6 / 6.768 \times 10^5 = 7.46 \text{ л/моль.}$$

В табл. 4 приведены рассчитанные аналогичным образом константы равновесия адсорбции для пероксида водорода, аллилхлорида и аллилового спирта, а также глицидола, оцененные по результатам эксперимента. Константы равновесия координации для аллилхлорида и аллилового спирта были вычислены для механизма 14, поскольку в механизме 8 отсутствует эта стадия — для этих различных субстратов получены величины одного порядка.

Константы равновесия адсорбции для пероксида водорода близки и почти не зависят от природы алкена, что может свидетельствовать о наличии в этих величинах физического смысла. Оцененные величины констант равновесия адсорбции для продуктов различаются на пять порядков (в пользу глицидола), что коррелирует с большим в 2 раза отрицательным порядком по глицидолу в степенном уравнении (2). Данный факт указывает на образование гораздо более устойчивого комплекса глицидола с активным центром катализатора и согласуется с более сильным торможением процесса продуктом в случае эпексидирования аллилового спирта.

Значения констант адсорбции для аллилхлорида и аллилового спирта, как минимум, на три порядка меньше, чем константы адсорбции для пероксида водорода и продуктов эпексидирования. Комплекс субстрата с титаном активного центра существенно менее устойчив, чем экспериментально зафиксированные комплексы пероксида водорода. Приведенные данные находятся в согласии с порядками для аллилхлорида и аллилового спирта в степенных уравнениях.

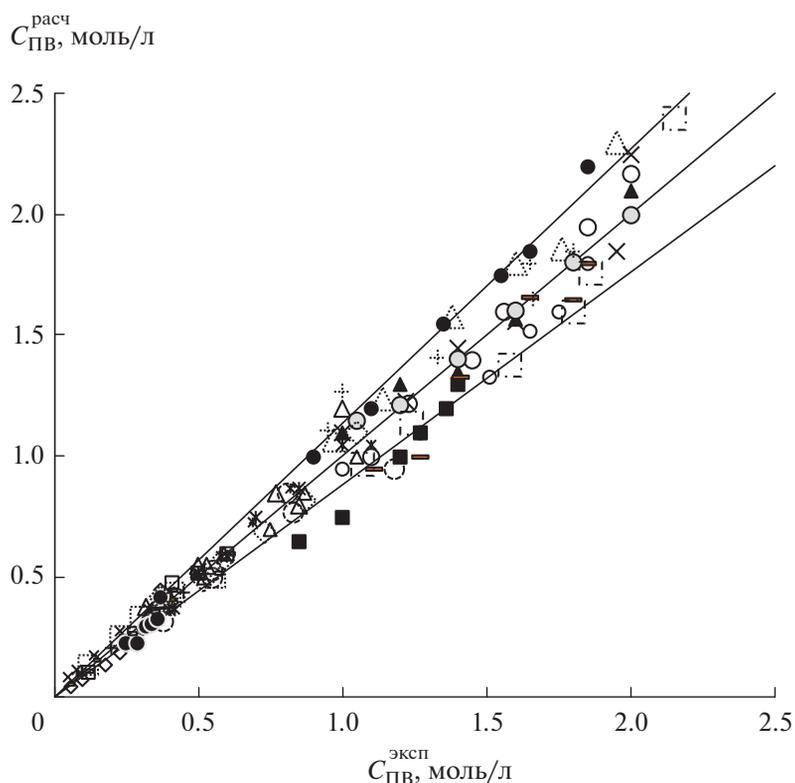


Рис. 7. Соответствие рассчитанных по модели 8 и экспериментально полученных концентраций пероксида водорода для всех экспериментов (реакция эпексидирования аллилхлорида).

**Таблица 4.** Константы равновесия адсорбции участников реакции эпексидирования аллилхлорида и аллилового спирта [49], рассчитанные на основе результатов оценивания констант скоростей этих процессов (механизм 8)

Реакция эпексидирования (алкен)	Константа равновесия адсорбции реагентов, л/моль		Константа равновесия адсорбции эпексида, л/моль
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	алкен*	
Аллилхлорид	2.44	2.34 × 10 <sup>-3</sup>	<b>7.46</b>
Аллиловый спирт	1.90	5.62 × 10 <sup>-3</sup>	2.17 × 10 <sup>5</sup>

\*Константы равновесия адсорбции субстрата рассчитаны для гипотетического механизма 14.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кинетических закономерностей эпексидирования аллилхлорида позволило исключить из рассмотрения только часть гипотетических механизмов этого процесса, выдвинутых на основе имеющейся физико-химической информации о строении активного центра титансиликалата TS-1.

Наиболее важной особенностью механизма и соответствующей ему модели, необходимой для обеспечения адекватного описания экспериментальных данных, оказался учет сильного связывания активных центров катализатора пероксидом водорода и основным продуктом реакции – эпихлоргидрином. В целом, кинетические закономерности оказались достаточно просты и не позволили исключить из рассмотрения примерно половину гипотетических механизмов. Для дальнейшей дискриминации оставшихся гипотез необходимы дополнительные данные физико-химического или расчетного характера. Другой путь – использование дополнительной информа-

ции о кинетике образования побочных продуктов превращения реагентов и эпихлоргидрина.

Адекватная кинетическая модель, полученная на основе простого механизма 8, может применяться для решения прикладных задач, связанных с оптимизацией условий процесса, расчетом оборудования и разработкой системы управления процессом получения эпихлоргидрина.

## БЛАГОДАРНОСТИ

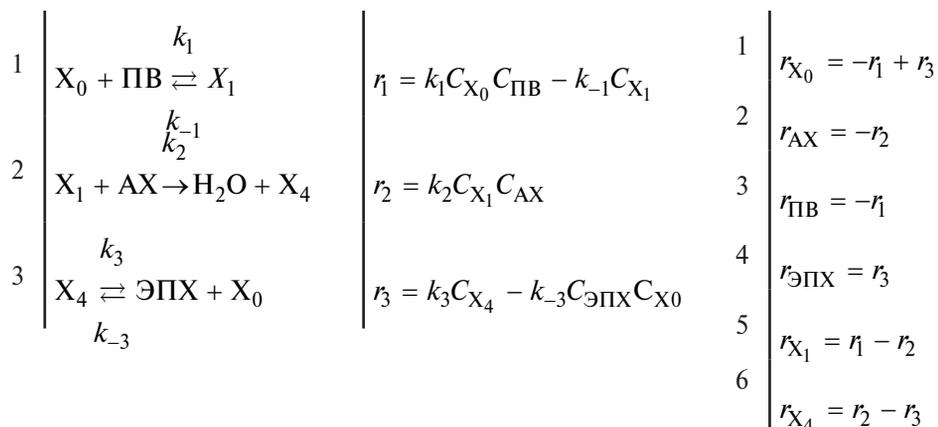
Работа выполнена в рамках инициативной тематики (197-ИТХТ) на средства РТУ МИРЭА с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-089.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### Гипотеза 8 (получение эпихлоргидрина)



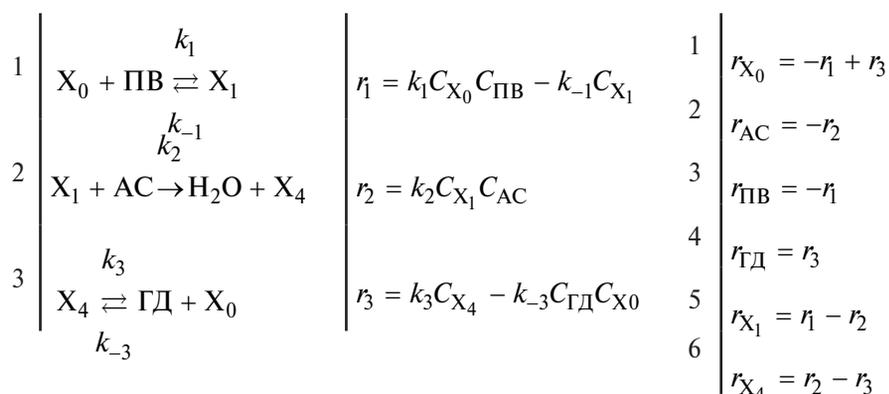
Сокращения: X<sub>0</sub> – активный центр катализатора, интермедиат X<sub>1</sub> – продукт адсорбции H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на X<sub>0</sub>, X<sub>2</sub> – продукт адсорбции алкена на X<sub>0</sub>, интермедиат X<sub>3</sub> представляет собой X<sub>0</sub>, на котором одновременно адсорбировались пероксид водорода и алкен, X<sub>4</sub> – продукт адсорбции эпексида на X<sub>0</sub>.

**Таблица А.** Лучшие расчетные значения констант скорости для модели 8 (получение ЭПХ)

Константа	Лучшее приближение
$k_1$	$2.950 \times 10^1$
$k_{-1}$	$1.208 \times 10^1$
$k_2$	$1.325 \times 10^1$
$k_3$	$6.768 \times 10^5$
$k_{-3}$	$5.046 \times 10^6$

Примечание.  $S = 11.50\%$ ,  $R_{\text{adj}}^2 = 0.995$ .**Таблица Б.** Лучшие расчетные значения констант скорости для модели 8 (получение ГД)

Константа	Лучшее приближение
$k_1$	$1.195 \times 10^6$
$k_{-1}$	$6.276 \times 10^5$
$k_2$	$6.747 \times 10^4$
$k_3$	$4.586 \times 10^4$
$k_{-3}$	$9.969 \times 10^9$

Примечание.  $S = 11.53\%$ ,  $R_{\text{adj}}^2 = 0.972$ .*Гипотеза 8 (получение глицидола)*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wróblewska A., Fajdek A.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 179. № 1. P. 258.
2. *Sonnati M.O., Amigoni S., Tafn de Givenchy E.P., Darmanin T., Choulet O., Guittard F.* // Green Chem. 2013. V. 15. № 2. P. 283.
3. *Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 1168.
4. *Cucciniello R., Pironti C., Capacchione C., Proto A., Di Serio M.* // Catal. Commun. 2016. V. 77. P. 98.
5. *Seiwert J., Leibig D., Kemmer-Jonas U., Bauer M., Perevyazko I., Preis J., Frey H.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 1. P. 38.
6. *García-Aguilar J., Fernández-Catalá J., Juan-Juan J., Such-Basáñez I., Chinchilla L.E., Calvino-Gómez J.J., Cazorla-Amorós D., Berenguer-Murcia Á.* // J. Catal. 2020. V. 386. P. 94.
7. *Salonen P., Schachner J.A., Peuronen A., Lahtinen M., Belaj F., Möscher-Zanetti N.C., Lehtonen A.* // J. Mol. Catal. 2023. V. 540. Art. 113034.
8. *He Q., Pu M.-P., Jiang Zh., Wang H., Feng X., Liu X.* // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 28. P. 15611.
9. *Ji S., Cao G.-P., Lv H., Gao P., Wang C.-X.* // J. Mol. Catal. 2024. V. 564. 114319.
10. *Gomes D.M., Yao X., Neves P., Pinna N., Russo P.A., Valente A.A.* // Catal. Sci. Technol. 2024. V. 14. P. 646.
11. *Курганова Е.А., Фролов А.С., Канаев С.А., Кошель Г.Н., Петухов А.А., Рыбина Г.В., Плахтинский В.В., Кабанова В.С., Смурова А.А.* // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 6. С. 505. (*Kurganova E.A., Frolov A.S., Kanayev S.A., Koshel G.N., Petukhov A.A., Rybina G.V., Plakhtinskii V.V., Kabanova V.S., Smurova A.A.* // Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. № 6. P. 505.)
12. *Notari B.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1988. V. 37. P. 413.
13. *Belussi G., Carati A., Clerici M.G., Maddinelli G., Millini R.* // J. Catal. 1992. V. 133. P. 220.
14. *Maspero F., Romano U.* // J. Catal. 1994. V. 146. P. 476.
15. *Notari B.* // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 253.
16. *Saxton R.J.* // Top. Catal. 1999. V. 9. P. 43.
17. *Clerici M.G.* // Top. Catal. 2000. V. 13. P. 373.
18. *Huybrechts D.R.C., De Bruycker L., Jacobs P.A.* // Nature. 1990. V. 345. P. 240.
19. *Reddy J.S., Jacobs P.A.* // Catal. Lett. 1996. V. 37. P. 213.
20. *Roffia P., Leofanti G., Cesana A., Mantegazza M.A., Padovan M., Petrini G., Tonti S., Gervasutti P.* New Developments in Selective Oxidation, Studies in Surface Science and Catalysis, V. 82. Amsterdam: Elsevier, 1990. 543 p.

21. Mantegazza M.A., Petrini G., Spano G., Bagatin R., Rivetti F. // *J. Mol. Catal. A*. 1999. V. 146. P. 223.
22. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 5. С. 460. (Kholdeeva O.A., Trukhan N.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. № 5. P. 411.)
23. Есипович А.Л., Белоусов А.С., Канаков Е.А., Миронина В.Ю., Рогожин А.Е., Данов С.М., Воротынцев А.В., Макаров Д.А. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 1. С. 66. (Esipovich A.L., Belousov A.S., Kanakov E.A., Mironova V.Y., Rogozhin A.E., Danov S.M., Vorotyntsev A.V., Makarov D.A. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 62.)
24. Taratasso M., Perego G., Notari B. US Patent 4410501, 1983.
25. Langhendries G., De Vos D.E., Sels B.F., Vankelecom I., Jacobs P.A., Baron G.V. // *Clean Prod. Proc.* 1998. V. 1. P. 21.
26. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Lempers H.E.B. // *Catal. Today*. 1998. V. 41. № 4. P. 387.
27. Clerici M.G. TS-1 and propylene oxide, 20 years later / DGMC/SCI Conference "Oxidation and Functionalization: Classical and Alternative Routes and Sources". Milan, Italy, October 12–14, 2005.
28. US Patent 4410501. *Chem. Abstr.* 1983. V. 95. 206272.
29. US Patent 4701428. *Chem. Abstr.* 1987. V. 106. 158282.
30. Liang X., Mi Zh., Wu Yu., Wang L., Xing E. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2003. V. 80. № 2. P. 207.
31. Wu G., Wang Ya., Wang L., Feng W., Shi H., Lin Yi, Zhang T., Jin X., Wang Sh., Wu X., Yao P. // *Chem. Eng. J.* 2013. P. 215. P. 306.
32. Gao H., Lu G., Suo J., Li Sh. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. P. 27.
33. Xu Ch.-H., Lü Sh.-J., Deng G.-Yi., Qiu F.-L. // *Chin. J. Chem.* 2000. V. 18. № 4. P. 576.
34. Nakagawa Yo., Mizuno N. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1727.
35. Al-Ajlouni A.M., Espenson J.H. // *J. Org. Chem.* 1996. V. 61. № 12. P. 3969.
36. Wróblewska A., Wajzberg J., Fajdek A., Milchert Eu. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 163. № 2–3. P. 1303.
37. Khouw C.B., Dartt C.B., Labinger J.A., Davis M.E. // *J. Catal.* 1994. V. 149. № 1. P. 195.
38. Jiao W., He Yue, Li J., Wang J., Tatsumi T., Fan W. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 491. P. 78.
39. Nie X., Ji X., Chen Yo., Guo X., Song Ch. // *J. Mol. Catal.* 2017. V. 441. P. 150.
40. Solé-Daura A., Zhang T., Fouilloux H., Robert C., Thomas C.M., Chamoreau L.-M., Carbó J.J., Proust A., Guillemot G., Poblet J.M. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 8. P. 4737.
41. Aquino A., Korup O., Horn R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 7. P. 3098.
42. Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 6274.
43. Ayla E.Z., Potts D.S., Bregante D.T., Flaherty D.W. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 139.
44. Shin S.B., Chadwick D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 8125.
45. Woodard S.S., Finn M.G., Sharpless K.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 10. P. 6.
46. Finn M.G., Sharpless K.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 113.
47. Finn M.G., Sharpless K.B. *Asymmetric Synthesis. Chapter 8: On the Mechanism of Asymmetric Epoxidation with Titanium – Tartrate Catalysts*. New-York: Academic press, Inc., 1985. V. 5. P. 247.
48. Пастухова Ж.Ю., Насыбулин Ф.Д., Сулимов А.В., Флид В.Р., Брук Л.Г. // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 4. С. 26. (Pastukhova Zh.Yu., Nasybulin F.D., Sulimov A.V., Flid V.R., Bruk L.G. // *Fine Chem. Technol.* 2016. V. 11. № 4. P. 26.)
49. Пастухова Ж.Ю., Левитин В.В., Кацман Е.А., Брук Л.Г. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 5. С. 551. (Pastukhova Zh.Yu., Levitin V.V., Katsman E.A., Bruk L.G. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 5. P. 604.)
50. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. // *Кинетика и катализ*. 1993. Т. 34. С. 445. (Temkin O.N., Bruk L.G., Zeigarnik A.V. // *Kinet. Catal.* 1993. V. 34. P. 387.)
51. Kuz'micheva G.M., Svetogorov R.D., Bruk L.G., Pastukhova Zh.Yu., Markova E.B., Zhukova A.I., Chuklina S.G., Dorokhov A.V. // *Micropor. Mezipor. Mater.* 2021. V. 326. P. 111377.
52. Kuz'micheva G.M., Chernyshev V., Kravchenko G., Pirutko L., Khramov E., Bruk L.G., Pastukhova Z., Kustov A., Kustov L.M., Markova E. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 3439.
53. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. *Аналитическая химия органических пероксидных соединений*. Москва: Химия, 1978. С. 309.
54. Кацман Е.А., Беренблум А.С. *Учебно-методическое пособие*. Москва: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. С. 15.
55. Clerici M.G. // *Appl. Catal.* 1991. V. 68. P. 249.
56. Clerici M.G., Ingallina P. // *J. Catal.* 1993. V. 140. P. 71.
57. Neurock M., Manzer L.E. // *Chem. Commun.* 1996. P. 1133.
58. Oyama S.T. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. The Netherlands: Elsevier, 2008.

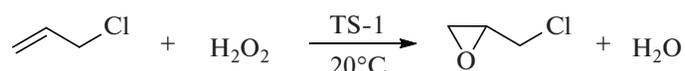
## Kinetics and Mechanism of Allyl Chloride Epoxidation Using TS-1 as a Catalyst and Hydrogen Peroxide

Zh. Yu. Pastukhova<sup>1, \*</sup>, E. A. Katsman<sup>1</sup>, L. G. Bruk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies,  
86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

\*e-mail: pastuhova@mirea.ru

The kinetics of allyl chloride epoxidation with hydrogen peroxide at TS-1 catalyst has been studied. The kinetic data analysis allowed us to exclude only a part of the hypotheses about the mechanism, which were formulated on the basis of the available physico-chemical information about the structure of the TS-1 active center. The characteristics of the allyl chloride epoxidation process were compared with the characteristics of allyl alcohol epoxidation. In order to adequately describe the experimental data, it is necessary to take into account the strong binding of the active sites of the catalyst with hydrogen peroxide and epichlorohydrin. The Eley–Rideal type mechanism is recognized as an adequate kinetic model. Additional physico-chemical or computational data are needed to further discriminate the remaining hypotheses. Another way is to use additional information about the kinetics of by-products formation.



**Keywords:** epoxidation, alkenes, TS-1 catalyst, allyl chloride, hydrogen peroxide, epichlorohydrin

### ACKNOWLEDGEMENTS

The work was carried out within the framework of the initiative theme (197-ITHT) at the expense of RTU MIREA using the equipment of the Center for Collective Use RTU MIREA, supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the agreement dated 01.09.2021 № 075-15-2021-089.

## ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА В РЕАКЦИИ ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ПРОПАНАЛЯ НА КИСЛОТНОМ ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2024 г. О. Х. Каримов<sup>a</sup>, \*, Е. М. Марцинкевич<sup>a</sup>, В. Р. Флид<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

\*e-mail: karimov.oleg@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2024 г.

После доработки 9.12.2024 г.

Принята к публикации 10.12.2024 г.

Новый кислотный катализатор на основе лигносульфоната натрия исследован в реакции циклотримеризации пропаналь с получением 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксана. Катализатор представляет собой полифункциональный катионит, синтезированный на основе технических лигносульфонатов методом сернокислотного сульфирования. Установлено влияние температуры на количественные показатели процесса. Так, при 25°C реакция протекает с селективностью свыше 95% и конверсией 72%. Повышение температуры способствует увеличению конверсии пропаналь, однако при этом снижается селективность процесса. Установлено наличие синергетического эффекта различных функциональных групп, содержащихся в катализаторе.

**Ключевые слова:** пропаналь, циклотримеризация, 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан, кислотный катализатор, лигносульфонат

**DOI:** 10.31857/S0453881124050029, **EDN:** QVZQJN

### ВВЕДЕНИЕ

Циклотримеризация альдегидов является одной из базовых реакций в органической химии. Образующиеся 1,3,5-триоксаны находят широкое применение в качестве ароматизаторов, стабилизаторов в цветной фотографии, инсектицидов, дезодорантов и репеллентов, в качестве синтетических предшественников дендримеров, а также как новое сырье для получения мономеров [1–5]. 1,3,5-Триоксаны получают из ацетальдегида, пропаналь (ПА), 2-метилпропаналь, изовалерианового альдегида, 4-трет-бутилбензальдегида [6]. Циклическая тримеризация альдегидов катализируется кислотами Бренстеда или Льюиса, такими как  $H_3PO_4$  [7], гетерополикислотами типа Кеггина [8], ионными жидкостями [6].

В подавляющем большинстве случаев катализаторы циклотримеризации альдегидов являются гомогенными, что накладывает ряд ограничений для их использования. Прежде всего это

высокая коррозионная активность, трудности выделения катализатора из реакционной смеси, их склонность к быстрой дезактивации. Разработка высокоэффективных, легко выделяемых из реакционной смеси, практически доступных и дешевых гетерогенных катализаторов представляет собой актуальную задачу. Желательно, чтобы получение таких систем осуществлялось на основе возобновляемых ресурсов и продуктов их переработки, например, сульфированных лигнинсодержащих отходов [9–11]. Несмотря на сравнительно низкое содержание сульфокислотных групп, они весьма эффективны в ряде кислотно-катализируемых реакций [12, 13]. Расширение областей применения доступных лигносульфонатных (ЛС) катализаторов является перспективным направлением для решения задач экологического органического синтеза.

Цель работы заключается в исследовании возможности использования новых сульфокатионитных катализаторов, приготовленных на основе технических ЛС, в реакции циклотримеризации ПА – перспективного и коммерче-

**Сокращения и обозначения:** ЛС – лигносульфонат, ПА – пропаналь.

ски доступного субстрата, который может быть получен при переработке попутного нефтяного или топочных газов при их окислительном крекинге с последующим гидроформилированием [14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Получение катализатора*

Катализатор готовили методом серноокислотно-го сульфирования технического ЛС натрия (производства АО “Соликамскбумпром”). Для этого его сульфировали 50%-ным раствором серной кислоты (массовое отношение  $H_2SO_4$  : ЛС = 2 : 1) при 120°C в течение 2 ч. Полученный материал промывали от избытка кислоты и сушили. Катализатор представляет собой полимерный катионит, содержащий различные функциональные группы:  $SO_3H-$ ,  $COOH-$  и  $OH-$ .

### *Методы исследования катализаторов*

**Полифункциональный состав кислотного катализатора** был изучен титриметрически согласно методикам, описанным в работе [15].

**Элементный анализ** проводили на анализаторе EA 1112 модификации CHNS (“Thermo Finnigan Italia S.p.A.”, Италия).

**Удельную площадь поверхности** определяли с использованием аппаратного комплекса Sorbi MS (ООО “МЕТА”, Россия) с помощью низкотемпературной адсорбции азота.

**Морфологию поверхности** исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа TESCAN VEGA3 (ООО “ТЕСКАН”, Россия).

**ИК-спектроскопия.** Структуру образцов изучали на ИК-спектрометре Cary 630 (“Agilent”, США) в диапазоне волновых чисел от 4000 до 640  $cm^{-1}$ .

### *Условия проведения реакции*

Каталитическую циклотримеризацию ПА проводили в жидкой фазе в термостатированном реакторе объемом 10 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для отбора проб. В качестве реагента использовали ПА (“Sigma-Aldrich”) чистотой 99.998%. В реактор вносили 5 мл ПА и навеску катализатора массой 0.05–0.5 г. Реакцию осуществляли на воздухе при 25, 35 и 45°C в течение 1 ч. В ходе реакции окраска раствора постепенно становится бледно-желтой. По за-

вершении процесса реакцию смесь фильтровали через бумажный фильтр для отделения катализатора от продуктов реакции.

### *Анализ состава продуктов*

**Количественный анализ состава продуктов реакции** выполняли на хроматографе Кристалл 5000.2 (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия), пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка BP-10 (“SGE”, Великобритания), длина – 25 м, диаметр – 0.32 мм, толщина пленки – 0.5 мкм. Температурный режим: нагрев до 180°C, скорость потока через колонку – 0.8 мл/мин, длительность анализа – 20 мин. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Хроматэк-Аналитик, версия 3.1.

**Качественный анализ состава продуктов** проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) на приборе 6890GC (“Agilent Technologies”, США) с масс-селективным детектором 5973 MS, капиллярной колонкой HP-5MS. Температурный режим: 70°C (5 мин), далее нагрев со скоростью 15°C/мин до 250°C и выдерживание при 250°C на протяжении 10 мин. Температура инжектора – 250°C, температура интерфейса – 260°C, газ-носитель – гелий, линейная скорость газа-носителя – 25 см/с. Полученные данные обрабатывали с помощью программы ChemStation G1701DA, Ver. D00.00.38.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор, полученный методом дополнительного серноокислотно-го сульфирования ЛС, представляет собой полимерную конденсированную структуру с сохранением фрагментов лигносульфонатной матрицы [13] и имеет состав, приведенный в табл. 1.

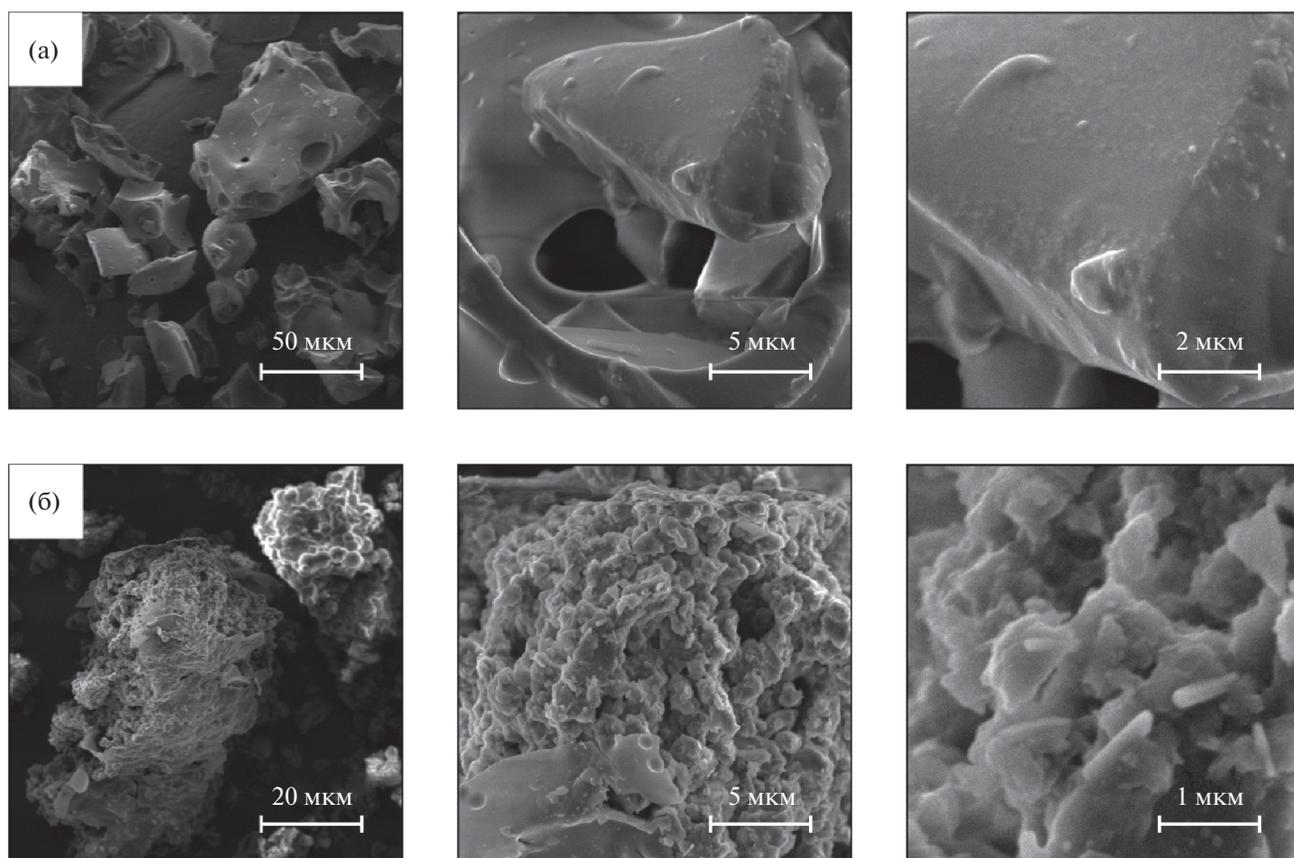
При взаимодействии серной кислоты с ЛС происходит деструкция полимерной матрицы, конденсация фрагментов ЛС и их сульфирование. О существенной роли деструкции ЛС свидетельствует снижение содержания сульфогрупп в твердой фазе по сравнению с исходным сырьем. При этом образуются водорастворимые низкомолекулярные фракции, которые в последующем удаляются из продукта на стадии промывки от избытка кислоты. Реакции  $H_2SO_4$  с углеводными примесями приводят к появлению в реакционной смеси фурановых соединений [16], которые в дальнейшем вступают в реакцию конденсации с ЛС. При недостаточно тщательной промывке фурановые соединения и продукты их

**Таблица 1.** Состав и физико-химические свойства исходного сырья и катализатора на его основе

Показатель	Лигносульфонат натрия	Катализатор
<i>Элементный состав, мас. %</i>		
C	38.77 ± 0.39	54.96 ± 0.55
H	4.58 ± 0.09	5.35 ± 0.11
N	0.08 ± 0.02	0.10 ± 0.02
S	7.20 ± 0.15	5.16 ± 0.10
O	41.54 ± 0.42	34.23 ± 0.34
Na	7.53 ± 0.15	0.20 ± 0.01
<i>Содержание функциональных групп, ммоль/г</i>		
–SO <sub>3</sub> H	0.46 ± 0.07	0.62 ± 0.09
–OH	3.26 ± 0.49	1.72 ± 0.25
–COOH	0.37 ± 0.06	0.22 ± 0.03
Общая кислотность	4.09 ± 0.62	2.56 ± 0.37
<i>Физико-химические свойства</i>		
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	2.0 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Размер гранул, мкм	20–110	50–120

конденсации с ЛС могут оставаться в структуре катализатора и вступать в дальнейшие превращения с ПА.

На рис. 1 приведены изображения, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с разной степенью увеличения. Они демонстрируют изменение морфологии поверхности катализатора по сравнению с исходным ЛС. Гранулы последнего имеют выраженные геометрические формы с выступами и углублениями и типичную термодинамически стабильную гладкую поверхность. Поверхность синтезированного катализатора состоит из сферических и сфероидальных агрегатов нерегулярного строения – неупорядоченных сдвинутых друг относительно друга слоев. Считается, что при обработке водным раствором серной кислоты лигнинсодержащих материалов образуются структурные ансамбли, центральным элементом которых являются графитоподобные кристаллиты или микрофибриллы в виде молекулярно-дисперсных беспорядочно переплетенных нитей с *sp*<sup>2</sup>-гибридизацией атомов углерода [17]. Это означает, что каждый углерод-

**Рис. 1.** СЭМ-изображения поверхности исходного лигносульфоната (а) и синтезированного катализатора (б).

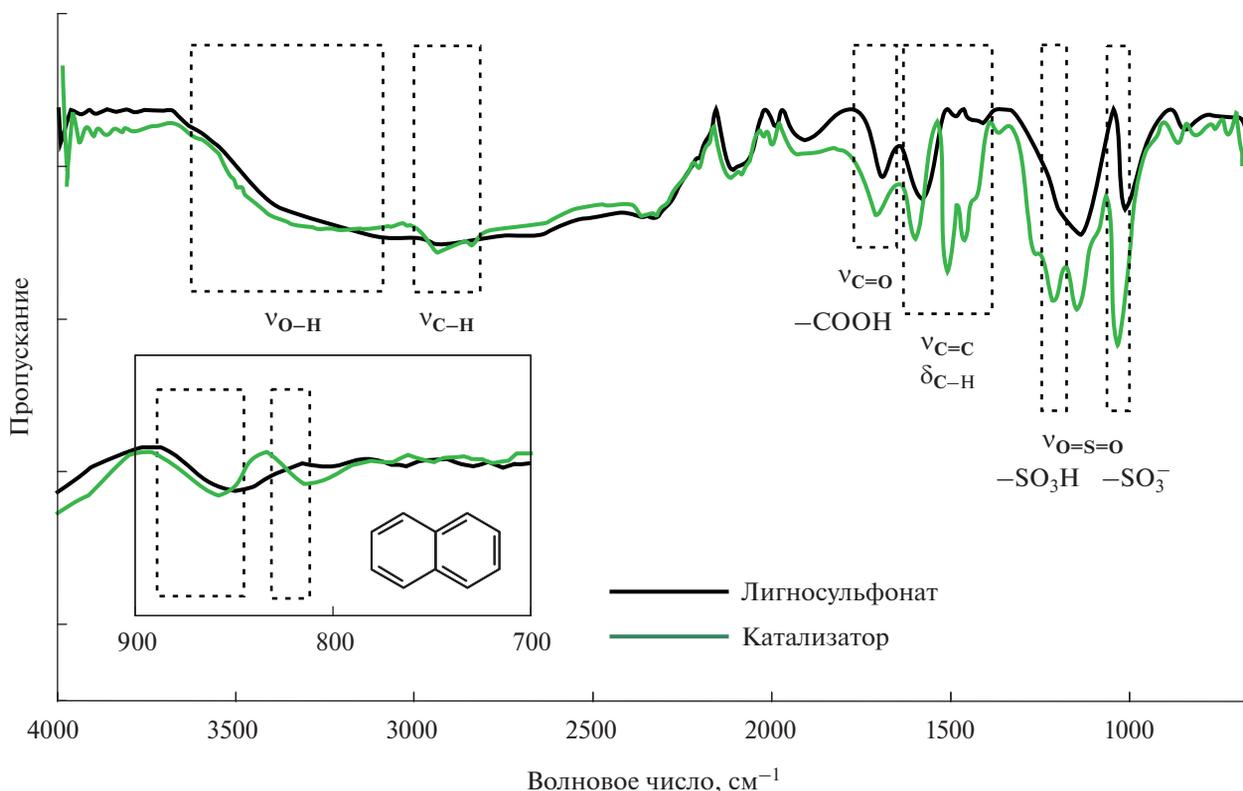


Рис. 2. ИК-спектры исходного ЛС (черная линия) и полученного из него катализатора (зеленая линия).

ный атом в этих структурах формирует три ковалентные связи, что придает им плоскую и устойчивую конфигурацию, характерную для графита. Такие структурные особенности обеспечивают высокую прочность и стабильность микрофибрилл. Их межкристаллическое пространство может быть заполнено продуктами деструкции: углеродными цепочками нерегулярного строения с  $sp^3$ - и  $sp$ -гибридизацией или кристаллогидратами. Продукты деструкции могут иметь разветвленную углеродную структуру и состоять из длинных алкильных цепей с функциональными группами.

Катализатор, полученный сернокислотной обработкой ЛС, сохраняет функциональные группы, характерные для лигносульфонатной матрицы (рис. 2). На ИК-спектре наблюдается изменение интенсивностей полос поглощения, относящихся к деформационным колебаниям конденсированных ароматических колец. Появление выраженной полосы поглощения в области 850–890  $\text{см}^{-1}$  может характеризовать увеличение количества изолированных ароматических колец. В то же время появляются полосы поглощения, которые можно отнести к деформационным колебаниям конденсированных ароматиче-

ских колец ( $n = 2$ ) при 815–830  $\text{см}^{-1}$ . Усиление ароматических сигналов в ИК-спектрах, соответствующих конденсированным кольцам, свидетельствует о том, что при сульфировании протекает интенсивная сшивка и перегруппировка структуры.

Циклотримеризация ПА в присутствии синтезированного катализатора и приводит к образованию 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксана (схема 1).

Процесс характеризуется высокой каталитической активностью. Так, при 25°C она составляет 0.72 моль<sub>ПА</sub> Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>.

Температура существенно влияет на технологические показатели процесса (рис. 3). Ее повышение с 25 до 45°C приводит к увеличению конверсии ПА с 72.2 до 83.8%. Однако возрастание конверсии сопровождается снижением селек-

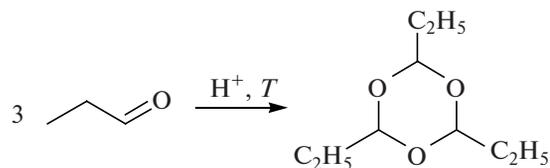
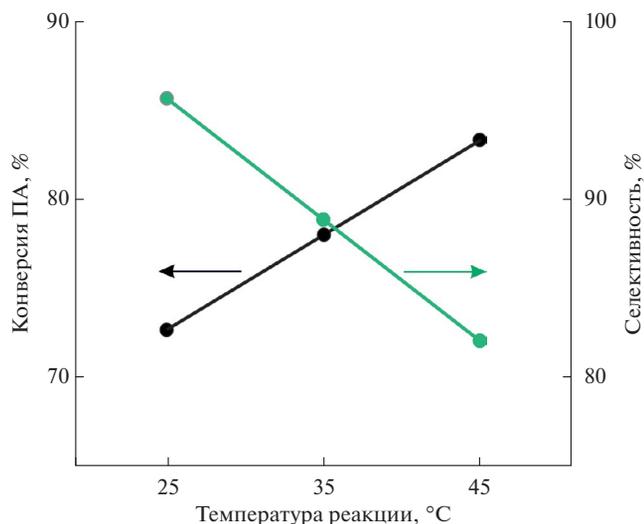


Схема 1. Реакция циклотримеризации ПА.



**Рис. 3.** Зависимость технологических показателей реакции от температуры (загрузка катализатора – 0.5 г, время реакции – 1 ч).

тивности реакции с 95.5 до 81.8%. Побочными продуктами являются 2-метил-2-пентеналь, ацетали и их полимеры.

Полученные результаты могут быть сопоставлены с данными для лучших известных катализаторов циклотримеризации ПА. Разработанный нами гетерогенный катализатор не уступает им по показателям конверсии и селективности (табл. 2). В то же время большинство известных катализаторов проявляют свою эффективность в условиях гомогенного катализа с участием воды как растворителя, например, гетерополи-кислоты.

Высокие показатели для катализаторов, полученных сернокислотной обработкой лигнинсо-

держашего сырья, в ряде реакций, объясняются полифункциональностью и синергией различных групп [12, 13]. Для проверки гипотезы о совместном влиянии  $\text{SO}_3\text{H}$ -,  $\text{COOH}$ - и  $\text{OH}$ -групп нами осуществлено направленное модифицирование катализатора путем химической дезактивации (последовательным блокированием) указанных функциональных групп (табл. 3). Для получения катализатора с преобладанием сульфокислотных групп образец подвергали паровому гидролизу с последующим повторным сульфированием, в результате которого их концентрация достигала 1.3 ммоль/г, а концентрация карбоксильных и гидроксильных групп снижалась до 0.2 и 0.3 ммоль/г соответственно (образец 2). Для дезактивации  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп катализатор в течение 1.5 ч обрабатывали 0.5 н раствором хлорида натрия (образец 3), для дезактивации сульфокислотных и карбоксильных групп катализатор – 0.5 н раствором гидрокарбоната натрия (образец 4). После такого воздействия образцы тщательно промывали и сушили.

Из полученных результатов следует, что катализаторы, в которых отсутствуют функциональные  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы, не активны в реакции циклотримеризации ПА (образцы 3 и 4). Наличие сульфокислотной группы оказывает доминирующее влияние в катализе данной реакции (образец 2). Однако двукратное увеличение их концентрации (до 1.3 ммоль/г), наряду со уменьшением доли карбоксильных и гидроксильных групп, драматически снижает как конверсию, так и селективность процесса. Вероятно, различные стадии реакции требуют присутствия индивидуальных активных центров катализатора. Только совокупность всех трех функциональных групп

**Таблица 2.** Показатели процесса циклотримеризации ПА для различных катализаторов

Катализатор	Условия реакции	Конверсия пропаналя, %	Селективность, %	Источник
$[\text{BsTmG}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	30°C, 1 ч	80.0	нет данных	[6]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	84.7	97.5	[18]
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	87.1	97.2	[7]
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	86.3	97.2	
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	25°C, 2 ч	66.2	97.3	
$\text{H}_3\text{PO}_4$	25°C, 4 ч	58.2	97.3	
$\text{AlCl}_3$	25°C, 2 ч	91.5	88.6	
$\text{ZnCl}_2$	25°C, 2 ч	69.2	92.5	
$\text{FeCl}_3$	25°C, 2 ч	46.8	80,4	
Катализатор, полученный сернокислотной обработкой ЛС	25°C, 1 ч	72.2	95.5	настоящая работа

**Таблица 3.** Модифицирование ЛС-каталитической системы путем варьирования функциональных групп

Образец	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Общая кислотность, ммоль/г	Конверсия ПА, %	Селективность по 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксану, %
	SO <sub>3</sub> H	COOH	ОН			
1	0.62	0.22	1.72	2.56	72.2	95.5
2	1.31	0.20	0.31	1.81	33.3	8.4
3	–	0.22	1.72	1.94	9.5	4.1
4	–	–	1.72	1.72	8.6	0

Примечание. Прочерки означают, что соответствующие функциональные группы отсутствуют.

в определенном соотношении может привести к образованию целевого продукта. Это обстоятельство свидетельствует о наличии в данной реакции синергетического эффекта, отмеченного ранее для близких каталитических систем. Поиск оптимального соотношения активных центров различной природы станет предметом дальнейших исследований.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность осуществления реакции циклотримеризации ПА с образованием 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан на новом гетерогенном катализаторе, полученном методом сернокислотного сульфирования технических ЛС. Достоинством ЛС-катализатора является простота его синтеза из доступного сырья, а также высокая эффективность в мягких условиях. Установлено наличие синергетического эффекта различных функциональных групп, содержащихся в катализаторе. Показано, что он сохраняет высокую каталитическую активность и селективность на протяжении четырех циклов эксплуатации без заметной деградации.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета МИРЭА – Российский технологический университет.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохин А.Н., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. Ионная полимеризация с раскрытием цикла в синтезе звездообразных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2022. Т. 64. № 2. С. 176. DOI: 10.1134/S1811238222700187
2. Лешина М.Н., Мазлов А.М., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Видяева Т.И., Солодухин А.А., Ильиш А.И. Особенности процесса стабилизации 1,3,5-триоксана // Клей. Герметики. Технологии. 2022. № 10. С. 19. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-10-19-23
3. Казанцев Д.А., Денисов А.А., Корякова О.В., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Пестов А.В. Синтез диаллилацеталей из алилового спирта и параформа или 1,3,5-триоксанов // Изв. АН. Серия хим. 2023. Т. 72. № 12. С. 2908. DOI: 10.1007/s11172-023-4100-y
4. Van Wyngarden A.L., Perez-Montano S., Bui J.V.H., Li E.S.W., Nelson T.E., Ha K.T., Leong L., Iraci L.T. Complex chemical composition of colored surface films formed from reactions of propanal in sulfuric acid at upper troposphere/lower stratosphere aerosol acidities // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2014. V. 14. P. 28571. DOI: 10.5194/acpd-14-28571-2014
5. Li W., Zhen L., Fang W., Min L., Jing C. Kinetics and quantum chemical study for cyclotrimerization of propanal catalyzed by Brönsted acidic ionic liquids // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 379. P. 86. DOI: 10.1016/j.molcata.2013.07.021
6. Klopfer V., Chinchole A., Reiser O. Dual iron- and organophotocatalyzed hydroformylation, hydroacylation and hydrocarboxylation of Michael-acceptors utilizing 1,3,5-trioxanes as C1-Synthone // Tetrahedron Chem. 2024. V. 10. Art. 100073. DOI: 10.1016/j.tchem.2024.100073
7. Sato S., Sakurai C., Furuta H., Sodesawa T., Nozaki F. A heteropoly acid catalyst and its convenient, recyclable application to liquid-phase cyclotrimerization of propionaldehyde // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. V. 19. P. 1327. DOI: 10.1039/c39910001327
8. Балашов А.Л., Краснов В.Л., Данов С.М., Сулимов А.В., Чернов А.Ю. Образование циклических олигомеров в концентрированных водных растворах формальдегида // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42. № 3. С. 480. DOI: 10.1023/A:1012408904389

9. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. Кинетическое исследование термического разложения этаноллигнинов пихты и осины // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 289. DOI: 10.1134/S0023158419030054
10. Каримов О.Х., Колчина Г.Ю., Тентерева Г.А., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Бадретдинов А.Р. Реакционная способность производных коричной кислоты в качестве предшественников лигнина // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 4. С. 73. DOI: 10.32362/2410-6593-2020-15-4-7-13
11. Заварухин С.Г., Яковлев В.А. Математическое моделирование неізотермического пиролиза биомассы сорго на основе трехкомпонентной кинетической модели // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 647. DOI: 10.1134/S0023158421050128
12. Каримов О.Х., Медведева А.С., Устюгов А.В., Колчина Г.Ю., Каримов Э.Х. Новые подходы к получению сульфокатионообменных катализаторов для органического синтеза // Нефтегазохимия. 2024. № 1. С. 74. DOI: 10.24412/2310-8266-2024-1-74-77
13. Каримов О.Х., Медведева А.С., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М., Флид В.Р. Сульфокатионообменные катализаторы на основе лигносульфонатов // Изв. АН. Серия хим. 2023. Т. 72. № 9. С. 1967. DOI: 10.24412/2310-8266-2021-1-2-82-88
14. Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г., Дашко Л.В., Афаунов А.А., Флид В.Р., Седов И.В. Каталитические реакции гомо- и перекрестной конденсации этанала и пропаналя // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 12. С. 1032. DOI: 10.1134/S0965544118120083
15. Каримов О.Х., Медведева А.С., Дураков С.А., Флид В.Р., Мовсумзаде Э.М., Каримов Э.Х. Особенности получения и эксплуатации в водно-спиртовой среде сульфокатионитных катализаторов из технических лигносульфонатов // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 4. С. 66. DOI: 10.53884/27132854-2023-4-66
16. Логинова М.Е., Четвертнева И.А., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Тивас Н.С. Синтез и свойства производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов // Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология. Т. 67. № 3. С. 94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6908
17. Далидович В.В., Григорьева Л.В. Сульфокатиониты на основе побочных продуктов и отходов деревообрабатывающей промышленности и лесопромышленного комплекса // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 33. С. 82.
18. Corrochano P., Garcia-Rio L., Poblete F.J. Rodriguez-Dafonte P. Spontaneous cyclo-trimerization of propionaldehyde in aqueous solution // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. P. 1761. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.01.099

## The Synergy Effect in the Cyclotrimerization Reaction of Propanal on Acid Lignosulfonate Catalyst

O. Kh. Karimov<sup>1, \*</sup>, E. M. Marcinkevich<sup>1</sup>, V. R. Flid<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, 86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

\*e-mail: Karimov.oleg@gmail.com

A new acid catalyst based on sodium lignosulfonate has been investigated in the cyclotrimerization reaction of propanal to obtain 2,4,6-triethyl-1,3,5-trioxane. The catalyst is a polyfunctional cation exchange material synthesized from technical lignosulfonates using sulfuric acid sulfonation. The influence of temperature on the quantitative indicators of the process has been established. At 25°C, the reaction proceeds with a selectivity of over 95% and a conversion of 72%. Increasing the temperature promotes the conversion of propanal; however, it decreases the selectivity of the process. The presence of a synergistic effect from the various functional groups contained in the catalyst has been established.

**Keywords:** propanal, cyclotrimerization, 2,4,6-triethyl-1,3,5-trioxane, acid catalyst, lignosulfonate

### FUNDING

This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.

## ОРГАНИЗАЦИЯ СОПРЯЖЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2024 г. А. Ю. Путин<sup>а</sup>, \*, Д. Н. Новак<sup>а</sup>, Л. Г. Брук<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

\*e-mail: putinalekse@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.09.2024 г.

После доработки 29.09.2024 г.

Принята в печать 21.10.2024 г.

Исследованы закономерности протекания гидрокарбоксилирования алкенов в сопряжении с реакцией окисления монооксида углерода в каталитической системе  $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$ . В качестве субстратов использованы циклогексен, стирол, 1-гексен, 1-октен, 4-винилциклогексен, этилен, пропилен, винилацетат, винилбутиловый эфир. Полученные продукты идентифицированы методом газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

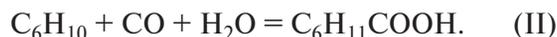
**Ключевые слова:** сопряженные процессы, окисление CO в  $\text{CO}_2$ , бромидные комплексы палладия(II), бромидные комплексы меди, гидрокарбоксилирование алкенов, карбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0453881124050038, EDN: QVTGAQ

### ВВЕДЕНИЕ

Карбоновые кислоты имеют широкое применение в пищевой, фармацевтической, полимерной, косметической и других областях [1]. Одним из способов получения карбоновых кислот, который известен более 50 лет, является карбонилирование ненасыщенных углеводородов в каталитических системах на основе комплексов переходных металлов [2, 3].

Теория сопряженных реакций может быть использована для разработки новых процессов и каталитических систем для синтеза нужных продуктов в мягких условиях с приемлемыми показателями [4, 5]. Взаимосвязь между сопряженными реакциями определяется общим промежуточным продуктом, образующимся в первичной (базовой) реакции и участвующим во вторичной реакции [4]. В частности, реакция окисления CO в  $\text{CO}_2$  (I) была базовой для сопряжения с реакцией гидрокарбоксилирования циклогексена (II), в ходе которой образуется циклогексанкарбоновая кислота [6–8]:



В каталитической системе  $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении исследована кинетика и предложен механизм данного сопряженного процесса [7, 8]. Образование циклогексанкарбоновой кислоты подтверждено методом газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии (полоса при  $1732\text{ см}^{-1}$  соответствует частоте валентных колебаний карбоксильной группы циклогексанкарбоновой кислоты) [7, 8].

Целью настоящей работы является изучение характера протекания гидрокарбоксилирования алкенов различной природы в сопряжении с реакцией окисления монооксида углерода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические эксперименты проводили в проточном по газу термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. Анализ газовой и жидкой фаз осуществляли методом газовой хроматографии. Для анализа газовой фазы на приборе ЛХМ-8МД (“Хроматограф”, Россия) использовали

**Сокращения и обозначения:** ТГФ – тетрагидрофуран; ВБЭ – винилбутиловый эфир;  $R_{\text{CO}_2}$  – скорость образования  $\text{CO}_2$ ;  $R_{\text{н-масл.к.}}$  – скорость образования н-масляной кислоты;  $R_{\text{изомасл.к.}}$  – скорость образования изомасляной кислоты;  $\sigma_1$  – полярный эффект;  $E_s$  – стерический эффект.

насадочную колонку с активированным углем СКТ (фракция 0.25–0.5 мм) диаметром 3 мм и длиной 3 м. Температура разделения – 80°C. В качестве детектора применяли катарометр – детектор по теплопроводности. Анализ жидкой фазы выполняли с помощью газового хроматографа Кристалл 2000 М (“Хроматэк”, Россия), капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0.32 мм,  $T_{\max} = 320/340^\circ\text{C}$ . Начальная температура колонки – 50°C, нагрев до 200°C со скоростью 5°C/мин. Время анализа – 30 мин, температура испарителя – 290°C, температура детектора – 220°C, газ-носитель – аргон. Продукты процесса идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии (газовый хроматограф 689 ON (“Agilent Technologies”, США) с масс-селективным детектором, капиллярная колонка CPS CP Syl 5). Изучение растворов методом ИК-спектроскопии проводили с помощью спектрофотометра Specord M-82 (“Carl Zeiss”, Германия) с использованием водоустойчивой кюветы из фторида кальция толщиной 0.02 см. Спектры снимали относительно растворителя при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки степени общности сопряженно-го процесса в системе  $\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O}$  в одинаковых условиях ( $P = 1$  атм,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} : P_{\text{O}_2} = 1 : 1$ ,  $[\text{PdBr}_2] = 0.045$  М,  $[\text{CuBr}_2] = 0.015$  М,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6$  М, [алкен] = 0.9 М) были выполнены опыты с участием различных алкенов (1-гексен, 1-октен, стирол, 4-винилциклогексен). Продукты гидрокарбоксилирования этих алкенов идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии.

Оказалось, что в условиях сопряженного процесса указанные ненасыщенные углеводороды

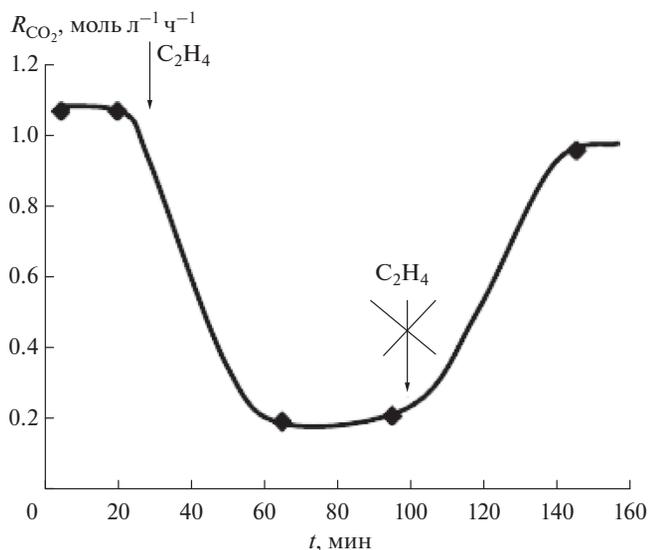
также гидрокарбоксилируются с образованием соответствующих карбоновых кислот (табл. 1).

Следующим этапом было добавление в систему газообразных субстратов (этилена и пропилена). Нами проведены опыты по гидрокарбоксилированию этилена и пропилена. В реакционных растворах были идентифицированы продукты гидрокарбоксилирования легких алкенов: в случае этилена – пропионовая, в случае пропилена – н-масляная и изомаляная кислоты соответственно, хроматографическим анализом в сравнении с чистыми образцами и с помощью ИК-спектроскопии. Показано, что при введении этилена и пропилена в реакционную систему  $\text{PdBr}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O} + \text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  в ходе процесса значительно уменьшается скорость образования  $\text{CO}_2$  ( $R_{\text{CO}_2}$ ). В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость, полученная при добавлении в систему  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Через полчаса после начала его подачи  $R_{\text{CO}_2}$  снижается примерно в 5 раз, а после прекращения поступления этилена в реактор возрастает и достигает практически того же значения, которое она имела до введения этилена. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае использования пропилена.

На рис. 2 представлена эволюция ИК-спектров контактного раствора при проведении процесса гидрокарбоксилирования пропилена ( $[\text{PdBr}_2] = 0.005$  М;  $[\text{CuBr}_2] = 0.015$  М;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.2$  М;  $P_{\text{CO}} : P_{\text{O}_2} \approx 1 : 1$ ). После 5 мин продувки смесью газов  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  в соотношении 1 : 1 на ИК-спектре (рис. 2) имеется полоса поглощения (п. п.) с частотой  $2112\text{ см}^{-1}$ , которая определяет терминальную карбонильную группу комплекса палладия(II). Присутствует п. п. при  $1644\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует частоте деформационных колебаний воды. После подачи пропилена интенсивность последней полосы резко увели-

**Таблица 1.** Продукты гидрокарбоксилирования различных алкенов

Алкен	Продукты
1-Гексен	<b>2-метилгексановая кислота, гептановая кислота</b> Побочные продукты: 1-гексен-3-он, 1-гексен-3-ол, (E)-2-гексанал, 3-гексанон
1-Октен	<b>2-метилоктановая кислота, нонановая кислота</b> Побочные продукты: 3-октанон, 2-октанон, октаналь, 2-октеналь, октанол
Стирол	<b>3-фенилпропионовая кислота, 2-фенилпропионовая кислота</b> Побочные продукты: бензальдегид, фенилацетальдегид, ацетофенон, 2-фенилэтанол
4-Винилциклогексен	<b>3-циклогексенпропионовая кислота</b>

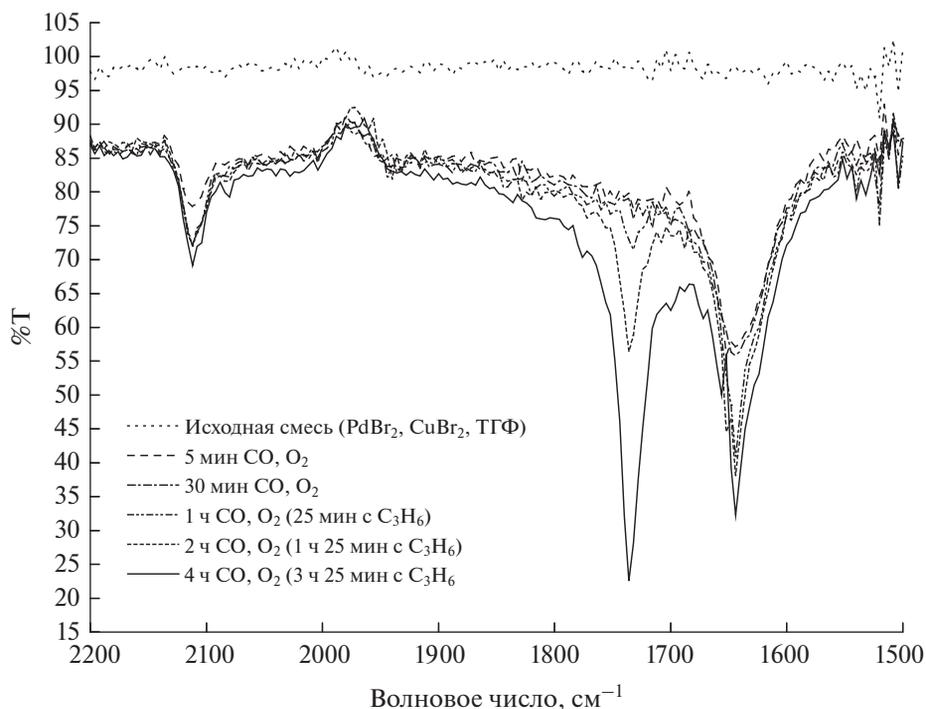


**Рис. 1.** Влияние введения этилена на скорость образования  $\text{CO}_2$ . Условия: ТГФ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$ ,  $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6 \text{ M}$ , исходное соотношение  $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 \approx 1 : 1 : 1$ .

чивается, что обусловлено насыщением тетрагидрофурана пропиленом. На 2-ом и 4-ом часах опыта наблюдается раздвоение этой полосы на полосы при  $1656$  и  $1644 \text{ см}^{-1}$  (более интенсивное поглощение при  $1644 \text{ см}^{-1}$ ). Через 1 ч после начала опыта (25 мин после включения подачи

пропилена) появляется п. п. при  $\sim 1736 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает в ходе опыта достаточно с большой скоростью. Эта полоса соответствует частоте валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  карбоксильной группы, что свидетельствует об образовании масляной и изомасляной кислоты. Формирование этих продуктов также подтверждено методом газовой хроматографии по времени выхода чистых образцов.

В работе [8] было исследовано влияние природы аниона в соли палладия на характер сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена и проведено сравнение активности каталитической системы  $\text{PdX}_2\text{--CuBr}_2\text{--ТГФ--H}_2\text{O}$  при использовании различных соединений палладия (бромиды, ацетата, хлорацетата, пивалата и циклогексилкарбоксилата). Показано, что скорость образования основного продукта сопряженного процесса (циклогексанкарбоновой кислоты) мало зависит от донорно-акцепторных свойств аниона, но его размер влияет на скорости окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования циклогексена [8]. В случае сопряженного процесса гидрокарбоксилирования пропилена нами было изучено влияние природы анионов на региоселективность процесса. Литературные данные о значениях полярного ( $\sigma_t$ ) и стерического ( $E_s$ ) эффектов (констант уравне-



**Рис. 2.** Эволюция ИК-спектров контактного раствора при проведении процесса гидрокарбоксилирования пропилена. Условия:  $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$ ;  $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.2 \text{ M}$ ,  $P_{\text{CO}} : P_{\text{O}_2} \approx 1 : 1$ .

**Таблица 2.** Экспериментальные значения скоростей образования  $\text{CO}_2$ , изомазляной и *n*-мазляной кислот в зависимости от природы аниона, связанного с палладием, и литературные значения  $\sigma_t$  и  $E_s$  [9]\*

$\text{PdX}_2$	$R_{\text{CO}_2}$	$R_{\text{изомазл.к.}}$	$R_{\text{n-мазл.к.}}$	<i>n/изо</i>	$\sigma_t$	$E_s$
	моль $\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$					
$\text{PdBr}_2$	0.44	0.102	0.015	0.15	0.45	—
$\text{PdBr}_2$	0.45	0.074	0.013	0.18	0.45	—
$\text{PdBr}_2$	0.42	0.079	0.013	0.16	0.45	—
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.05	0.017	0.003	0.18	0	0
$\text{Pd}((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2$	0.28	0.008	0.001	0.12	-0.3	-1.54
$\text{Pd}(\text{CH}_2\text{ClCOO})_2$	0.15	0.013	0.002	0.15	1.05	-0.24
$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_2$	0.25	0.013	0.004	0.33	-0.5	-0.79

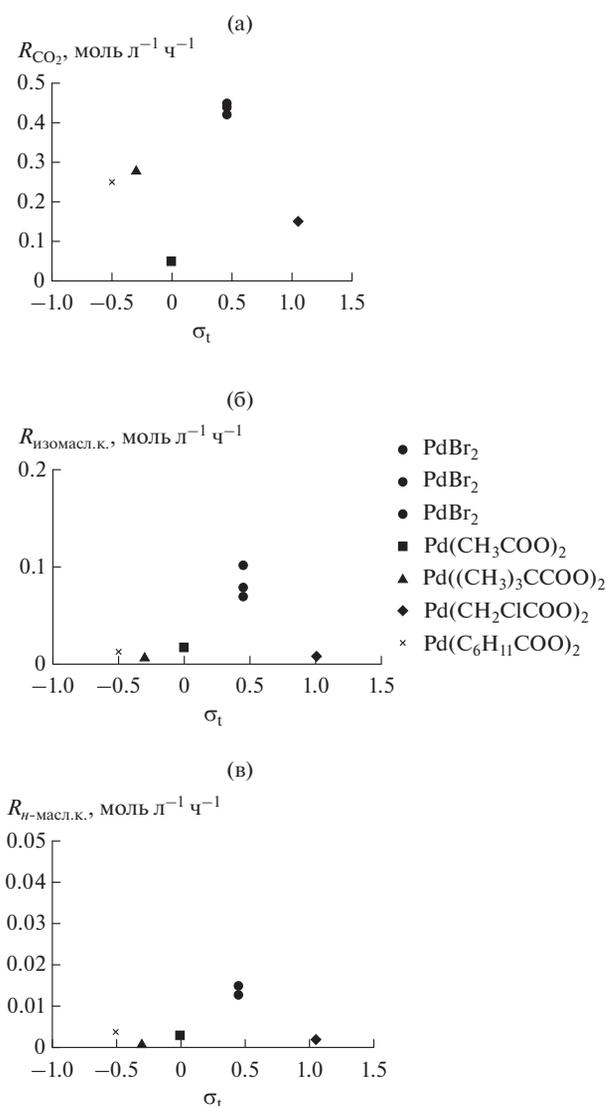
\*Условия: ТГФ, 30°C,  $[\text{PdX}_2] = 0.005 \text{ M}$ ,  $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6 \text{ M}$ , исходное соотношение  $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_6 \approx 1 : 1 : 1$ .

ния Тафта) для анионов [9], а также полученные данные для скоростей образования продуктов ( $R_{\text{прод}}$ ) сведены в табл. 2. Воспроизводимость опытов проверяли в экспериментах с использованием бромида палладия. Проведенные три опыта показали удовлетворительную воспроизводимость (табл. 2, на рис. 3 этим опытам соответствуют круглые значки). Четкой зависимости скоростей образования продуктов от полярного эффекта, как и при гидрокарбоксилировании циклогексена, не наблюдается, т.е. электронные свойства анионов и в этом случае мало влияют на скорости образования  $\text{CO}_2$  ( $R_{\text{CO}_2}$ ) (рис. 3а) и кислот ( $R_{\text{n-мазл.к.}}$  и  $R_{\text{изомазл.к.}}$ ) (рис. 3б, 3в).

При уменьшении размера аниона (изменении  $E_s$  от -2 до 0)  $R_{\text{CO}_2}$  уменьшается (рис. 4а), а  $R_{\text{n-мазл.к.}}$  и  $R_{\text{изомазл.к.}}$  увеличиваются (рис. 4б, 4в), но на региоселективность процесса стерические свойства влияют мало. Во всех проведенных опытах преобладает образование изомазляной кислоты ( $R_{\text{изомазл.к.}}$  в несколько раз превышает  $R_{\text{n-мазл.к.}}$ ).

Таким образом, скорости образования основных продуктов сопряженного процесса мало зависят от донорно-акцепторных свойств аниона, но его размер влияет на скорости окисления монооксида углерода и гидрокарбоксилирования алкенов. Показано, что в каталитической системе  $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$  для всех алкенов в мягких условиях возможно организовать гидрокарбоксилирование в сопряжении с окислением монооксида углерода, в результате которого образуются карбоновые кислоты.

Следующим этапом работы было изучение возможности сопряженного гидрокарбоксилирования других ненасыщенных соедине-



**Рис. 3.** Зависимости скоростей образования  $\text{CO}_2$  (а), изомазляной кислоты (б) и *n*-мазляной кислоты (в) от полярного эффекта.

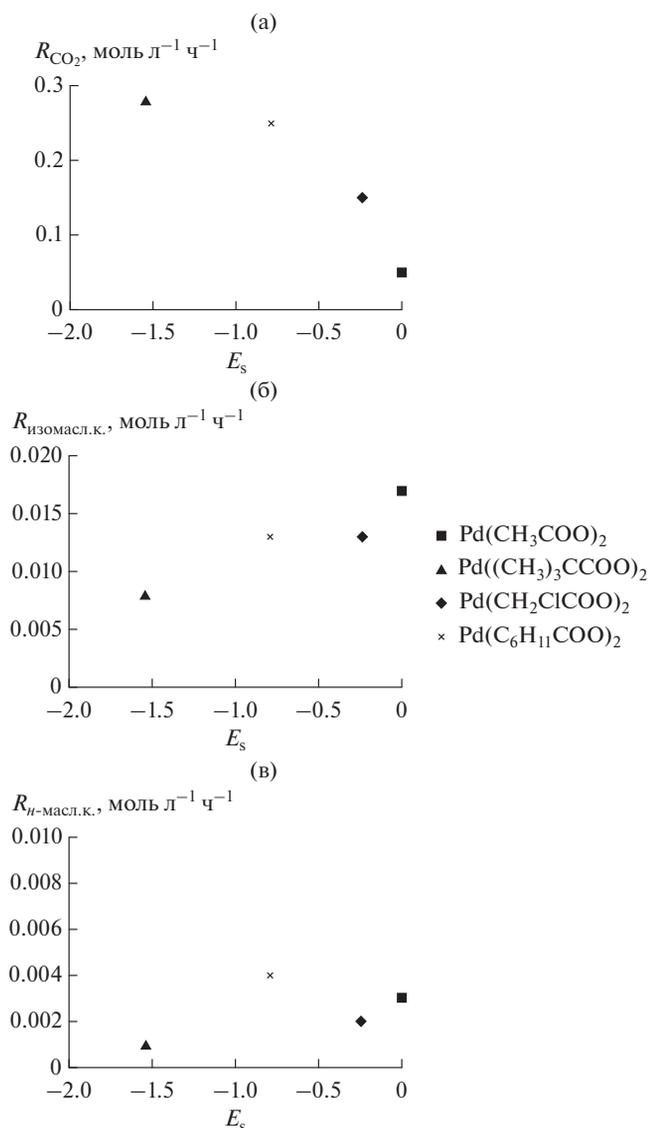


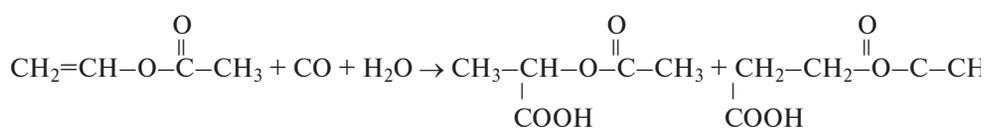
Рис. 4. Зависимости скоростей образования CO<sub>2</sub> (а), изомасляной кислоты (б) и *n*-масляной кислоты (в) от стерического эффекта.

ний — кислородсодержащих алкенов. Первый рассматриваемый субстрат — винилацетат. Гидрокарбокислирование винилацетата (ВА) может иметь практический интерес, так как одним из продуктов этого процесса является  $\alpha$ -ацетоксипропионовая кислота [10], из которой гидролизом можно получить молочную кислоту — ценный продукт органического синтеза, применяемый в пищевой промышленности и в производстве биоразлагаемых полимеров. Ниже приведена показана предполагаемая схема (схема 1) сопряженного процесса гидрокарбокислирования винилацетата и дальнейшего получения молочной кислоты. В ходе гидрокарбокислирования помимо  $\alpha$ -ацетоксипропионовой кислоты может образоваться 3-ацетоксипропионовая кислота.

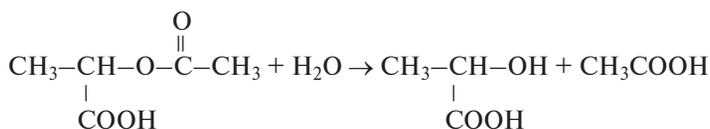
В качестве растворителей использованы тетрагидрофуран (ТГФ), уксусная кислота (УК) и этиловый спирт. Анализ реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии. Идентификацию жидких продуктов осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии. В табл. 3 представлены результаты экспериментов. Образование  $\alpha$ -ацетоксипропионовой кислоты и других производных молочной кислоты зафиксировано не было.

Ацетальдегид и уксусная кислота — продукты гидролиза винилацетата, который протекает довольно интенсивно в изучаемых системах.

Присутствие муравьиной кислоты свидетельствует о наличии необходимого для сопряженного процесса гидридного комплекса палладия [11] (схема 2). Однако, вероятно из-за акцепторного эффекта ацетатной группы, гидрокарбокислирование винилацетата до  $\alpha$ -ацетоксипропионовой кислоты в мягких условиях не наблюдается.



$\alpha$ -Ацетоксипропионовая кислота



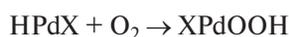
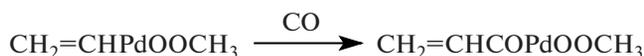
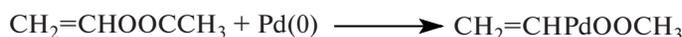
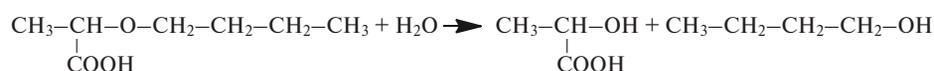
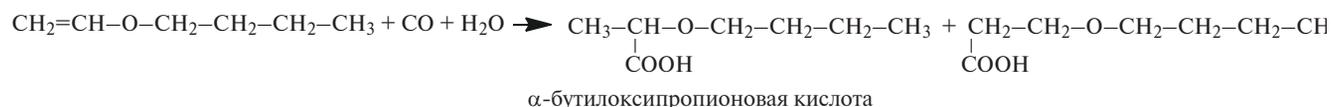
Молочная кислота

Схема 1. Предполагаемая схема сопряженного процесса гидрокарбокислирования винилацетата и дальнейшего получения молочной кислоты.

**Таблица 3.** Полученные результаты экспериментов в реакционных системах гидрокарбосилирования винил-ацетата

Каталитическая система	Условия проведения процесса	Скорость образования $\text{CO}_2^*$ , моль $\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$	Идентифицированные продукты
$\text{PdBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-ТГФ-H}_2\text{O}$	$[\text{PdBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ , $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{O}] = 0.22 \text{ M}$ , $[\text{BA}] = 0.9 \text{ M}$ , $T = 30^\circ\text{C}$ , $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$	0.15	ацетальдегид, уксусная кислота, метилформиат, муравьиная кислота, метиловый эфир уксусной кислоты, 1,3-диоксан-2-метил, паральдегид, пропионовая и акриловая кислоты
$\text{PdBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-УК-H}_2\text{O}$	$[\text{PdBr}_2] = 0.045 \text{ M}$ , $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ , $[\text{H}_2\text{O}] = 0.88 \text{ M}$ , $[\text{BA}] = 0.9 \text{ M}$ , $T = 60^\circ\text{C}$ , $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$	0.02	паральдегид
$\text{PdBr}_2\text{-CuBr}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$	$[\text{PdBr}_2] = 0.045 \text{ M}$ , $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$ , $[\text{BA}] = 0.9 \text{ M}$ , $T = 40^\circ\text{C}$ , $\text{CO} : \text{O}_2 = 1 : 1$	1.2	этиловый эфир муравьиной кислоты, этилацетат, 1,1-диэтоксиэтан

\*При установившемся стационарном режиме.

**Схема 2.** Вероятный механизм образования муравьиной кислоты.**Схема 3.** Предполагаемый механизм образования акриловой и пропионовой кислот.**Схема 4.** Предполагаемая схема сопряженного процесса гидрокарбосилирования винилбутилового эфира и дальнейшего образования молочной кислоты.

**Таблица 4.** Варьируемые факторы в экспериментах по гидрокарбокислированию винилбутилового эфира

№ опыта	$V_{CO} : V_{O_2}$	[PdBr <sub>2</sub> ]	[Pd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	[CuBr <sub>2</sub> ]	[LiBr·2H <sub>2</sub> O]	[H <sub>2</sub> O]	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
		М					
1	1 : 1	0.015 М	–	0.005 М	–	0.3 М	1 мл
2	1 : 1	–	0.045 М	–	–	1.2 М	–
3	1 : 1	–	0.045 М	0.015 М	–	0.8 М	–
4	1 : 1	–	0.005 М	0.015 М	–	0.6 М	–
5	2.75 : 1	–	0.005 М	0.015 М	–	0.6 М	–
6	1 : 1	–	0.005 М	0.015 М	–	0.4 М	1 мл
7	1 : 1	0.045 М	–	–	0.01 М	0.6 М	–
8	1 : 1	–	0.005 М	–	0.01 М	0.8 М	–
9	1 : 1	0.005 М	–	–	0.005 М	0.6 М	–

Прочерки означают отсутствие соответствующего компонента

Появление в реакционном растворе небольших количеств акриловой и пропионовой кислоты можно объяснить схемой с участием Pd(0) (схема 3).

В качестве следующего алкена был выбран винилбутиловый эфир (ВБЭ). В ходе изучаемого процесса мы предполагали получить  $\alpha$ -бутил-оксипропионовую кислоту, из которой можно синтезировать молочную кислоту (схема 4).

Гидрокарбокислирование винилбутилового эфира проводили в следующих условиях: растворитель – тетрагидрофуран,  $T = 30^\circ\text{C}$ , [ВБЭ] = 0.9 М. Объем реакционного раствора во всех случаях составлял 5 мл. Варьируемые факторы в этих опытах приведены в табл. 4.

Во всех опытах с течением времени концентрация винилбутилового эфира резко снижается практически до нуля. Это обусловлено тем, что винилбутиловый эфир интенсивно вступает в побочные превращения. В первую очередь с большой скоростью идет гидролиз винилбутилового эфира с образованием ацетальдегида и бутилового спирта. Гидролиз начинает протекать уже в исходном реакционном растворе до контакта с газами. Для уменьшения доли побочных реакций, в частности, гидролиза винилбутилового эфира, в опытах было предпринято следующее:

- 1) добавление бутилового спирта (опыты 1, 6);
- 2) использование ацетата палладия вместо бромида палладия (опыты 2–6, 8);
- 3) использование бромида лития вместо бромида меди(II) (опыты 7–9).

Однако расходование винилбутилового эфира на побочные реакции сильно снизить не удалось.

Для идентификации продуктов методом хромато-масс-спектрометрии проведены два дополнительных опыта и, соответственно, получены контактные растворы из следующих реакционных систем:

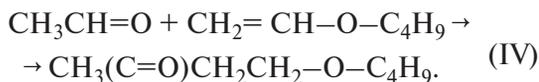
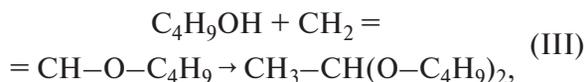
– **опыт 10.** PdBr<sub>2</sub> (0.005 М)–CuBr<sub>2</sub> (0.005 М)–ТГФ–ВБЭ (0.9 М) + CO, O<sub>2</sub> (CO : O<sub>2</sub> = 1 : 1) + H<sub>2</sub>O (0.6 М);

– **опыт 11.** PdBr<sub>2</sub> (0.002 М)–CuBr<sub>2</sub> (0.005 М)–ТГФ–ВБЭ (~0.45 М) (ВБЭ вводится в ходе опыта) + CO, O<sub>2</sub> (CO : O<sub>2</sub> = 1 : 1) + H<sub>2</sub>O (0.3 М).

В опыте 10, несмотря на относительные низкие концентрации бромидов палладия и меди, также наблюдается резкое снижение концентрации винилбутилового эфира в ходе процесса. Поэтому в опыте 11 концентрация бромида палладия была уменьшена до 0.002 М, концентрация воды – до 0.3 М. В опыте 11 винилбутиловый эфир вводили непосредственно в ходе эксперимента (т.е. уже при контактировании с СО и O<sub>2</sub>).

Результаты хромато-масс-спектрометрии показали, что в опыте 11 присутствует в небольшом количестве производное молочной кислоты, а именно – изобутиллактат (2-метилпропиловый эфир 2-гидроксипропановой кислоты). Из побочных продуктов в двух исследуемых растворах имеется значительное количество 1,1-дибутоксизтана (бутана, 1,1'-[этилиденбис(окси)]бис-); 4-бутоксизтан-2-бутанона. 1,1-Дибутоксизтан вероятно образуется в ходе взаимодействия бутилового спирта с винилбутиловым эфиром (III), а 4-бу-

токси-2-бутанон – по реакции ацетальдегида с винилбутиловым эфиром (IV):



В свою очередь, бутиловый спирт и ацетальдегид – это продукты гидролиза винилбутилового эфира.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Показано, что в каталитической системе  $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2-\text{TGF}-\text{H}_2\text{O}$  сопряженный процесс гидрокарбокислирования углеводов с двойной связью имеет общий характер: в мягких условиях возможно организовать получение карбоновых кислот.

2) В реакционных системах  $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2$ –органический растворитель– $\text{H}_2\text{O}$ –винилацетат +  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  были идентифицированы карбоновые кислоты: муравьиная, акриловая и пропионовая. Образование муравьиной кислоты подтверждает присутствие необходимого для сопряженного процесса гидридного комплекса палладия. Однако, вероятно из-за акцепторного эффекта ацетатной группы, гидрокарбокислирование винилацетата до  $\alpha$ -ацетоксипропионовой кислоты в мягких условиях не наблюдается.

3) Изучена возможность организации сопряженного процесса гидрокарбокислирования винилбутилового эфира. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено образование изобутиллактата (2-метилпропиловый эфир 2-гидроксипропановой кислоты) при введении ВБЭ непосредственно в реактор во время опыта. Практически использовать винилбутиловый эфир в качестве субстрата для получения производной молочной кислоты в этих условиях затруднительно из-за преимущественного протекания побочных реакций.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках инициативной НИР “Механизмы катализа окисления монооксида углерода, конденсации-гидрирования кетонов и эпоксицирования алкенов гетероген-

ными катализаторами на основе палладия и титана” (шифр темы 197-ИТХТ) с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Badea G.-I., Radu G.L.* Carboxylic acid: key role in life sciences. IntechOpen, 2018. 94 p.
2. *Фальбе Ю.* Синтезы на основе окиси углерода. Ленинград: Химия, 1971. 216 с.
3. *Yuan Q., Song X., Feng S., Jiang M., Yan L., Li J., Ding Y.* // Chem. Commun. 2021. V. 57. № 4. P. 472.
4. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275. (*Bruk L.G., Temkin O.N.* // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 3. P. 277.)
5. *Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С.* // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 1. С. 29. (*Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S.* // Tonk. Khim. Tekhnol. (Fine Chem. Technol.) 2023. V. 18. № 1. P. 29.)
6. *Путин А.Ю., Кацман Е.А., Брук Л.Г.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 4. С. 408. (*Putin A.Yu., Katsman E.A., Bruk L.G.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 4. P. 412.)
7. *Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В.* // Вестн. МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.
8. *Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373. (*Putin A. Yu., Vychkova E. Yu., Trunilina K.V., Zakgeim A.Y., Katsman E.A., Shishilov O.N., Oshaniina I.V., Temkin O.N., Bruk L.G., Akhmadullina N.S.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 359.)
9. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. Москва–Ленинград: Химия, 1965. Т. 3.
10. Патент US4377708A, 1983.
11. *Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702. (*Bruk L.G., Temkin O.N., Abdullaeva A.S., Timashova E.A., Bukina E.Yu., Odintsov K.Yu., Oshaniina I.V.* // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 5. P. 678.)

## Organization of Coupled Processes of Hydrocarboxylation of Alkenes of Various Nature

A. Yu. Putin<sup>1, \*</sup>, D. N. Novak<sup>1</sup>, L. G. Bruk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies,  
86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

\*e-mail: [putin@mirea.ru](mailto:putin@mirea.ru)

The regularities of the alkene hydrocarboxylation process in conjugation with the carbon monoxide oxidation reaction in the PdBr<sub>2</sub>–CuBr<sub>2</sub>–THF–H<sub>2</sub>O catalytic system were studied. Cyclohexene, styrene, 1-hexene, 1-octene, 4-vinylcyclohexene, ethylene, propylene, vinyl acetate, vinyl butyl ether were used as substrates. The obtained products were identified by gas chromatography and chromatograph mass spectrometry.

**Keywords:** coupled processes, CO oxidation to CO<sub>2</sub>, palladium(II) bromide complexes, copper bromide complexes, alkenes hydrocarboxylation, carboxylic acids

### FUNDING

The work was carried out within the framework of the initiative research project “Mechanisms of catalysis of carbon monoxide oxidation, condensation-hydrogenation of ketones and epoxidation of alkenes by heterogeneous catalysts based on palladium and titanium” (topic code 197-ITHT) using the equipment of the Shared Use Center of RTU MIREA, which received support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the Agreement dated 01.09.2021 no. 075-15-2021-689.

УДК 544.424.2

## ОБЩИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕКОНСТРУКЦИИ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ

© 2024 г. Н. А. Глазов<sup>a</sup>, \*, А. Н. Загоруйко<sup>a</sup><sup>a</sup>ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: glazov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.08.2024 г.

После доработки 09.12.2024 г.

Принята к публикации 10.12.2024 г.

В работе обобщен ряд методов молекулярной реконструкции и предложен общий подход к определению надежности реконструированного состава, учитывающий точность измерений. Рассматриваемая процедура оценивает ковариационную матрицу параметров модели на основе матрицы производных расчетных свойств по параметрам модели и ковариационной матрицы измерений, что позволяет определить диапазон, в котором могут варьироваться концентрации компонентов, не противореча имеющимся экспериментальным данным. Представленная процедура достаточно проста в применении при вычислении производных с использованием прямого автоматического дифференцирования.

**Ключевые слова:** математическое моделирование, молекулярная реконструкция, максимум энтропии, стохастическая реконструкция, погрешность

DOI: 10.31857/S0453881124050044, EDN: QVSCRG

### ВВЕДЕНИЕ

Моделирование кинетики химических реакций давно стало неотъемлемой частью как теоретического познания мира, так и практических приложений.

Классическое описание химических реакций через константы скорости, порядки реакций и энергии активации предоставляет хорошую теоретическую базу для моделирования огромного количества химических процессов, однако с увеличением числа протекающих реакций в системе количество определяемых параметров растет пропорционально, и для систем из десятков тысяч компонент объем необходимых экспериментов для нахождения всех параметров для каждой реакции становится просто неподъемным.

**Сокращения и обозначения:**  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента;  $H$  – информационная энтропия Шеннона;  $M$  – молекулярная масса;  $\omega$  – массовая доля углерода;  $J$  – Якобиан (матрица производных расчетных свойств по параметрам модели);  $A, B, C, D$  – элементы матрицы Якобиана  $2 \times 2$  в примерах;  $E$  – математическое ожидание;  $N$  – количество соединений в смеси;  $\text{Var}$  – дисперсия;  $p$  – свойство индивидуального компонента;  $P$  – вероятность;  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение;  $\bar{X}$  – среднее значение величины  $X$ ;  $X^T$  – транспонированная матрица  $X$ ;  $X'$  – производная  $X$  по своему аргументу;  $X'_p$  – производная  $X$  по  $p$  для функций многих переменных.

В связи с этим для моделирования, например, реакций в тяжелых нефтяных фракциях вводятся дополнительные предположения, позволяющие сократить число определяемых параметров. Достаточно популярный подход заключается в “агрегировании” разных соединений в групповые компоненты. Тем самым ставится знак равенства между их кинетическими параметрами, что можно рассматривать как достаточно простой способ моделировать эти параметры. Например, в работе [1] именно таким образом решают проблему большого количества компонентов при моделировании каталитического риформинга бензина, а в работе [2] биомассу представляют в виде трехкомпонентной смеси.

В литературе известны более сложные модели для кинетических констант. Например, в работе [3] авторы описали 146 реакций с помощью всего 22 экспериментально определяемых параметров, выражая энергию активации однотипных реакций линейной функцией от термодинамических характеристик компонентов.

Идея моделировать значения, традиционно находимые экспериментально, распространяется не только на кинетические параметры, но и на концентрации компонентов, что особенно полезно при применении детальных кинети-

ческих моделей [4]. Такие методы в литературе часто называют методами “молекулярной реконструкции” [5], и уже сейчас существует достаточно много разных вариантов, отличающихся предположениями при построении состава, способами определения параметров и тем, что понимается под “компонентом” смеси (начиная от молекул, псевдокомпонентов и узких фракций и заканчивая другими сложными смесями).

Однако, как и в случае любых других моделей, возникают вопросы о точности и адекватности моделей реконструкции. Цель настоящей работы – обобщение нескольких подходов к молекулярной реконструкции и установление общих закономерностей влияния экспериментальных данных на точность реконструкции.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### *Обобщенный взгляд на молекулярную реконструкцию*

Как отмечалось во введении, ключевым предположением молекулярной реконструкции является существование функциональной связи между (неизвестными) концентрациями и (известными) характеристиками компонентов:

$$x_i = \tilde{f}(p_i), \quad (1)$$

где  $x_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $p_i$  – свойство  $i$ -го компонента, а  $\tilde{f}$  – функция.

Что можно сказать о свойствах такой функции? Поскольку сумма всех концентраций должна равняться единице, то

$$\tilde{f}(p_i) = x_i = \frac{x_i}{1} = \frac{x_i}{\sum x_j} = \frac{f(p_i)}{\sum f(p_j)}, \quad (2)$$

где  $f$  – функция, описывающая концентрации с точностью до постоянного множителя (в отличие от  $\tilde{f}$ ). Такая функция должна быть одного знака и не равняться нулю сразу во всех рассматриваемых точках.

Разные методы реконструкции получаются при разных стратегиях выбора  $f(x)$ . Например, если все концентрации ненулевые, то достаточно естественно искать решение в форме  $e^{g(x)}$ , что часто делается в методе реконструкции максимизации энтропии [6]. Стохастическая реконструкция [7, 8] получается, если задать  $f(x) = F(x) - F(x - 1)$  для кумулятивного распределения  $F$  непрерывной случайной величины (часто гамма-распределения или экспоненциального).

В случае, если в распоряжении имеются данные о нескольких характеристиках, то  $f(p_1, p_2, \dots, p_n)$  часто представляют в виде произведения функций одной переменной, то есть:

$$f(p_1, p_2, \dots, p_n) = f_1(p_1) \times f_2(p_2) \times \dots \times f_n(p_n). \quad (3)$$

Причем каждая функция включает в себя как минимум один параметр, при варьировании которого можно получать смеси с разными свойствами. При реконструкции образца происходит оценка параметров модели с помощью методов оптимизации. Это дает возможность использовать абсолютно любые данные, которые возможно оценить, зная детальный состав, что дает невообразимую свободу выбора экспериментальных данных, однако это же вносит и много неопределенности в надежность находимого состава.

Молекулярная реконструкция позволяет найти состав (или составы), который не противоречит нашим знаниям о качественном составе и собранным экспериментальным данным, но вышесказанное не означает, что реконструированная смесь обязана хорошо имитировать все химические свойства образца.

Это легко увидеть, если довести ситуацию до абсурда, попытавшись реконструировать образец вообще без каких-либо данных. Абсолютно любой состав в этом случае естественно не противоречит тому, что мы знаем о смеси, а значит, является адекватным решением задачи о реконструкции при имеющейся информации, но сложно ожидать какой-то точности при описании кинетики с таким составом.

Нередки ситуации, когда ряд структурных характеристик, сильно сказывающихся на реакционной способности смеси, слабо влияет на находимые в эксперименте свойства, что может привести к тому, что по экспериментальным данным не удастся определить эти самые структурные особенности, или, в контексте оптимизационных задач, любое (даже ничем не обоснованное) значение не будет противоречить эксперименту.

В связи с вышесказанным представляется, что для использования реконструированного состава для моделирования кинетики необходимо обеспечить зависимость параметров модели от расчетных свойств.

### *Предлагаемый метод оценки точности параметров модели*

Оценки расчетных свойств находятся однозначно исходя из набора концентраций, а кон-

центрации в свою очередь обычно однозначно определяются на основе параметров модели. Тем самым можно установить в соответствие расчетные свойства смеси и набор параметров модели:

$$G(u) = m, \quad (4)$$

где  $G(u)$  – функция, ставящая в соответствие параметры модели и расчетные свойства, а  $m$  – экспериментально измеренные свойства образца.

Реконструировать образец – значит найти такое  $u$ , чтобы  $G(u)$  равнялось заданному экспериментальному набору свойств. Стоит отметить, что измерения ( $m$ ) в реальности заданы с какой-то погрешностью  $\Delta m$ , а значит, нужно ожидать, что и параметры модели ( $u$ ) могут содержать неопределенность ( $\Delta u$ ):

$$G(u + \Delta u) = m + \Delta m. \quad (5)$$

Если считать, что отклонения невелики, то возможно разложить зависимость расчетных

свойств от параметров модели в ряд Тейлора в окрестности  $u_0$ :

$$G(u_0) + J\Delta p = m + \Delta m, \quad (6)$$

где  $J$  – матрица Якоби.

При реконструировании образца обычно находится такие  $u_0$ , что  $G(u_0) = m$ , а значит  $J\Delta u = \Delta m$ . Стоит отметить, что  $\Delta m$  – достаточный понятный случайный вектор. В отсутствие систематической ошибки можно ожидать, что каждый элемент этого вектора описывает случайную ошибку с нулевым математическим ожиданием. Более того, в силу независимости измерений различных свойств можно считать, что недиагональные элементы ковариационной матрицы равны нулю. Диагональные элементы являются квадратами среднеквадратичных отклонений и обычно известны из методик.

Используя определение ковариационной матрицы, можно получить связь между ковариационной матрицей параметров модели и ковариационной матрицей измерений:

$$\text{cov}(\Delta m) = E\left((\Delta m - E(\Delta m))(\Delta m - E(\Delta m))^T\right) = E(\Delta m \Delta m^T), \quad (7)$$

$$E(\Delta m \Delta m^T) = E(J \Delta u \Delta u^T J^T) = J \text{cov}(\Delta u) J^T. \quad (8)$$

Для обратимого якобиана возможно получить достаточно простое выражение для ковариационной матрицы параметров:

$$\text{cov}(\Delta u) = J^{-1} \text{cov}(\Delta m) J^{-1T}. \quad (9)$$

Если якобиан необратим, то, вероятно, наилучшей оценкой ковариационной матрицы параметров может служить аналогичное выражение с псевдообратной матрицей:

$$\text{cov}(\Delta u) = J^+ \text{cov}(\Delta m) J^{+T}. \quad (10)$$

На диагонали этой матрицы можно найти дисперсии для всех параметров, а недиагональные элементы характеризуют взаимосвязь между параметрами.

У полученного выражения существует и альтернативная интерпретация, связанная с линейным преобразованием матрицы Фишера (которой можно считать обратную матрицу к ковариационной матрице измерений).

На практике для вычисления якобиана хорошо подходит прямое автоматическое дифференцирование.

#### *Реконструкция максимизацией энтропии*

В терминах вышеописанного подхода реконструкция максимизации энтропии ищет  $f(p)$  в виде  $e^{g(p)}$ . Функция  $g(p)$  описывает все налагаемые ограничения на состав, будь то строгие/нестрогие ограничения на взвешенные средние или дисперсии. При наличии большего количества ограничений  $f(p)$ , как отмечалось ранее, перемножаются, а значит  $g(p)$  просто складываются.

Для строгих ограничений на среднее  $g(p) = -\lambda p$ , где  $p$  представляет собой вес, с которым данный компонент входит в взвешенное среднее, а  $\lambda$  – это настраиваемый параметр модели (одинаковый для всех компонентов).

Для нестрогих ограничений на среднее  $g(p) = \varepsilon(p/\sigma)$ , где  $\varepsilon$  – это настраиваемый параметр модели, и  $\sigma$  – это заданное значение среднеквадратичного отклонения, характеризующего то, насколько мы не уверены в точности экспериментально полученного значения для среднего.

Для строгих ограничений на дисперсию  $g(p) = -v(p - p_0)^2$ , где  $v$  – параметр модели, а  $p_0$  – это среднее.

Строгий вывод данных выражений опирается на принцип максимума энтропии, где под энтропией понимается исключительно характеристика распределения, и она никак (по крайней мере явным образом) не связана с энтропией соединений, входящих в смесь:

$$H = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i. \quad (11)$$

$$H = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + \mu \left( 1 - \sum_{i=1}^N x_i \right) + \sum_{s=1}^S \lambda_s \left( f_s - \sum_{i=1}^N x_i f_{i,s} \right), \quad (12)$$

$$H = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + \mu \left( 1 - \sum_{i=1}^N x_i \right) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^K \frac{\left( f_j - \sum_{i=1}^N x_i f_{i,j} \right)^2}{\sigma^2}, \quad (13)$$

$$H = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + \mu \left( 1 - \sum_{i=1}^N x_i \right) + \sum_{t=1}^T \nu_t \left( \sigma_r^2 - \sum_{i=1}^N x_i (f_t - f_{i,t})^2 \right), \quad (14)$$

где  $f$  с одним индексом – это значение свойства для смеси,  $f$  с двумя индексами – это свойства чистых компонентов,  $S$  и  $K$  – это количества строгих и нестрогих ограничений на взвешенное среднее,  $T$  – количество строгих ограничений на среднееквadrатичное отклонение, а  $\mu$ ,  $\lambda$ ,  $\nu$  – множители Лагранжа.

Первое слагаемое представляет собой информационную энтропию, второе слагаемое накладывает ограничение на сумму концентраций. Третье слагаемое описывает строгие/нестрогие ограничения на среднее/строгое ограничение на среднееквadrатичное отклонение соответственно.

Можно заметить, что в такой форме они все зависят от большего числа переменных, чем количество искоемых концентраций. Однако для задач с такими ограничениями (и любыми комбинациями таковых) существует достаточно простая зависимость концентраций компонентов от множителей Лагранжа  $x = e^{g(\lambda, \varepsilon, \nu)} / Z$  ( $Z$  – нормировочный множитель), не включающая другие концентрации. Поэтому возможно полностью избавиться от концентраций в оптими-

задача максимизации решается с учетом налагаемых ограничений, с помощью которых включаются экспериментальные данные. Задачи условной оптимизации могут быть превращены в задачи безусловной оптимизации в пространстве большей размерности с использованием метода множителей Лагранжа. Часто в литературе рассматривают строгие и нестрогие ограничения на среднее и среднееквadrатичное отклонения. В терминах оптимизационных задач они записываются следующим образом:

зационной задаче, заметно сокращая ее размерность. С учетом этого можно записать:

$$H = \ln Z + \sum_{s=1}^S \lambda_s f_j, \quad (15)$$

$$H = \ln Z + \sum_{k=1}^K \left( \frac{1}{2} \varepsilon_k^2 - \frac{f_k}{\sigma_k} \varepsilon_k \right), \quad (16)$$

$$H = \ln Z + \sum_{t=1}^T \nu_t \sigma_t^2. \quad (17)$$

Как видно, число неизвестных в этом случае просто равняется числу ограничений, что на практике достаточно удобно, когда данных гораздо меньше, чем определяемых концентраций.

В общем случае такой “фокус” не работает, и  $g(p)$  будет включать в себя концентрации компонентов в явном виде, что может превратить задачу в достаточно нетривиальную.

Рассмотрим общий случай, при котором оценка свойства определяется функцией  $L(x)$ :

$$H = -\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + \mu \left( 1 - \sum_{i=1}^N x_i \right) + \sum_{s=1}^S \lambda_s (f_s - L(x)). \quad (18)$$

Частная производная этого выражения по концентрации  $i$ -го компонента:

$$\frac{\partial H}{\partial x_i} = -\ln x_i - 1 - \mu - \sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}. \quad (19)$$

В условиях оптимума производная будет равна нулю, и тогда:

$$-\ln x_i - 1 - \mu - \sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0, \quad (20)$$

$$\ln x_i = -\mu - 1 - \sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}, \quad (21)$$

$$x_i = e^{-\mu-1 - \sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}}, \quad (22)$$

$$x_i e^{\mu+1} = e^{-\sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}}. \quad (23)$$

Просуммировав такие выражения для каждого  $i$ :

$$e^{\mu+1} \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N e^{-\sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}}. \quad (24)$$

Поскольку сумма концентраций равна 1, то уравнение (22) можно переписать в виде:

$$x_i = \frac{e^{-\sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}}}{e^{\mu+1}} = \frac{e^{-\sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}}}{\sum_{i=1}^N e^{-\sum_{s=1}^S \lambda_s \frac{\partial L}{\partial x_i}}}. \quad (25)$$

В наших прошлых обозначениях это просто значит, что в общем случае для строго ограниченного среднего  $g(x) = -\lambda L'(x)$ , где  $L'$  – это производная правил смешения по концентрации компонента. Если правила смешения сложнее, чем линейные, то производная по концентрации не будет константой, что в конечном счете и позволяло упрощать задачу в рассмотренных выше случаях.

### Стохастическая реконструкция

Другой достаточно популярный подход к моделированию составов представляет компоненты как комбинацию “структурных атрибутов”, которые, как понятно из названия, характеризуют структуру молекул. Концентрации компонентов определяются как функции этих самых структурных атрибутов. Структурные атрибуты могут принимать как числовые значения (длина цепи парафина, количество/длина заместителей, количество колец и т.д.) так и категориальные (тип молекулы).

В качестве основы зависимости концентрации от структурных атрибутов используется кумулятивные распределения случайных величин. Например, можно задавать  $f(x)$  как

$$f(x) = F(x) - F(x-1) \quad (26)$$

для произвольного кумулятивного распределения  $F$ .

Например, если структурный атрибут может принимать значения от 1 до  $Q$ , то вероятность получить  $q$  будет:

$$P(X = q) = \frac{F(q) - F(q-1)}{F(Q) - F(0)}. \quad (26)$$

Что эквивалентно тому, что генератор случайных чисел генерирует случайную величину из распределения  $F$  и округляет ее вверх. Если полученное число находится за пределами области допустимых значений, все начинается сначала. (Знаменатель является результатом суммирования бесконечно убывающей геометрической прогрессии в данной интерпретации.) Впрочем, если генерация выходит за пределы выбранного диапазона достаточно часто, это может свидетельствовать о том, что выбранная модель плохо описывает состав.

В классической реализации стохастической реконструкции составы получаются именно по такой схеме с генерацией случайных чисел. Концентрации определяются как наблюдаемые частоты (т.е. после генерации  $N$  “молекул” таким способом, каждой присваивается концентрация  $1/N$ ).

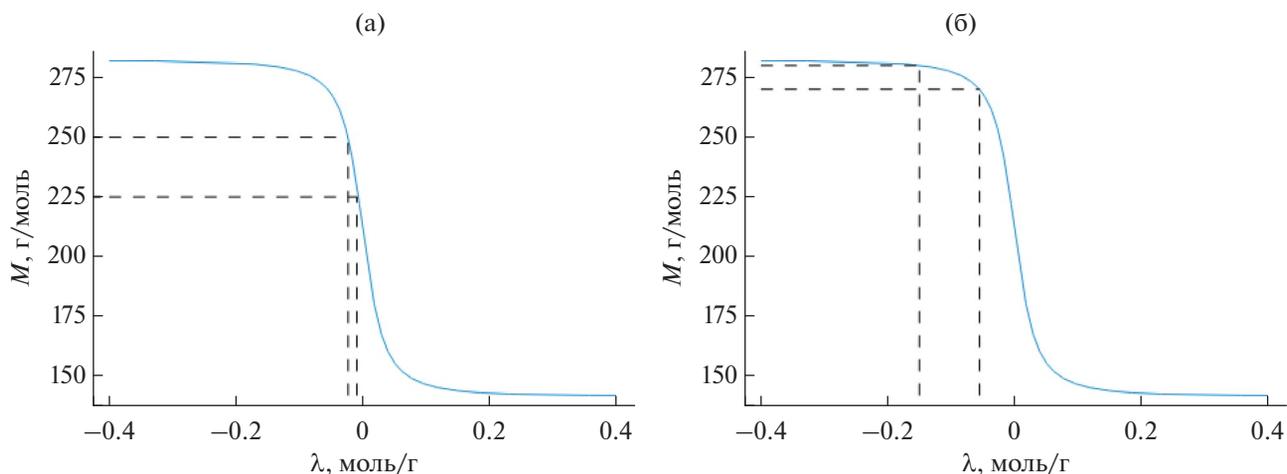
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Метод максимизации энтропии

Предположим, что имеется смесь нормальных парафинов (для ясности, скажем,  $C_{10}$ – $C_{20}$ ) и известна средняя молекулярная масса этой смеси. Опираясь на эти данные, почти наверняка невозможно определить состав точно, но можно его оценить с помощью метода максимизации энтропии.

Средняя молекулярная масса смеси представляет собой взвешенную сумму молекулярных масс компонентов. Используя строгие ограничения  $f(M) = e^{-\lambda M}$  и варьируя значение  $\lambda$ , можно добиться почти любого значения средней молекулярной массы.

Используя рис. 1, можно понять, что погрешность в молекулярной массе в разной степени



**Рис. 1.** Зависимость расчетной средней молекулярной массы от параметра модели: широкий диапазон молекул масс отвечает узкому диапазону параметров (а) и узкий диапазон молекулярных масс отвечает широкому диапазону параметров (б).

влияет на погрешность в описании параметров. Достаточно широкий диапазон значений молекулярных масс может отвечать очень узкому диапазону параметров и, наоборот, погрешность в определении свойств может соответствовать очень широкому диапазону параметров модели и, как следствие, концентраций компонентов. Так, в вышеприведенном примере, если мы знаем, что средняя молекулярная масса находится между 270 и 280, оценка концентрации  $C_{20}$  в смеси будет варьироваться от 53 до 88%.

Несложно представить ситуацию, в которой скорости реакций тяжелых парафинов будут значительно выше, чем скорости легких. Соответственно, на результаты моделирования силь-

но повлияет то обстоятельство, составляют ли тяжелые парафины 90% всей смеси или 50%.

Предлагаемый метод оценки неопределенности параметров в данном случае утверждает:

$$\sigma_u^2 = \frac{1}{M'(\lambda)} \sigma_M^2 \frac{1}{M'(\lambda)} = \left( \frac{\sigma_M}{M'(\lambda)} \right)^2, \quad (27)$$

$$\sigma_u = \frac{\sigma_M}{|M'(\lambda)|}. \quad (28)$$

Для удобства вычислений можно показать, что производная при таких правилах смешения равна дисперсии с точностью до знака:

$$x_i = \frac{e^{-\lambda M_i}}{\sum e^{-\lambda M}}, \quad (29)$$

$$x_i' = \frac{-M_i e^{-\lambda M_i} \sum e^{-\lambda M} + e^{-\lambda M_i} \sum M e^{-\lambda M}}{(\sum e^{-\lambda M})^2} = -M_i x_i + x_i \bar{M}, \quad (30)$$

$$\left( \sum_{i=1}^N M_i x_i \right)' = -\sum_{i=1}^N M_i^2 x_i + \bar{M}^2 = \bar{M}^2 - \overline{M^2} = -\text{Var}(M). \quad (31)$$

Можно построить зависимость среднеквадратичного отклонения параметра ( $\sigma$ ) от значения параметра (рис. 2), а также среднюю абсолютную ошибку в определении концентраций (рис. 3).

Можно видеть, что чем дальше смесь от эквивалентной, тем выше ошибка определения параметра и концентраций. Таким образом, становится понятна важность работы в областях с низким (по

модулю) параметром, для чего в смесь могут вводиться дубликаты уже существующих компонентов, позволяя добиваться большей точности находимых концентраций. Введение дубликатов помогает, помимо всего прочего, предотвращать переполнение при вычислении экспонент.

При использовании нестрогих ограничений ( $f(x) = e^{cx/\sigma}$ ) состав становится ближе к экви-

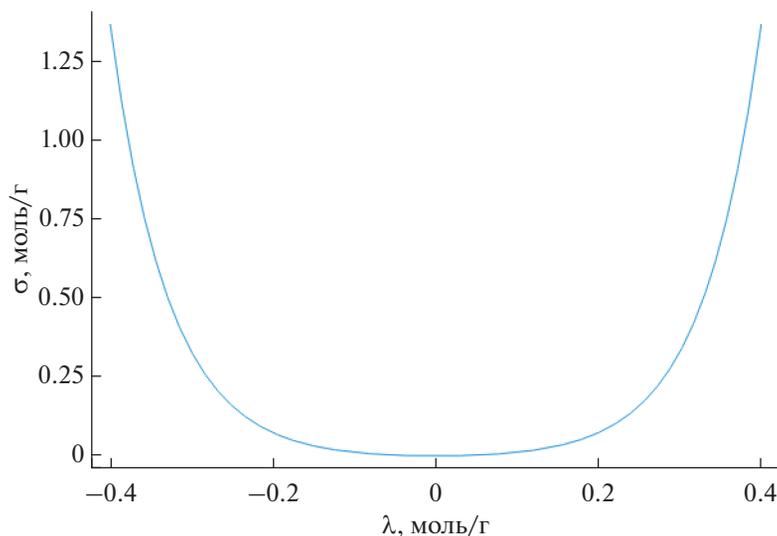


Рис. 2. Зависимость погрешности находимого параметра от значения параметра.

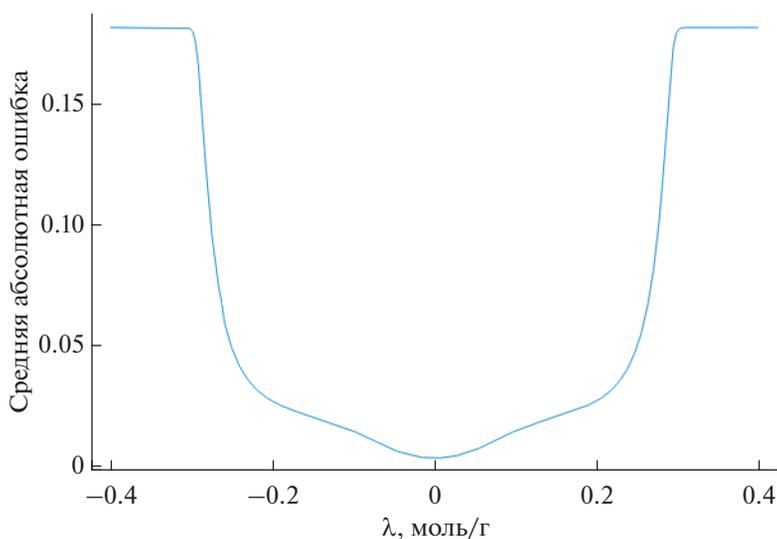


Рис. 3. Зависимость средней абсолютной ошибки определения концентрации от параметра модели.

молярному по сравнению с теми же значениями для строгих ограничений (рис. 4). Можно заметить, что показатель экспоненты в этой модели не содержит  $-1$  из строгих ограничений. Это не имеет принципиального эффекта на решение.

Несложно заметить, что четкие ограничения с параметром  $\lambda$  соответствуют нечетким ограничениями с  $-\varepsilon/\sigma$  (т.е. отличаются на постоянный множитель), а значит, производная молекулярной массы по  $\varepsilon$  будет:

$$M'(\varepsilon) = \frac{dM}{d\lambda} \frac{d\lambda}{d\varepsilon} = \frac{\text{Var}(M)}{\sigma}. \quad (32)$$

Тем самым,

$$\sigma_u^2 = \frac{1}{M'(\mu)} \sigma_M^2 \frac{1}{M'(\mu)} = \frac{\sigma_M^2 \sigma^2}{\text{Var}(M)^2}, \quad (32)$$

$$\sigma_u = \frac{\sigma \sigma_M}{\text{Var}(M)}. \quad (33)$$

В сущности это означает, что неопределенности перемножаются.

Введем в рассмотрение дополнительные измерения, скажем, среднюю долю углерода в смеси. Обычно,  $f(M, \omega) = f_1(M) \times f_2(\omega) = e^{-\lambda_1 M - \lambda_2 \omega}$ . Вычислим Якобиан. Для начала определимся с производными концентраций по параметрам модели:

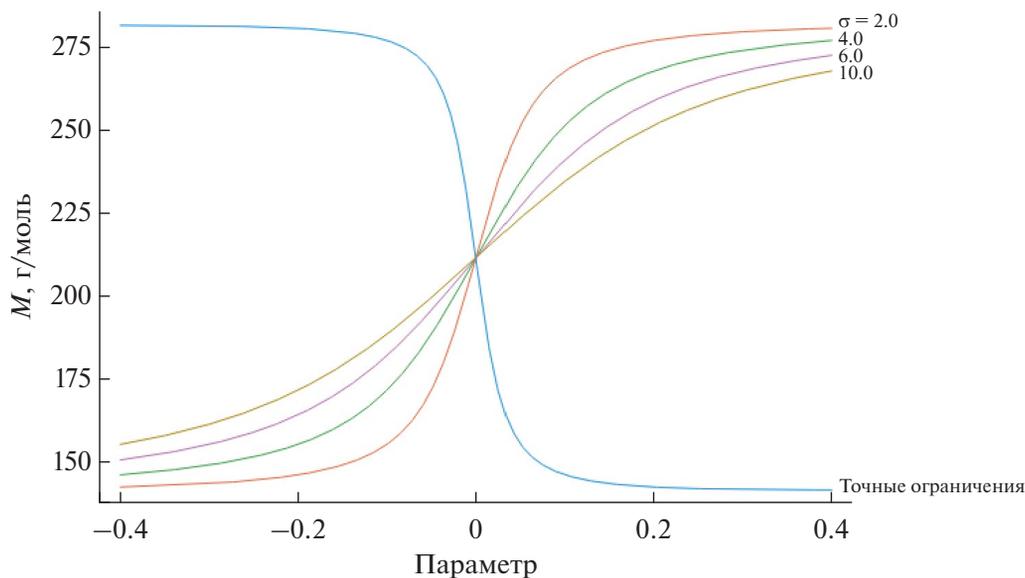


Рис. 4. Зависимость расчетной молекулярной массы смеси в зависимости от значения параметра модели для точных и неточных ограничений.

$$\frac{\partial x_i}{\partial \lambda_1} = \left( \frac{e^{-\lambda_1 M_i - \lambda_2 \omega_i}}{\sum e^{-\lambda_1 M_i - \lambda_2 \omega_i}} \right)'_{\lambda_1} = -M_i x_i + x_i \bar{M} = x_i (\bar{M} - M_i), \quad (34)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial \lambda_2} = \left( \frac{e^{-\lambda_1 M_i - \lambda_2 \omega_i}}{\sum e^{-\lambda_1 M_i - \lambda_2 \omega_i}} \right)'_{\lambda_2} = -\omega_i x_i + x_i \bar{\omega} = x_i (\bar{\omega} - \omega_i). \quad (35)$$

Тогда элементы Якобиана можно найти как

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial \lambda_1} = \left( \sum_{i=1}^N M_i x_i \right)' = -\text{Var}(M), \quad (36)$$

$$\frac{\partial \bar{M}}{\partial \lambda_2} = \left( \sum_{i=1}^N M_i x_i \right)' = \sum_{i=1}^N M_i x_i = \sum_{i=1}^N M_i x_i (\bar{\omega} - \omega_i) = \bar{M} (\bar{\omega} - \omega), \quad (37)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \lambda} = \left( \frac{\sum M_i \omega_i x_i}{\sum M_i x_i} \right)' = \left( \frac{\overline{M\omega}}{\bar{M}} \right)' = \frac{\overline{M\omega}' \bar{M} - \overline{M\omega} \bar{M}'}{\bar{M}^2} = \frac{\overline{M\omega}' - \omega \bar{M}'}{\bar{M}}, \quad (38)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \lambda_1} = \frac{\overline{M\omega}' + \omega \text{Var}(M)}{\bar{M}} = \frac{\overline{M\omega}' - \overline{M^2 \omega}}{\bar{M}}, \quad (39)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \lambda_2} = \frac{\overline{M\omega}' + \omega \text{Var}(M)}{\bar{M}} = \omega \left( \bar{\omega} + \frac{\text{Var}(M) - \overline{M\omega^2}}{\bar{M}} \right). \quad (40)$$

Тогда Якобиан будет равен

$$J = \begin{bmatrix} -\text{Var}(M) & \bar{M}(\bar{\omega} - \omega) \\ \frac{\overline{\omega M^2} - \bar{M}^2 \bar{\omega}}{\bar{M}} & \omega \left( \bar{\omega} + \frac{\text{Var}(M) - \bar{M} \bar{\omega}^2}{\bar{M}} \right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}, \quad (41)$$

а ковариационная матрица параметров

$$\text{cov}(\Delta p) = \frac{1}{(\det J)^2} \begin{bmatrix} D & -B \\ -C & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_M^2 & 0 \\ 0 & \sigma_\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D & -C \\ -B & A \end{bmatrix} = \frac{1}{(\det J)^2} \begin{bmatrix} D^2 \sigma_M^2 + B^2 \sigma_\omega^2 & -(DC \sigma_M^2 + AB \sigma_\omega^2) \\ -(DC \sigma_M^2 + AB \sigma_\omega^2) & C^2 \sigma_M^2 + A^2 \sigma_\omega^2 \end{bmatrix}. \quad (42)$$

А значит,

$$\sigma_{\lambda_1}^2 = \frac{D^2 \sigma_M^2 + B^2 \sigma_\omega^2}{(\det J)^2}, \quad (43)$$

$$\sigma_{\lambda_2}^2 = \frac{C^2 \sigma_M^2 + A^2 \sigma_\omega^2}{(\det J)^2}. \quad (44)$$

Видно, что дисперсия параметров может быть выражена как взвешенная сумма дисперсий измерений.

Может показаться достаточно контринтуитивно, что в выражении для неопределенности в параметре, отвечающем за молекулярную массу, фигурирует произведение неопределенности в экспериментальном определении молекулярной массы и производной массовой доли углерода по параметру, отвечающему за массовую долю углерода, но если переписать это выражение в следующем виде:

$$\sigma_{\lambda_1}^2 = \frac{\sigma_M^2}{\left(\frac{\det J}{D}\right)^2} + \frac{\sigma_\omega^2}{\left(\frac{\det J}{B}\right)^2} = \frac{\sigma_M^2}{\left(A - \frac{BC}{D}\right)^2} + \frac{\sigma_\omega^2}{\left(\frac{AD}{B} - C\right)^2}, \quad (45)$$

то можно заметить, что это достаточно естественное обобщение случая с одной переменной.

Ковариация параметров равна:

$$\text{cov}(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{-(DC \sigma_M^2 + AB \sigma_\omega^2)}{(\det J)^2}, \quad (46)$$

и коэффициент корреляции между параметрами будет равен:

$$r(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{-(DC \sigma_M^2 + AB \sigma_\omega^2)}{\sqrt{D^2 \sigma_M^2 + B^2 \sigma_\omega^2} \sqrt{C^2 \sigma_M^2 + A^2 \sigma_\omega^2}}. \quad (47)$$

Это выражение равно единице (по модулю) лишь тогда, когда якобиан вырожден, т.е. столб-

цы/строки являются линейно зависимыми. Это легко заметить, поняв, что данное выражение представляет собой скалярное произведение нормированных векторов.

#### Стохастическая реконструкция

Рассмотрим ранее приведенный пример со смесью нормальных парафинов, но в этот раз воспользуемся стохастической реконструкцией.

Предполагая, что длина парафинов подчиняется гамма-распределению, можно добиться любых допустимых значений молекулярной массы и доли углерода в смеси, варьируя среднее и дисперсию (рис. 5).

Можно заметить достаточно общую тенденцию для обоих свойств: они довольно сильно

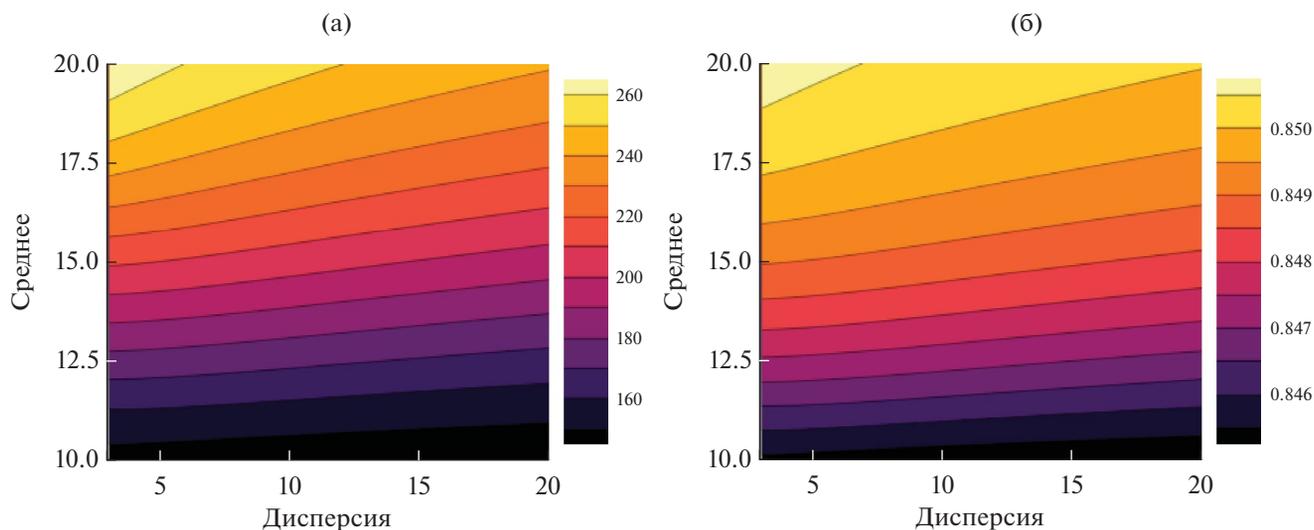


Рис. 5. Средняя молекулярная масса (а) и массовая доля углерода (б) смеси в зависимости от параметров модели.

меняются с изменением среднего и почти не меняются с изменением дисперсии, что не кажется удивительным, поскольку оба свойства в некотором смысле измеряют “среднее” поведение смеси.

В связи с этим сложно ожидать хоть какой-либо точности в определении параметров. Определитель матрицы Якоби в данном случае для большинства значений составляет порядка  $10^{-15}$  (т.е. близок к машинной точности), и коэффициент корреляции равен 1 (самое меньшее значение отстояло от единицы не более чем на  $5 \times 10^{-16}$ ). Расчетные значения логарифмов среднеквадратичных отклонений при  $\sigma_M = 1$  г/моль

и  $\sigma_\omega = 0.1$  мас. % показаны на рис. 6. Можно отчетливо видеть численную неустойчивость, вызванную почти сингулярным якобианом.

Если же использовать другое свойство, которое в большей степени характеризует дисперсию, то ошибка определения параметров будет заметно ниже. Например, если измерить долю отгона при двух температурах, можно найти произведение долей самой легкой и самой тяжелой частей. Несложно заметить, что для того, чтобы такая величина была большой, необходимо значительное количество легкой и тяжелой частей одновременно. Расчеты точности параметров модели в этом случае приведены на рис. 7. Вто-

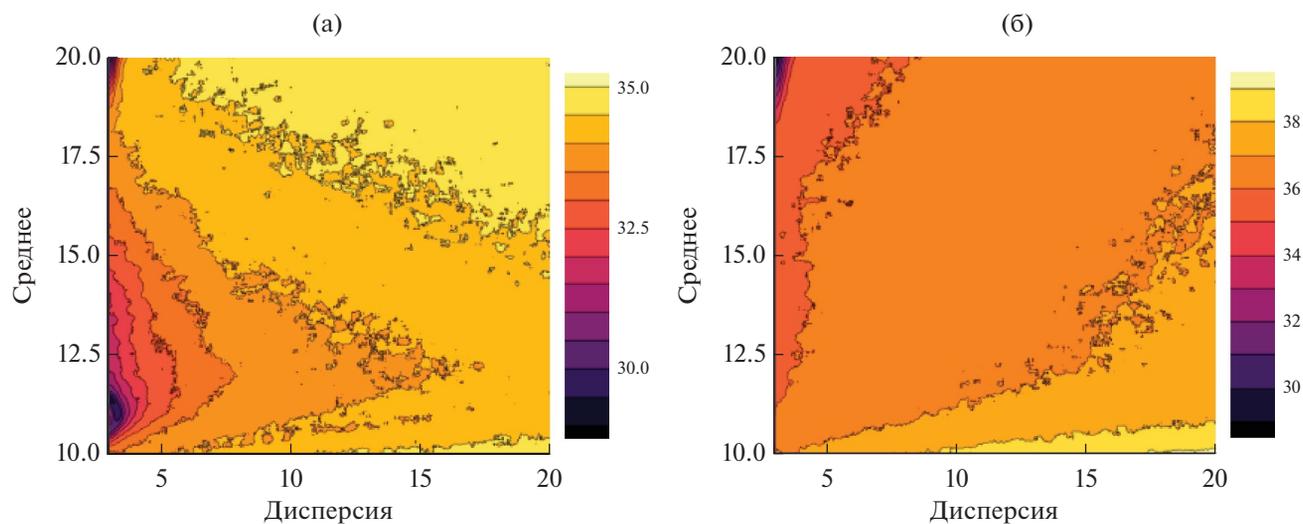


Рис. 6. Зависимость логарифма среднеквадратичного отклонения среднего (а) и дисперсии (б) в зависимости от истинных параметров модели.

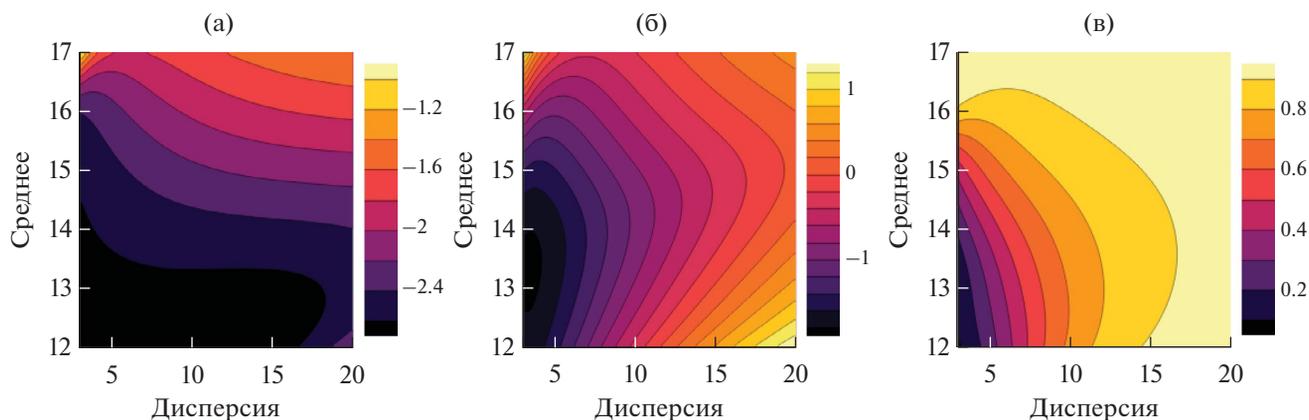


Рис. 7. Зависимость логарифма среднеквадратичного отклонения среднего (а), дисперсии (б) и коэффициент корреляции (в).

рым свойством выступало произведение суммарных концентраций  $C_{10}-C_{12}$  и  $C_{18}-C_{20}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнивая рис. 6 и 7, можно заметить, что рис. 7 существенной численной неустойчивости не наблюдается. Кроме того, значения оценки погрешностей меньше почти на 16 порядков.

Важно понимать, что оба набора данных могут быть с легкостью использованы для реконструкции и приведут к каким-то значениям параметров, которые не противоречат данным, но при этом в одном случае это решение будет значительно менее локализовано, что усложнит применение реконструированного состава для целей моделирования кинетики.

Предлагаемый метод не только дает возможность установить ситуации, в которых параметры модели на самом деле могут быть определены из экспериментальных данных, но и оценить то, насколько им можно доверять, тем самым позволяя подобрать методы анализа, необходимые для нахождения концентраций с требуемой точностью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование реконструированных составов для описания кинетики может очень сильно помочь в построении детальных кинетических моделей и дальнейшей оптимизации процессов, однако необдуманное применение этих подходов способно привести к абсурдным результатам. В связи с этим, необходимо тщательное исследование привлекаемых моделей.

В работе предложен достаточно общий взгляд на методы реконструкции и предложена формула, позволяющая оценивать точность найденных параметров. Несмотря на изобилие математических выкладок в самой работе, применение выдвинутой формулы на практике не должно вызывать трудностей при применении прямого автоматического дифференцирования / (многомерных) дуальных чисел для нахождения Якобиана. Численная нестабильность, возникающая при высокой корреляции выбранных методов анализа, сама по себе может свидетельствовать о малой надежности найденных параметров.

Знание точности параметров позволяет определить, в каких диапазонах могут варьироваться концентрации компонентов, не противореча экспериментальным данным, и соответственно решать, насколько выбранная модель может быть использована для описания кинетики.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Ахметов А.Ф., Коледин С.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 550. (Zaynullin R.Z., Koledina K.F.,

- Gubaydullin I.M., Ahmetov A.F., Koledin S.N.* Kinetic Model of Catalytic Gasoline Reforming with Consideration for Changes in the Reaction Volume and Thermodynamic Parameters // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 613. <https://doi.org/10.1134/S002315842004014X>)
2. *Заварухин С.Г., Яковлев В.А.* // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 5 С. 647. (*Zavarukhin S.G., Yakovlev V.A.* Mathematical Modeling of the Nonisothermal Pyrolysis of Sorghum Biomass Based on a Three-Component Kinetic Model // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. P. 688. <https://doi.org/10.1134/S0023158421050128>)
  3. *Zagoruiko A.N., Belyi A.S., Smolikov M.D., Noskov A.S.* // *Catal. Today.* 2014. V. 220–222. P. 168.
  4. *Temkin O.N., Zeigarnik A.V., Kuzmin A.E., Bruk L.G., Slivinskii E.V.* // *Russ. Chem. Bull.* 2002. V. 51. № 1. P. 1.
  5. *Ren Y., Liao Z., Sun J., Jiang B., Wang J., Yang Y., Wu Q.* // *Chem. Eng.* 2019. V. 257. P.761.
  6. *Hudebine D., Verstraete J.J.* // *Oil Gas Sci. Technol.* 2011. V. 66. № 3. P. 437.
  7. *Neurock M., Libanati C., Nigam A., Klein M.T.* // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. № 8. P. 2083.
  8. *Neurock M., Nigam A., Trauth D., Klein M.T.* // *Chem. Eng. Sci.* 1994. V. 49. № 24. P. 4153.

## A General Approach to Molecular Reconstruction Accuracy Estimation

N. A. Glazov<sup>1</sup>,\*, A. N. Zagoruiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, 5 Lavrentiev Ave.,  
Novosibirsk, 630090 Russia*

\**e-mail: glazov@catalysis.ru*

A generalization to a few molecular reconstruction methods has been proposed along with a general approach for the accuracy estimation of molecular reconstruction methods. The proposed algorithm estimates the covariance matrix of model parameters based on the matrix of calculated property derivatives with respect to the model parameters and the covariance matrix of measurement error, which allows one to estimate the concentration range in which the solution will not violate collected experimental data. The proposed algorithm is especially easy to use when forward automatic differentiation is employed to find derivatives.

**Keywords:** mathematical modeling, molecular reconstruction, entropy maximization, stochastic reconstruction, accuracy

### FUNDING

The article was supported by program no. FWUR-2024-0037 of the Ministry of Science and Higher Education of Russia for Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis.

УДК 544.478.02 +03

## СТРУКТУРА И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ, В ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ФИШЕРА–ТРОПША

© 2024 г. М. Е. Маркова<sup>a, b, \*</sup>, А. А. Степачёва<sup>a</sup>, А. В. Быков<sup>a</sup>,  
Ю. В. Ларичев<sup>c</sup>, В. Ю. Долуда<sup>a</sup>, О. П. Ткаченко<sup>d</sup>, М. Г. Сульман<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет,  
наб. Афанасия Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия

<sup>b</sup>ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

<sup>c</sup>ФИЦ ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>d</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,  
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.08.2024 г.

После доработки 14.11.2024 г.

Принята к публикации 15.11.2024 г.

Современные разработки в области создания топлива из альтернативных источников направлены на получение жидких углеводородов бензинового ряда с высоким выходом. Синтез Фишера–Тропша (СФТ) – это известный более ста лет метод, позволяющий получать широкий спектр углеводородов из оксидов углерода и водорода. В настоящей работе синтезированы три металлосодержащие каталитические системы, нанесенные на сверхштитый полистирол (СПС) (2% Fe–СПС 1% Ru–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС) методом осаждения в субкритической воде, и изучено их каталитическое действие в процессе жидкофазного СФТ. Добавление Ru к Fe-содержащему катализатору приводит к увеличению диспергации частиц активной фазы и, соответственно, повышению активности каталитической системы. Биметаллический катализатор 2% Fe–1% Ru–СПС показал каталитическую активность в 1.5 раза выше по сравнению с образцом 2% Fe–СПС, селективность по отношению к алканам C5–C11 составила 98.5 мол. %. На основании данных кинетических экспериментов и физико-химического исследования биметаллического катализатора в работе предложена схема процесса жидкофазного синтеза Фишера–Тропша.

**Ключевые слова:** синтез Фишера–Тропша, сверхштитый полистирол, железо, рутений, осаждение в субкритической воде

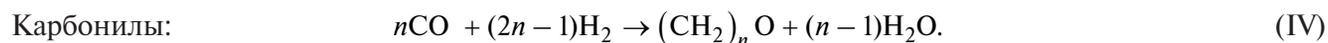
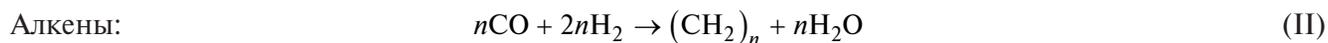
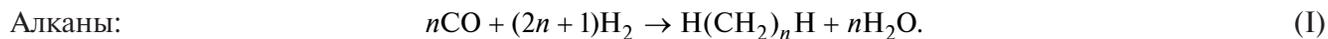
**DOI:** 10.31857/S0453881124050057, **EDN:** QVMMUE

### ВВЕДЕНИЕ

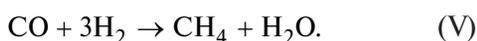
Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода является в настоящее время одним из наиболее актуальных процессов. Процесс Фишера–Тропша (СФТ) позволяет получать газообразные, жидкие и твердые углеводороды с различным числом атомов углерода. Современные исследования сосредоточены главным образом на производстве жидких бензиновых углеводородов с высоким выходом, поэтому ученые работают над созданием новых высокоэффективных и стабильных катализаторов для СФТ [1, 2].

Хотя этот процесс был разработан более 100 лет назад, в последние десятилетия интерес к нему возрос [3–5] из-за истощения природных энергетических ресурсов и необходимости снижения экологического воздействия на окружающую среду [6–9].

Процесс СФТ представляет собой реакцию полимеризации мономерных блоков, образованных из водорода и монооксида углерода на поверхности катализатора. Состав продуктов зависит от условий проведения процесса и типа катализатора [10]. Реакции (I)–(IV) в синтезе Фишера–Тропша протекают одновременно.

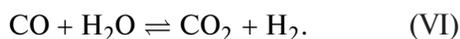


Отдельно рассматривают реакцию образования метана как нежелательного продукта синтеза Фишера–Тропша. Она протекает по уравнению (V):



С повышением температуры процесса скорость образования метана возрастает.

В процессе синтеза Фишера–Тропша также идет реакция конверсии водяного газа (уравнение (VI)), которая является обратимой и в зависимости от условий протекания процесса, соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  и используемого активного металла может приводить либо к образованию воды, либо к увеличению выхода  $\text{CO}_2$ :



Известные механизмы СФТ основаны на способностях частиц активной фазы катализатора хемосорбировать монооксид углерода в ассоциативной или диссоциативной форме. В зависимости от структуры образованных мономерных звеньев и поверхностных реакций, происходящих на каталитически активных частицах, различают карбеновый механизм, внедрение CO, гидроксикарбеновый механизмы и алкилиденный механизм [11]. В литературе эти схемы рассматриваются при использовании монометаллических катализаторов и в газофазном режиме.

В последнее время наблюдается тенденция модифицировать каталитические системы с помощью металлов. Для железосодержащих катализаторов наиболее часто используемыми промоторами являются ионы щелочных металлов, которые воздействуют на электронную структуру железа, стимулируют хемосорбцию CO и замедляют адсорбцию  $\text{H}_2$ , снижая скорость процесса Фишера–Тропша, но увеличивая молекулярную массу получаемых продуктов и выход олефинов. Также было обнаружено, что ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  повышают активность железных катализаторов как

в процессе Фишера–Тропша, так и в конверсии водяного пара.  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Li}^+$ , в свою очередь, при низком содержании CO могут выступать в роли каталитических ядов [12–14]. Положительное влияние марганца на железные катализаторы заключается в увеличении дисперсности металла и повышении селективности в отношении легких алкенов [15, 16].

При добавлении калия в катализаторы на основе железа возрастает скорость и изменяется распределение продуктов реакции Фишера–Тропша, что приводит к росту содержания альдегидов и разветвленных углеводородов, а также подавляются процессы гидрирования и изомеризации олефинов. Кроме того, снижается образование метанола.

Введение меди и рутения увеличивает плотность активных центров, уменьшая расстояние для диффузии кислорода в кристаллической решетке  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при переходе от оксида к карбиду, что обеспечивает более высокую стационарную скорость в газофазном синтезе Фишера–Тропша [17–19]. Важно отметить, что модификация поверхности этими металлами понижает температуру восстановления частиц железа, предотвращая их спекание и повышая стабильность катализатора [20–22].

Хотя допированные системы на основе железосодержащих частиц достаточно хорошо изучены в газофазном процессе, сведений о их поведении в жидкофазном синтезе недостаточно. В настоящей работе методом осаждения в субкритической воде были синтезированы три металлсодержащие каталитические системы: 1% Ru–СПС, 2% Fe–СПС, 2% Fe–1% Ru–СПС. Каталитическое действие полученных систем было изучено в процессе жидкофазного СФТ. Несмотря на широкую распространенность газофазного процесса, жидкофазный СФТ имеет множество преимуществ, среди которых возможность эффективного теплоотвода вследствие высокой экзотермичности реакции, ингибирование по-

бочных процессов и деактивации катализатора, а также возможность получения разветвленных углеводородов за счет реадсорбции низкомолекулярных продуктов и их включение в механизмы роста цепи.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез каталитических систем*

Нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) MN-270 (Macronet MN-270, Purolight Inc., Великобритания), предварительно промытый ацетоном и высушенный при температуре  $70 \pm 1^\circ\text{C}$  в течение 8 ч, использовали в качестве носителя для получения каталитических систем. Синтез катализаторов проводили в реакторе высокого давления Parr-4307 из нержавеющей стали ("Parr Instrument", США). В колбу реактора помещали 1.000 г подготовленного носителя с размером гранул 60–80 мкм и 15 мл дистиллированной воды с расчетными количествами прекурсора металла и минерализатора ( $\text{NaHCO}_3$ , "Х.Ч.", "Реахим", Россия). При синтезе биметаллических систем соли-предшественники металлов загружались в реактор одновременно. В качестве прекурсоров металлов применяли гексагидрат нитрата железа(III) и дигидрат гидроксохлорида рутения(IV) (оба производства ООО "Аурат", Москва, Россия). Условия синтеза были выбраны в соответствии с нашими предыдущими работами [23, 24]. Реактор герметизировали и трижды продували азотом, а затем азот заменяли водородом. Реакционную смесь нагревали до  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  при давлении водорода  $6.0 \pm 0.1$  МПа и перемешивали при 750 об/мин в течение 15 мин. Сразу по окончании процесса осаждения давление в реакторе снижали и охлаждали его до комнатной температуры. Реакционную массу отфильтровывали и промывали дистиллированной водой для удаления хлорид- или нитрат-ионов. Полученные каталитические системы высушивали на воздухе при температуре  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

### *Характеризация образцов*

Удельную площадь поверхности, пористость и распределение пор по размерам синтезированных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием Beckman Coulter™ SA 3100™ ("Coulter Corporation", США). Перед анализом образцы дегазировали в аппарате Beckman Coulter™ SA-PREP™ ("Coulter Corporation", США) при

температуре  $120^\circ\text{C}$  в вакууме в течение 1 ч. В ходе анализа применяли следующие модели: Ленгмюра, Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), Баррета–Джойнера–Халенды,  $t$ -график. Распределение пор рассчитывали по уравнению Харкинса–Юра.

Для оценки размера и распределения частиц применяли метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Для получения данных МУРР использовали микродифрактометр S3 MICRO ("Necus", США) с точечной коллимацией и медным излучением ( $\text{CuK}_\alpha$ , 50 Вт). Рентгенограммы регистрировали в интервале векторов  $q$  от 0.01 до  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ , где  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ . Образцы для исследования помещали в 1.5 мм стеклянный капилляр с толщиной стенок 0.01 мм. Для исключения влияния остаточного рассеяния от пористого СПС образец пропитывали по влагоемкости контрастером с заведомым избытком [25]. Для каждого образца подходящую плотность подбирали экспериментально. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения ATAS с использованием сферического форм-фактора.

Состав поверхности образцов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС 2403 М-Т (СКБ АП РАН), оснащенного анализатором энергий PNOIBOS 100-5MCD ("Specs", Германия) и источника рентгеновских лучей XR-50 ("Specs", Германия). Для фотоэлектронного возбуждения применяли характеристическое  $\text{MgK}_\alpha$ -излучение ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Мощность источника излучения – 250 Вт. Спектры записывали при давлении  $2 \times 10^{-6}$  Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов [26]. В качестве референтного пика был использован пик  $\text{C1s}$  (285.0 эВ). Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с шагом по энергии 0.05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ, что соответствует полной ширине на половине высоты фотоэлектронного пика  $\text{Ag}3d_{5/2}$  (0.85 эВ). Математическое моделирование полученных данных проводили с применением программного обеспечения Casa XPS.

Рентгенограммы были получены на дифрактометре "ARL X'TRAA" ("Thermo Fisher Scientific", Швейцария) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  (длина волны  $1.5418 \text{ \AA}$ ). Анализ осуществляли в диапазоне  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $90^\circ$  с ин-

тервалом  $0.05^\circ$ . Время интегрирования составляло 5 с. Области когерентного рассеяния для нанокристаллов оценивали с помощью уравнения Шеррера.

ИК-спектры диффузного отражения СО изучали на спектрометре Protégé 460 (“Nicolet”, США) с приставкой диффузного отражения в диапазоне от  $6000$  до  $400$   $\text{см}^{-1}$  с шагом  $4$   $\text{см}^{-1}$ . Перед измерением порошкообразные образцы вакуумировали в течение 3 ч при комнатной температуре. В качестве молекулы-теста использовали монооксид углерода, который адсорбировали при комнатной температуре и давлении 20 Торр.

Хемосорбцию СО и  $\text{H}_2$  проводили на приборе AutoChem HP (“Micromeritics Ltd.”, США). Анализ выполняли в диапазоне температур  $30$ – $300^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  с последующей выдержкой при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Количество десорбированного газа оценивали по предварительно построенным калибровочным зависимостям.

#### Тестирование образцов в синтезе Фишера–Тропша

Тестирование синтезированных катализаторов в СФТ осуществляли в периодическом режиме с использованием *n*-додекана. За счет высокой температуры кипения и теплопоглощающей способности применение растворителя позволяет отводить тепло реакции от поверхности катализатора, предотвращая его спекание. Синтез проводили в реакторе Parq-4307 (“Parq Instrument”, США), соединенном с газовым хроматографом Кристаллюкс 4000М (“МетаХром”, Россия). 10 мл *n*-додекана и расчетное количество синтезированных образцов помещали в реакторную ячейку объемом 25 мл. В экспериментах массу катализатора варьировали в зависимости от содержания металла таким образом, чтобы обеспечить мольное соотношение СО/металл = 273. Реактор герметизировали, продували азотом и нагревали до  $200^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании со скоростью 150 об/мин. Затем азот в реакторе заменяли смесью СО и  $\text{H}_2$  в мольном соотношении 1 : 4 и увеличивали скорость перемешивания до 750 об/мин. Давление синтез-газа составляло 2.0 МПа. Отбор проб производили в конце процесса с изменением времени реакции.

Образцы жидкой фазы анализировали методами газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием хроматомасс-спектрометра QP2010S (“Shimadzu”, Япония), а также газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс 4000М

(“МетаХром”, Россия). Концентрации компонентов жидкой фазы оценивали с помощью предварительно построенных калибровочных зависимостей по абсолютным концентрациям по основным продуктам.

Селективность продукта ( $S$ , %) была рассчитана на основе углеродного баланса по уравнению (1):

$$S = \frac{n_{\text{C(продукта)}}}{n_{\text{C(израсх)}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $S$  – селективность, %;  $n_{\text{C(продукта)}}$  – количество углерода в образовавшемся продукте, моль;  $n_{\text{C(израсх)}}$  – количество израсходованного углерода, определяемое по формуле (2), моль.

$$n_{\text{C(израсх)}} = n_{\text{C}_0} - n_{\text{C}_\tau}, \quad (2)$$

где  $n_{\text{C}_0}$  – количество углерода, внесенного в реактор в виде СО, моль;  $n_{\text{C}_\tau}$  – количество углерода в СО в момент времени  $\tau$ , моль.

Конверсию СО ( $X$ , %) и начальную скорость реакции ( $R_0$ , моль $_{\text{CO}}$   $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) рассчитывали в соответствии с уравнениями (3) и (4).

$$X = \frac{n_{\text{C}_0} - n_{\text{C}_\tau}}{n_{\text{C}_0}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$R_0 = \frac{n_{\text{C}_0} - n_{\text{C}_3}}{m_{\text{cat}} \times \Delta\tau}, \quad (4)$$

где  $n_{\text{C}_3}$  – количество СО после 3 ч реакции, моль;  $m_{\text{cat}}$  – масса катализатора, г;  $\Delta\tau$  – время реакции (3 ч).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что сверхсшитый полистирол является микромезопористым материалом с преобладанием микропор [27–29]. Как сообщалось ранее, осаждение металлсодержащей фазы методом осаждения в субкритической воде приводит к изменению пористости полимера, а именно к увеличению процентного содержания мезопор и формированию бимодального распределения пор по размерам [23, 30, 31]. При нанесении Fe или Ru на СПС наблюдается незначительное снижение удельной площади поверхности на 10–20% (табл. 1) за счет формирования частиц металлсодержащей фазы в порах и на поверхности и закупорки “устьев” пор, но в меньшей степени, чем у катализаторов, полученных методом влажной пропитки [32, 33]. Для образца 2% Fe–1% Ru–СПС сокращение удельной площа-

**Таблица 1.** Объем пор и удельная поверхность синтезированных образцов

Образец	Общий объем пор, мл/г	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г			
		модель Ленгмюра	модель БЭТ	t-график	
				мезо- и макропоры	микропоры
СПС	0.89	1276	1163	247	915
2% Fe–СПС	0.82	1076	948	228	749
1% Ru–СПС	0.85	1179	1048	236	806
2% Fe–1% Ru–СПС	0.88	1217	1092	264	821

ди поверхности по сравнению с исходным СПС не превышает 6% (табл. 1).

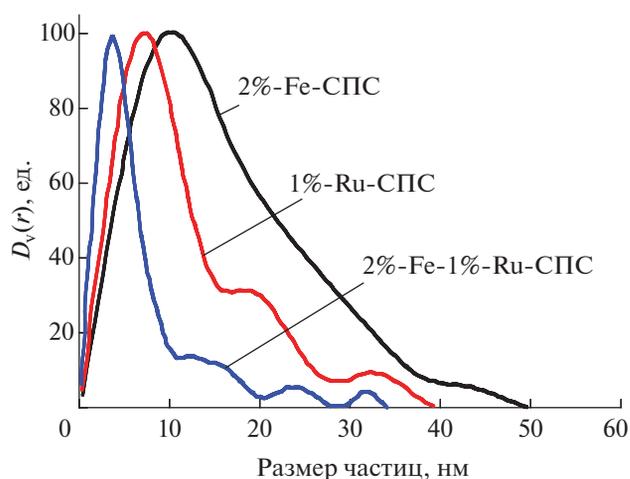
Для оценки размера металлсодержащих кристаллов был проведен анализ МУРР. На рис. 1 представлены кривые распределения частиц по размерам для моно- и биметаллических систем. Все синтезированные каталитические системы характеризуются мультимодальным распределением частиц по размерам. Для 1% Ru–СПС были обнаружены частицы со средним размером 8, 20 и 34 нм с преобладанием кристаллов до 10 нм. 2% Fe–СПС, наоборот, характеризуется широким распределением частиц по размерам от 5 до 50 нм с отчетливым сдвигом в сторону более крупных агрегатов. Это хорошо согласуется с литературными данными, так как известна тенденция Fe к агрегации в процессе осаждения и сушки при синтезе катализатора. Добавление 1 мас. % Ru к системе, содержащей Fe, приводит к резкому уменьшению размера частиц до 5 нм, что способствует повышению каталитической активности. При этом наблюдается присутствие частиц со средним размером 10–20, 23 и 32 нм.

Для изучения последовательного осаждения металлсодержащих фаз в процессе синтеза катализаторов было проведено исследование методом рентгеновской дифракции. На рис. 2а представлены дифрактограммы для образцов 1% Ru–СПС и СПС. Для образца 1% Ru–СПС характерны уширенные рефлексы, которые можно отнести структуре металлического рутения. Размер ОКР для частиц Ru, определенный по формуле Шеррера, составляет 7.2 нм. На вставке рис. 2а показана разностная дифрактограмма, на которой видно наличие узкого рефлекса с положением примерно 36°, который относится к структуре RuO<sub>2</sub> [34, 35].

На дифрактограмме образца 2% Fe–1% Ru–СПС (рис. 2б) присутствуют рефлексы, которые

характерны для структуры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [36–40]. Размер ОКР для частиц оксида железа(III) равен 31 нм, а параметр ячейки *a* – 8.38 Å. Также на дифрактограмме имеются уширенные пики, которые можно отнести к структуре металлического рутения. Размер ОКР для частиц Ru составляет 2.8 нм.

На дифрактограмме образца с увеличенным до 10 мас. % содержанием железа обнаружены пики, соответствующие двум формам оксида железа – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (красный цвет) и γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (черный цвет) – в соотношении 2.7 : 1. Измеренные параметры *a* для железосодержащих образцов в нашем случае равны 8.39–8.37 Å, а размер ОКР – 37 нм. Из-за высокой интенсивности рефлексов оксидов железа рефлексы рутения и его оксида уже не идентифицируются. Это позволяет предположить, что рутений и оксид рутения представляют собой центры зародышеобразования для соединений железа. Последние в свою очередь препятствуют дальнейшему росту кристаллов рутения.



**Рис. 1.** Распределение частиц по размерам, полученное методом МУРР для образцов 2% Fe–СПС, 1% Ru–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС.

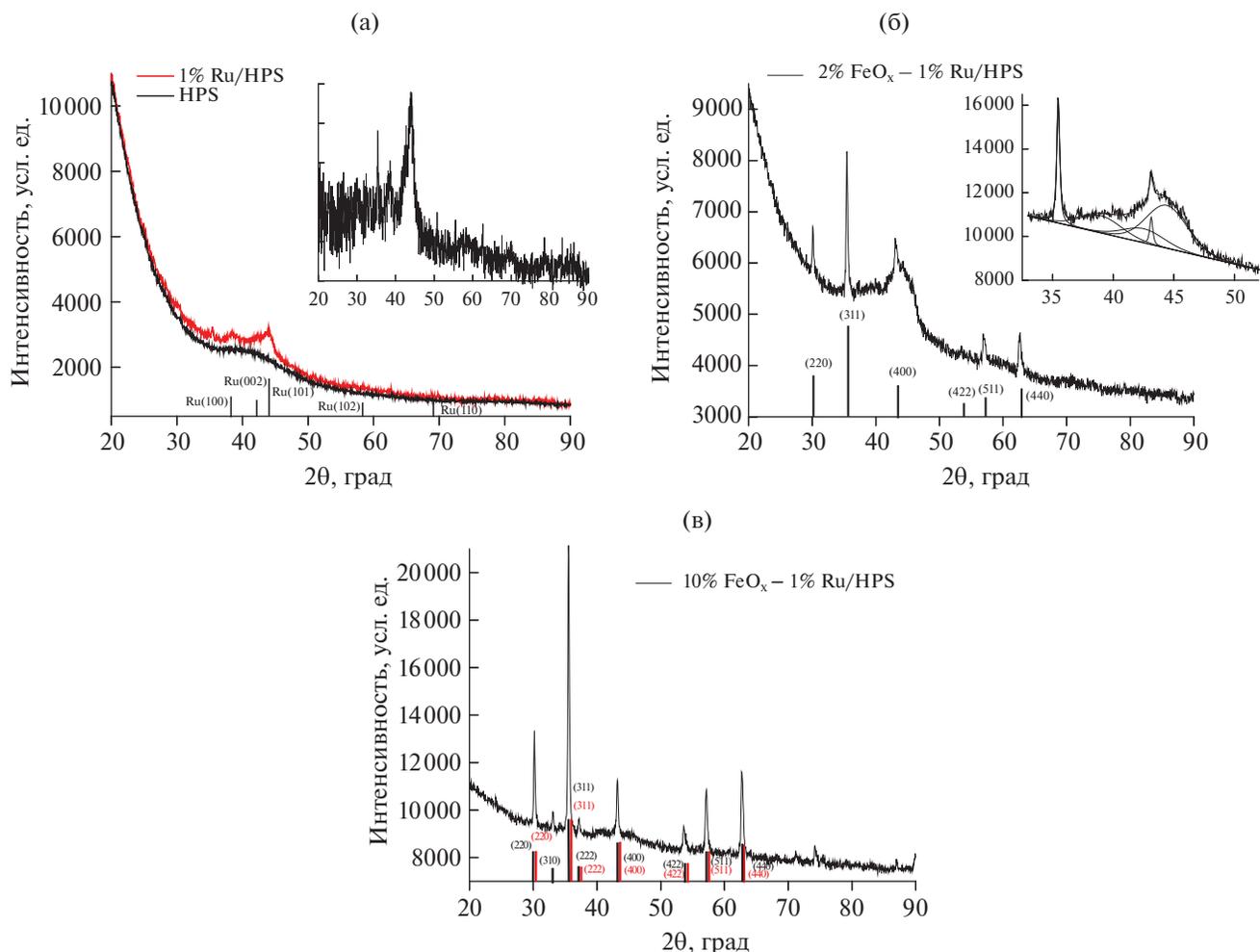


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: СПС и 1% Ru–СПС (а), 2% Fe–1% Ru–СПС (б) и 10% Fe–1% Ru–СПС (в).

Для изучения поверхностного состава металлосодержащей фазы были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (табл. 2). Поверхность исходного полимера содержит следовые количества Cl, Si, S и N, которые являются типичными загрязнителями поверхности, а также могут быть побочными продуктами синтеза полимера. В спектрах композитов зарегистрировано присутствие углерода и кислорода — основных компонентов полимерного носителя, а также Na, Fe и Ru на поверхности, полосы Cl, Si, S и N не наблюдаются. Из табл. 2 видно, что поверхностная концентрация Fe возрастает с 0.36 до 0.72 ат. % для моно- и биметаллических образцов соответственно. Это объясняется увеличением дисперсности металлосодержащей фазы при добавлении Ru к Fe в процессе синтеза. Кроме того, формирование крупных агломератов в “устьях” пор полимера, согласно анализам БЭТ и МУРР, может препятствовать их определению методом рент-

геновской спектроскопии. Для Ru, напротив, отмечается небольшое снижение поверхностной концентрации (с 1.74 до 1.65 ат. % для моно- и биметаллических образцов соответственно). Также был проанализирован биметаллический образец после жидкофазного синтеза Фишера–Тропша, для которого зафиксировано снижение концентрации обоих металлосодержащих фаз, что связано с наличием на поверхности активной фазы композита адсорбированных продуктов реакции.

На рис. 3 приведены спектры высокого разрешения подуровней Fe2p, Cl1s и Ru3d для образцов 2% Fe–СПС, 1% Ru–СПС, 2% Fe–1% Ru–СПС, а также каталитической системы 2% Fe–1% Ru–СПС-отр после синтеза Фишера–Тропша. Данные математического моделирования подуровня Fe2p (рис. 3а и 3в) указывают на то, что как в моно-, так и в биметаллическом композите железо на поверхности представлено

**Таблица 2.** Состав поверхности исследуемых образцов по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Элемент, полоса	Содержание на поверхности, ат. %			
	СПС	2% Fe–СПС	2% Fe–1% Ru–СПС	2% Fe–1% Ru–СПС-отр
Углерод, C1s	79.18	92.63	90.15	92.20
Кислород, O1s	17.68	6.80	7.32	6.74
Хлор, Cl2p	1.35	–	–	–
Кремний, Si2p	0.43	–	–	–
Сера, S2p	0.32	–	–	–
Азот, N1s	1.04	–	–	–
Натрий, Na1s	–	0.21	0.16	0.1
Железо, Fe2p	–	0.36	0.72	0.31
Рутений, Ru3d	–	–	1.65	0.65

Прочерки означают, что соответствующие элементы не обнаружены.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  [41, 42]. Последний образуется в процессе синтеза в атмосфере водорода. Стоит отметить, что в СФТ состав поверхности железосодержащей фазы не изменяется (рис. 3д). Математическое моделирование подуровня Ru (рис. 3б, 3г) показывает наличие Ru(0), RuO<sub>2</sub> и Ru(OH)<sub>3</sub> на поверхности образцов 1% Ru–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС [43, 44]. На поверхности отработанного образца (рис. 3е) содержание металлического рутения увеличивается в два раза по сравнению с исходным, что связано с восстановлением оксида рутения в ходе синтеза Фишера–Тропша.

Изучение природы каталитически активных центров проводили с использованием ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО. В ИК-спектрах композита 1% Ru–СПС (рис. 4а) обнаруживаются две широкие низкоинтенсивные полосы при 2136 и 2105 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям молекул СО, адсорбированных на окисленном Ru в виде комплексов Ru<sup>n+</sup>(СО)<sub>3</sub> [45–47]. В спектре образца 2% Fe–СПС (рис. 4б) присутствует одна широкая низкоинтенсивная полоса поглощения при 2149 см<sup>-1</sup>, отвечающая валентным колебаниям молекул СО, адсорбированных в виде трикарбонила на катионах Fe<sup>2+</sup> [48]. В спектре биметаллического катализатора (рис. 4в) наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям молекул СО, адсорбированных на катионах Ru<sup>4+</sup> (2134 и 2108 см<sup>-1</sup>) и Fe<sup>2+</sup> (2145 см<sup>-1</sup>), в виде трикарбониллов. В отличие от монометаллических образцов, в спектре биметаллического катализатора появляется полоса при 2166 см<sup>-1</sup>, принадлежащая валент-

ным колебаниям СО, адсорбированного на катионах Fe<sup>2+</sup> в недиссоциированной форме [49].

Каталитическое действие синтезированных композитов в СФТ изучено в периодическом режиме с использованием n-додекана в качестве растворителя. Для этого были проведены эксперименты по указанной выше методике и построены кинетические кривые расходования СО и H<sub>2</sub> (рис. 5). В синтезе Фишера–Тропша помимо активности большое внимание уделяется молекулярно-массовому распределению продуктов. В рамках настоящей работы жидкие углеводороды бензинового и керосинового ряда были выбраны в качестве целевых продуктов. Для оценки эффективности исследуемых катализаторов помимо скорости процесса оценивали также суммарную селективность образования алканов C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub>, рассчитанную по формуле (1).

Для всех образцов в течение первых 2 ч наблюдается линейное расходование реагентов во времени, после чего следует замедление скорости реакции, что характерно для процессов, проводящихся в периодическом режиме. Полная остановка реакции после 6 ч процесса может быть объяснена ингибирующим действием продуктов СФТ, в частности воды [50–52].

Различия в каталитической активности (R<sub>0</sub>) образцов заметны при анализе начальных участков кинетических кривых. Конверсия СО и селективность были рассчитаны через 6 ч после начала процесса. Результаты представлены в табл. 3.

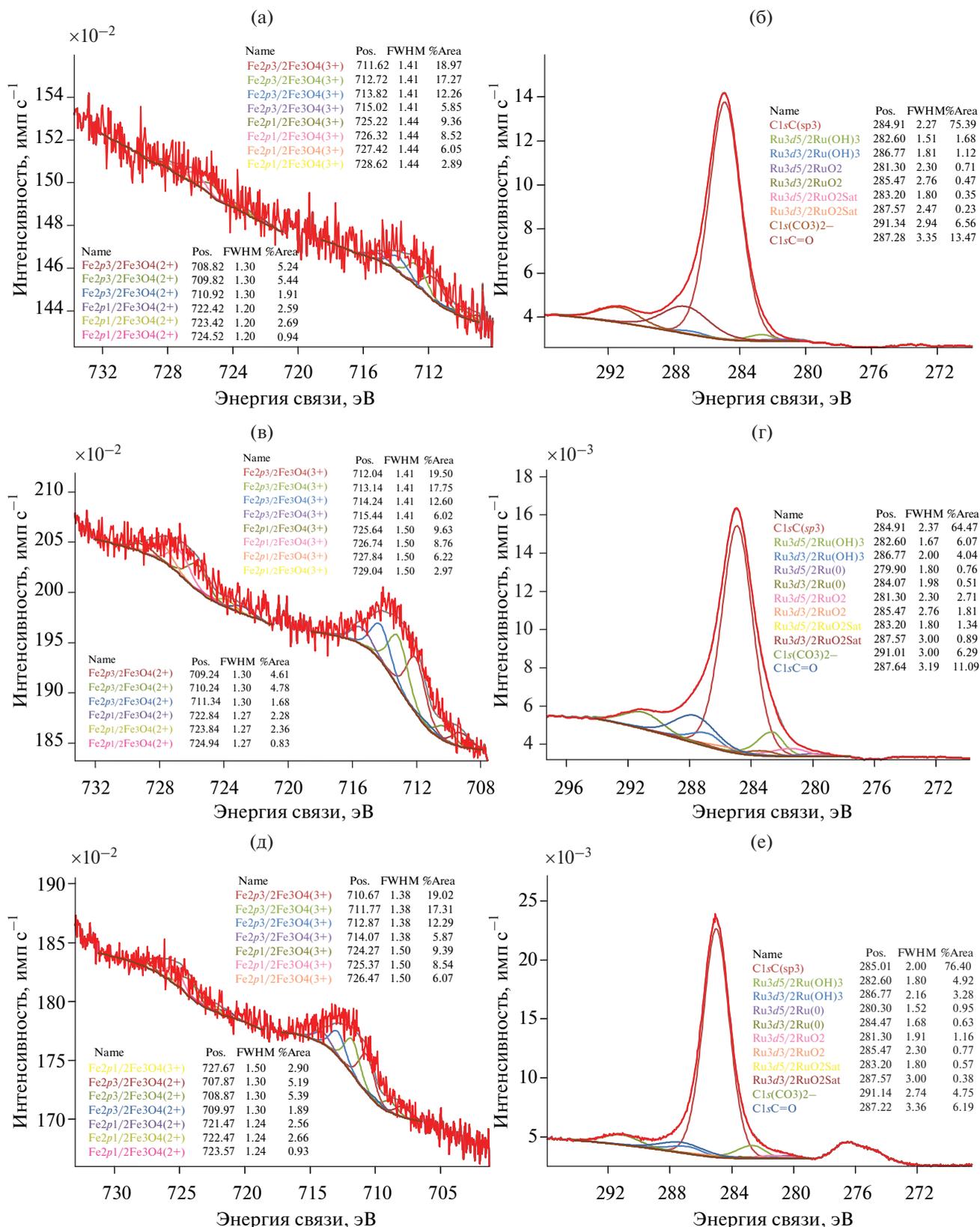


Рис. 3. Спектры высокого разрешения для подуровней Fe2p и Ru3d для образцов 2% Fe–СПС (а), 1% Ru–СПС (б), 2% Fe–1% Ru–СПС (в, г) и 2% Fe–1% Ru–СПС-отр (д, е).

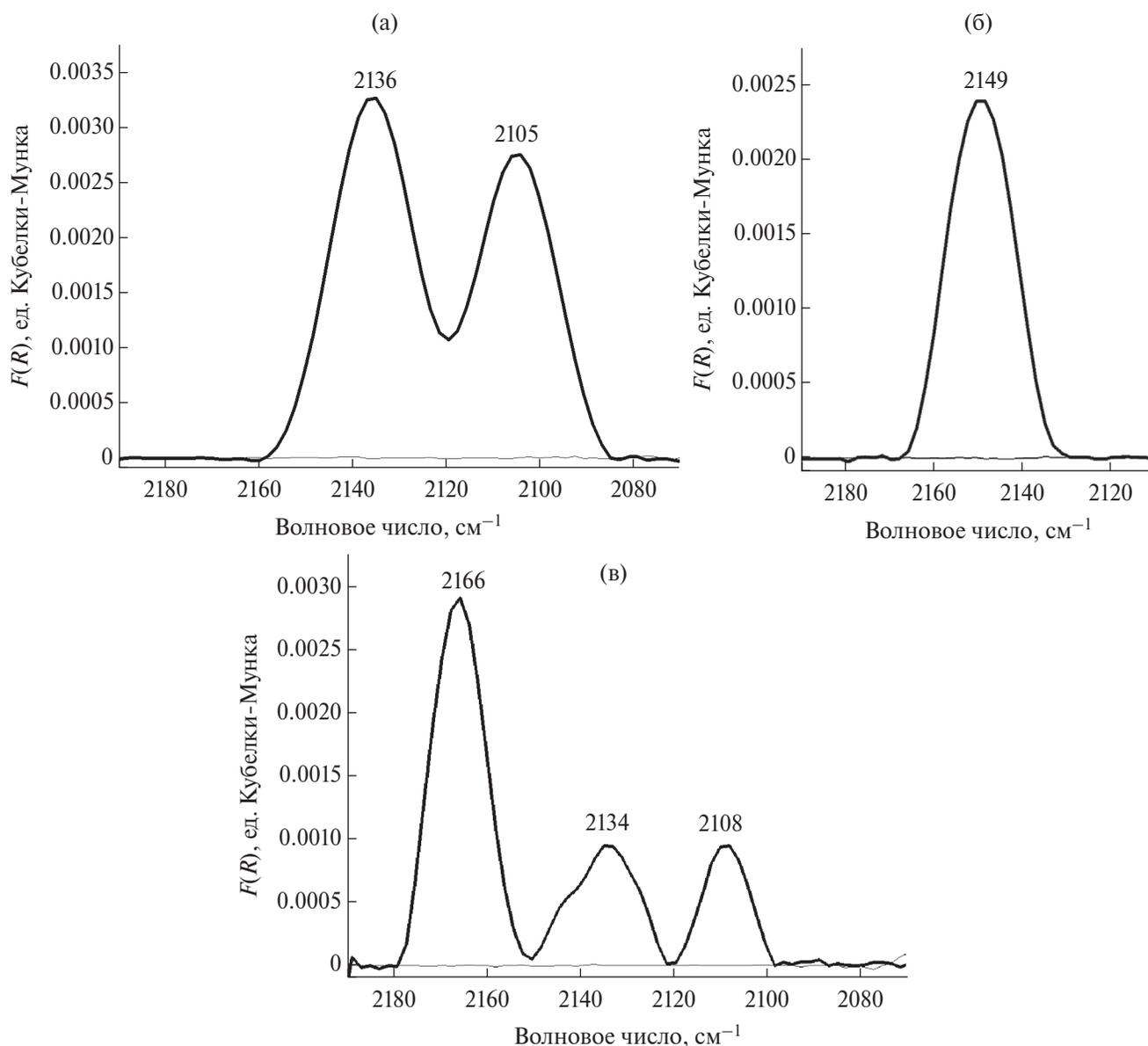


Рис. 4. ИК-спектры диффузного отражения адсорбции СО для образцов 1% Ru-СПС (а), 2% Fe-СПС (б) и 2% Fe-1% Ru-СПС (в).

Из данных табл. 3 следует, что активность монометаллического железосодержащего катализатора ниже по сравнению с таковой рутенийсодержащего и биметаллического образцов. Конверсия СО для системы 2% Fe-СПС составляет 24.5 мол. %. Кроме того, в присутствии 2% Fe-СПС в продуктах СФТ наблюдается высокая концентрация низкомолекулярных алканов (9.5 мол. %), кислородсодержащих соединений (15.8 мол. %) и олефинов (2.2 мол. %). Активность и селективность образования алканов  $\text{C}_5\text{--C}_{11}$  для композита 1% RuСПС оказалась выше по сравнению с 2% Fe-СПС. Однако значительная концентрация парафинов в про-

дуктах, характерная для рутенийсодержащего образца, приводит к тому, что конечный продукт обладает плохими низкотемпературными свойствами. В присутствии 2% Fe-1% Ru-СПС начальная скорость реакции и конверсия СО выше по сравнению с другими образцами. Суммарная селективность образования алканов  $\text{C}_5\text{--C}_{11}$  сопоставима с таковой для катализатора 1% Ru-СПС. Кроме того, наблюдается снижение концентрации кислородсодержащих продуктов и олефинов по сравнению с монометаллической железосодержащей системой, что указывает на более высокую скорость процессов гидрирования. Основные продукты СФТ в при-

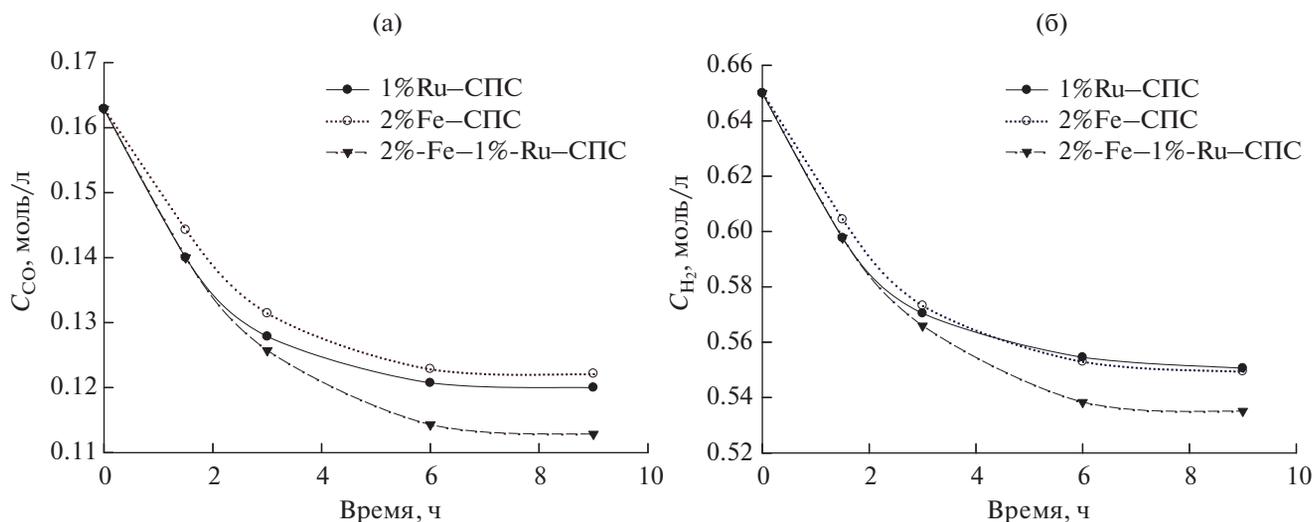


Рис. 5. Кинетические кривые расходования CO (а) и H<sub>2</sub> (б) в синтезе Фишера–Тропша в присутствии катализаторов 1% Ru–СПС, 2% Fe–СПС и 2% Fe–1% Ru–СПС.

сутствии биметаллического катализатора – гексаны и октаны, получающиеся с селективностью 12.8 и 51.0 мол. % соответственно. Так как одной из главных проблем СФТ является образование линейных парафинов, необходимо отметить, что при использовании синтезированной в настоящей работе биметаллической каталитической системы в продуктах содержатся значительные количества изоалканов (17.2 мол. % от всех образовавшихся жидких углеводородов).

Для исследования превращений продуктов, происходящих в процессе синтеза Фишера–Тропша в периодическом режиме, были построены кривые образования продуктов в координатах  $\log I(\text{продукта})$ –число атомов C, учитывающие как ненасыщенные, так и кислородсодержащие соединения (рис. 6).

Анализ состава продуктов СФТ во времени показал, что железосодержащий катализатор (рис. 6а) имеет тенденцию к накоплению про-

дуктов C<sub>2</sub>, представленных в основном кислородсодержащими соединениями, в первые 3 ч эксперимента. Также наблюдается рост концентрации метана с увеличением времени процесса. Содержание продуктов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> проходит через максимум на 6 ч эксперимента, после чего несколько снижается. Обнаружено, что образующиеся в течение первых 3 ч кислородсодержащие продукты (спирты, простые эфиры, карбонильные соединения) с числом атомов углерода 2–4 подвергаются дальнейшему гидрированию с повышением концентрации низкомолекулярных алканов. Для углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> отмечен рост концентрации при проведении процесса до 6 ч, после чего их содержанием практически не изменяется.

В случае 1% Ru–СПС (рис. 6б) доля алканов C<sub>8</sub>–C<sub>11</sub> в продуктах с увеличением продолжительности процесса растет, а содержание метана и алканов C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub> меняется незначительно. Начиная с 1.5 ч эксперимента снижается концен-

Таблица 3. Активность катализаторов и селективность по группам продуктов в СФТ через 6 ч после начала эксперимента

Образец	$R_0$ , моль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$X_{\text{CO}}$ , мол. %	$S$ , мол. %				
			C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub>	изо-C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub>	оксигенаты C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	олефины C <sub>5</sub> –C <sub>6</sub>
1% Ru–СПС	0.0085	25.9	0.2	98.2	4.3	0.1	1.5
2% Fe–СПС	0.0063	24.5	9.5	71.7	9.6	15.8	2.2
2% Fe–1% Ru– СПС	0.0090	29.8	1.0	98.5	17.2	0.2	0.3

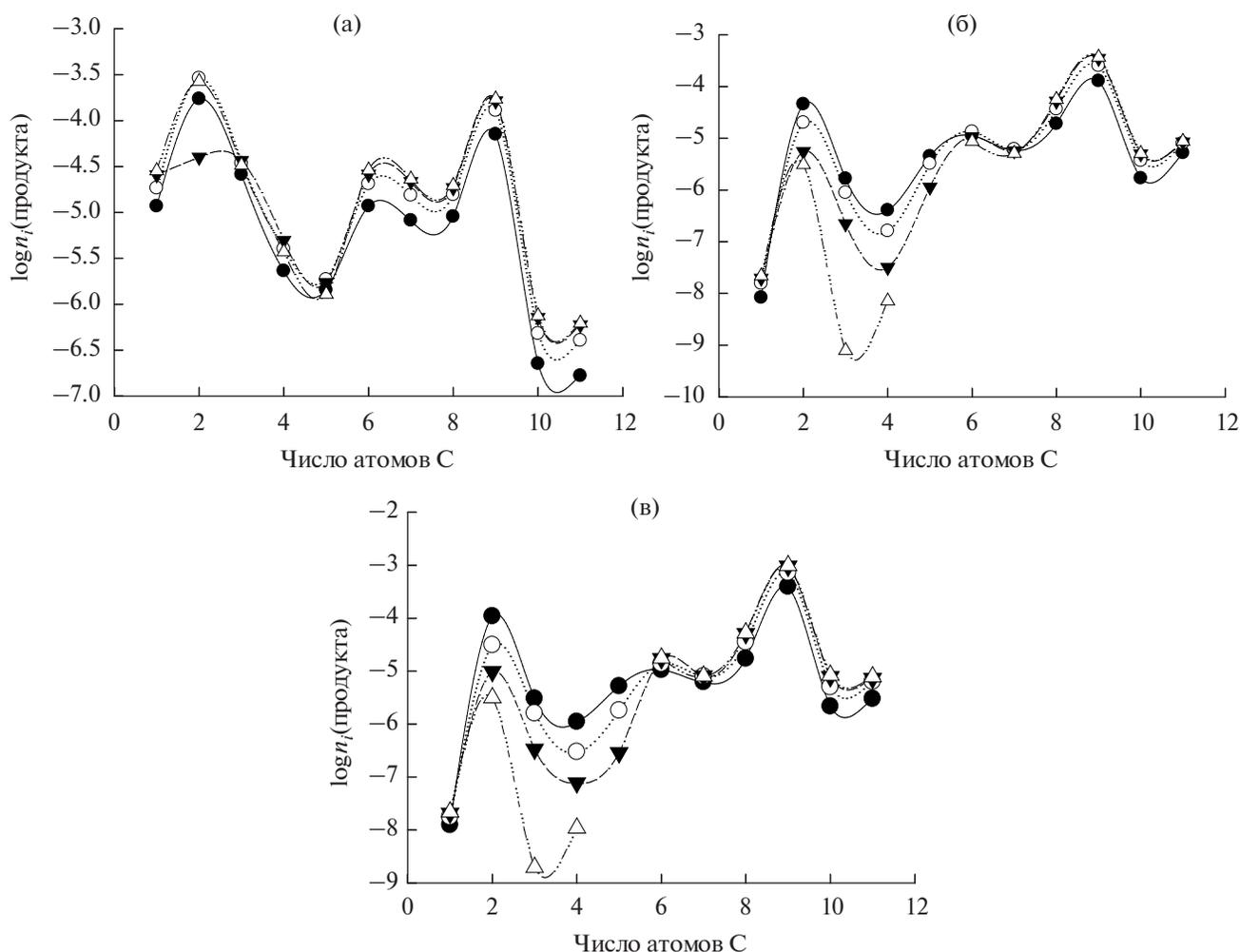


Рис. 6. Кривые образования продуктов жидкофазного синтеза Фишера–Тропша в присутствии 2% Fe–СПС (а), 1% Ru–СПС (б), 2% Fe–1% Ru–СПС (в) после 1.5 (•), 3 (○), 6 (▼) и 9 ч (Δ) с начала эксперимента.

трация продуктов с числом атомов углерода 2–5 при полном исчезновении углеводородов  $C_5$  на 9 ч эксперимента. Это указывает на протекание вторичных реакций, основными из которых являются гидрирование олефинов и оксигенатов, а также на вовлечение этих соединений в процессы роста цепи.

Для 2% Fe–1% Ru–СПС (рис. 6в) характер распределения продуктов схож с тем, что получен для монометаллического рутенийсодержащего образца. Необходимо отметить, что на последних часах эксперимента наблюдается расходование кислородсодержащих продуктов  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_6$ . Это преимущественно связано с их включением в процессы роста и разветвления цепи, поскольку в реакционной смеси увеличивается содержание изоалканов. Можно предположить, что в случае биметаллической системы

наибольшую роль в процессах роста цепи и образования углеводородов играет рутений.

На основании проведенных экспериментов, соотношения израсходованных количеств С и Н, изучения превращений продуктов СФТ, а также результатов физико-химического исследования катализаторов была предложена одна из наиболее вероятных схем процесса жидкофазного синтеза Фишера–Тропша (схема 1).

Согласно предложенной схеме, жидкофазный синтез Фишера–Тропша включает следующие основные стадии:

- адсорбцию реагентов на поверхности катализатора;
- активацию (образование активных частиц процесса);
- рост углеводородной цепи;
- обрыв цепи;

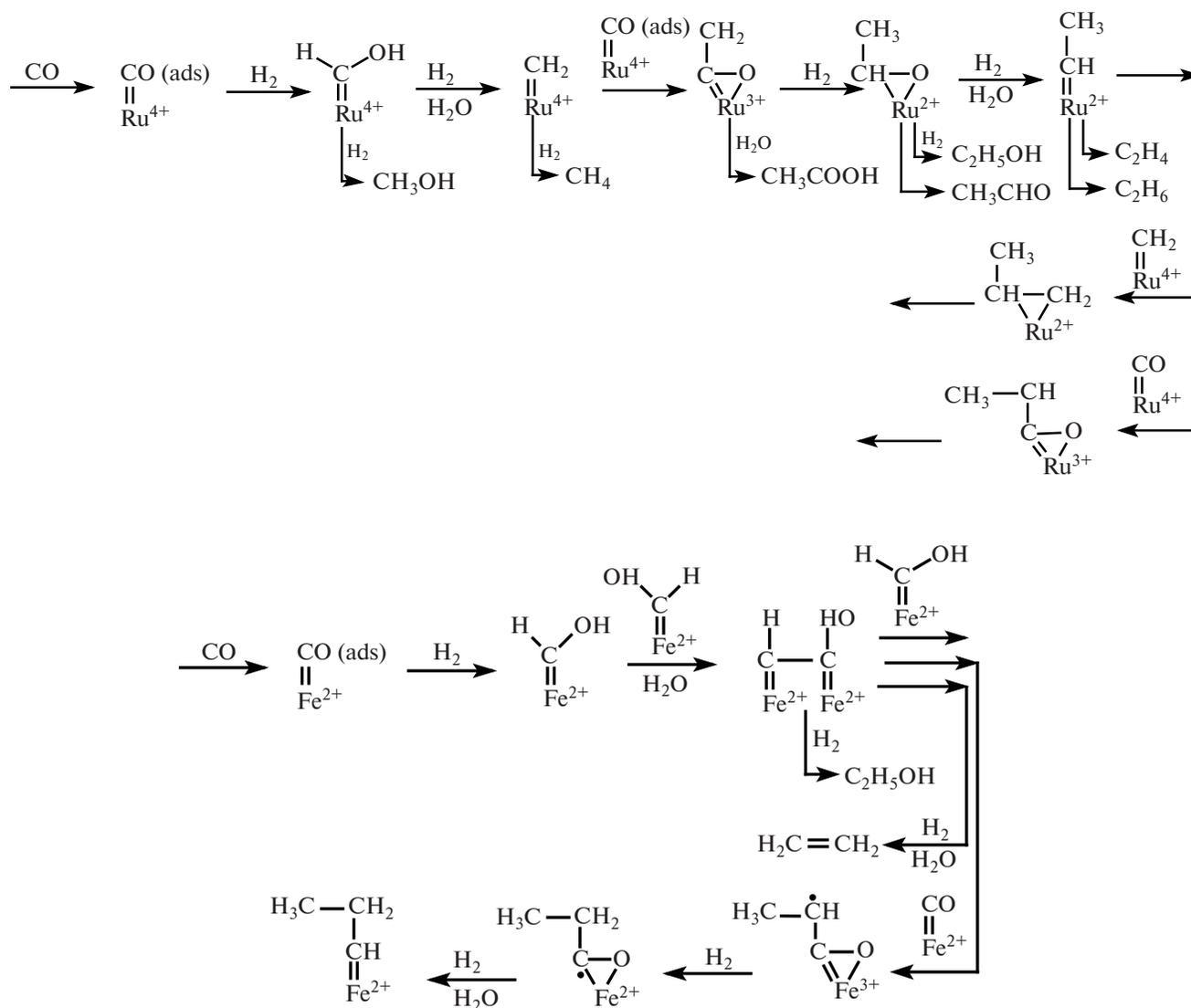


Схема 1. Схема жидкофазного синтеза Фишера–Тропша.

– десорбцию продуктов с поверхности катализатора и вторичную адсорбцию продуктов с последующими их превращениями.

Предположительно процесс зарождения углеводородной цепи начинается с одновременной хемосорбции CO и H<sub>2</sub> на поверхности катализатора. H<sub>2</sub> адсорбируется диссоциативно, а адсорбция CO носит ассоциативный характер, причем молекулярная форма ассоциата линейна. Полученные кинетические данные синтеза и соотношение израсходованных количеств C и H<sub>2</sub> позволяют утверждать, что в качестве лимитирующей стадии процесса выступает стадия адсорбции CO на активных центрах катализатора. Образование активных частиц происходит в результате взаимодействия адсор-

бированного CO с водородом с формированием реакционноспособного гидроксикарбена.

В зависимости от состава активного комплекса можно выделить два равновероятных механизма роста цепи:

– полимеризационно-конденсационный механизм, при котором рост цепи осуществляется за счет конденсации интермедиатов или взаимодействия двух гидроксикарбеновых единиц, находящихся на соседних активных центрах катализатора;

– диссоциативный механизм с внедрением CO в комплекс металл–карбен, который реализуется при неполном гидрировании активных частиц с генерацией реакционноспособных карбеновых фрагментов и дальнейшей их полиме-

ризацией за счет внедрения адсорбированной молекулы CO по связи металл–углерод.

Обрыв цепи происходит за счет процессов элиминирования или гидрирования. В случае полного гидрирования первичными продуктами синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> являются парафины линейного строения. При неполном гидрировании кислородосодержащих фрагментов на поверхности катализатора могут образовываться спирты, альдегиды, кетоны и эфиры, относящиеся ко вторичным продуктам взаимодействия. Повышение температуры синтеза приводит к реакциям их циклизации и этерификации. При элиминировании продуктами взаимодействия являются олефины, которые участвуют во вторичных превращениях при гидрировании и могут повторно включаться в рост цепи после реадсорбции.

Стабильность – одна из основных характеристик, необходимых для создания эффективных катализаторов СФТ. Для синтезированного биметаллического катализатора ее изучали в ходе 5 последовательных циклов СФТ по указанной выше методике. Продолжительность процесса составляла 9 ч, после каждого цикла катализатор фильтровали, промывали гексаном при температуре 35 ± 5°C и сушили при 70 ± 5°C в течение 1 ч. В ходе экспериментов установлено, что биметаллический катализатор сохраняет свою активность и селективность в течение 5 последовательных циклов. Элементный анализ показывает отсутствие выщелачивания активной фазы. По данным РФЭС карбидов металла не обнаружено, что свидетельствует о низкой степени карбонизации поверхности.

Таким образом, биметаллическая система 2% Fe–1% Ru–СПС является эффективным катализатором синтеза Фишера–Тропша. Его применение приводит к увеличению как конверсии CO, так и селективности образования C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> по сравнению с монометаллическими образцами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были изучены структура, состав и каталитическая активность наночастиц Fe/Ru, нанесенных на СПС методом осаждения в субкритической воде. Было обнаружено, что добавление Ru к Fe-содержащему композиту приводит к уменьшению размера частиц в полученном образце. Частицы, содержащие Ru, предположительно являются центрами образования оксидов железа на поверхности полимера,

что приводит к высокой дисперсности и равномерному распределению металлсодержащей фазы. Допирование железосодержащей системы рутением способствует восстановлению обоих металлов, обеспечивает образование дополнительных центров для адсорбции молекул синтез-газа и, следовательно, повышает активность композита в СФТ. Биметаллический композит 2% Fe–1% Ru–СПС оказался в 1.5 раза активнее по сравнению с образцом 2% Fe–СПС. Селективность образования алканов C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> составляет 98.5 мол. %, содержание изоалканов в продуктах – 17.2 мол. %. Биметаллический катализатор сохраняет свою активность в течение 5 последовательных циклов в СФТ в периодическом режиме без вымывания активной фазы при низкой карбонизации поверхности.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00653).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *van Steen E., Claeys M.* // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. P. 655.
2. *Tijmensen M.J.A., Faaij A.P.C., Hamelinck C.N., van Hardeveld M.R.M.* // Biomass Bioenergy. 2002. V. 23. P. 129.
3. *Соломоник И.Г., Грязнов К.О., Пушина Е.А., Приходько Д.Д., Мордкович В.З.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 333. (*Solomonik I.G., Gryaznov K.O., Pushina E.A., Prikhodko D.D., Mordkovich V.Z.* // Kinet. Catal. 2022. V. 63. №. 3. P. 279.)
4. *Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Папета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. 278. (*Yakovenko R.E., Zubkov I.N., Narochniy G.B., Papeta O.P., Denisov O.D., Savost'yanov A.P.* // Kinet. Catal. 2020. V. 61. 3. 2. P. 310.)
5. *Чернавский П.А., Панкина Г.В., Казанцев Р.В., Максимов С.В., Купреенко С.Ю., Харланов А.Н., Елисеев О.Л.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 363. (*Chernavskii P.A., Pankina G.V., Maksimov S.V., Kupreenko S.Y., Kharlanov A.N., Kazantsev R.V., Eliseev O.L.* // Kinet. Catal. 2022. V. 63. № 3. P. 304.)
6. *Buthelzezi A.S., Tucker C.L., Heeres H.J., Shoji M.L., van de Bovenkamp H.H., Niola P.* // Res. Chem. 2024. V. 9. Art. 101623.

7. Eran T.N., Guyot J., Boffito D.C., Patience G.S. // Chem. Eng. J. 2024. Vol. 500. Art. 156796.
8. Gavrilović Lj., Kazi S.S., Oliveira A., Encinas O.L.I., Blekkan E.A. // Catal. Today. 2024. V. 432. Art. 114614.
9. Gong J., Shen L., Liu Y., Qiao E., Liu L., Min F. // Fuel. 2024. V. 364. Art. 131125.
10. Schulz H. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117695.
11. Shi B., Liao Y., Callihan Z.J., Shoopman B.T., Luo M. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 602. P. 117607.
12. Iglesia E., Soled S.L., Fiato R.A., Via G.H. // J. Catal. 1993. V. 143. P. 345.
13. Raje A.P., O'Brien R.J., Davis B.H. // J. Catal. 1998. V. 180. № 1. P. 36.
14. Ngantsoue-Hoc W., Zhang Y.Q., O'Brien R.J., Luo M.S., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 236. P. 77.
15. Bai L., Xiang H.W., Li Y.W., Han Y.Z., Zhong B. // Fuel. 2002. V. 81. P. 1577.
16. Ma G., Wang X., Xu Ya., Wang Q., Wang J., Lin J., Wang H., Dong Ch., Zhang Ch., Ding M. // ACS Appl. Energy Mater. 2018. V. 1. № 8. P. 4304.
17. Li S., Krishnamoorthy S., Li A., Meitzner G.D., Iglesia E. // J. Catal. 2002. V. 206. P. 202.
18. Liuzzi D., Perez-Alonso F.J., Rojas S. // Fuel. 2021. V. 293. P. 120435.
19. Fraser I., Rabiua A.M., van Steen E. // Energy Procedia. 2016. V. 100. P. 210.
20. Badoga S., Kamath G., Dalai A. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 607. P. 117861.
21. Alayata A., Echeverria E., Mcllroy D.N., McDonald A.G. // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 177. P. 89.
22. Liu X., Ma C., Zhao W., Zhang J., Chen J. // J. Fuel Chem. Technol. 2021. V. 49. № 10. P. 1504.
23. Markova M.E., Stepacheva A.A., Kosivtsov Y.Y., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1120.
24. Маркова М.Е., Гавриленко А.В., Степачёва А.А., Молчанов В.П., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 624. (Markova M.E., Gavrilenko A.V., Stepacheva A.A., Molchanov V.P., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 5. P. 618.)
25. Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Cryst. 2013. V. 46. № 3. P. 752.
26. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 261 p.
27. Li C., Che W., Liu S.-Y., Liao G. // Mater. Today Chem. 2023. V. 29. Art. 101392.
28. Bykov A.V., Demidenko G.N., Nikoshvili L.Zh., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L. // Chem. Eng. Technol. 2021. V. 44. № 11. P. 1955.
29. Schipanskaya E.O., Stepacheva A.A., Markova M.E., Rud D.V., Nikoshvili L.Zh., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G. // Catal. Chem. Eng. Technol. 2021. V. 44. № 11. P. 2109.
30. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Chem. Eng. Technol. 2019. V. 42. № 4. P. 780.
31. Matveeva V.G., Stepacheva A.A., Shimanskaya E.I., Markova M.E., Sidorov A.I., Bykov A.V., Sul'man M.G., Sul'man E.M. // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 6. P. 1044.
32. Manaenkov O.V., Kislitsa O.V., Matveeva V.G., Kosivtsov Y.Y., Sulman M.G. // ChemChemTech. 2023. V. 66. № 8. P. 70.
33. Stepacheva A.A., Lugovoy Y.V., Manaenkov O.V., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 6. P. 817.
34. Devadas A., Baranton S., Coutanceau C. // Front. Energy Res. 2020. V. 8. Art. 571704.
35. Liu H., Xia G., Zhang R., Jiang P., Chen J., Chen Q. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 3686.
36. Noberi C., Kaya C. // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. P. 947.
37. Liang C., Liu H., Zhou J., Peng X., Zhang H. // J. Chem. 2015. Art. 791829.
38. Moradi Z., Ghorbani-Choghamarani A. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 23967.
39. Wang Y., Peng Z., Jiang W. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. P. 4880.
40. Khoshsang H., Ghaffarinejad A., Kazemi H., Jabarian S. // J. Water. Environ. Nanotechnol. 2018. V. 3. № 3. P. 191.
41. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C., McIntyre N.S. // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 1564.
42. Lesiak B., Rangam N., Jiricek P., Gordeev I., Toth J., Kover L., Mohai M., Borowicz P. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 642.
43. Ge X., Liu H., Ding X., Liu Y. // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 3. P. 539.
44. Srivatsa S.C., Kumar V.P., Viswanadham B., Amirineni S. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V.15. № 7. P. 5403.
45. Hadjiivanov K., Lavalley J.-C., Lamotte J., Mauge F., Saint-Just J., Che M. // J. Catal. 1998. V. 176. P. 415.
46. McQuire M.W., Rochester C.H. // J. Catal. 1993. V. 141. P. 355.
47. Mizushima T., Tohji K., Udagawa Y., Ueno A. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 7887.
48. Kharlanov A.N., Pankina G.V., Lunin V.V. // Rus. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 12. P. 1780.

49. Johnston C., Jorgensen N., Rochester C.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 1. P. 309.
50. Bukur D.B., Todic B., Elbashir N. // Catal. Today. 2016. V. 275. P. 66.
51. Hibbitts D.D., Loveless B.T., Neurock M., Iglesia E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. № 47. P. 12273.
52. Carballo J.M.G., Finocchio E., García-Rodríguez S., Ojeda M., Fierro J.L.G., Busca G. // Catal. Today. 2013. V. 214. P. 2.

## Structure and Activity of Catalytic Systems Synthesized by Precipitation in Subcritical Water in the Fischer–Tropsch Liquid-Phase Synthesis

M. E. Markova<sup>1, 2, \*</sup>, A. A. Stepacheva<sup>1</sup>, A. V. Bykov<sup>1</sup>,  
Yu. V. Larichev<sup>3</sup>, V. Yu. Doluda<sup>1</sup>, O. P. Tkachenko<sup>4</sup>, M. G. Sulman<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver State Technical University, A. Nikitin str., 22, Tver, 170026 Russia

<sup>2</sup>Tver State University, Zhelyabova str., 33, Tver, 170100 Russia

<sup>3</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Acad. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>4</sup>N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

Modern developments in the field of creating fuels from alternative sources are aimed at producing liquid gasoline-type hydrocarbons with high yield. Fischer–Tropsch synthesis (FTS) is a well-known method for more than a hundred years that allows to obtain a wide range of hydrocarbons from carbon and hydrogen oxides. In this work, three metal-containing catalytic systems deposited on super-crosslinked polystyrene (HPS) have been synthesized (2% Fe–HPS, 1% Ru–HPS and 2% Fe–1% Ru–HPS) by precipitation in subcritical water, and their catalytic effect in the process of liquid-phase FTS was studied. The addition of Ru to the Fe-containing catalyst leads to an increase in the dispersion of active phase particles and, consequently, an increase in the activity of the catalytic system. The bimetallic catalyst 2% Fe–1% Ru–HPS showed a catalytic activity 1.5 times higher than that of the sample 2% Fe–HPS, selectivity with respect to alkanes C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub> was 98.5 mol. %. Based on data from kinetic experiments and physico-chemical studies of the bimetallic catalyst, a scheme for the liquid phase process was proposed. the Fischer–Tropsch synthesis.

**Keywords:** Fischer–Tropsch synthesis, super-crosslinked polystyrene, iron, ruthenium, precipitation in subcritical water

### FUNDING

The work is financially supported by the Russian Science Foundation (project № 23-23-00653).

Светлой памяти выдающегося химика и наставника,  
заслуженного деятеля науки РФ, профессора, доктора химических наук,  
члена редколлегии журнала “Кинетика и катализ”  
Темкина Олега Наумовича посвящается

## ОКИСЛЕНИЕ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА АКТИВИРОВАННЫМИ ФОРМАМИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2024 г. Т. В. Безбожная<sup>a</sup>, \*, А. К. Любимова<sup>a</sup>, В. Л. Лобачев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБНУ “Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко”,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, ДНР, 283048 Россия

\*e-mail: b.t.v.57@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.10.2024 г.

После доработки 18.10.2024 г.

Принята к публикации 25.10.2024 г.

Разработка экологически безопасных и эффективных методов утилизации химического оружия является важной задачей в обеспечении экологической стабильности окружающей среды, уменьшении степени риска аварийных ситуаций. В обзоре проведен сравнительный анализ безметаллических систем окисления диэтилсульфида ( $\text{Et}_2\text{S}$ ) – имитатора боевого отравляющего вещества иприта (2,2'-дихлордиэтилсульфида) на основе пероксида водорода и его активаторов, отвечающих требованиям “зеленой химии”. Проанализированы пути повышения растворимости тиоэфира в реакционной смеси, обеспечивающие увеличение скорости окисления. Предложен выбор систем окисления в зависимости от pH и состава реакционной среды.

**Ключевые слова:** диэтилсульфид, окисление, пероксид водорода, бикарбонат натрия, борная кислота, пероксоборат натрия, ацетонитрил

**DOI:** 10.31857/S0453881124050066, **EDN:** QVJXLO

### ВВЕДЕНИЕ

Значение и важность проблемы утилизации химического оружия привлекают внимание многих исследователей [1–3]. Традиционные методы обезвреживания отравляющих веществ (ОВ) – термический, химический с использованием различных реагентов и биологический [2, 3].

**Сокращения и обозначения:** ОВ – отравляющее вещество;  $\text{Et}_2\text{S}$  – диэтилсульфид; ПВ – пероксид водорода; ПАВ – поверхностно-активное вещество; ДСН – додецилсульфат натрия; ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид; ГК–МЦИХ – сомичеселлярная система 1-цетил-3-(2-оксаминоэтил-2-он)-имидазолий хлорид–1-метил-3-цетилимидазолий хлорид; МПБ – монопероксоборат,  $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$ ; ДПБ – дипероксоборат,  $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$ ; ПБ – натриевая соль пероксобората,  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; MeCN – ацетонитрил;  $K_M$  – константа равновесия образования МПБ;  $K_D$  – константа равновесия образования ДПБ;  $k_M$  – константа скорости каталитического маршрута окисления диэтилсульфида с МПБ;  $k_D$  – константа скорости каталитического маршрута окисления диэтилсульфида с ДПБ.

В Конвенции по химическому оружию [4] отмечается, что ОВ нельзя ликвидировать методами открытого сжигания, т.к. образующиеся при этом продукты оказываются более токсичными. Поэтому актуальной задачей современной науки по химической безопасности является развитие экологически безопасных для окружающей среды методов утилизации боевых ОВ.

Методы обеззараживания сернистого иприта (2,2'-дихлордиэтилсульфида) [5–8], отравляющего вещества кожно-нарывного действия, как правило, основываются на нуклеофильном замещении хлора по реакции гидролиза [2] или путем окисления. Однако использование реакций гидролиза имеет существенные ограничения [9], связанные с высокой гидрофобностью иприта и образованием такого токсичного продукта, как HCl, а в реакциях окисления часто применяются токсичные и агрессивные дезактиваторы, такие как пероксисульфаты, азотная кислота, гипо-

хлорит [5–8]. Совершенствование существующих методов утилизации иприта предполагает поиск экологически чистых окислительных систем, повышение его растворимости при сохранении высокой скорости окисления, а также прекращение реакции на стадии образования сульфоксида, т.к. дальнейшее окисление приводит к сульфону, токсичность которого соразмерна с токсичностью иприта [5, 10].

Пероксид водорода (ПВ) является наиболее востребованным окислителем в связи со своей экологичностью (в результате окисления образуется вода), доступностью и высокому содержанию активного кислорода (47 мас. %). Однако  $H_2O_2$  проявляет низкую активность в реакциях с сульфидами, что требует его активации.

Увеличить эффективность действия пероксида водорода можно, изменяя pH среды [11–13]. Скорость окисления сульфидов растет при  $pH < 1.5$ , в области  $pH 2–9$  выходит на плато, снижается при  $pH > 9$  [4–6], что, соответственно, связано с участием в качестве активных частиц протонированной формы пероксида водорода ( $HOONH_2^+$ ), нейтральной формы ( $HOON$ ), и гидропероксид-аниона ( $-OON$ ) (схема 1).

Значения констант скорости реакций тиоэфира в слабокислотных, нейтральных и щелочных средах ( $pH 2–12$ ) [13] с участием частиц  $HOON$ ,  $-HOO$  составляют  $k_{HOON} = 2.8 \times 10^{-2}$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  и  $k_{-HOO} = 0.42 \times 10^{-2}$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$  соответственно. При  $pH < 1$  реакция с участием  $HOONH_2^+$  протекает с константой скорости  $k_{HOONH_2} = 244$  л моль $^{-1}$  с $^{-1}$ . Однако такие системы с высокой кислотностью имеют проблемы в их практическом применении.

Концентрации протонированной, нейтральной и депротонированной форм ПВ во всем диапазоне кислотности определяли при  $pK_a$  пероксида водорода равном 11.2 [13].

Цель настоящей обзорной работы – сравнение эффективности окислительных систем на основе пероксида водорода с использованием безметаллических активаторов. В качестве объ-

екта исследования был выбран диэтилсульфид ( $Et_2S$ ) как имитатор ОВ иприта, т.к. он подобен иприту по реакционной способности и гидрофобным свойствам. Рассматриваемые активаторы пероксида водорода отвечают требованиям “зеленой химии”.

## БИКАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА

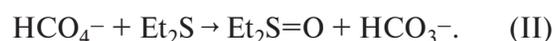
Эффективным активатором  $H_2O_2$  является бикарбонат-ион. Важная особенность бикарбонатной системы – эффективность в нейтральной или слабощелочной среде, компоненты системы недорогие и экологически чистые.

Активирующее действие гидрокарбонат-иона связано с генерированием в системе  $H_2O_2-HCO_3^-$  иона пероксикарбоната водорода  $HCO_4^-$  (1), который является более сильным двухэлектронным окислителем ( $E^\circ = 1.8$  В [14]), чем пероксид водорода [14–18].



В системе  $H_2O_2-HCO_3^-$  pH-зависимость констант скорости от кислотности подобна pH-зависимости в отсутствие бикарбонат-анионов (рис. 1): пероксикарбонат ион эффективен в области  $pH 7–9$ , при  $pH > 9$  скорость окисления резко снижается [14, 16].

Константа скорости убыли субстрата в присутствии бикарбоната при  $pH 7–12$  примерно в 1.3 раза выше (рис. 1), чем в системе только с пероксидом водорода, за счет вклада каталитического маршрута с участием пероксимонокарбоната (II):



Авторы [18] полагают, что резкое снижение скорости окисления сульфида при  $pH > 9.5$  в системе  $H_2O_2-HCO_4^-$  связано с тем, что процесс окисления включает маршрут как с  $H_2O_2$ , так и с анионом  $HO_2^-$ ; концентрация последнего увеличивается с повышением pH, тогда как его окислительная способность ниже, чем у ней-

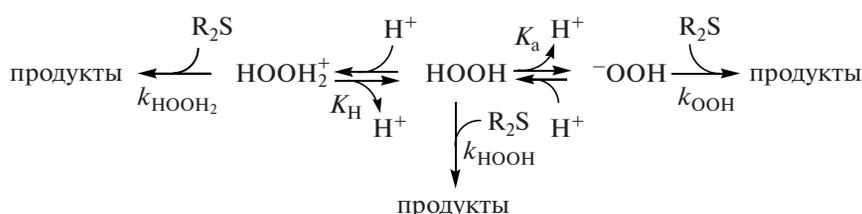


Схема 1. Состояние пероксида водорода в различных средах.

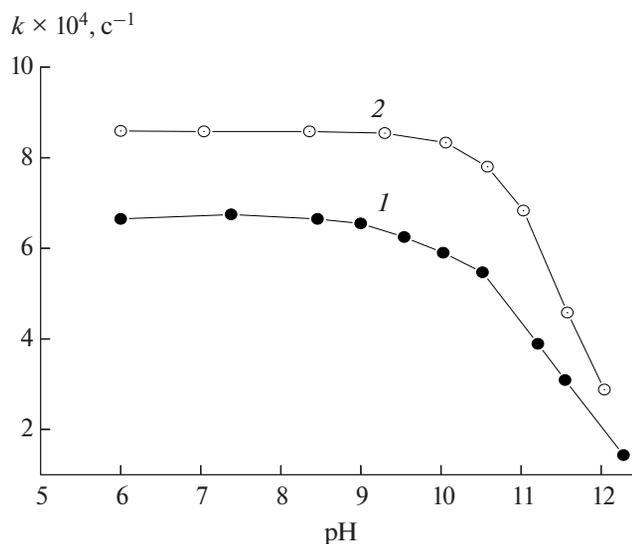


Рис. 1. pH-Зависимости констант скорости окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  в системах: 1 –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.03 моль/л), 2 –  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.03 моль/л) –  $\text{NaHCO}_3$  (0.006 моль/л) [22].

тральных форм [14, 20]. Повышение pH также приводит к уменьшению концентрации активной формы окислителя в результате диссоциации ионов  $\text{HCO}_4^-$  [16], а образующиеся ионы  $\text{CO}_4^{2-}$  являются более слабыми окислителями, чем их протонированная форма [19, 21].

Эффект любого противоиона в катализе бикарбонатом натрия, бикарбонатом калия и бикарбонатом аммония пренебрежимо мал, а источник бикарбоната не оказывает существенного влияния на скорость окисления [16]. Вместе с тем, алкилированные катионы аммония ( $\text{RNH}_3^+$ ) могут быть использованы для повышения растворимости катализатора в менее полярных средах. Ионная сила не оказывает существенного влияния на скорость реакции

(в качестве поддерживающего электролита применяли фосфат аммония) [16].

В водно-спиртовых средах растворимость диэтилсульфида растет. Так для систем вода–спирт (30 об. %) в ряду  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH} - i\text{-PrOH} - t\text{-BuOH}$  растворимость увеличивается в 12, 18, 23 раза соответственно по сравнению с водой (фосфатный буфер,  $\mu = 0.2$ ). В этом же ряду с увеличением содержания спирта в системе константы скорости как каталитического с участием пероксимоникарбоната ( $k_{\text{кат}}$ ), так и некаталитического маршрутов в отсутствие бикарбоната ( $k_{\text{ПВ}}$ ) снижаются (табл. 1) [14]. Увеличение растворимости  $\text{Et}_2\text{S}$  в смесях  $\text{H}_2\text{O}-\text{ROH}$  позволяет компенсировать уменьшение в константах скорости и обеспечить высокую скорость его окисления.

Другой возможный путь повышения растворимости тиоэфиров – их солюбилизация поверхностно-активными веществами (ПАВ). Авторы [23] исследовали влияние нейтральных, анионных и катионных ПАВ на скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода и пероксимоникарбонатом в водных растворах. В качестве нейтрального ПАВ использовали Тритон X-100, анионного – додецилсульфат натрия (ДСН), и катионного – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), а также изучили окисление  $\text{Et}_2\text{S}$  в сомицеллярной системе 1-цетил-3-(2-оксаминоэтил-2-он)-имидазолий хлорид–1-метил-3-цетилимидазолий хлорид (ГК–МЦИХ) с соотношением компонентов 1 : 5 (схема 2).

Для всех изученных систем скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода незначительно снижаются с увеличением концентрации ПАВ, причем эффект возрастает в ряду  $\text{ДСН} < \text{ГК}-\text{МЦИХ} \approx \text{Тритон} < \text{ЦТАБ}$  [23] (рис. 2).

Таблица 1. Константы скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода ( $k_{\text{ПВ}}$ ) и пероксимоникарбонатом ( $k_{\text{кат}}$ ) в водных и водно-спиртовых средах при pH 7.6–8.1 и температуре 25°C [14]

Растворитель (об. %)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , М	$k_{\text{ПВ}} \times 10^2$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_{\text{кат}}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_{\text{кат}}/k_{\text{ПВ}}$
Фосфатный буфер ( $\mu = 0.2$ )	0.005–0.05	$2.7 \pm 0.2$	2.3	86
$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (70 : 30)	0.01–0.07	$1.9 \pm 0.1$	2.1	110
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (70 : 30)	0.03–0.3	$0.75 \pm 0.03$	$0.67 \pm 0.07$	90
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (40 : 60)	0.1–1.0	$0.17 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.03$	120
$\text{H}_2\text{O}-t\text{-BuOH}$ (70 : 30)	0.03–0.4	$0.47 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.07$	72

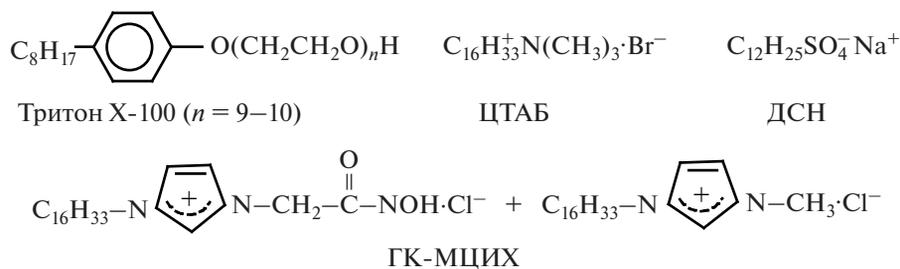


Схема 2. Структурные формулы ПАВ.

Авторы [23] предположили, что уменьшение скорости окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  пероксидом водорода связано с тем, что плохо растворимый в воде диэтилсульфид частично связывается мицеллами, при этом его концентрация и, как следствие, скорость в водной фазе падает. Пероксид водорода в мицеллярную фазу не распределяется, и окисление  $\text{Et}_2\text{S}$  в мицеллярной фазе не идет.

По влиянию на скорость окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  пероксимоникарбонатом изученные ПАВ делятся на две группы [23] (рис. 3). Для катионного ЦТАБ и сомицелл (ГК–МЦИХ) наблюдаемая константа скорости растет с увеличением [ПАВ], в то время как для нейтрального (Тритон) и катионного (ДСН) – снижается. Можно предположить, что в случае катионных ПАВ субстрат и анионный реагент  $\text{HSO}_4^-$  связывается мицеллами (последний за счет электростатического взаимодействия) и реакция протекает параллельно

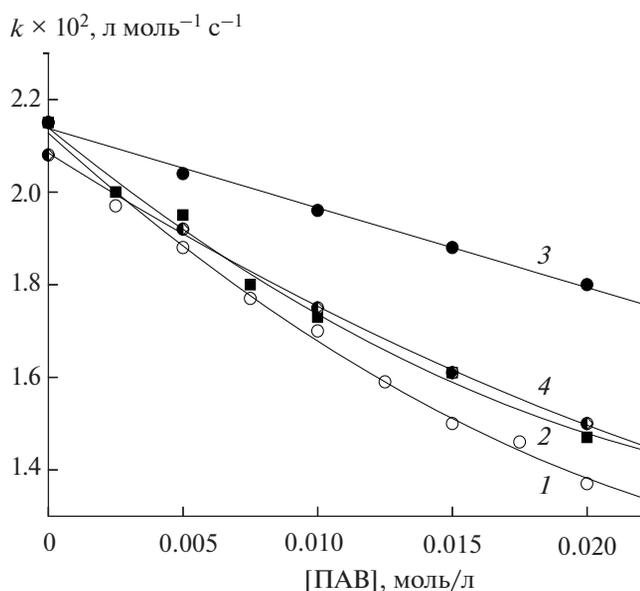


Рис. 2. Зависимости констант скорости окисления диэтилсульфида пероксидом водорода от концентрации ПАВ: ЦТАБ (1), тритона (2), ГК-МЦИХ (3) и ДСН (4) [23].

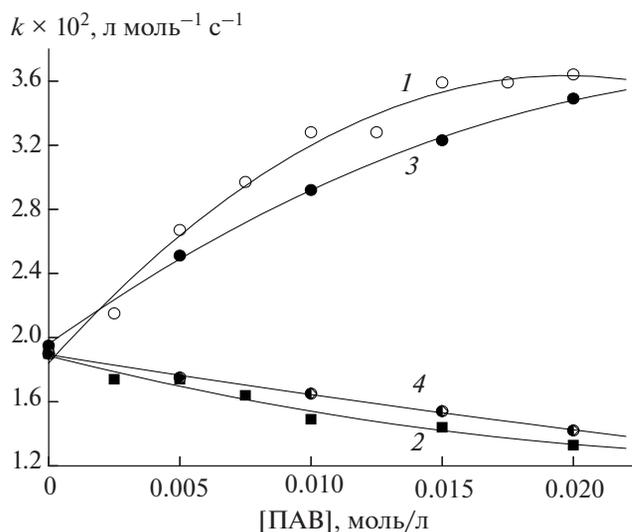


Рис. 3. Зависимости констант скорости окисления диэтилсульфида пероксимоникарбонатом от концентрации ПАВ: ЦТАБ (1), тритона (2), ГК-МЦИХ (3) и ДСН (4) [23].

в водной и мицеллярной фазах. Нейтральные и катионные ПАВ сольбилизируют только субстрат, но не пероксимоникарбонат, и реакция протекает только в водной фазе.

Наибольшие значения констант связывания субстрата и катализатора  $\text{HSO}_4^-$  мицеллами наблюдаются для ЦТАБ (28 и 22 л/моль соответственно [23]). Этот факт, а также высокие скорости окисления при 25°C делают эту систему перспективной для конструирования новых систем обеззараживания.

### БОРАТНАЯ СИСТЕМА

Эффективным активатором  $\text{H}_2\text{O}_2$  в окислении диэтилсульфида является борная кислота. Активирующий эффект  $\text{B}(\text{OH})_3$  связывают [20, 24–26] с образованием активных анионов монопероксобората  $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$  (МПБ) с константой равновесия  $K_M$  и дипероксобората  $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$  (ДПБ) с константой равновесия  $K_D$  (схема 3):

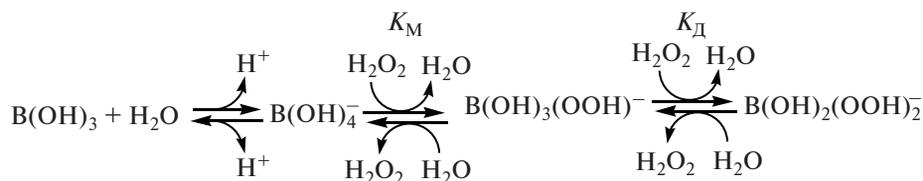


Схема 3. Состояние борной кислоты в растворах.

Зависимость констант скорости каталитического маршрута окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  от кислотности среды имеет вид кривых с максимумом при  $\text{pH} \sim 10\text{--}11$  (рис. 4) [24].

В смесях  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ROH}$  с соотношением компонентов (об. %) 70 : 30 [24] растворимость диэтилсульфида (величина, обратная отношению концентраций  $\text{Et}_2\text{S}$  в газовой фазе и в растворе  $\alpha = [\text{Et}_2\text{S}]_r/[\text{Et}_2\text{S}]_p$  [27]) выше, чем в воде, а значения констант скорости каталитических маршрутов с МПБ ( $k_M$ ) и ДПБ ( $k_D$ ) уменьшаются в ряду  $\text{НОС}_2\text{H}_4\text{ОН} > \text{EtOH} > i\text{-PrOH} > t\text{-BuOH}$ , при этом во всех средах  $k_D \gg k_M \geq k_{\text{H}_2\text{O}_2}$  (табл. 2). Наибольший интерес представляет система этиленгликоль–вода, для которой снижение констант скорости по сравнению с водными растворами ( $k_{\text{H}_2\text{O}}$ ) наименьшее, а каталитический эффект бората высок.

Скорость окисления диэтилсульфида в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{V(OH)}_3$  может быть увеличена за счет введения катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) [28]. С повышением концентрации последнего при  $\text{pH} 9.0$  и  $25^\circ\text{C}$  значения констант скорости реакции  $\text{Et}_2\text{S}$  в такой системе растут в отличие от системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{Et}_2\text{S}$  (рис. 5). Увеличение скорости окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  пероксоборатами с ростом [ЦТАБ] вероятно связано с тем, что мицеллы катионного ПАВ связывают как субстрат, так и анионные реагенты  $\text{V(OH)}_3(\text{OOH})^-$  и  $\text{V(OH)}_2(\text{OOH})_2^-$  (последние – за счет электростатического взаимодействия), и реакция протекает параллельно в водной и мицеллярной фазах. При максимальной [ЦТАБ] = 0.02 моль/л вклад маршрута в мицеллярной фазе в 5 раз выше, чем в воде.

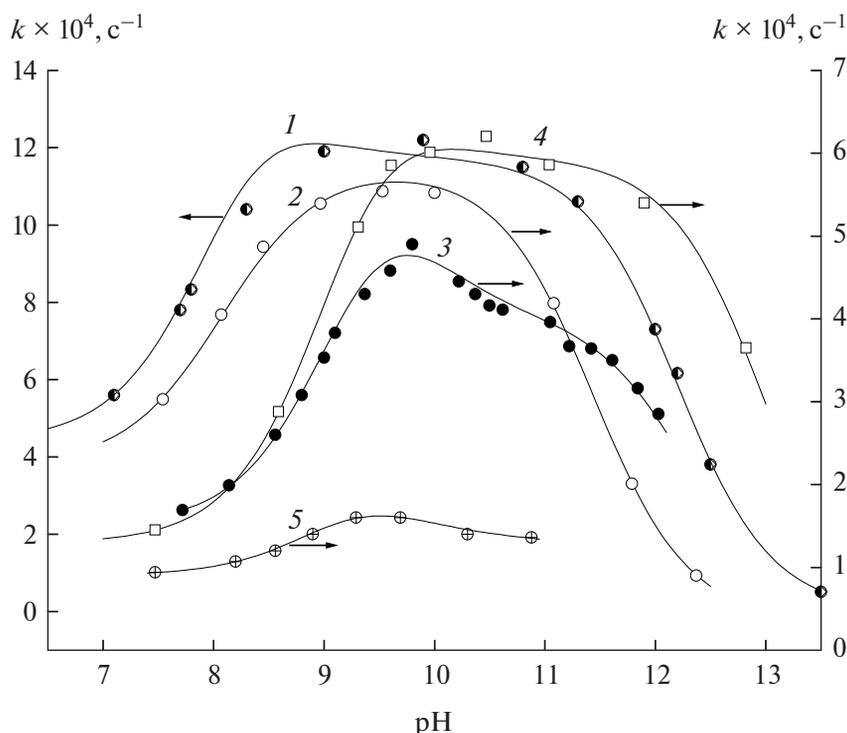
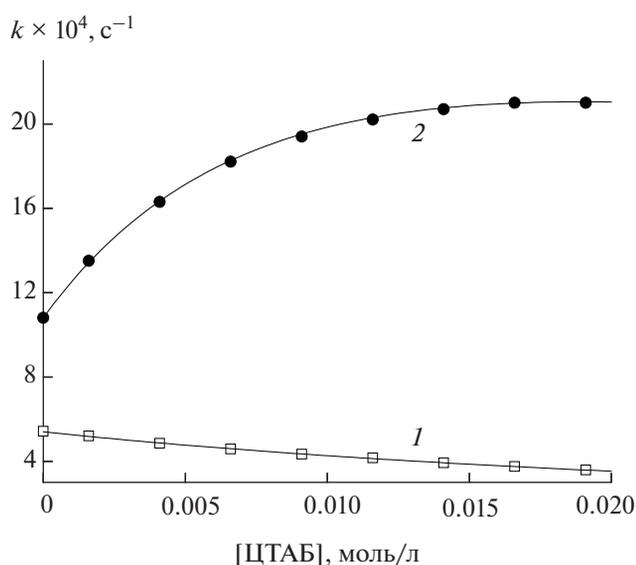


Рис. 4.  $\text{pH}$ -Зависимости констант скорости окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.02 моль/л)– $\text{V(OH)}_3$  (0.02 моль/л) при температуре  $25^\circ\text{C}$  в воде (1) и в водно-спиртовых средах с соотношением  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{ROH}$  (об. %) 70 : 30:  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  (2),  $\text{H}_2\text{O}$ – $i\text{-PrOH}$  (3),  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{EtOH}$  (4);  $\text{H}_2\text{O}$ – $t\text{-BuOH}$  (5) [24].

**Таблица 2.** Константы скорости реакции окисления диэтилсульфида в водно-спиртовых средах в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.02 моль/л)– $\text{B}(\text{OH})_3$  (0.02 моль/л) при температуре 25°C [24]

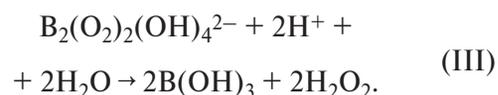
Растворитель (об. %)	$\alpha$	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 10^2$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_{\text{M}} \times 10^2$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_{\text{D}} \times 10^2$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$k_{\text{H}_2\text{O}_2} : k_{\text{M}} : k_{\text{D}}$
$\text{H}_2\text{O}$	0.10	$2.7 \pm 1$	5	240	1 : 4 : 100
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (70 : 30)	0.051	$0.75 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.1$	$57 \pm 1$	1 : 2 : 80
$\text{H}_2\text{O}-i\text{-PrOH}$ (40 : 60)	0.010	$0.27 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.05$	$18 \pm 1$	1 : 1 : 70
$\text{H}_2\text{O}-t\text{-BuOH}$ (70 : 30)	0.040	$0.45 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.04$	$16 \pm 1$	1 : 1 : 40
$\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ (70 : 30)	0.058	$0.65 \pm 0.01$	$2.3 \pm 0.1$	$58 \pm 2$	1 : 4 : 90
$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (70 : 30)	0.077	$1.12 \pm 0.03$	$5.1 \pm 0.1$	$210 \pm 20$	1 : 5 : 190

**Рис. 5.** Зависимости констант скорости окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  пероксидом водорода (1) и в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.02 моль/л)– $\text{B}(\text{OH})_3$  (0.02 моль/л) (2) от концентрации ЦТАБ. Условия: pH 9.0; 25°C [28].

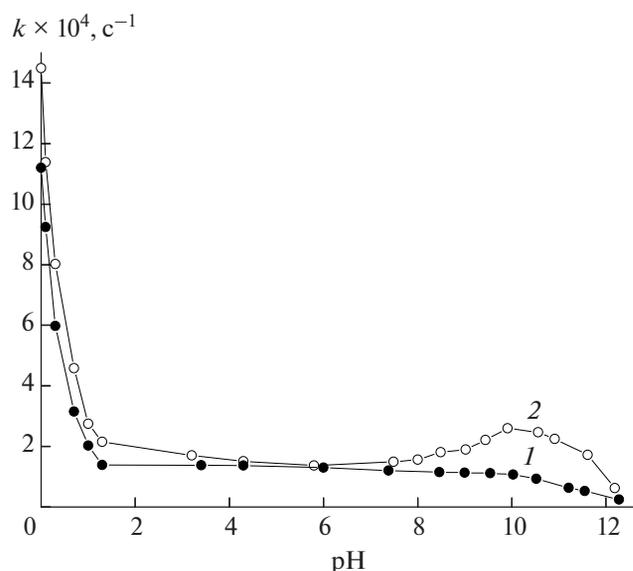
Близкой альтернативой системе  $\text{H}_2\text{O}_2$ –борная кислота может быть система на основе натриевой соли пероксобората,  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ПБ) – дешевого, нетоксичного, стабильного, простого в использовании соединения, производимого в промышленных масштабах, в то время как применение концентрированных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  нежелательно с точки зрения безопасности.

Данные [13] (рис. 6) свидетельствуют о том, что в кислых и в умеренно щелочных средах (pH 8–12) пероксоборат натрия, так же, как и борная кислота, является более эффективным окислителем диэтилсульфида, чем пероксид водорода.

В водных растворах анион пероксобората распадается с образованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и борной кислоты  $\text{B}(\text{OH})_3$  (реакция III):



Подобие pH-зависимостей константы скорости реакции  $\text{Et}_2\text{S}$  с ПБ и с системой  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{B}(\text{OH})_3$  [13], а также идентичность спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  для ПБ и растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{B}(\text{OH})_3$  при pH > 9 позволило авторам [13] предположить, что в обоих случаях реакции протекают по одинаковым маршрутам, и эффективность пероксоборатной системы обеспечивается промежуточным образованием активных пероксокислот.

**Рис. 6.** Зависимости констант скорости окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  водными растворами пероксида водорода (1) и пероксобората натрия (2) от pH среды [13].

### СИСТЕМА ПЕРОКСОБОРАТ НАТРИЯ–БИКАРБОНАТ НАТРИЯ

В реакциях с пероксоболатом и бикарбонатом натрия рН-зависимости констант скорости имеют колокообразный вид с максимумом при рН ~10, причем во всей области изменения кислотности значения констант скорости для системы ПБ–НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> выше, чем в отсутствие добавок бикарбоната (рис. 7, кривые 3 и 4) [22].

В области рН 6–12 добавки бикарбоната натрия при [НСО<sub>3</sub><sup>-</sup>] < [ПБ] приводят к увеличению скорости окисления Et<sub>2</sub>S перборатом (рис. 7, кривая 4). Следовательно, можно предположить, что в системе ПБ–NaНСО<sub>3</sub> окисление Et<sub>2</sub>S протекает по параллельным маршрутам с участием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, НОО<sup>-</sup>, НСО<sub>4</sub><sup>-</sup>, МРВ и ДРВ.

Как видно из рис. 7, система ПБ–НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> более эффективна в окислении диэтилсульфида, чем системы на основе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–НСО<sub>3</sub><sup>-</sup> и ПБ в широкой области изменения рН.

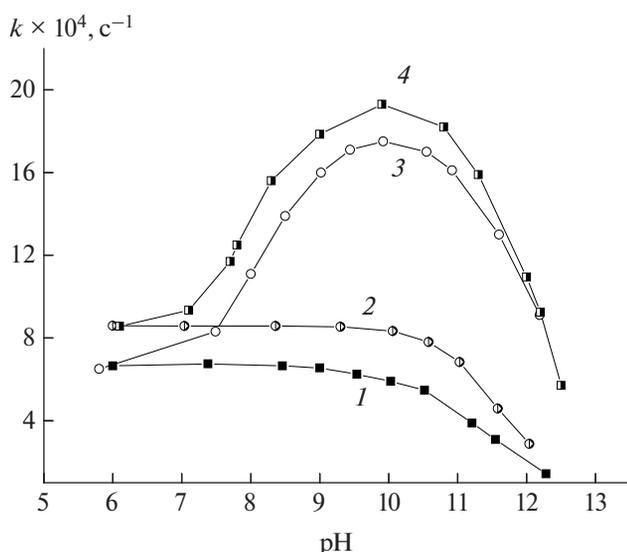


Рис. 7. рН-Зависимости констант скорости окисления Et<sub>2</sub>S при температуре 25°C пероксидом водорода (1); пероксоболатом (0.015 моль/л) (3) и в системах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.03 моль/л)–NaНСО<sub>3</sub> (0.06 моль/л) (2); ПБ (0.015 моль/л)–NaНСО<sub>3</sub> (0.006 моль/л) (4) [22].

### СИСТЕМА H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–АЦЕТОНИТРИЛ

Особый интерес для проведения окисления диэтилсульфида представляет система вода–ацетонитрил (MeCN). Известно, например, что добавки 1 об. % MeCN повышают растворимость Et<sub>2</sub>S почти в два раза по сравнению с водой [29], что может приводить к увеличению скорости окисления в этой системе.

Установлено [29], что при рН 8–9 скорость окисления в растворах H<sub>2</sub>O–MeCN слабо зависит от кислотности среды и близка к соответствующим значениям в воде (рис. 8). При рН > 10 скорость убыли Et<sub>2</sub>S в системе вода–ацетонитрил ([MeCN] = 1 об. %) почти в 15 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксидом водорода в воде [29]. Активирующее действие ацетонитрила связывают с образованием в щелочных средах активированных форм H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (пероксиимидной кислоты MeC(O<sub>2</sub>H)=NH<sub>2</sub> или пероксиимидата MeC(O<sub>2</sub>H)=NH<sup>-</sup>)–PI, продуктов взаимодействия –ООН с MeCN) [30–33] (схема 4).

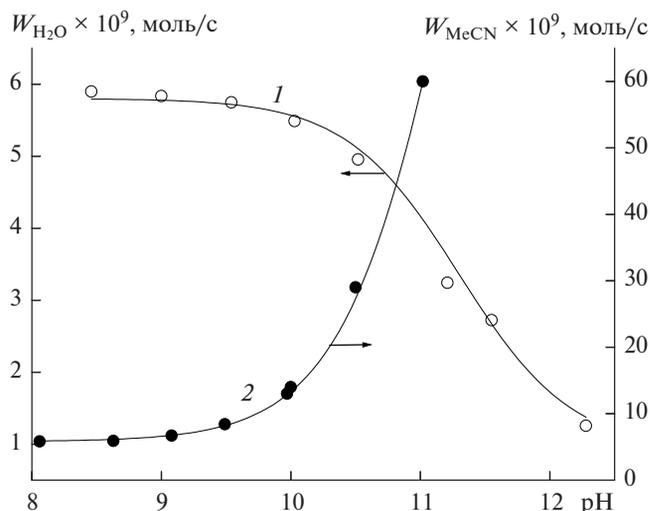


Рис. 8. рН-Зависимости начальных скоростей окисления Et<sub>2</sub>S пероксидом водорода в водных растворах (1) и в смеси H<sub>2</sub>O–MeCN ([MeCN] = 1 об. %) (2). Условия: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.006 моль/л, [Et<sub>2</sub>S] = 4.2 × 10<sup>-5</sup> моль/л, 25°C [29].

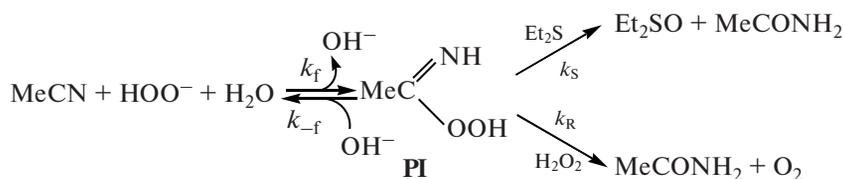


Схема 4. Окисление диэтилсульфида пероксидом водорода в ацетонитриле.

СИСТЕМА ПЕРОКСОБОРАТ  
НАТРИЯ–АЦЕТОНИТРИЛ

Принимая во внимание эффективность окислительных систем  $\text{H}_2\text{O}_2$ –ПБ и  $\text{H}_2\text{O}$ –МеСН в щелочных средах, авторы [34] исследовали окислительную способность системы  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ–МеСН.

Скорость реакции  $\text{Et}_2\text{S}$  с пероксоболатом натрия в растворах  $\text{H}_2\text{O}$ –МеСН при постоянном значении рН линейно растет с увеличением концентрации ПБ и МеСН. В отличие от водных растворов, скорость реакции  $\text{Et}_2\text{S}$  с ПБ в смеси  $\text{H}_2\text{O}$ –МеСН (1 об. %) экспоненциально возрастает с уменьшением кислотности среды (рис. 9, кривая 2) и при рН 11 почти в 20 раз превышает скорость окисления диэтилсульфида пероксоболатом натрия в воде. В области рН 8–9 скорость окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  пероксоболатом натрия в растворах  $\text{H}_2\text{O}$ –МеСН слабо зависит от кислотности среды, как и в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$ –МеСН– $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 9, кривая 3).

Значительное увеличение скорости окисления в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ–МеСН в изученной области рН авторы [34] объясняют возможностью взаимодействия МПБ и ДПБ с МеСН с образованием борпероксиимидатов, которые обладают более высокой активностью в реакциях с  $\text{Et}_2\text{S}$  по сравнению с пероксиимидатами – продуктами

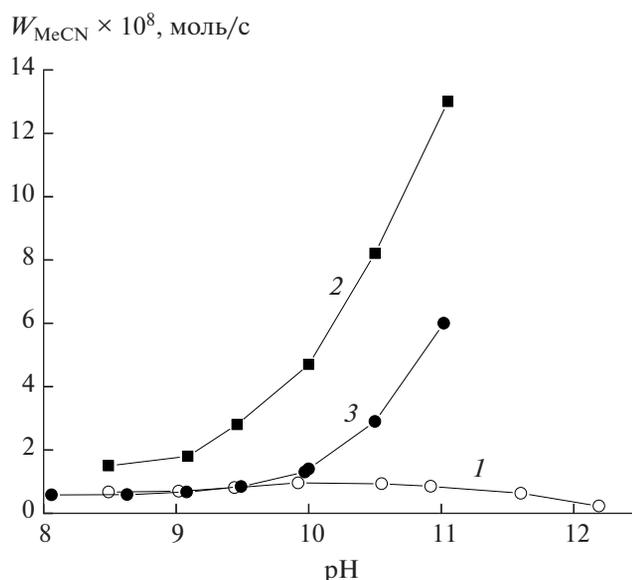


Рис. 9. рН-Зависимости начальных скоростей окисления  $\text{Et}_2\text{S}$  при 25°C: 1 – пероксоболатом натрия в водных растворах ([ПБ] = 0.002 М); 2 – в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ–МеСН ([МеСН] = 0.19 М (1 об. %), [ПБ] = 0.002 М); 3 – в системе  $\text{H}_2\text{O}_2$ –МеСН– $\text{H}_2\text{O}$  ([ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] = 0.006 М, [МеСН] = 0.19 М (1 об. %)); [ $\text{Et}_2\text{S}$ ] =  $4.2 \times 10^{-5}$  моль/л [34].

реакции ацетонитрила с  $\text{HO}_2^-$  (продуктом распада пероксоболат-аниона в щелочной среде).

Эти данные позволяют заключить, что система  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ–МеСН (1 об. %) является наиболее эффективной из рассмотренных выше систем для окисления диэтилсульфида в щелочных средах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный анализ экспериментальных исследований окисления имитатора ОВ диэтилсульфида позволяет сделать следующие выводы:

– в качестве активаторов пероксида водорода могут быть использованы бикарбонат, перборат натрия и их смеси, борная кислота, ацетонитрил, а для повышения растворимости тиоэфира без снижения скорости окисления катионный ПАВ ЦТАБ и ацетонитрил;

– систему  $\text{H}_2\text{O}_2$ – $\text{NaHCO}_3$  целесообразно использовать в нейтральной и слабо щелочной средах. Системы  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ и  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ– $\text{NaHCO}_3$  наиболее эффективны при рН 10, причем эффективность последней выше. При рН >10 наиболее эффективны системы  $\text{H}_2\text{O}_2$ –МеСН– $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ–МеСН, причем  $\text{H}_2\text{O}_2$ –МеСН– $\text{H}_2\text{O}$  <  $\text{H}_2\text{O}$ –ПБ–МеСН;

– рассмотренные активаторы пероксида водорода являются доступными продуктами крупнотоннажного производства с классом опасности не выше третьего.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0005).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weetman C., Notman S., Arnold P. L.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 2568. <https://doi.org/10.1039/C7DT04805J>
2. *Nawała J., Józwiak P., Popiel S.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2019. V. 16. P. 3899. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02370-y>
3. *Khan A.W., Kotta S., Ansari S.H., Ali J., Sharma R.K.* // Def. Sci. J. 2013. V. 63. P. 487. <https://doi.org/10.14429/dsj.63.2882>

4. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и его уничтожения. Париж, 13 января 1993. [https://www.un.org/ru/documents/decl\\_conv/conventions/chemweapons.shtml](https://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/chemweapons.shtml) (дата обращения 07.10.2024).
5. Oheix E., Gravel E., Doris E. // Chem. Eur. J. 2020. V. 27. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.1002/chem.202003665>
6. Ayoub G., Arhangelkis M., Zhang X., Son F., Islamoglu T., Frišćić T., Farha O.K. // Beilstein J. Nanotechnol. 2019. V. 10. № 1. P. 2422. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.232>
7. Ramakrishna C., Krishna R., Saini B., Gopi T., Swetha G., Chandra Shekar S. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2016. V. 191. № 7. P. 965. <https://doi.org/10.1080/10426507.2015.1130047>
8. Haddad R. // Curr. Org. Synth. 2022. V. 19. № 7. P. 808. <https://doi.org/10.2174/1570179419666220301124655>
9. Jabbour C.R., Parker L.A., Hutter E.M., Weckhuysen B.M. // Nat. Rev. Chem. 2021. V. 5. № 6. P. 370. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00275-4>
10. Zhao S., Zhu Y., Xi H., Han M., Li D., Li Y., Zhao H. // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 5. P. 104221. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104221>
11. Adewuyi Y.G., Carmichae G.R. // Environ. Sci. Technol. 1986. V. 20. № 10. P. 1017. <https://doi.org/10.1021/es00152a009>
12. Amels P., Elias H., Wannowis K.-J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. № 15. P. 2537. <https://doi.org/10.1039/a700722a>
13. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зубрицкий М.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 751. (Lobachev V.L., Dyatlenko L.M., Zubritskii M.Y. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 6. P. 742. DOI: 10.1134/S0023158416060094)
14. Лобачев В.Л., Савелова В.А., Прокопьева Т.М. // Теор. эксп. хим. 2004. Т. 40. № 3. С. 157. (Lobachev V.L., Savelova V.A., Prokop'eva T.M. // Teor. Eksp. Khim. 2004. V. 40. № 3. P. 161. <https://doi.org/10.1023/b:thec.0000036211.45290.66>)
15. Yao H., Richardson D.E. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 20. P. 6211. <https://doi.org/10.1021/ja0274756>
16. Richardson D.E., Yao H., Frank K.M., Bennet D.A. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 8. P. 1729. <https://doi.org/10.1021/ja9927467>
17. Bennet D.A., Yao H., Richardson D.E. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 13. P. 2996. <https://doi.org/10.1021/ic000910h>
18. Вахитова Л.Н., Матвиенко К.В., Таран Н.А., Лахтаренко Н.В., Попов А.Ф. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. № 7. С. 951. (Vakhitova L.N., Matvienko K.V., Taran N.A., Lakharenko N.V., Popov A.F. // Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. № 7. P. 965. <https://doi.org/10.1134/S1070428011070013>)
19. Савелова В.А., Садовский Ю.С., Соломоёнко Т.Н., Прокопьева Т.М., Космынин В.В., Пискунова Ж.П., Бантон К.А., Попов А.Ф. // Теор. эксп. хим. 2008. Т. 44. С. 98. (Savelova V.A., Sadovskii Yu.S., Solomoichenko T.N., Prokop'eva T.M., Kosmyinin V.V., Piskunova Zh.P., Buntun C.A., Popov A.F. // Teor. Eksp. Khim. 2008. V. 44. P. 101. <https://doi.org/10.1007/s11237-008-9012-2>)
20. Лобачев М.Л., Зимцева Г.П., Матвиенко Я.В., Рудаков Е.С. // Теор. эксп. хим. 2007. Т. 43. № 1. С. 38. (Lobachev V.L., Zimtseva G.P., Matvienko Ya.V., Rudakov E.S. // Teor. Eksp. Khim. 2007. V. 43. № 1. P. 44. <https://doi.org/10.1007/s11237-007-0004-4>)
21. Вахитова Л.Н., Жильцова С.В., Скрупка А.В., Разумова Н.Г., Таран Н.А., Савелова В.А., Попов А.Ф. // Теор. эксп. хим. 2006. Т. 42. № 5. С. 281. (Vakhitova L.N., Zhil'tsova S.V., Skrupka A.V., Razumova N.G., Taran N.A., Savelova V.A., Popov A.F. // Teor. Eksp. Khim. 2006. V. 42. № 5. P. 287. <https://doi.org/10.1007/s11237-006-0055-y>)
22. Дятленко Л.М., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 7. С. 1041. DOI: 10.7868/S0044453718070026 (Dyatlenko L.M., Lobachev V.L., Bezbozhnaya T.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 7. P. 1248. DOI: 10.1134/S0036024418070099)
23. Лобачев В.Л., Прокопьева Т.М., Савелова В.А. // Теор. эксп. хим. 2004. Т. 40. № 6. С. 368.
24. Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Зимцева Г.П. // Теор. эксп. хим. 2012. Т. 48. № 3. С. 168. (Lobachev V.L., Zimtseva G.P., Dyatlenko L.M. // Teor. Eksp. Khim. 2012. V. 48. № 3. P. 182. <https://doi.org/10.1007/s11237-012-9259-5>)
25. Davies D.M., Deary M.E., Quill K., Smith R.A. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. № 12. P. 3552. <https://doi.org/10.1002/chem.200401209>
26. Durrant M.C., Davies D.M., Deary M.E. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 20. P. 7249. <https://doi.org/10.1039/C1OB06142A>
27. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. Киев: Наук. Думка, 1985. 247 с.
28. Сигаева А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В. // Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. 2018. № 2. С. 89.
29. Любимова А.К., Безбожная Т.В., Лобачев В.Л. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 296. <https://doi.org/10.31857/S0453881121030060>
30. Laus G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 2001. № 6. P. 864. <https://doi.org/10.1039/b102066h>
31. Bethell D., Graham A.E., Heer J.P., Markopoulou O., Page P.C.B., Park B.K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1993. P. 2161. <https://doi.org/10.1039/P29930002161>
32. Gillitt N.D., Domingos J., Buntun C.A. // J. Phys. Org. Chem. 2003. V. 16. P. 603. <https://doi.org/10.1002/poc.646>

33. *McLsaac Jr.J.E., Ball R.E., Behrman E.J.* // *J. Org. Chem.* 1971. V. 36. № 9. P. 3048. <https://doi.org/10.1021/jo00819a034>
34. *Любимова А.К., Лобачев В.Л., Безбожная Т.В.* // *Журн. общ. химии.* 2024. Т. 94. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0044460X24010016>

## Diethyl Sulfide Oxidation with Activated Hydrogen Peroxide

T. V. Bezbozhnaya<sup>1, \*</sup>, A. K. Liubymova<sup>1</sup>, V. L. Lobachev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, R. Luxemburg st., 70, Donetsk, DPR, 283048 Russia*

*\*e-mail: b.t.v@rambler.ru*

The development of environmentally favorable and effective methods for the disposal of chemical weapons is an important task in ensuring the ecological stability of the environment and reducing the risk of emergency situation. The review presents a comparative analysis of metal-free oxidation systems of diethyl sulfide (Et<sub>2</sub>S), a simulator of the chemical warfare agent mustard gas (2,2'-dichlorodiethyl sulfide), based on hydrogen peroxide and its activators that meet the requirements of "green chemistry". The ways for increasing the solubility of the thioester in the reaction mixture that lead to an increase of oxidation rate were analyzed. A choice of oxidation systems, depending on the pH of the reaction medium, is proposed.

**Keywords:** diethyl sulfide, oxidation, hydrogen peroxide, sodium bicarbonate, boric acid, sodium peroxoborate, acetonitrile

### FUNDING

This study was performed at the Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FRES-2023-0005).

УДК 544.421 : 542.978 : 547.854.4

## ВЛИЯНИЕ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2024 г. Л. Р. Якупова<sup>a</sup>, \*, Р. А. Насибуллина<sup>a</sup>, А. Р. Мигранов<sup>a</sup>,  
А. Р. Гимадиева<sup>a</sup>, Ю. З. Хазимуллина<sup>a</sup>, Р. Л. Сафиуллин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБУН УФИЦ РАН,  
просп. Октября, 69, Уфа, Республика Башкортостан, 450054 Россия

\*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.01.2024 г.  
После доработки 29.05.2024 г.  
Принята к публикации 17.09.2024 г.

Изучено влияние 5-гидрокси-6-метилурацила, 5-гидрокси-3,6-диметилурацила и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана. Найдено, что соединения являются ингибиторами радикально-цепного процесса. Эти производные урацила взаимодействуют с пероксильным радикалом тетрагидрофурана с константой скорости  $k_7 = (0.8 \div 1.2) \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. Измерен стехиометрический коэффициент ингибирования  $f = (0.9 \div 1.4)$ . Рассмотрено влияние аскорбиновой кислоты на антиоксидантные свойства метилированных производных 5-гидроксиурацила. При совместном действии 5-гидроксиурацила и аскорбиновой кислоты наблюдается значительное снижение начальной скорости окисления, характерное для ингибирования только аскорбиновой кислотой. Экспериментально наблюдаемый индукционный период численно равен сумме индукционных периодов урацила и аскорбиновой кислоты, при условии, что стехиометрический коэффициент ингибирования для аскорбиновой кислоты равен 1. Измерена эффективная константа скорости ингибирования ( $k_7 \times 10^4$ , л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) при совместном действии аскорбиновой кислоты и 5-гидрокси-6-метилурацила ( $8.1 \pm 0.6$ ), 5-гидрокси-3,6-диметилурацила ( $8.8 \pm 1.1$ ) и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила ( $7.5 \pm 0.6$ ). Предположено, что в начальном периоде снижение скорости окисления происходит преимущественно за счет реакции аскорбиновой кислоты с пероксильными радикалами тетрагидрофурана.

**Ключевые слова:** радикально-цепное окисление, тетрагидрофуран, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, 5-гидрокси-6-метилурацил, аскорбиновая кислота, эффективная константа скорости реакции, индукционный период

DOI: 10.31857/S0453881124050073, EDN: QVFSWB

### ВВЕДЕНИЕ

Пиримидиновые основания широко распространены в природе, являясь, в частности, структурными элементами нуклеиновых кис-

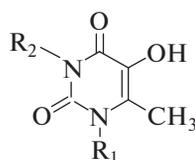
лот. Это малотоксичные соединения, которые применяются в медицине. 5-Гидрокси-6-метилурацил (оксиметилурацил, 2,4-диоксо-5-гидрокси-6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин) известен как лекарственное средство широкого спектра действия [1, 2]. Помимо того, что 5-гидрокси-6-метилурацил обладает противовоспалительным и регенерирующим свойствами [2], он еще представляет собой ингибитор радикально-цепного окисления углеводов [3–5]. Константа скорости реакции его с пероксильными радикалами 1,4-диоксана при температуре 333 К составляет  $5 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. На примере 5-амино-6-метилурацила было показано, что путем введения метильных заместителей в положения 1 и 3 урацилового цикла антиок-

**Сокращения и обозначения:**  $k_i$  – константа скорости иницирования;  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости продолжения цепи;  $k_6$  – константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов;  $k_7$  – константа скорости ингибирования;  $\tau$  – индукционный период;  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования; RH – окисляемый субстрат (тетрагидрофуран, ТГФ);  $R^\cdot$ ,  $RO_2^\cdot$  – алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из тетрагидрофурана; АИБН – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил; AscH – аскорбиновая кислота (витамин С); ОМУ – 5-гидрокси-6-метилурацил; ОДМУ – 5-гидрокси-3,6-диметилурацил; ОТМУ – 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил.

сидантную активность соединения можно увеличить [6, 7]. К тому же это повышает растворимость данного урацила. С целью улучшения свойств лекарственной формы 5-гидрокси-6-метилурацила применяются комплексы его с органическими кислотами. Установлено, что янтарная кислота (ЯК) способствует возрастанию биологической активности 5-гидрокси-6-метилурацила (ОМУ) [8]. При этом было найдено, что стехиометрический коэффициент ингибирования, измеренный для комплекса ЯК–ОМУ, составляет 1,6, тогда как для индивидуальной молекулы ОМУ он равен 1 [9]. Комплекс аскорбиновой кислоты с ОМУ проявляет антигипоксическую активность [10]. Однако действие этой кислоты на константу скорости реакции ОМУ с пероксильными радикалами не рассматривалось. В связи с вышеизложенным было весьма актуально измерить константу скорости реакции 5-гидрокси-6-метилурацила и его производных с пероксильными радикалами и рассмотреть влияние на этот параметр аскорбиновой кислоты. Для генерации пероксильных радикалов может быть использована модельная реакция инициированного окисления тетрагидрофурана. Данная система позволяет также проводить процесс в присутствии аскорбиновой кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран (ТГФ) (“Х.Ч.”, АО “ЭКОС-1”), 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) (“Реахим”) очищали и хранили как описано в работе [11]. Аскорбиновую кислоту (AscH) (ООО “Компонент Реактив”) трижды промывали свежеперегнанными спиртом и затем ацетоном, сушили на воздухе, хранили при пониженной температуре. Степень чистоты контролировали по УФ-спектру в растворе бидистиллята [11]. 5-Гидрокси-6-метилурацил (ОМУ), 5-гидрокси-3,6-диметилурацил (ОДМУ), 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил (ОТМУ) получены по методике, представленной в работах [12, 13]. Структурная формула урацилов представлена на схеме 1.



$R_1 = R_2 = \text{H}$  (ОМУ),  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$  (ОДМУ),  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  (ОТМУ)

Схема 1. Структурная формула исследованных урацилов.

Окисление тетрагидрофурана кислородом воздуха осуществляли при температуре 309 К. Кинетические опыты проводили в стеклянном реакторе, в который загружали тетрагидрофуран, перемешивали, насыщая кислородом воздуха, и затем добавляли раствор АИБН в тетрагидрофуране. Измеряли скорость окисления и затем добавляли 5-гидрокси-6-метилурацил и его производные в виде раствора в тетрагидрофуране. Аскорбиновую кислоту добавляли в виде раствора в бидистилляте. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [14]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе находили по методике, описанной в работе [15]. Объем газовой фазы составлял 25–27 мл, объем реакционной смеси – 5–7 мл. Концентрацию кислорода в жидкой фазе вычисляли с учетом коэффициента Генри для 1,4-диоксана ( $6.28 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$   $\text{атм}^{-1}$  [16]).

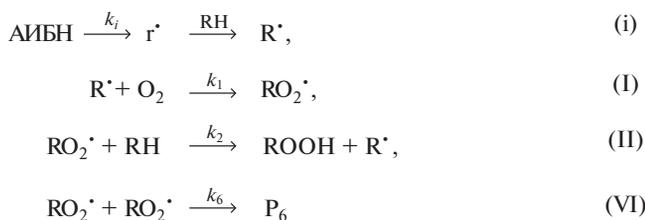
Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-365 (“Shimadzu”, Япония) в области 220–350 нм с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см.

В качестве инициатора окисления применяли 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Скорость инициирования для АИБН рассчитывали по формуле:  $w_i = k_i[\text{АИБН}]$ , где  $k_i$  – константа скорости инициирования,  $[\text{АИБН}]$  – концентрация инициатора. Константа скорости инициирования для АИБН в тетрагидрофуране  $k_i = 3.9 \times 10^{-7}$   $\text{с}^{-1}$  [17].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, инициированное АИБН, протекает по схеме 2 [17]:

Добавление ОМУ в ходе радикально-цепного окисления тетрагидрофурана приводит к снижению скорости поглощения кислорода ( $w$ ) (рис. 1, кинетическая кривая 2). Для количественного измерения антиоксидантной активности исследу-



**Схема 2.** Механизм жидкофазного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана.

дуюемого соединения строили зависимость  $w$  от начальной концентрации ОМУ, которую обрабатывали в координатах уравнения (1) [18]:

$$F = w_0 w^{-1} - w(w_0)^{-1} = f k_7 [\text{InH}] (2k_6 w_i)^{-0.5}, \quad (1)$$

где  $w_i$  – скорость иницирования, которая задается концентрацией инициатора (моль л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>),  $F$  – степень тормозящего действия ингибитора;  $f$  – стехиометрический коэффициент ингибирования;  $[\text{InH}]$  – начальная концентрация ОМУ (моль/л);  $w_0$  и  $w$  – начальные скорости поглощения кислорода в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно (моль л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>).

Полученные значения начальной скорости окисления ТГФ в присутствии ОМУ приведены в табл. 1. В результате была найдена эффективная константа скорости реакции ОМУ с пероксильными радикалами ТГФ  $f k_7 = (1.1 \pm 0.1) \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. При расчете принимали

$2k_6 = 7.53 \times 10^7$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. Это значение было рассчитано для 303 К [17]. Так как данный параметр слабо зависит от температуры, при расчете его использовали в виде  $(2k_6)^{0.5}$ , то было предположено, что оно применимо и при температуре 309 К.

Длительность индукционного периода определяли интегральным методом в соответствии с уравнением (2) [19]:

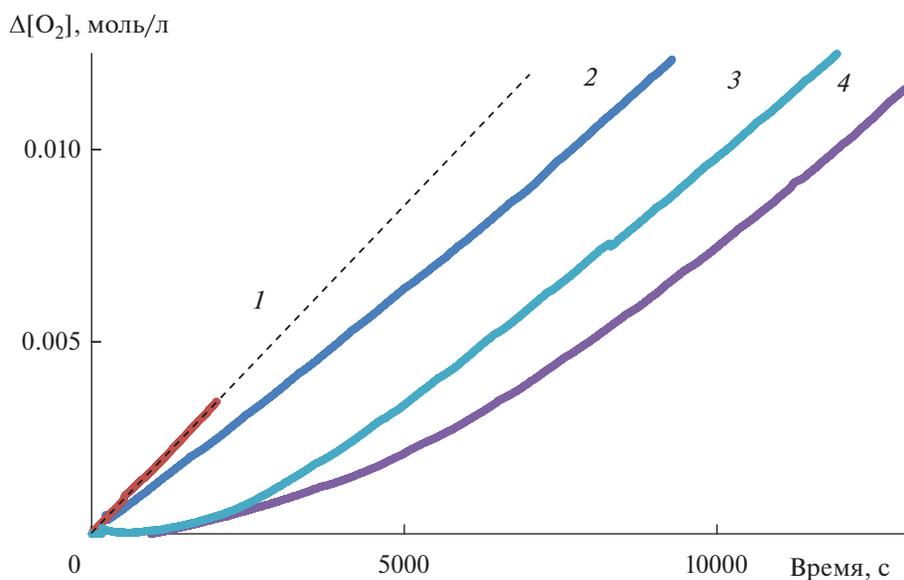
$$\tau = \int_0^{\infty} \left( 1 - \left( \frac{w}{w_0} \right)^2 \right) dt, \quad (2)$$

где  $w$  – начальная скорость ингибированного окисления,  $w_0$  – скорость неингибированного окисления.

Полученные значения длительности индукционного периода приведены в табл. 1. Из зависимости  $\tau$  от  $[\text{ОМУ}]$  с учетом уравнения (3) найден стехиометрический коэффициент ингибирования  $f = 0.9 \pm 0.1$ .

$$\tau = f [\text{InH}] / w_i. \quad (3)$$

Введение 5-гидрокси-3,6-диметилаурацила (ОДМУ) и 5-гидрокси-1,3,6-триметилаурацила (ОТМУ) в окисляющийся тетрагидрофуран также ведет к снижению скорости поглощения кислорода. Значения скорости окисления  $w$  и индукционного периода в зависимости от концентрации исследуемых соединений приведены



**Рис. 1.** Кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ: без добавления ингибитора (1);  $[\text{ОМУ}] = 1.2 \times 10^{-4}$  моль/л (2);  $[\text{AscH}] = 1.2 \times 10^{-4}$  моль/л (3);  $[\text{ОМУ}] = 1.2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{AscH}] = 1.2 \times 10^{-4}$  моль/л (4). Условия реакции:  $w_i = 4.0 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>,  $[\text{ТГФ}] = 12.3$  моль/л, 309 К.

**Таблица 1.** Зависимость скорости окисления ТГФ и длительности индукционного периода от начальной концентрации производных 5-гидроксиурацила\*

$[\text{InH}] \times 10^{-5}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau$ , с
5-гидрокси-6-метилурацил		
0	10.0	0
5.3	7.7	2246
8.0	7.6	2434
16.0	4.5	6179
10.7	6.3	3858
32.0	3.5	12983
5-гидрокси-3,6-диметилурацил		
5.3	9.4	—
10.7	6.2	6864
16.0	4.8	7210
21.3	1.8	12179
5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил		
4.0	8.6	1014
8.0	6.4	3651
12.0	5.7	10668
20.0	4.2	9914
28.0	3.7	14933

\*Условия реакции:  $[\text{TGF}] = 9.9$  моль/л,  $w_1 = 2.3 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 309 К.

Процекр означает, что опыт не провели до выхода из индукционного периода.

в табл. 1. Экспериментальные данные были обработаны по той же схеме, что была применена для 5-гидрокси-6-метилурацила (ОМУ). Из результатов, которые представлены в табл. 2, следует, что 5-гидрокси-6-метилурацил, 5-гидрокси-3,6-ди-

**Таблица 2.** Зависимость эффективной константы скорости ингибирования и стехиометрического коэффициента  $f$  от строения 5-гидроксиурацила\*

InH	$fk_7 \times 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$f$	$k_7 \times 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
ОМУ	$1.1 \pm 0.1$	$0.9 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1^{**}$
ОДМУ	$1.2 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.2^{**}$
ОТМУ	$1.2 \pm 0.1$	$1.4 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.1^{**}$

\*Условия реакции:  $[\text{TGF}] = 9.9$  моль/л,  $w_1 = 2.3 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 309 К.

\*\*Найдено из соотношения  $fk_7/f$ .

метилурацил и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацил являются ингибиторами окисления тетрагидрофурана с константой скорости  $fk_7 = (1.2 \pm 0.2) \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и стехиометрическим коэффициентом ингибирования, равным  $0.9 \pm 0.1$ ,  $1.3 \pm 0.2$  и  $1.4 \pm 0.2$  соответственно. Отнести их следует к ингибиторам средней силы.

Для изучения влияния аскорбиновой кислоты на антиоксидантные свойства исследуемых 5-гидроксиурацилов ингибированное окисление тетрагидрофурана проводили в присутствии обоих ингибиторов. Результаты приведены в табл. 3–5.

На рис. 1 показаны кинетические зависимости поглощения кислорода при окислении тетрагидрофурана без ингибитора, с 5-гидрокси-6-метилурацилом, с аскорбиновой кислотой. Там же для сравнения приведена зависимость поглощения кислорода при совместном присутствии обоих ингибиторов (кинетическая кривая 4). Видно, что начальный участок кинетической кривой 4 совпадает с начальным участком кинетической кривой 3 окисления тетрагидрофурана, ингибированного только аскорбиновой кислотой. Второй участок кинетической кривой 4 по своему виду схож с кинетической кривой 2 окисления ТГФ, ингибированного только 5-гидрокси-6-метилурацилом. Такая же закономерность наблюдается и для 5-гидрокси-3,6-диметилурацила и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила. Выдвинуто предположение, что при совместном присутствии урацила и кислоты на начальном этапе окисление подавляется преимущественно за счет аскорбиновой кислоты.

Как следует из табл. 3–5, экспериментальный индукционный период равен расчетному при условии, что стехиометрический коэффициент ингибирования ( $f$ ) для аскорбиновой кислоты принят равным 1.

Согласно литературным данным, значение  $f$  для аскорбиновой кислоты составляет 0.6 [11]. Это объясняется тем, что образующийся из аскорбиновой кислоты радикал окисляется кислородом (реакция VIII). Эта реакция дает гидропероксильный радикал, который участвует в продолжении цепи окисления [20]. В результате снижается параметр  $f$ .

На основании полученных нами экспериментальных данных было сделано предположение, что формирующийся из аскорбиновой кислоты радикал не окисляется кислородом (реакция VIII),

**Таблица 3.** Зависимость скорости окисления ТГФ и длительности индукционного периода от начальных концентраций 5-гидрокси-6-метилурацила и аскорбиновой кислоты\*

[AscH] = $5.3 \times 10^{-5}$ моль/л				[ОМУ] = $5.3 \times 10^{-5}$ моль/л			
[ОМУ] $\times 10^{-5}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau$ , с	$\tau_{\text{расч}}^{**}$ , с	[AscH] $\times 10^{-5}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau$ , с	$\tau_{\text{расч}}^{**}$ , с
0	10	—	2304	0	7.7	2246	2166
4.0	8.4	2149	3939	2.7	3.2	3970	3340
5.3	7.2	4353	4470	5.3	1.8	6413	4470
5.3	6.7	4181	4470	7.9	1.3	5411	5601
8.0	4.0	4951	5574	10.6	0.9	8580	6775
10.9	3.1	8996	6759	13.2	0.9	8695	7905
15.9	2.6	10473	8803	16.0	2.6	9680	9123
21.2	1.3	16147	10969	53.1	1.8	—	25253

\*Условия реакции: [ТГФ] = 9.8 моль/л,  $w_i = 2.3 \times 10^{-8}$  л моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 309 К.

\*\* $\tau_{\text{расч}} = 0.94 \times [\text{InH}]/w_i + [\text{AscH}]/w_i$ .

Прочерк означает, что опыт не провели до выхода из индукционного периода.

**Таблица 4.** Зависимость скорости окисления ТГФ и длительности индукционного периода от начальных концентраций 5-гидрокси-3,6-диметилурацила и аскорбиновой кислоты\*

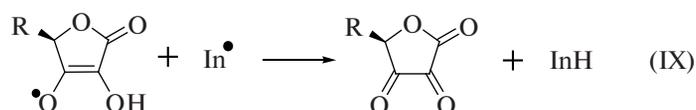
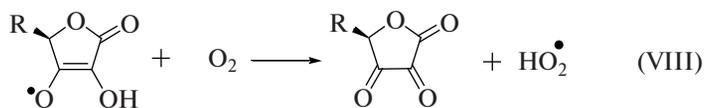
[AscH] = $2.6 \times 10^{-5}$ моль/л				[ОДМУ] = $5.3 \times 10^{-5}$ моль/л			
[ОДМУ] $\times 10^{-5}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau$ , с	$\tau_{\text{расч}}^{**}$ , с	[AscH] $\times 10^{-5}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau$ , с	$\tau_{\text{расч}}^{**}$ , с
5.3	8.5	3822	4034	0	9.4	—	2903
7.9	7.6	7551	5458	2.6	6.0	3822	4034
10.5	5.0	10046	6883	4.0	2.8	6632	4643
15.8	2.4	13597	9786	5.3	2.6	7910	5208
21.1	2.2	13256	12690	7.9	1.6	8343	6338
				10.5	1.6	8881	7469
				13.2	1.5	10256	8643

\*Условия реакции: [ТГФ] = 9.8 моль/л,  $w_i = 2.3 \times 10^{-8}$  моль л<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, 309 К.

\*\* $\tau_{\text{расч}} = 1.26 \times [\text{InH}]/w_i + [\text{AscH}]/w_i$ .

Прочерк означает, что опыт не провели до выхода из индукционного периода.

а регенерирует радикал, образующийся из урацила (реакция IX). Возможно, это приводит к тому, что стехиометрический коэффициент для аскорбиновой кислоты повышается до 1.



**Таблица 5.** Зависимость скорости окисления ТГФ и длительности индукционного периода от начальных концентраций 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила и аскорбиновой кислоты

$[\text{AscH}] \times 10^{-5}$ , моль/л	$w \times 10^{-7}$ , моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\tau$ , с	$\tau_{\text{расч}}^*$ , с
$[\text{ОТМУ}] = 7.9 \times 10^{-5}$ моль/л, $w_1 = 2.3 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> , [ТГФ] = 9.8 моль/л, 309 К			
0	6.4	4407	4912
2.6	5.8	4110	6042
5.3	1.0	6520	7216
7.9	1.2	6338	8347
10.5	1.2	7334	9477
$[\text{ОТМУ}] = 1.2 \times 10^{-4}$ моль/л, $w_1 = 4.0 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> , [ТГФ] = 12.3 моль/л, 309 К			
0	12.3	3358	4290
1.8	7.3	5212	4740
3.0	5.2	5956	5040
6.0	3.5	6153	5790
11.9	4.7	7906	7265
17.9	4.5	8480	8765
23.9	2.2	13028	10265
29.8	2.8	13502	11740

$$*\tau_{\text{расч}} = 1.43 \times [\text{InH}]/w_1 + [\text{AscH}]/w_1.$$

Ранее при изучении антиоксидантных свойств 3-бутил-5-амино-6-метилурацила также было предположено, что происходит замещение N-центрированных радикалов 3-бутил-5-амино-6-метилурацила на феноксильные в обменной реакции с ионолом [21].

Экспериментальные данные о зависимости скорости окисления тетрагидрофурана, ингибированного производными 5-гидроксиметилурацила, от концентрации аскорбиновой кислоты (табл. 3–5) были обработаны с приме-

нением уравнения (1). Результаты, представленные в табл. 6, подтверждают версию о том, что первоначально ингибирование происходит преимущественно за счет аскорбиновой кислоты, так как полученное значение константы скорости  $k_7 = (8.1 \pm 0.4) \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> ближе к константе скорости ингибирования, найденной для аскорбиновой кислоты ( $k_7 = 1 \times 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> [11]), чем к константе скорости взаимодействия метилированных производных 5-гидроксиурацила ( $k_7 \approx 1 \times 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, табл. 2).

**Таблица 6.** Влияние аскорбиновой кислоты на эффективную константу скорости ингибирования и стехиометрический коэффициент  $f$  метилированных производных 5-гидроксиурацила

$[\text{InH}] \times 10^{-5}$ , моль/л	$[\text{AscH}] \times 10^{-5}$ , моль/л	$fk_7 \times 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$f$	$k_7 \times 10^4$ , л·моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
[ОМУ] = 5.3	2.7 ÷ 53.1	$8.9 \pm 0.6$	$1.1 \pm 0.2$	$8.1 \pm 0.6^*$
[ОДМУ] = 5.3	2.6 ÷ 13.2	$9.7 \pm 1.2$	$1.1 \pm 0.3$	$8.8 \pm 1.1^*$
[ОТМУ] = 11.9	1.8 ÷ 29.8	$9.7 \pm 0.8$	$1.3 \pm 0.1$	$7.5 \pm 0.6^*$

\*Рассчитано из отношения  $fk_7/f$ .

Таким образом, совместное присутствие 5-гидроксиурацилов и аскорбиновой кислоты приводит к улучшению антиоксидантных свойств полученной композиции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены стехиометрический коэффициент и константа скорости реакции пероксильного радикала тетрагидрофурана с 5-гидрокси-6-метилурацилом, 5-гидрокси-3,6-диметилурацилом и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацилом. Показано, что при совместном применении исследованных урацилов и аскорбиновой кислоты антиоксидантные свойства композиции улучшаются. Предполагается, что это происходит за счет регенерации радикалом аскорбиновой кислоты радикала, образующегося из урацила.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме “Реакционная способность молекул, содержащих активный кислород в процессах окисления органических соединений”, рег. № НИОКТР 122031400201-0.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плечева Д.В. Улучшение репаративной регенерации в хирургии. Экспериментально-клиническое исследование. Дисс. ... докт. мед. наук. Уфа: Башкирский государственный медицинский университет, 2018. 46 с.
2. Лазарева Д.Н., Давыдова В.А. // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2005. Т. 68. № 4. Р. 53. (Lazareva D.N., Davydova V.A., *Russ. J. Experim. Clinic. Pharmacology*, 2005, vol. 68, no. 4, p. 53.)
3. Муринов Ю.И., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 5. С. 946. (Murinov Y.I., Grabovskii S.A., Kabal'nova N.N., *Russ. Chem. Bull.*, 2019, vol. 68, no. 5, p. 946. DOI: 10.1007/s11172-019-2505-4)
4. Якупова Л.Р., Иванова А.В., Сафиуллин Р.Л., Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Мустафин А.Г., Абдрахманов И.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. С. 507. (Yakupova L.R., Ivanov A.V., Safiullin R.L., Gimadieva A.R., Chernyshenko Yu.N., Mustafin A.G., Abdrakhmanov I.B., *Russ. Chem. Bull.*, 2010, vol. 59, no. 3, p. 517. DOI: 10.1007/s11172-010-0138-8)
5. Мышкин В.А. Коррекция перекисного окисления липидов при экспериментальных интоксикациях различными химическими веществами. Уфа–Челябинск: Издательство Тихая пристань, 2010. 393 с.
6. Якупова Л.Р., Сахаутдинова Р.А., Панкратьев Е.Ю., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6. С. 708. (Yakupova L.R., Sakhautdinova R.A., Pankratyev E.Y., Safiullin R.L., *Kinet. Catal.*, 2012, vol. 53, no. 6, p. 665. DOI: 10.1134/S0023158412060110)
7. Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 6. С. 767. (Nasibullina R.A., Yakupova L.R., Safiullin R.L., *Kinet. Catal.*, 2016, vol. 57, no. 6, p. 758. DOI: 10.1134/S0023158416060100)
8. Патент 2475482С1 RU, 2013. (Patent RU 2475482С1, 2013.)
9. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Гимадиева А.Р., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 763. (Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Gimadieva A.R., Safiullin R.L., *Kinet. Catal.*, 2019, vol. 60, no. 6, p. 783. DOI: 10.1134/S0023158419060132)
10. Патент 2612517С1 RU, 2017. (Patent RU 2612517С1, 2017.)
11. Якупова Л.Р., Мигранов А.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 730. (Yakupova L.R., Migranov A.R., Nasibullina R.A., Safiullin R.L., *Kinet. Catal.*, 2023, vol. 64, no. 6, p. 759. <https://doi.org/10.1134/S0023158423060198>)
12. Патент 2700687 С1 RU, 2019. (Patent 2700687С1, 2019.)
13. Патент 2768144 С1 RU, 2022. (Patent 2768144С1, 2022.)
14. Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // Бутлеров. сообщ. 2011. Т. 28. № 19. С. (Yakupova L.R., Proskuryakov S.G., Zaripov R.N., Rameev Sh.R., Safiullin R.L., *Butlerov. soobshch.*, 2011, vol. 28, no. 19, p. 71. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17649137>)
15. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахуннов И.Р., Комиссаров В.Д. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 5. С. 1086. (Zaripov R.N., Safiullin R.L., Rameev Sh.R., Akhunov I.R., Komissarov V.D., *Kinet. Catal.*, 1991, vol. 31, no. 5, p. 952.)
16. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxdants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 p.
17. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Р.Л. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 2. С. 173. (Yakupova L.R., Nasibullina R.A., Safiullin R.L., *Kinet. Catal.*, 2023, vol. 64(2), p. 154. <https://doi.org/10.1134/S0023158423020106>)
18. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черногоровка: Изд-во РАН, 1997. 266 с. (Denisov E.T., Azatyan V.V., *Inhibition of chain*

- reactions. Chernogolovka: Publishing house of the Russian Academy of Sciences, 1997, 266 p.)
19. Loshadkin D., Roginsky V., Pliss E. // Int. J. Chem. Kinye. 2002. V. 34. № 3. P. 162.
20. Amorati R., Pedulli G.F., Valgimigli L. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. № 10. P. 3792.
21. Антипин А.В., Грабовский С.А., Грабовская Ю.С., Кабальнова Н.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 343. (Antipin A.V., Grabovskii S.A., Grabovskaya Y.S., Kabal'nova N.N., *Kinet. Catal.*, 2020, vol. 61, no. 3, p. 369. DOI: 10.1134/S0023158420030027)

## Effect of 5-Hydroxy-6-methyluracil and Ascorbic Acid on the Radical-Chain Oxidation of Tetrahydrofuran

L. R. Yakupova<sup>1, \*</sup>, R. A. Nasibullina<sup>1</sup>, A. R. Migranov<sup>1</sup>, A. R. Gimadieva<sup>1</sup>,  
Yu. Z. Khazimullina<sup>1</sup>, R. L. Safullin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center RAS, prosp. Oktyabrya, 69, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia

\*e-mail: stargar@inbox.ru

The effect of 5-hydroxy-6-methyluracil, 5-hydroxy-3,6-dimethyluracil and 5-hydroxy-1,3,6-trimethyluracil on the radical chain oxidation of tetrahydrofuran was studied. It was found that the compounds are inhibitors of the radical chain process. These uracil derivatives react with the tetrahydrofuran peroxy radical with a rate constant  $k_7 = (0.8 \div 1.2) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . The stoichiometric inhibition coefficient was measured  $f = (0.9 \div 1.4)$ . The effect of ascorbic acid on the antioxidant properties of 5-hydroxyuracil derivatives is considered. With the combined action of 5-hydroxyuracil and ascorbic acid, a significant decrease in the initial oxidation rate is observed, characteristic of inhibition only by ascorbic acid. The experimentally observed induction period is numerically equal to the sum of the induction periods of uracil and ascorbic acid, provided that the stoichiometric inhibition coefficient for ascorbic acid is 1. The effective inhibition rate constant ( $k_7 \times 10^4, \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) was measured for the combined action of ascorbic acid and 5-hydroxy-6-methyluracil ( $8.1 \pm 0.6$ ), 5-hydroxy-3,6-dimethyluracil ( $8.8 \pm 1.1$ ) and 5-hydroxy-1,3,6-trimethyluracil ( $7.5 \pm 0.6$ ). It is assumed that in the initial period the decrease in the oxidation rate occurs mainly due to the reaction of ascorbic acid with tetrahydrofuran peroxy radicals.

**Keywords:** radical chain oxidation, tetrahydrofuran, 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, 5-hydroxy-6-methyluracil, ascorbic acid, reaction rate constant, induction period

### FUNDING

The work was carried out in accordance with the plan of scientific research work of the Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Bashkortostan, Russia, on the subject "Reactivity of molecules containing reactive oxygen in processes of oxidation of organic compounds", reg. no. NIOKTR 122031400201-0.

УДК 061.6:025.4.036

## “КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”: 65 ТОМОВ, 388 ВЫПУСКОВ, 12700 ПУБЛИКАЦИЙ – ПОДВЕДЕНИЕ ИТОГОВ 1960–2024 гг.

© 2024 г. В. И. Бухтияров<sup>1</sup>, И. В. Зибарева<sup>1, \*</sup>, Б. Л. Альперин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: zibareva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.06.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принята к публикации 22.07.2024 г.

В обществе, основанном на знаниях, статус научно-технических информационных ресурсов, таких как профессиональные периодические журналы, особенно неанглоязычные, тесно связан с их заметностью в сети Интернет, фундаментально изменившей научный мир. В связи с выходом юбилейного 65-ого тома журнала “Кинетика и катализ” (*KuK*) (переводная версия “*Kinetics & Catalysis*” (*K&C*)) проанализировано его присутствие в сети, опосредованное зарубежными и национальными базами данных (БД) *WoS*, *Scopus*, *SAPlus*, *OpenAlex*, *РИНЦ* и *РЖ Химия*. БД *WoS* и *Scopus* учитывают *K&C*, тогда как *SAPlus* – *KuK* (1960–1994) и *K&C* (1995+). *РЖ Химия* полностью реферировует *KuK* (1980+; 1992+ с аннотациями), *РИНЦ* – *K&C* (1996+) и *KuK* (2003+). В целом, *KuK* менее представлен как в зарубежных, так и в отечественных БД, чем *K&C*. В связи с этим создана полифункциональная БД рефератов публикаций *KuK* – БД *KuK*, основанная на *CRIS* системе *SciAct* ИК СО РАН. В текущей версии БД *KuK* охватывает все 65 томов журнала 1960–2024, включая ~12 тыс. научных статей (~10 тыс. переводов на английский), ~13 тыс. авторов из ~1.2 тыс. организаций 80 стран. Представляя *KuK* в сети Интернет, БД *KuK* обеспечивает сохранность, доступность и эффективность использования уникальной научной информации, аккумулированной журналом.

**Ключевые слова:** журнал “Кинетика и катализ”, сеть Интернет, базы данных, библиометрический анализ

**DOI:** 10.31857/S0453881124050085, **EDN:** QVFMNH

### ВВЕДЕНИЕ

Мировая наука – часть мировой культуры [1], и сохранение научной информации – по сути сохранение культурного наследия человечества: однажды полученная, научная информация не должна быть утрачена. Даже с учетом сегодняшних информационных технологий эта проблема намного сложнее, чем может казаться. По некоторым оценкам, в начале века объем новых научно-исследовательских данных ежегодно увеличивался на 30%, тогда как вероятность отыскать их источник уменьшалась на 17%. Более того, 80% полученных данных утрачивалось в течение двух десятилетий [2]. И хотя сохранение результатов научных работ отнесено к ключевым интересам человечества [3], единая согласованная и общепринятая политика, направленная на их сбережение, управление, общедоступность и эффективное использование, отсутствует [2].

При всей значимости патентов основной первичный источник научно-технической информации – публикации в периодических научных журналах, образующих огромную самоорганизующуюся динамическую систему (одни издания исчезают, другие появляются) со средним ежегодным темпом роста в XX в. ~3.3%, соответствующим темпу роста количества исследователей [4]. В обществе, основанном на знаниях, статус профессиональных периодических журналов, особенно неанглоязычных, тесно связан с их заметностью в сети Интернет, фундаментально изменившей научный мир [3]. В настоящее время многие журналы доступны на собственных сайтах, сайтах издательств и/или иных платформах с платным или бесплатным доступом, предоставляющих полные тексты публикаций по всей, часто весьма многолетней, ретроспективе. Актуальной тенденцией является создание профессиональных Интернет-порталов, ориентированных на консультацион-

ные услуги издателям журналов по увеличению прозрачности редакционных процедур для авторов и читателей, в частности – рецензирования манускриптов [5]. Сами же журнальные сайты в *Интернет*, согласно *теории заметности* (prominence theory) [6], помимо контента, должны привлекать функциональностью/интерфейсом, например – удобной навигацией, и производимым эстетическим впечатлением.

Ретроспектива особенно важна для химии, где информация быстро накапливается и медленно устаревает: в частности, до сих пор активно используются некоторые синтетические методики, разработанные еще в XIX в. [7]. Согласно *San Francisco Declaration on Research Assessment* [8], принятой ведущими научными сообществами, например, *American Chemical Society* и *Royal Society of Chemistry*, ссылки в публикациях, по возможности, должны даваться не на обзоры, а на оригинальные статьи – для сохранения вклада первопроходцев.

Журнал “*Кинетика и катализ*” – один из старейших отечественных периодических химических изданий. Он выпускается с 1960 г. в оригинальной русскоязычной версии (*KuK*) и в переводной версии “*Kinetics & Catalysis*” (*K&C*) [9]. Журнал – единственная отечественная специализированная платформа, аккумулирующая оригинальные результаты научных исследований в области гомогенной и гетерогенной кинетики и катализа. Анализ его развития за первые 55 лет был проведен ранее [10]. В связи с выходом юбилейного 65-ого тома *KuK/K&C* в настоящей статье обсуждено присутствие издания в сети *Интернет*, отображенное зарубежными и отечественными базами данных (БД) *WoS*, *Scopus*, *CAPlus*, *OpenAlex*, *РИНЦ* и *РЖ Химия*. Особое внимание уделено недавно созданной

онлайновой БД рефератов публикаций журнала – *БД KuK* [11], основанной на *CRIS* системе *SciAct* [12] ИК СО РАН.

### ОТОБРАЖЕНИЕ ЖУРНАЛА “КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ” В БАЗАХ ДАННЫХ

В специализированной химической БД *CAPlus KuK* проиндексирован от создания до 1995 г., когда произошел переход к *K&C*. В настоящее время публикации *KuK/K&C* учитываются в нескольких зарубежных и отечественных БД (табл. 1), присутствующих в сети *Интернет*. Однако отображение ими публикаций *KuK* отнюдь не полное – не обеспечивающее адекватную представленность и заметность журнала. Более того, отечественные ресурсы отображают публикации *KuK* не систематически. В *РИНЦ* содержатся отдельные публикации *KuK* до 2003 г., введенные организациями-подписчиками по лицензии *Science Index*; имеются рефераты 2003–2006 и полные тексты статей 2007+ (начиная с т. 48, № 1). В *РЖ Химия* учтены публикации *KuK* 1980+ (начиная с т. 21, № 4), с аннотациями – 1992+.

В этих условиях в ИК СО РАН – профильной организации РАН по проблематике *KuK/K&C*, на основе *CRIS* системы *SciAct* [12] создана полифункциональная БД публикаций журнала “*Кинетика и катализ*” – БД *KuK* [11]. В ней библиографические описания статей снабжены рефератами, датами подачи/приема статей и другой полезной информацией, соотнесены с докладами на конференциях и описаниями релевантных публикаций в *K&C*. Учетные идентификаторы статей *KuK/K&C* в *WoS*, *Scopus*, *OpenAlex*, *CAPlus*, *РИНЦ* и *РЖ Химия* позволяют перейти к их описаниям в этих БД для выявления контролируемой терминологии и рубрикации, а в *WoS*, *Scopus* и *OpenAlex* – также цитируемости.

**Таблица 1.** Количество публикаций *KuK/K&C* 1960–2024, зарегистрированных в БД\*

БД	<i>KuK</i>		<i>K&amp;C</i>	
	период	кол-во	период	кол-во
<i>CAPlus</i>	1960–1994	<b>8949</b>	1995–2024	<b>3337</b>
<i>РИНЦ</i>	1961–2023	<b>4127</b>	1960–2023	<b>4359</b>
<i>РЖ Химия**</i>	1980–2016	<b>6110</b>	–	–
<i>WoS</i>	–	–	1975–2024	<b>8608</b>
<i>Scopus</i>	–	–	1968–1971, 1984–1992, 1996–2024	<b>4970</b>
<i>OpenAlex</i>	2013–2023	<b>981</b>	2000–2024	<b>2595</b>

\*Пропуск (–) означает отсутствие данных. \*\*Доступ через ГПНТБ СО РАН.

На начало июня 2024 г. БД *KuK* содержала 21.7 тыс. записей 1960–2023 (~12.7 тыс. для *KuK*, >9 тыс. для *K&C*), из которых ~6.1 тыс. (28%) включают полные тексты публикаций, ~18.4 тыс. (~85%) – их рефераты (для *KuK* почти все записи), ~14.6 тыс. (>67%) – ключевые слова. В ней возможен анализ по авторам, институтам, странам,

тематикам и т.д., выявление актуальной проблематики по наиболее цитируемым публикациям. В связи с этим она полезна как читателям и авторам, так и редакторам и рецензентам *KuK* в нескольких взаимосвязанных отношениях: информационно-аналитическом, наукометрическом, административном и издательском. Так, БД *KuK*

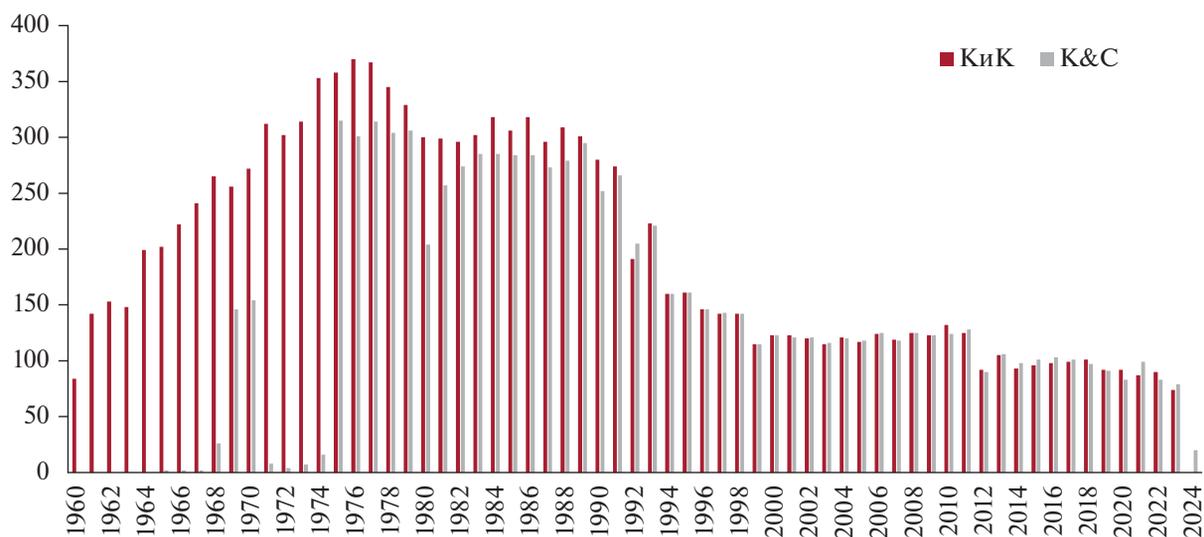


Рис. 1. Распределение публикаций *KuK*/*K&C* по времени издания.



Рис. 2. Геолокация авторов публикаций в *KuK*. С республиками бывшего СССР аффилировано 11.7 тыс. статей: РФ – 9927, Украина – 935, Казахстан – 296, Азербайджан – 242, Беларусь – 175, Армения – 152. Другие страны (более 50 статей): КНР – 141, Германия – 97, Болгария – 84, Польша – 73, Франция – 68, Индия – 67, США – 66.

уже позволила провести полный библиометрический “аудит” журнала: в томах 1–65 (1960–2024) опубликовано почти 13 тыс. статей (имеющих около 10 тыс. английских переводов) 13 тыс. авторов из 1.2 тыс. организаций 80 стран (рис. 1, 2; табл. 2–5).

В научно-исследовательском аспекте БД *KuK* может применяться для извлечения знания из информации и его использования, в частности, в современном подходе к дизайну катализаторов на основе закономерностей и тенденций, обнаруженных в информационных массивах методами науки о данных (data science) [13]. В науко-библиометрическом отношении, помимо документации научного наследия – как оно представлено в *KuK*, оперативный и/или ретроспективный поиск и анализ по авторам, институтам, странам, тематикам и т.д., способствует, в частности, выявлению в режиме реального времени наиболее цитируемых авторов/публикаций (табл. 6), т.е. идентификации наиболее актуальной проблематики. Последнее важно для администрирования исследований, включающего поиск новых деловых партнеров по такой проблематике. Следует иметь

в виду, что прямой доступ из России к полным версиям БД *WoS* и *Scopus*, ранее широко применявшимся в анализе цитируемости, сейчас невозможен. Ограниченный доступ *WoS Free View* и *Scopus Preview* дает возможность посредством реверс-инжиниринга получать информацию о цитируемости: по *WoS* через протокол *websocket* с заданными идентификаторами *WoS*; по *Scopus* через специально сформированный *url* с заданными идентификаторами *Scopus*. БД *OpenAlex* содержит открытое бесплатное *api*, позволяющее по протоколу *http* узнать количество цитирований. К сожалению, аналитические возможности БД *РИНЦ* не позволяют собирать информацию для отдельных публикаций, включая их цитируемость, без определенных лицензий организаций/издательств, затрудняя библиометрический анализ.

В БД *KuK* учтены ~100 конференций в области катализа, в том числе в виде хроники, что позволяет наблюдать развитие науки, а также документированы связи между статьями, принятыми к публикации в журнале по результатам докладов на конференциях (табл. 7).

**Таблица 2.** Распределение публикаций *KuK* по типам\*

Тип	Кол-во	Тип	Кол-во
Статья	9144	Письма в редакцию	409
Краткое сообщение	1963	Обзор	297
Информационное сообщение	587	Хроника	161

\*А также: тезисы доклада – 51; реферативная запись – 57 (в 1962–1968 гг. рефераты более 700 статей *KuK* были опубликованы в переводе в *Journal of Catalysis – JC*; в свою очередь в *KuK* помещались аннотации статей из *JC*); дискуссия – 20.

**Таблица 3.** Наиболее активные авторы *KuK*\* и количества их публикаций

Автор	Кол-во	Автор	Кол-во
Казанский В.Б.	292	Темкин М.И.	122
Боресков Г.К.	183	Розовский А.Я.	121
Крылов О.В.	174	Киперман С.Л.	118
Слинкин А.А.	137	Азатян В.В.	113
Буянов Р.А.	137	Темкин О.Н.	110
Денисов Е.Т.	129	Зайковский В.И.	108
Шилов А.Е.	129	Давыдов А.А.	107
Ермаков Ю.И.	124	Плясова Л.М.	104

\*Более 100 публикаций.

**Таблица 4.** Наиболее активные организации\* и количества их публикаций

Организация	Кол-во
ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН	2184
ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН	1586
ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН	1020
МГУ им. М.В. Ломоносова	680
ФИЦ ПХФ и МХ РАН	536
НИФХИ им. Л.Я. Карпова	521
ИНХС им. А.В. Топчиева РАН	450
ИФХ им. Л.В. Писаржевского НАН Украины	325
РХТУ им. Д.И. Менделеева	272
РТУ МИРЭА	208
НГУ	189
ИрГУ	174
ИОКЭ им. Д.В. Сокольского	167

\*Более 150 публикаций; приведены сегодняшние названия.

В издательском отношении можно еще раз напомнить, что лишь немногие отечественные журналы имеют собственные БД, доступные в сети *Интернет*, что является очевидным упущением. БД *KuK* полезна как редакторам и рецензентам журнала, так и его авторам. Редакторам, напри-

**Таблица 5.** Общее количество цитирований публикаций *KuK/K&C* по БД\*

БД	Количество цитирований	
	<i>K&amp;C</i>	<i>KuK</i>
<i>WoS</i>	28480	—
<i>Scopus</i>	23158	—
<i>OpenAlex</i>	20230	—
<i>РИНЦ</i>	23337	21126

\*Пропуск (—) означает отсутствие данных.

мер, — для выбора рецензентов получаемых манускриптов; редакторам и рецензентам — для подбора релевантных публикаций *KuK* и рекомендации их авторам. БД позволяет оперативно контролировать скорость публикации журналом полученных манускриптов, столь значимую для авторов — по датам получения, принятия и издания, с выявлением проблемных мест. Так, в *KuK*, выходящем 1 раз в 2 месяца, средняя/медианная скорости публикации статей (разница в днях от подачи статьи в редакцию до выхода печатного номера) в 1960–1980 гг. были 389/393, в 1981–2001 гг. — 443/431, в 2002–2023 гг. — 362/306. При необходимости в БД можно хранить экспертные заключения, договоры с авторами, переписку с ними и рецензентами, сами рецензии и пр.

**Таблица 6.** Наиболее цитируемые публикации *K&C* по БД *WoS*, *Scopus* и *OpenAlex*\*, \*\*, \*\*\*

Публикация	Количество цитирований по БД		
	<i>WoS</i>	<i>Scopus</i>	<i>OpenAlex</i>
Seddon K.R., Room-temperature ionic liquids: neoteric solvents for clean catalysis, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>1996</b> , 37, 693–697	294	298	—
Tarabanko V.E., New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2004</b> , 45, 569–577. DOI: 10.1023/B:KICA.0000038087.95130.a5	94	100	108
Popova G.Y., <i>In situ</i> FTIR study of the adsorption of formaldehyde, formic acid, and methyl formate at the surface of TiO <sub>2</sub> (anatase), <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2000</b> , 41, 805–811. DOI: 10.1023/A:1026681321584	98	94	92
Schmidt A.F., Distinguishing between the homogeneous and heterogeneous mechanisms of catalysis in the Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura reactions: problems and prospects, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2012</b> , 53, 714–730. DOI: 10.1134/S0023158412060109	90	94	97
Dubkov K.A., Low-temperature oxidation of methane to methanol on FeZSM-5 zeolite, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>1998</b> , 39, 72–79	75	85	—
Schmidt A.F., Main features of catalysis in the styrene phenylation reaction, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>1996</b> , 37, 406–408	83	68	—

Окончание таблицы 6 на стр. 589

Таблица 6 (окончание)

Публикация	Количество цитирований по БД		
	WoS	Scopus	OpenAlex
Bulavchenko O.A., <i>In situ</i> XRD study of nanocrystalline cobalt oxide reduction, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2009</b> , <i>50</i> , 192–198. DOI: 10.1134/S0023158409020086	75	77	79
Simonov P.A., Preparation of the Pd/C catalysts: a molecular-level study of active site formation, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2000</b> , <i>41</i> , 255–269. DOI: 10.1007/BF02771428	75	68	77
Lomonosov V.I., Oxidative coupling of methane: mechanism and kinetics, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2016</b> , <i>57</i> , 647–676. DOI: 10.1134/S0023158416050128	63	70	74
Starik A.M., Kinetics of detonation initiation in the supersonic flow of the H <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> (air) mixture in O <sub>2</sub> molecule excitation by resonance laser radiation, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2003</b> , <i>44</i> , 28–39. DOI: 10.1023/A:1022564500133	67	62	70
Tsyganenko A.A., IR Spectroscopic study of the binding isomerism of adsorbed molecules, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2004</b> , <i>45</i> , 530–540. DOI: 10.1023/B:KICA.0000038081.43384.56	66	63	67
Nesterenko N.S., The use of the consecutive adsorption of pyridine bases and carbon monoxide in the IR spectroscopic study of the accessibility of acid sites in microporous / mesoporous materials, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2006</b> , <i>47</i> , 40–48. DOI: 10.1134/S0023158406010071	65	65	66
Ovanesyan N.S., The state of iron in the Fe-ZSM-5-N <sub>2</sub> O system for selective oxidation of methane to methanol from data of Mössbauer spectroscopy, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>1998</b> , <i>39</i> , 792–797	62	65	—
Alizadeh M.H. Novel catalytic acetylation of alcohols with Preyssler’s anion, [NaP <sub>5</sub> W <sub>30</sub> O <sub>110</sub> ] <sup>14-</sup> , <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2003</b> , <i>44</i> , 524–528. DOI: 10.1023/A:1025142101029	60	60	62
Zakharchenko N.I. Catalytic properties of the Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system in ammonia oxidation to nitrogen oxides, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2002</b> , <i>43</i> , 95–98. DOI: 10.1023/A:1014209415066	60	61	52
Glazneva T.S., Surface acidity and basicity of oxide catalysts: from aqueous suspensions to <i>in situ</i> measurements, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2008</b> , <i>49</i> , 859–867. DOI: 10.1134/S0023158408060104	52	55	61
Yarulin A.E. Structure sensitivity of selective acetylene hydrogenation over the catalysts with shape-controlled palladium nanoparticles, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2012</b> , <i>53</i> , 253–261. DOI: 10.1134/S0023158412020152	53	56	60
Ivanova A.S., Physicochemical and catalytic properties of systems based on CeO <sub>2</sub> , <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2009</b> , <i>50</i> , 797–815. DOI: 10.1134/S0023158409060020	47	55	58
Kaichev V.V., The nature of electrophilic and nucleophilic oxygen adsorbed on silver, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2003</b> , <i>44</i> , 432–440. DOI: 10.1023/A:1024459305551	55	53	57
Wang G.Y., Stability and deactivation of Au / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts for CO oxidation at ambient temperature and moisture, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2002</b> , <i>43</i> , 433–442. DOI: 10.1023/A:1016026405985	55	55	53
Gololobov A.M., Platinum nanoparticle size effect on specific catalytic activity in <i>n</i> -alkane deep oxidation: dependence on the chain length of the paraffin, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2009</b> , <i>50</i> , 830–836. DOI: 10.1134/S0023158409060068	49	51	49
Buyanov R.A., Catalysts and processes for paraffin and olefin dehydrogenation, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2001</b> , <i>42</i> , 64–75. DOI: 10.1023/A:1004852829938	50	42	49
Nikolaev S.A., Synergism of the catalytic effect of nanosized gold-nickel catalysts in the reaction of selective acetylene hydrogenation to ethylene, <i>Kinet. Catal.</i> , <b>2010</b> , <i>51</i> , 375–379. DOI: 10.1134/S0023158410030080	50	47	47

\*Пропуск (–) означает отсутствие данных. \*\*Указан только первый автор. \*\*\*Не менее 50 цитирований.

**Таблица 7.** Количество публикаций\* по докладам на конференциях, отображенных в *KuK*/БД *KuK*

Конференция/геохронология	Кол-во статей
VI Russian Conference on Catalytic Reaction Mechanisms	61
III Советско-американский симпозиум по катализу	51
Второе Всесоюзное совещание по изотопам в катализе	26
Всесоюзное совещание по методам определения активности катализаторов	23
Международная конференция по каталитической полимеризации олефинов	22
Всесоюзное совещание по гетерогенному каталитическому окислению органических соединений	21
Modern Trends in Chemical Kinetics and Catalysis: 2 <sup>nd</sup> Conference	20
Каталитические превращения одноуглеродных молекул: III Семинар по теоретическим проблемам катализа и Российско-японский семинар по катализу	19
Первый франко-советский семинар по каталитическому окислению	19
Всероссийское совещание “Высокоорганизованные каталитические системы”	18
V Российская конференция “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” и IV Российская конференция “Проблемы дезактивации катализаторов”	17
Блочные носители и катализаторы сотовой структуры: 2 Международный семинар	16

\*Более 15.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

БД *KuK* обеспечивает сохранность уникальной научной информации, аккумулированной журналом за 65 лет, ранее отсутствовавший единый унифицированный доступ к информации обо всех статьях *KuK/K&C* и тем самым лучшую, чем прежде, представленность и заметность издания в сети *Интернет*, направленные на дальнейшее повышение его значимости/статуса в международном профессиональном сообществе. Это соответствует текущим рекомендациям по сохранению научной информации и доступу к ней [3].

Дальнейшее развитие может состоять в следующем:

1) ретроспективное присвоение статьям *KuK* идентификаторов DOI, что соответствует современным стандартам; сейчас DOI имеют лишь публикации *KuK/K&C* 2013+/2000+;

2) загрузка контента БД, включающего цитируемые ссылки на *KuK* с привязкой к соответствующим статьям, в *РИНЦ* (имеющий множество лакун) – не исключено, что на некоторое время *РИНЦ* может остаться единственной би-

блиографической БД, доступной отечественным ученым; тогда это приобрело бы общенациональное значение;

3) размещение полных текстов всех статей *KuK* в сети *Интернет*. Сейчас неполные архивы журнала имеются у издательства “Наука” (2013–2018 гг., т. 54, № 1 – т. 59, № 6 [14]) и на сайтах РАН (2021–2022 гг. [15]), ее научных журналов (2018–2023 гг., т. 59, № 4 – т. 64, № 6 [16]) и Национальной платформы периодических научных изданий РЦНИ (2023 г. [17]). Публикации *K&C* учтены издательствами *Springer* (2000+ с идентификаторами DOI) и *Pleiades* (названия и рефераты 1996+).

В целом, представленность научных журналов в сети *Интернет* очень важна для формирования/поддержания их статуса в релевантном профессиональном сообществе. Одна из предоставляемых сетью возможностей – размещение в ней специализированных сайтов/БД публикаций журналов, соответствующих *теории заметности* [6]. В случае отечественных журналов эта возможность реализована отнюдь не в полной мере. Пренебрегать ею в современном высоко конкурентном мире ни в коем случае не следует.

Опыт *KiK* может быть полезен для других отечественных научных журналов, особенно с давней историей. В дальнейшем целесообразна выработка единой стратегии взаимодействия с производителями БД, в частности, *РИНЦ* – по заполнению лакун, и с МОН РФ – для финансирования ретроспективного присвоения DOI, оцифровке статей, и другой издательской деятельности, для чего собственных ресурсов журналов обычно недостаточно.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарны МОН РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kováč L. Science, an essential part of culture // *EMBO Reports*. 2006. V. 7. № 2. P. 128. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400632>
2. Уилки Т. Тренды в научно-издательской отрасли // *Научная периодика: проблемы и решения*. 2014. V. 4. P. 4.
3. European Commission recommendation on access to and preservation of scientific information. URL: [http://ec.europa.eu/research/science-society/document\\_library/pdf\\_06/recommendation-access-and-preservation-scientific-information\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/research/science-society/document_library/pdf_06/recommendation-access-and-preservation-scientific-information_en.pdf)
4. Mabe M. The growth and number of journals // *J. Serials Commun.* 2003. V. 16. P. 191. URL: <https://doi.org/10.1629/16191>
5. Artigas W., Casanova I. Journal classification portals: new indexing trends // *Academ. Lett.* 2021. Art. 402. URL: <https://doi.org/10.20935/AL402>
6. Fogg B.J. Prominence-interpretation theory: explaining how people assess credibility. Research Report from the Stanford Persuasive Technology Lab. Stanford University, USA, 2002. URL: <http://credibility.stanford.edu/pit.html> / <http://www.webcredibility.org/pit.html>
7. Зибарева И.В. Химические базы данных международной сети научно-технической информации STN International // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. Т. 61. № 3. С. 679.
8. San Francisco Declaration on Research Assessment (DORA). URL: <https://sfdora.org>
9. Лютов С.Н., Лисовская Н.С. Научные журналы Сибирского отделения Российской академии наук: 65 лет истории. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2023. 283 с. ISBN 978-5-94560-324-0
10. Зибарева И.В., Ведягин А.А., Бухтияров В.И. “Кинетика и катализ”: 55 лет в библиометрическом измерении // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0453881116010147>
11. База данных статей журнала *Кинетика и катализ* (пользовательский вариант). URL: <https://biblhelper.catalysis.ru/ru/public/kik>
12. CRIS система SciAct. URL: <https://sciact.ru/>
13. Takahashi K., Ohyama J., Nishimura S., Fujima J., Takahashi L., Uno T., Taniike T. Catalysts informatics: paradigm shift towards data-driven catalyst design // *Chem. Commun.* 2023. V. 9. P. 2222. <https://doi.org/10.1039/d2cc05938>
14. Электронная библиотечная система Наука: URL: <https://www.libnauka.ru>
15. Архив выпусков. *Кинетика и катализ*. URL: [https://new.ras.ru/work/publishing/issues/?filter\\_308=2525726249&set\\_filter=1](https://new.ras.ru/work/publishing/issues/?filter_308=2525726249&set_filter=1)
16. Научные журналы: Список выпусков. *Кинетика и катализ*. URL: <https://sciencejournals.ru/list-issues/kinkat/>
17. Российский центр научной информации. *Кинетика и катализ*. URL: <https://journals.resi.science/0453-8811/issue/archive>

## “*Kinetika i Kataliz*”: 65 Volumes, 388 Issues, 12700 Publications – 1960–2024 Summary

V. I. Bukhtiyarov<sup>1</sup>, I. V. Zibareva<sup>1, \*</sup>, B. L. Alperin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
5 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090 Russia*

\*e-mail: [zibareva@catalysis.ru](mailto:zibareva@catalysis.ru)

In the knowledge-based society, the status of scientific and technical information resources, such as professional periodicals, especially not using English, is closely related to their visibility in *Internet*, which changed fundamentally the scientific world. On the occasion of release of 65 jubilee volume of “*Kinetika i Kataliz*” journal (*KiK*) (English translation – “*Kinetics & Catalysis*” (*K&C*)) its presence in *Internet* as reflected by foreign and domestic *WoS*, *Scopus*, *CAPlus*, *OpenAlex*, *RISC* and *RZh Khimiya* databases (DBs) is analyzed. The *WoS* and *Scopus* account *K&C*, whereas the *CAPlus* – *KiK* (1960–1994) and *K&C* (1995+). The *RZh Khimiya* fully abstracts *KiK* (1980+; with annotations, 1992+), the *RISC* – *K&C* (1996+) and *KiK* (2003+). Overall, *KiK* is

less represented in both foreign and domestic DBs as compared with *K&C*. For this reason, multifunctional DB of abstracts of *KiK*'s publications is launched as the *KiK DB* being based on the CRIS system *SciAct* of Boreskov Institute of Catalysis. The current version of the *KiK DB* encompasses all 65 volumes of the journal of the 1960–2024 period, including ~12 thousand articles (~10 thousand of English translations) by ~13 thousand authors affiliated with ~1.2 thousand organizations from 80 countries. Representing *KiK* in *Internet*, the *KiK DB* ensures safety, accessibility and efficiency of use of the unique scientific information accumulated by the journal.

#### FUNDING INFORMATION

The authors are grateful to the Federal Ministry of Higher Education and Science for financial support within the State Assignment to Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0034).