

ISSN 0453-8811

Том 65, Номер 6

Ноябрь - Декабрь 2024



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, Номер 6, 2024

ОБЗОРЫ

Оксид алюминия в формировании активных центров кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Мини-обзор

Л. В. Синева, Е. Ю. Асалиева, В. З. Мордкович 595

Склонность к сажеобразованию различных углеводородов при пиролизе за ударными волнами

А. В. Дракон, А. В. Еремин, В. Н. Золотаренко, М. Р. Коршунова, Е. Ю. Михеева 609

Антиоксидантная активность 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-она в модельных системах радикально-цепного окисления тетрагидрофурана и метилолеата

Л. Р. Якупова, Р. А. Насибуллина, С. А. Грабовский, Р. Л. Сафиуллин 629

Кинетические свидетельства механизма гомогенного катализа в окислительной реакции Мицороки–Хека

А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, А. Ф. Шмидт 637

Влияние модификатора М (М = Ca, Sr, Ba) на селективность катализаторов Pd–Cu/Mo/Al₂O₃ в конверсии этанола в бутанол-1

С. А. Николаев, Р. А. Багдатов, А. В. Чистяков, М. В. Цодиков 646

Эффективные катализаторы получения пероксида водорода антрахиноновым методом на основе палладий-фосфорных частиц

Л. Б. Бельх, Т. А. Корнаухова, Н. И. Скрипов, Е. А. Миленья, А. А. Мальцев, Ф. К. Шмидт 659

Синтез комплексов никеля(II) с оксадитиозфирными лигандами и их каталитические свойства в олигомеризации пропилена

Д. С. Суслов, А. В. Сучкова, М. В. Быков, З. Д. Абрамов, М. В. Пахомова, Т. С. Орлов, Т. Н. Бородина, В. И. Смирнов 676

Авторский указатель тома 65, 2024 г. 700

Предметный указатель тома 65, 2024 г. 705

ОКСИД АЛЮМИНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2024 г. Л. В. Синева^а, *, Е. Ю. Асалиева^а, В. З. Мордкович^а

^аНИИ Курчатowskiй институт — ТИСНУМ, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, 108840 Россия

*e-mail: sinevalv@tisnum.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 03.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г.

Мини-обзор посвящен роли оксида алюминия, применяемого в качестве носителя и/или связующего, в формировании активных центров кобальтовых катализаторов синтеза Фишера–Тропша. Показаны некоторые особенности физико-химических свойств Al_2O_3 , знание которых может быть полезным при разработке новых катализаторов. Продемонстрированы возможности для улучшения каталитических характеристик за счет оптимизации формы и размера частиц, а также степени восстановления Co при использовании Al_2O_3 в качестве носителя или компонента носителя. Библиография: 75 ссылок.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, кобальтовые катализаторы, оксид алюминия, гетерогенный катализ, активные центры

DOI: 10.31857/S0453881124060016, EDN: QKVYOG

ВВЕДЕНИЕ

Синтез Фишера–Тропша (СФТ), несмотря на свою 100-летнюю историю, продолжает оставаться в поле зрения ученых как альтернативный источник углеводородного сырья для производства экологически чистого моторного топлива или других химических веществ [1]. В низкотемпературном СФТ, направленном на производство длинноцепочечных углеводородов используют, как правило, нанесенные кобальтовые катализаторы, которые обычно состоят из кобальта в его металлической форме (Co^0), диспергированного в виде небольших наночастиц (до 20 нм) на микропористой/мезопористой поверхности оксидного носителя (чаще всего Al_2O_3 , SiO_2 или TiO_2). Считается, что частицы Co^0 являются основными активными центрами, поскольку они присутствуют до, после и во время СФТ [2–6]. Свежеприготовленные кобальтовые катализаторы СФТ, как правило, представляют собой оксид (реже — соль) кобальта, расположенный на поверхности оксидного носителя. Для получения металлического кобальта необходима процедура активации (или восстановления), которую проводят в потоке водородсодержащего газа. Условия процедуры (температура, длительность, состав и скорость

подачи газа-восстановителя) зависят от состава катализатора и технологических особенностей.

СФТ представляет собой поверхностно-катализируемую и структурно-чувствительную реакцию. Его показатели зависят от размера частиц и структуры металла, степени его взаимодействия с носителем, а также степени его восстановления и дисперсности [2–12]. В свою очередь свойства катализатора во многом зависят от носителя, тип и структура которого в значительной степени определяют взаимодействие металл–носитель, пористую структуру и активную поверхность, а, следовательно, массообмен на поверхности катализатора, влияя тем самым на его каталитические свойства, такие как активность, селективность и стабильность (рис. 1). Для обеспечения достаточной дисперсности кобальта, как правило, необходимо сильное взаимодействие металл–носитель, в противном случае кристаллиты кобальта могут агрегироваться с образованием крупных частиц и приводить к быстрой дезактивации катализатора. С другой стороны, сильное взаимодействие металл–носитель может приводить к росту температуры восстановления катализатора, препятствуя появлению активных центров Co^0 .

Таким образом, одним из важных направлений для развития СФТ является повышение

активности катализатора за счет увеличения количества активных центров металлического кобальта, стабильных в условиях реакции.

Несмотря на то, что катализаторы на основе оксида алюминия известны давно и, в частности, применяются компанией SASOL в промышленном масштабе более 40 лет, Al_2O_3 по-прежнему остается интересным объектом для исследования в качестве носителя Со катализаторов СФТ. Такая популярность связана с его низкой стоимостью, хорошей термической стабильностью и механической прочностью. Важным свойством является и его способность хорошо диспергировать активную фазу на своей поверхности. Эта способность обусловлена, в числе прочего, относительно сильным взаимодействием Со–носитель, которое более выражено, чем у SiO_2 , но слабее, чем у TiO_2 . Al_2O_3 может быть получен в различных кристаллических модификациях — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, наиболее востребованным из которых является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, оксид алюминия присутствует в качестве связующего во многих гранулированных носителях, например, широко используемый бемит при последующих термических обработках образует оксид алюминия. В таких случаях его содержание в носителе, как

правило, составляет не менее 20 мас. %, что не может не оказывать влияния на образование активной фазы при нанесении металла, сопутствующих термических обработках и активации (восстановлении) готового катализатора. Совокупные химические и физические особенности связующего могут влиять на свойства готового катализатора, и их следует учитывать с самого начала разработки формулы катализаторов. Например, в работе [13] показано, что связующее оксид алюминия увеличивает кислотность Льюиса и защищает цеолитную составляющую от dealюминирования во время гидротермальных обработок. А в работе [14] на основании анализа свойств катализатора на основе цеолита Y, полученного экструзией с псевдобемитом, в сравнении с исходным порошком цеолита и его физической смеси с оксидом алюминия делается вывод об образовании новых активных центров на границе взаимодействия цеолит–связующее.

В общем случае влияние связующего можно подразделить на следующие категории [15]:

- изменение характеристик коксования катализатора;
- захват ядов;

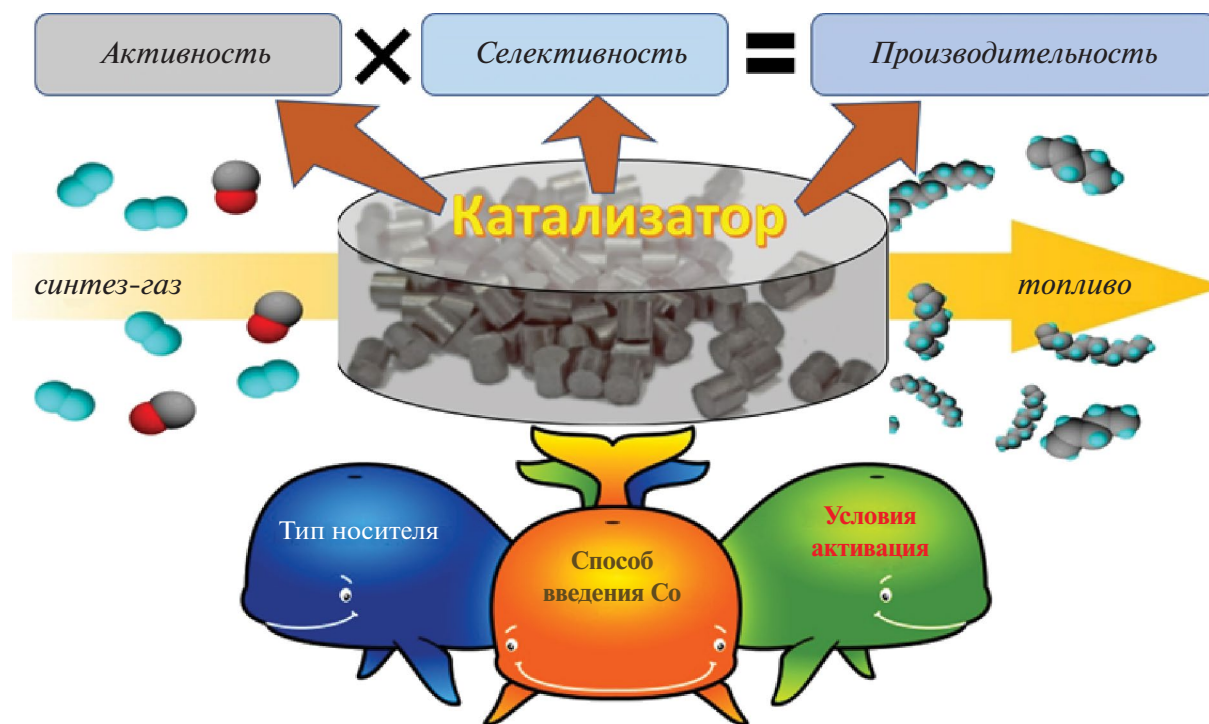


Рис. 1. Схематическое изображение взаимосвязи между свойствами катализатора, того, чем они обеспечиваются, и показателями СФТ.

- перенос химических веществ в активную фазу или из нее;
- изменение теплопередачи/тепловых характеристик;
- изменение пористости;
- повышение прочности.

В частности, миграция форм алюминия в гидротермальных условиях описана в работе [16], в которой показано, что связующее — моногидрат α -оксида алюминия — значительно ускоряет крекинг *n*-гексана, олигомеризацию пропилена, депарафинизацию смазочных материалов и конверсию метанола в углеводороды в присутствии катализатора на основе HZSM-5.

Таким образом, физико-химические свойства Al_2O_3 как носителя или связующего — кристаллическая фаза, морфология, кислотно-основные свойства — будут оказывать влияние на структуру частиц Co, а, следовательно, и на активность и селективность катализатора в СФТ.

В настоящем обзоре сделана попытка систематизировать данные и выявить особенности, с которыми могут столкнуться исследователи, разрабатывающие новые катализаторы СФТ, со-

держащие Al_2O_3 , а также катализаторы на иных носителях, в которых Al_2O_3 присутствует в качестве связующего.

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА Co-КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Сравнение свойств катализаторов на основе наиболее популярных носителей Co-катализаторов СФТ позволит обосновать наш интерес именно к оксиду алюминия.

В первую очередь свойства носителя во многом определяют количество активных центров, образующихся во время обработки в восстановительной среде — восстановления или активации. Однако нельзя пренебречь и влиянием условий восстановления (активации), от которых зависит компромисс между дисперсией кобальта и процентным содержанием восстановленных частиц оксида кобальта. Например, частицы кобальта на поверхности SiO_2 характеризуются большими размерами кластеров, что обеспечивает высокую степень восстановления уже при 350°C , тогда как на поверхности Al_2O_3 образуются кластеры меньшего размера, которые относительно легко

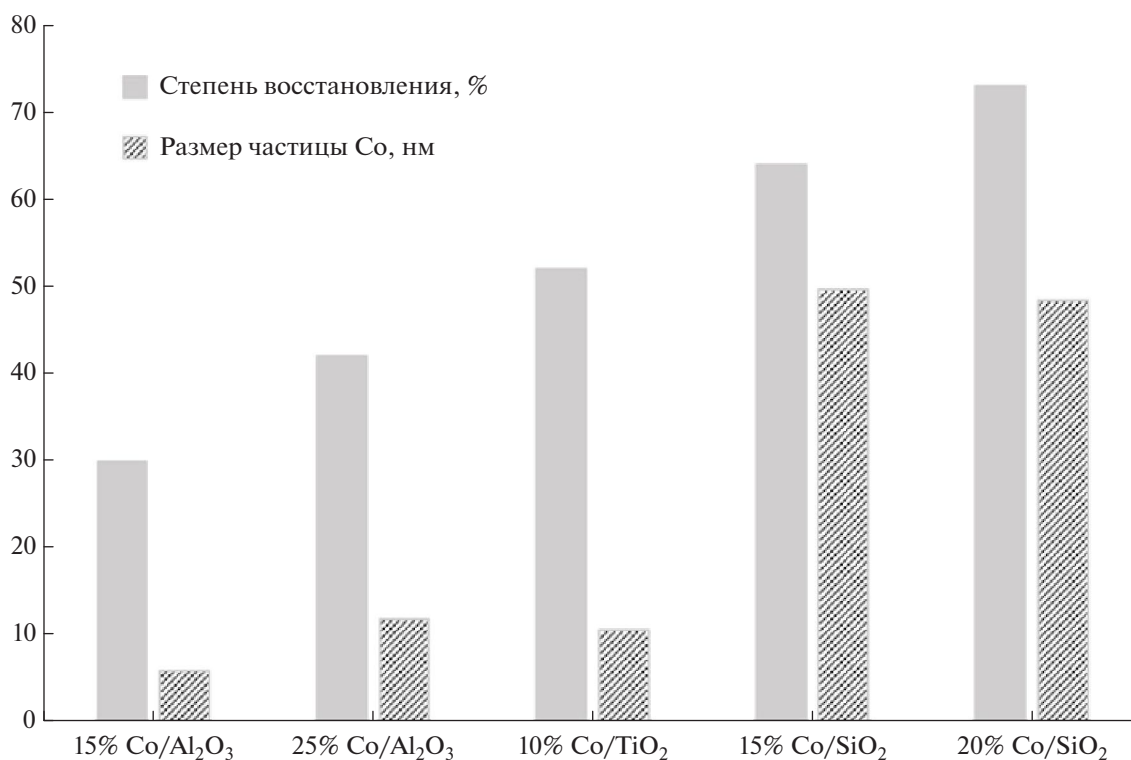


Рис. 2. Зависимость степени восстановления и размера частиц Co от его содержания и типа носителя (диаграммы построены по данным работы [8]).

взаимодействуют с носителем, что препятствует достижению высокой степени восстановления при этой температуре [8]. Авторы также показали, что степень восстановления прокаленных катализаторов, наблюдаемая после обработки при 350°C в смеси $H_2 : Ar = 1 : 2$ в течение 10 ч увеличивалась в ряду $15\% Co/Al_2O_3 < 25\% Co/Al_2O_3 < 10\% Co/TiO_2 < 15\% Co/SiO_2 < 20\% Co/SiO_2$, т.е. есть, на первый взгляд, зависела только от типа носителя и содержания Co. Однако размер частиц Co возрастал практически в такой же последовательности: $15\% Co/Al_2O_3 < 25\% Co/Al_2O_3, 10\% Co/TiO_2 < 15\% Co/SiO_2, 20\% Co/SiO_2$ (рис. 2), что, тем не менее, не отменяет влияние природы носителя и количества Co, поскольку размер частиц кобальта зависит и от первого, и от второго.

В работе [17] методом TPR-XANES/EXAFS, позволяющим исследовать одновременно несколько образцов в одинаковых условиях, были изучены 5 катализаторов (4 на основе Al_2O_3 и 1 на основе SiO_2) и Co_3O_4 как образец сравнения. Было установлено, что ключевым фактором, определяющим степень взаимодействия и скорость восстановления оксидов кобальта, является тип носителя. Так, на поверхности SiO_2 , слабо взаимодействующего с кобальтом, образуются крупные кристаллиты Co, что приводит к невысокой удельной поверхности активного металла при обработке водородом. Поэтому, несмотря на относительно низкую степень восстановления, удельная поверхность металлического кобальта в катализаторе 15% Co/Al_2O_3 после 10-часовой восстановительной обработки была выше, чем в катализаторе 20% Co/SiO_2 .

В работе [18] с помощью физико-химических методов (ТЭМ, сорбция азота и рентгеновская дифракция) была исследована серия промотированных кобальтовых катализаторов СФТ, нанесенных на Al_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 . Показано, что объем и структура пор носителя существенно влияют на размер и форму частиц кобальта. На крупнопористых носителях $\gamma-Al_2O_3$ и TiO_2 (объем пор 38–43 нм) Co_3O_4 находился в виде частиц со средним размером 33 и 22 нм соответственно, а на поверхности мелкопористого SiO_2 (объем пор 6.8 нм) образовывал частицы среднего размера 17 нм. Катализатор на основе Al_2O_3 был наименее активным в СФТ, что авторы объяснили более сильным взаимодействием металл–носитель.

Авторы [19] на основании результатов тестирования кобальтовых катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ и TiO_2 в СФТ (2 МПа, 210°C,

8 ч) сделали вывод, что селективность образования углеводородов C_{5+} в значительной степени зависит не только от активности Co-центра, но и от морфологии и размера кристаллитов Co, в конечном счете — от материала носителя. Несмотря на то, что общей связи между размером частиц Co и селективностью катализатора не обнаружено, наблюдались корреляции между этими характеристиками, индивидуальные для каждого материала носителя, наименее представительные выраженные для $\gamma-Al_2O_3$.

В работе [20] сравнивали показатели СФТ (2 МПа, 210°C, $H_2/CO = 2$), полученные в присутствии пропиточных катализаторов на основе TiO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 , содержащих 15% Co, в зависимости от степени взаимодействия между активной фазой и носителем в условиях восстановительной обработки. Так, катализатор на основе SiO_2 характеризовался наиболее мелкими кристаллитами Co благодаря низкой степени взаимодействия Co–носитель и большой площади поверхности. Более крупные частицы Co формировались при его нанесении на оксид титана, что авторы объяснили малой поверхностью этого носителя, которая способствовала агрегации Co_3O_4 . Самые крупные кристаллиты Co образовывались на поверхности оксида алюминия, что авторы связали с сильным взаимодействием Co– Al_2O_3 . Однако такое объяснение противоречит результатам других работ (например, [8, 17]), в которых убедительно показано, что сильное взаимодействие Co–носитель благоприятствует образованию более мелких кристаллитов активного металла, препятствуя их агрегации.

Авторы [21] изучали изменение степени восстановления Co в катализаторах на основе SiO_2 и Al_2O_3 в течение 16 ч с помощью рентгеновской дифракции и магнитных измерений. Согласно результатам экспериментов, Co, нанесенный на SiO_2 , достигает максимальной степени восстановления (около 100%) в водороде при 500°C через 6 ч после начала восстановления, а Co, нанесенный на Al_2O_3 , восстанавливается до максимальных 80% через 10 ч. Авторы предполагают, что это отличие связано с образованием трудновосстанавливаемого алюмината Co.

В работе [22] изучали влияние различных носителей ($\gamma-Al_2O_3$, SiO_2 и TiO_2) на форму, внешний вид и размер частиц кобальта и его восстанавливаемость с применением различных методов, в том числе рентгеновской дифракции, хемосорбции H_2 , температурно-программируемого восстановления и титрования O_2 . Было показано, что раз-

мер частиц Co_3O_4 и Co^0 и восстанавливаемость возрастали с увеличением среднего диаметра пор носителя. Co_3O_4 на поверхности как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и SiO_2 представлял собой кластеры, причем более крупные образовывались на поверхности силикагеля, который характеризовался большим средним диаметром пор. При этом на поверхности TiO_2 , несмотря на крупные поры, формировались монокристаллы Co_3O_4 . Авторы полагают, что размер агломератов Co_3O_4 увеличивается с ростом диаметра пор до определенного размера, за пределами которого агломерация не происходит. Также авторы установили, что степень восстановления по данным ТПВ и титрования O_2 возрастает в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{TiO}_2$. Восстанавливаемость зависит от степени взаимодействия металл–носитель. Однако в работе [8] было показано, что степень взаимодействия металл–носитель снижается в ряду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$. Авторы [22] объясняют такое несовпадение тем, что для TiO_2 она сильно зависит от фазы TiO_2 . Так, известно, что для рутила взаимодействие металл–носитель слабее, чем для анатаза, а в работе [22] методом рентгеноструктурного анализа установлено, что используемый TiO_2 представляет собой в основном рутил, что и объясняет несоответствие данных [8] и [22].

Таким образом, очевидно, что носитель играет важную роль для обеспечения необходимых свойств кобальтовых катализаторов СФТ. От него зависит степень восстановления Co , его электронное состояние, размер и распределение его частиц по поверхности носителя, что и определяет качество и количество активных центров. Низкую по сравнению с SiO_2 и TiO_2 активность в СФТ катализаторов на основе Al_2O_3 большинство исследователей объясняют сильным взаимодействием металл–носитель, приводящим к образованию трудновосстанавливаемых соединений, снижающих степень восстановления. Однако также отмечается, что удельная площадь поверхности металлического кобальта в катализаторе 15% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ может быть выше, чем в катализаторе 20% Co/SiO_2 , несмотря на меньшее его содержание. Кроме того, в [19] не обнаружили явной корреляции между размером частиц Co и селективностью катализатора именно в случае использования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ Co-КАТАЛИЗАТОРОВ СФТ

Активная фаза катализаторов СФТ для выполнения своей роли должна содержать металл в 0-валентном состоянии [2, 4, 6, 23]. Ме-

таллический Co может существовать в двух кристаллографических фазах: гексагональной плотноупакованной (гпу) и кубической гранцентрированной (гцк). Превращение первой фазы во вторую происходит при 400°C (в случае массивного Co наличие носителя может оказывать влияние на этот процесс) [24]. Если размер частиц Co очень мал, этот переход может осуществляться в более мягких условиях. В работе [25] показано, что фаза гцк предпочтительна, если размер частиц Co менее 20 нм, а гпу — если размер частиц более 40 нм. В пределах этих размеров соотношение фаз Co зависит от ряда причин, в частности (в случае СФТ) от свойств носителя, способа приготовления катализатора, предварительных термических обработок (включая условия активации/восстановления), наличия промоторов [5, 26].

Несмотря на большое количество исследований, остается открытым вопрос, какая фаза Co более активна в СФТ. Многие авторы сообщают, что фаза Co -гпу проявляет большую активность в СФТ [5, 9, 21, 27–32]. В ряде работ такое предпочтение объясняют результатами расчета энергии активации CO [27, 31], которая в случае Co -гпу заметно ниже (101 кДж/моль), чем в случае Co -гцк (144 кДж/моль). При этом отмечается, что на Co -гпу предпочтительна прямая диссоциация CO , а в случае Co -гцк необходимо промотирующее участие водорода. Исследователи, поддерживающие версию о более высокой активности Co -гпу, связали увеличение доли фазы Co -гпу при активации по схеме $\text{H}_2\text{--CO}$ или $(\text{H}_2 + \text{CO})\text{--H}_2$ и активность в СФТ [5, 21, 32 и др.]. Некоторые из них предполагают, что преобразование Co -гцк в Co -гпу происходит через образование Co_2C (например, [5]).

Поскольку в гетерогенных катализаторах кобальт присутствует в наноструктурированной форме (размер кристаллитов менее 20 нм предпочтителен для успешного протекания СФТ [2, 4]), то, как показано в [25], фаза Co -гцк наиболее выгодна термодинамически. Однако для массивного кобальта общепринято считать термодинамически устойчивой фазу Co -гпу. Это дает основание другой части исследователей утверждать, что именно фаза Co -гцк является источником активных центров в нанесенных кобальтовых катализаторах СФТ [21, 33]. В работе [34] с помощью просвечивающей электронной микроскопии исследовали восстановление частиц Co_3O_4 и CoO *in situ*. Авторы показали, что мелкие частицы обоих оксидов легко восстанавливают-

ся водородом до Co^0 , тогда как крупные частицы Co_3O_4 сначала восстанавливаются до CoO , затем агрегируются и только потом восстанавливаются до металлического Co . Предполагается, что CoO при восстановлении образует Co -гцк благодаря сходному расположению атомов кобальта в этих фазах. Это приводит к мысли о том, что вероятность образования Co -гпу при восстановлении водородом низка.

Действительно, в работе [35] с использованием рентгеновской дифракции *in situ* показано, что катализатор 25% Co –0.1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный пропиткой водным раствором нитрата Co , после восстановления в чистом водороде содержал 80% металлического Co со структурой гцк и 20% — со структурой гпу.

Авторы [36] с помощью рентгеновской дифракции исследовали восстановление монофазных и нанесенных оксидов кобальта. Было установлено, что монофазный оксид Co_3O_4 в чистом водороде восстанавливается до Co -гпу, а восстановление нанесенного Co_3O_4 протекает через образование CoO до Co -гцк. Авторы также отмечают, что при восстановлении нанесенного оксида кобальта формирование фазы Co -гцк происходит уже при 260°C , хотя стабильным при этой температуре считается фаза Co -гпу [24].

Авторы [33] применили теорию активных ансамблей Кобозева к частицам Co со структурой гцк, поскольку она является более стабильной для кристаллитов Co размером менее 20 нм, необходимых для успешного протекания СФТ. Эта теория утверждает, что реакционная способность зависит от наличия определенных комплексов поверхностных атомов — активных центров [37]. На основании проведенных расчетов авторы делают вывод, что поскольку количество активных центров — ступенек, изломов и других дефектов кристаллов — на поверхности частиц Co -гцк зависит от их размера, то активность СФТ будет падать при уменьшении размера частиц Co ниже 8 нм. Это подтверждается многочисленными экспериментальными данными (например, [4, 8, 24]).

В работе [38] подчеркивается важная роль нарушений поверхностной структуры граней кобальта (например, ступеней или иных сбоев в укладке), поскольку именно такие дефекты эффективно катализируют диссоциативную адсорбцию H_2 , причем образовавшиеся поверхностные атомы водорода слабо связаны с такими центрами. По мнению авторов, частицы кобаль-

та имеют объемную гцк-структуру. На поверхности такой частицы преобладают грани (111) и (100), оканчивающиеся ступенчатыми участками, которые являются основным источником атомов водорода во время СФТ. Атомарный водород быстро диффундирует на соседнюю террасу, где он может вступить в одну из реакций, необходимых для превращения CO в длинноцепочечные углеводороды. Авторы [39] также считают способность частиц Co к диссоциативной адсорбции водорода параметром, определяющим их активность в СФТ.

Авторы [40] рассчитали, что на плоской поверхности грани кристаллической решетки Co -гцк термодинамически выгодно образование метана, тогда как наличие ступенчатых участков на грани (111) способствует образованию связи $\text{C}-\text{C}$. Это предположение подтверждается авторами [41], расчеты которых показали, что на плоской грани $\text{Co}(0001)$ возможен синтез только спиртов и метана, тогда как основными продуктами СФТ в присутствии Co катализаторов являются длинноцепочечные углеводороды. В работе [42] экспериментально исследовали СФТ на отдельных гранях единичного кристалла Co (размером 8 мм), предварительно очищенного плазменным травлением при контролируемом нагреве не выше 350°C . Затем монокристалл помещали в атмосферу смеси H_2 и CO с соотношением 2 : 1. Состав продуктов определяли хроматографически. Согласно данным [42], углеводороды с числом атомов C более 3-х были получены только на грани $\text{Co}(1120)$, причем вероятность роста цепи составляла всего 0.36.

Во всех вышеупомянутых работах изучали катализаторы в порошкообразном виде, в то время как в промышленности для синтеза Фишера–Тропша используют гранулированные кобальтовые катализаторы, причем для реакторов со стационарным слоем размер гранул составляет 1.5 мм и более. Поэтому для получения информации о характеристиках промышленного катализатора его необходимо не только исследовать в условиях синтеза, но и использовать реальные форму и размеры гранул. Одна из немногочисленных работ в этом направлении посвящена динамической визуализации с помощью компьютерной томографии гранул катализатора $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером 3 мм в условиях активации и синтеза [2]. Авторы наблюдали необычное распределение Co в виде Co_3O_4 в свежеприготовленной грануле: его концентрация была выше на внешней поверхности гранулы, что отнесли

к нюансам приготовления (методом пропитки с последующим прокаливанием). В процессе восстановления в токе водорода происходило образование CoO , который затем, начиная с 310°C , превращался в Co -гкц. Интересно отметить, что металлический Co присутствовал как на периферии гранулы катализатора, так и в ядре, но в обоих случаях его количество составляло около 60% от общего содержания Co . Авторы делают вывод, что восстановление не вызывает заметного спекания частиц Co , а невосстановившейся CoO представляет собой хорошо диспергированные частицы размером менее 6.5 нм, которые “прилипают” к Al_2O_3 , что затрудняет его восстановление. При подаче смеси CO и H_2 (в соотношении 1 : 2) наблюдалось резкое снижение количества металлического Co почти исключительно на внешней поверхности, в то время как внутренняя часть гранулы оставалась практически незатронутой. Авторы предполагают, что Co -гкц на внешней поверхности окисляется по периферии образца с образованием в основном CoO и небольшого количества Co_3O_4 водой синтеза, особенно влияющей на внешнюю поверхность гранулы.

Очевидно, что металлическая фаза реальных нанесенных катализаторов не представляет собой смесь однофазных частиц, а является структурой, содержащей большое количество дефектов кристаллических решеток металлического Co [43]. Хотя некоторые катализаторы достаточно хорошо восстанавливаются, непосредственное заключение о кристаллографической ориентации Co сделать невозможно из-за присутствия невосстановленного Co и смешанных соединений. Кроме того, можно предположить возникновение новых структур из-за смещения кристаллографической плоскости [21].

Некоторые авторы в качестве активной фазы выделяют карбид кобальта Co_2C . Однако, что наиболее вероятно, он формируется во время обработки газом, содержащим CO , а не при восстановлении в токе водорода. В большинстве работ делается вывод, что карбид Co активен в образовании кислородсодержащих соединений и/или легких олефинов, которые не являются основными и/или желательными продуктами СФТ в присутствии Co -катализаторов, направленного на получение длинноцепочечных углеводородов [23, 44–46].

Многие исследователи отмечают, что активная поверхность Co -катализаторов СФТ не ограничивается металлической фазой. Так, ав-

торы [46, 47] доказывают, что активность CoO в нанесенных Co -катализаторах в СФТ сравнима с активностью Co^0 , в частности, энергия диссоциации CO на $\text{CoO}(200)$ сопоставима с полученной для гкц $\text{Co}(111)$.

Авторы [36] с помощью рентгеновской дифракции *in situ* установили, что процесс восстановления в одинаковых условиях (в токе чистого водорода) нанесенного и модельного Co_3O_4 протекает через различные стадии и приводит к разным продуктам: в первом случае — через образование CoO , а во втором — образование Co^0 протекает в одну стадию. Это наблюдение объясняется влиянием носителя. Кроме того, для восстановленного нанесенного Co_3O_4 обнаружено, что не весь кобальт переходит в Co^0 , часть его остается в виде CoO и соединений Co с носителем.

Наиболее полный анализ активных и неактивных фаз в кобальтовых катализаторах СФТ приведен в обзоре [23]. Авторы подчеркивают сложность этой каталитической системы, поскольку в условиях СФТ сосуществуют несколько фаз, что затрудняет выявление какой-либо конкретной, например, характеризующейся повышенной производительностью. Большинство исследователей полагают, что активной фазой СФТ является металлический кобальт. Однако оксиды и карбиды кобальта, а также граница раздела кобальт–носитель также отмечены как активные фазы.

Еще в 1989 г. в работе [48] было показано, что реакция гидрирования CO в метан на поверхности катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает по двум механизмам, которым соответствуют различные активные центры — металлический Co (центр А), или активный центр на границе раздела $\text{Co}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (центр В). А в работе [49] особое внимание было уделено роли поверхностных соединений Co с носителем.

Стоит также отметить работу [50], в которой указана особая роль фазы CoO , а также предложен новый механизм, названный “механизм диссоциации CO на $\text{CoO}-\text{Co}$ с помощью H ”, который объясняет высокую активность и селективность катализатора $\text{CoO}-\text{Co}/\text{SiO}_2$ в образовании линейных парафинов. Было обнаружено, что на поверхности восстановленного при 430°C катализатора Co -гкц является доминирующей фазой, содержащей Co , а менее 15% Co присутствует в виде фазы гпу, причем катализатор, восстановленный в водороде при 250°C , содержит в основном CoO ,

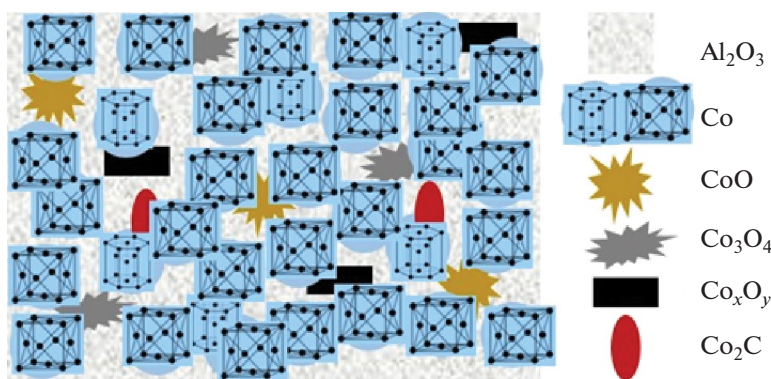


Рис. 3. Модель поверхности катализатора $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (представление не претендует на соответствие фактическим распределению и масштабу).

а не Co^0 . Именно этот образец был наиболее активен в реакции CO и H_2 , что позволило автором сделать вывод об активности CoO в реакциях метанирования и образования CO_2 .

Таким образом, Co -катализаторы СФТ, в том числе содержащие Al_2O_3 , представляют собой сложные системы (рис. 3), содержащие как минимум Co и оксидный носитель. Кроме того, в их состав могут входить еще и несколько промоторов. Эти компоненты могут взаимодействовать между собой в процессе приготовления катализатора и его восстановления, оказывая влияние на дисперсность и размер кристаллитов активного металла, степень его взаимодействия с носителем, структуру продуктов этого взаимодействия, модифицируя электронные свойства активной фазы. Все это влияет на поведение катализатора в СФТ, его активность, селективность и производительность.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) широко используется для характеристики Co -катализаторов СФТ. Как правило, восстановление проводят водородом или его смесью с инертным компонентом. Однако возможно применение газов другого состава. Метод предусматривает непрерывное измерение концентрации водорода в отходящем после восстановления газе. Поскольку скорость подачи газа постоянна, изменение содержания H_2 при определенной температуре будет пропорционально скорости восстановления. Таким образом получают уникальный профиль ТПВ, соответствующий

кинетике восстановления, а максимум в таком профиле соответствует наибольшей скорости восстановления. Метод ТПВ позволяет выявить отличия одной каталитической системы на основе Co от другой и оценить вклад составляющих активной фазы в каталитические характеристики.

В работе [51] при изучении восстановления Co_3O_4 , нанесенного на Co -фольгу, было установлено, что кривая ТПВ характеризуется двумя пиками: низкотемпературным ниже 300°C и высокотемпературным между 300 и 700°C , что согласуются со ступенчатым восстановлением $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$, описанном в [17, 51–52]. В профиле ТПВ катализаторов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащих 15–25 мас. % Co и прокаленных при низкой температуре, обычно наблюдаются острый пик с максимумом при температуре около 350°C и очень широкий пик, простирающийся до 800°C . Кроме того, на профилях ТПВ часто присутствует очень небольшой пик выше 800°C , отнесенный к восстановлению алюмината кобальта. Отношение площади второго пика к площади первого обычно близко к 3 : 1. Это позволило сделать предположение, что двухстадийное восстановление происходит через образование CoO в качестве промежуточного оксида, как было получено ранее для Co/SiO_2 [53]. Такая интерпретация означает, что второй этап восстановления сильно зависит от типа носителя, пористости и размера кристаллитов Co .

В работах [36, 54] наблюдали третий пик в диапазоне 530 – 900°C , который был отнесен к трудновосстанавливаемым соединениям Co с носителем. Влияние таких соединений досконально не изучено, однако существует гипотеза, что CoAl_2O_4 играет важную роль в восстанов-

лении Co_3O_4 [55]. В работе [56] предположили, что Co^{3+} в Co_3O_4 может постепенно замещаться Al^{3+} с образованием CoAl_2O_4 , а авторы [57] обнаружили, что $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, несмотря на меньшую степень восстановления, восстанавливается в гораздо более широком интервале температур, чем Co/SiO_2 , и сделали вывод, что это происходит из-за взаимодействия носителя с оксидами кобальта.

Авторы [36] с помощью дифференцирующего растворения $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после восстановления в чистом водороде установили, что труднорастворимая фаза Co_3O_4 в нем отсутствует, зато есть легкорастворимая, содержащая 86% Co , которая представляет собой CoO . Кроме того, были обнаружены фазы с соотношением $\text{Co} : \text{Al} = 2$ и с переменным отношением 0.005–0.02. Первая была отнесена к CoAl_2O_4 , а вторая — к твердому раствору Co в Al_2O_3 . В вышеуказанной работе в профиле ТПВ $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также присутствовали три пика, причем первый пик отнесен к восстановлению Co_3O_4 до CoO , а второй и третий — к восстановлению CoO , который присутствует в двух состояниях, одно из которых труднее восстанавливается до Co^0 из-за взаимодействия с носителем.

Похожая интерпретация профилей ТПВ для катализатора 10% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, прокаленного при 300°C, предложена в [58]. Согласно результатам этой работы, острый пик при ~320°C обусловлен восстановлением “оксидной поверхностной фазы кобальта, которая не стабилизируется за счет взаимодействия с носителем и, следовательно, легко восстанавливается”. Широкий высокотемпературный пик в диапазоне 380–730°C отнесен к смешанному оксиду, обозначенному авторами как $x\text{CoO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, в данном исследовании была получена более высокая степень восстановления катализатора 10% Co/SiO_2 (~60%) по сравнению с катализатором 10% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (~50%).

В работе [55] предложен пятиступенчатый механизм восстановления, который учитывает восстановление и аморфного, и кристаллического Co_3O_4 и взаимодействие CoO , образующегося как промежуточное соединение, с носителем Al_2O_3 . Показано, что высокая степень кристалличности существенно увеличивает трудность восстановления Co_3O_4 . Авторы предложили механизм формирования фазы CoAl_2O_4 во время восстановления CoO до Co^0 . Образование Co – Al -шпинели во время активации Co -катализатора наблюдали также в [56], предпола-

гая, как и в работе [57], что Co^{3+} в Co_3O_4 может постепенно замещаться Al^{3+} . Хотя последствия присутствия CoAl_2O_4 досконально не изучены, некоторые исследователи склоняются к тому, что он играет важную роль в процессе восстановления Co_3O_4 [55].

Таким образом, хотя изучение Co_3O_4 , нанесенного на оксид алюминия, методом ТПВ было проведено во многих работах, в литературе существуют разные интерпретации почти идентичных профилей ТПВ. Это может быть связано с различиями в количестве и источниках кобальта, способах приготовления, в том числе с разными условиями температурных обработок, и, конечно, условиями восстановления (активации), такими как температура, восстановитель, скорость и длительность подачи газа-восстановителя. Некоторые особенности, наблюдаемые во время восстановления таких катализаторов, чаще всего объясняют сильным взаимодействием между частицами оксида кобальта с оксидом алюминия. Как правило, оно приводит к образованию двойного соединения, гомогенного или неоднородного твердого раствора, структуры ядро–оболочка и т.д. Все эти случаи принято относить к сильному взаимодействию.

Особенности, наблюдаемые при ТПВ катализаторов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, могут позволить обосновать отличия в показателях СФТ, полученных в их присутствии.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ Al_2O_3 НА ПОКАЗАТЕЛИ СФТ

В работе [59] было исследовано 13 катализаторов, полученных пропиткой водными растворами носителей $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с различной пористостью и количеством примеси натрия (20–113 ppm) и содержащих 20 мас. % Co и 0.5 мас. % Re . Разные размеры пор носителя (6–27 нм) позволили авторам варьировать размер частиц Co от 10 до 15 нм (по данным хемосорбции водорода): мелкие частицы образовывались в узких порах, а крупные частицы — в широких. Катализаторы тестировали в виде порошка (53–90 мкм), разбавленного карбидом кремния, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Перед синтезом образцы восстанавливали водородом при 0.1 МПа и 350°C в течение 16 ч. СФТ проводили при 2 МПа и 210°C из синтез-газа с соотношением $\text{H}_2 : \text{CO} = 2.1$ в течение 26 или 104 ч. Скорость синтез-газа варьировали, чтобы обеспечить 50%-ную конверсию CO . Показано, что

степень восстановления Co возрастала с 55–60 до 70–71% с увеличением размера пор носителя с 6 до 27 нм и размера частиц Co с 10 до 15 нм. Обнаружена корреляция между селективностью образования углеводородов C_{5+} и размером частиц кобальта: чем крупнее последние, тем выше селективность, которая достигала 84% при диаметре частиц Co 15 нм. Увеличение доли примеси Na в носителе приводило к снижению активности катализатора. Полученные результаты были уточнены в работе [60], в которой изучали корреляцию между селективностью образования метана, олефинов и углеводородов C_{5+} и размером частиц Co в диапазоне 2–14 нм, нанесенных на δ - и θ - Al_2O_3 . Показано, что селективность образования углеводородов C_{5+} повышалась с ростом размера частиц Co до 8–9 нм, достигая максимальных 84–86%, а затем снижалась до 82–83%, которые, вероятно, уже не зависели от фазы оксида алюминия и размера пор. В работе [61] также было показано, что каталитические свойства Co -катализаторов СФТ существенно зависят от размера частиц активного компонента в диапазоне < 9 нм. Интересно отметить, что в [62] наблюдали меньшую склонность к спеканию крупных частиц Co (> 20 нм), нанесенных на Al_2O_3 , во время СФТ в сларри-реакторе по сравнению с мелкими. Причем чем крупнее частицы Co , тем меньше потери в активности катализатора за первые 200 ч работы в СФТ: для образцов с размером частиц Co 5 нм они составляли 80%, а 19 нм — 25%.

В работе [63] было исследовано 18 разновидностей Al_2O_3 , отличающихся пористой структурой и кристаллической фазой, полученных из гиббсита и бемита при прокаливании в разных условиях. Интересно, что симбатное увеличение размера пор и кристаллитов Co , наблюдаемое в [59], соблюдалась только при использовании бемита в качестве источника Al_2O_3 . В этом случае степень восстановления Co (H_2 , 400°C, 6 ч) довольно равномерно возрастала с 54 до 64% при повышении температуры прокаливания бемита с 600 до 1050°C, при этом удельная площадь поверхности носителя снижалась, а Co — увеличивалась (с 0.4 до 1 м²/г). Такой же характер зависимости отмечался и для активности катализаторов на основе бемита в СФТ (1 МПа, 230°C, $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$, сларри-реактор): конверсия CO росла с 22–27% при прокаливании бемита при 600–800°C до 54–61% при прокаливании бемита при 1000–1050°C, а селективность образования углеводородов C_{5+} — с 78–84 до 89% соответственно. При этом степень восстановления Co не

зависела от температуры прокаливания гиббсита в диапазоне 600–900°C, составляя ~60%, и увеличивалась до 97% при прокаливании гиббсита при 1000°C. Наибольшая удельная поверхность Co (~1 м²/г) наблюдалась при прокаливании исходного гиббсита при 800–900°C, а наибольшая конверсия CO (~40%) — при 850–900°C. То есть высокая степень восстановления (97%) не способствовала высокой активности катализаторов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Авторы сделали вывод, что основными характеристиками катализатора, от которых зависят его свойства в СФТ, являются размер пор носителя и удельная площадь поверхности Co .

В работе [64] также изучали влияние размера частиц кобальта на показатели СФТ с использованием специально синтезированных частиц оксида кобальта размером 4.8–17.5 нм (кислородное титрование и поглощение водорода). Предварительно полученные частицы Co наносили на γ - Al_2O_3 (5 мас. %). Показано, что степень восстановления Co возрастала с 34 до 59% при увеличении размера его частиц от 4.8 до 17.5 нм, однако количество поглощенного H_2 при этом уменьшалось. Катализатор с размером частиц кобальта 9.3 нм был самым активным и одним из наиболее селективных в СФТ: конверсия CO в его присутствии составляла 27.7%, а селективность образования углеводородов C_{5+} — 74.7%. Кроме того, скорость деактивации катализаторов снижалась с увеличением размера частиц Co , как и по данным работы [62].

Таким образом, оксид алюминия выполняет первую из обязательных функций носителя — определяет распределение активного металла, его дисперсность и размер частиц. Очевидно, что немаловажная роль в этом принадлежит взаимодействию металл–носитель, которое зависит от химической активности поверхности носителя. В работе [65] было установлено, что в зависимости от реакционной способности Al_2O_3 структура поверхности и химический состав 10%-ных Co -катализаторов существенно изменяются: при слабом взаимодействии металла с носителем преобладающей поверхностной фазой была Co_3O_4 , а с увеличением реакционной активности носителя на поверхности катализатора обнаруживались CoO и CoAl_2O_4 . Реакционную способность носителей оценивали по количеству групп $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ на их поверхности: чем их больше, тем сильнее степень взаимодействия Co с носителем и ниже восстанавливаемость активного металла.

Авторы [66] полагают, что низкая концентрация поверхностных гидроксильных групп

способствует более высокой дисперсии Со на катализаторе, содержащем Al_2O_3 , поскольку ОН-группы могут выступать в качестве мест образования Со–Ал-шпинели [67]. Количество ОН-групп определяли с помощью термогравиметрического анализа по потере массы в диапазоне 130–1100°C. С авторами работы [67] согласны авторы работы [68], которые перед нанесением 12% кобальта подвергали оксид алюминия обработке при 270°C в присутствии 10%-ного раствора аммиака, нитрата аммония, уксусной кислоты или этанола. Наибольшее влияние на пористую систему Al_2O_3 оказала обработка аммиаком: она привела к снижению удельной поверхности со 167 до 28 м²/г и объема пор с 0.81 до 0.12 см³/г, однако при этом возросла доля пор с размером более 50 нм. Обработка нитратом аммония способствовала росту доли мелких пор (<10 нм), а уксусной кислотой — небольшому увеличению количества и мелких, и крупных пор. Рентгенофазовый анализ показал, что и щелочная, и кислотная обработки приводили к образованию $\gamma\text{-AlOOH}$, причем в случае водного раствора аммиака полностью исчезала фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Степень восстановления Со, определенная методами ТПВ и кислородного титрования, понижалась с 33.1 до 12.5% при обработке носителя уксусной кислотой и повышалась до 51.6 и 44.2% при обработке нитратом аммония и аммиаком соответственно. Авторы делают вывод, что в первом случае степень взаимодействия Со с носителем увеличилась, а в двух других — снизилась. Размер кристаллитов Co_3O_4 , определенный из уравнения Шеррера, и дисперсность частиц Со, рассчитанная по данным поглощения водорода и хемосорбции кислорода, изменялись не столь значительно: наименьшие кристаллиты (11 нм) с наибольшей дисперсностью (14.9%) наблюдались на поверхности носителя, обработанного кислотой, тогда как соединения аммиака практически не повлияли на размер кристаллитов (14–15 нм против 14 нм в случае необработанного Al_2O_3), однако способствовали снижению дисперсности (с 12.5 до 10.5–10.7%). Наименее активным в СФТ был катализатор, носитель которого был обработан кислотой, — конверсия СО в его присутствии составила 12.6%, причем в этом случае наблюдался наибольшая селективность образования метана (34.3%), CO_2 (15.3%) и кислородсодержащих соединений (29%). Наибольшей активностью характеризовались катализаторы на основе Al_2O_3 , обработанного нитратом аммония и аммиаком, — конверсия СО в их присутствии составила 61–62%. Кроме того,

в последнем случае селективность образования углеводородов C_{5+} была наибольшей (68%), а метана — наименьшей (19%). Авторы объяснили полученные результаты высокой степенью восстановления Со (44–52%), нанесенного на обработанные нитратом аммония и аммиаком носители, и большим количеством СО, адсорбированного в мостиковой форме, на их поверхности, поскольку именно она способствует активному протеканию СФТ.

Таким образом, несмотря на отличия в критериях определения активности и подходах к ее измерению в работах [59–66], можно сделать вывод, что химическая активность поверхности оксида алюминия, используемого в качестве носителя или связующего, является основным его свойством, определяющим каталитическое поведение Со-катализаторов в СФТ. Химическая активность определяется свойствами соединения-предшественника оксида алюминия [63] и может регулироваться с помощью, например, щелочной обработки [66]. От нее зависит, в конечном счете, размер частиц Со, а следовательно, и каталитические показатели: чем частицы Со крупнее, тем выше селективность образования углеводородов C_{5+} [59] и срок жизни катализатора [62, 64]. Сравнительный анализ полученных в этих работах данных позволяет определить оптимальный размер частиц Со (8–9 нм), превышение которого нежелательно с точки зрения активности и селективности катализатора в СФТ.

Следует также отметить, что Al_2O_3 нельзя назвать полностью инертным в условиях СФТ: кроме взаимодействия с Со и его оксидами он может адсорбировать СО [69–71], а в ряде публикаций отмечается его активность в реакции водяного газа (например, в [72]). Следует еще раз подчеркнуть, что поверхностный состав каталитической системы Со/ Al_2O_3 сложен и лишь в редких случаях включает только Co^0 в качестве активного центра [5, 48–50] (рис. 3). Однако, несмотря на очевидность того, что каталитическая активность Со сильно зависит от свойств Al_2O_3 , однозначное понимание их взаимосвязи еще не достигнуто, и это может препятствовать извлечению наиболее полной выгоды для создания новых каталитических систем на основе Со и Al_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературных данных позволил выявить некоторые особенности физико-химических свойств Al_2O_3 , знание кото-

рых может быть полезным при разработке новых катализаторов СФТ. В обзоре продемонстрированы возможности для улучшения каталитических характеристик за счет оптимизации формы и размера частиц и степени восстановления Со при использовании в качестве носителя или его компонента Al_2O_3 . Из вышеизложенного можно выделить несколько особых свойств оксида алюминия, которые необходимо учитывать при создании новых катализаторов СФТ:

— сильное взаимодействие металл–носитель, способствующее не только диспергированию Со на поверхности носителя, но и дающее возможность управлять размером частиц активного металла, а, следовательно, и количеством активных центров, в том числе и за счет простой химической обработки исходного оксида алюминия; при этом Al_2O_3 обеспечивает высокую удельную поверхность восстановленного кобальта при относительно низком его содержании;

— Al_2O_3 может быть получен в различных кристаллических модификациях — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что также может позволить управлять количеством и качеством активных центров;

— управление типом кристаллической решетки кобальта (гцк или гпу) с учетом роли нарушений поверхностной укладки на гранях является важным фактором контроля активности и селективности;

— восстановление катализаторов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в токе водорода не вызывает заметного спекания частиц Со.

В ряде работ утверждается, что негативной особенностью Со-катализаторов на основе Al_2O_3 является образование трудновосстанавливаемых соединений, в частности, алюмината Со, однако бесспорные доказательства их отрицательного влияния на СФТ отсутствуют. Наоборот, одно из популярных направлений в разработке новых катализаторов основано на использовании в качестве добавки, стабилизирующей Al_2O_3 , именно шпинели CoAl_2O_4 (например, [73–75]).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета учреждения. Никаких допол-

нительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheng K., Kang J., King D.L., Subramanian V., Zhou C., Zhang Q., Wang Y. // *Adv. Catal.* 2017. V. 60. P. 125. DOI: 10.1016/bs.acat.2017.09.003
2. Senecal P., Jacques S.D.M., Michiell M.D., Kimber S.A.J., Vamvakeros A., Odarchenko Y., Lezcano-Gonzalez I., Paterson J., Ferguson E., Beale A.M. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 4. P. 2284.
3. Tsakoumis N.E., Voronov A., Ronning M., van Beek W., Borg O., Rytter E., Holmen A. // *J. Catal.* 2012. V. 291. P. 138.
4. Fischer N., Clapham B., Feltes T., Claeys M. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 1. P. 113.
5. Sadeqzadeh M., Karaca H., Safonova O.V., Fongarland P., Chambrey S., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M., Curulla-Ferré D., Luck F., Khodakov A.Y. // *Catal. Today.* 2011. V. 164. P. 62.
6. Cats K.H., Gonzalez-Jimenez I. D., Liu Y., Nelson J., van Campen D., Meirer F., van der Eerden A.M.J., de Groot F.M.F., Andrews J.C., Weckhuysen B.M. // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 41. P. 4622.
7. Shiba N.C., Liu X., Mao H., Qian X., Hildebrandt D., Yao Y. // *Fuel.* 2022 V. 320. Art. 123939.
8. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y., Li J., Racoillet G., Davis B.H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 233. P. 263.
9. Chen W., Lin T., Dai Y., An Y., Yu F., Zhong L., Li S., Sun Y. // *Catal. Today.* 2018. V. 311. P. 8.
10. Yang N., Bent S. F. // *J. Catal.* 2017. V. 351. P. 49.
11. Cheng Q., Liu Y., Lyu S., Tian Y., Ma Q., Li X. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2021. V. 35. P. 220.
12. Munirathinam R., Minh D.P., Nzihou A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. № 48 P. 16137.
13. Nikolopoulos N., Wickramasinghe A., Whiting G.T., Weckhuysen B.M. // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. № 3. P. 862.
14. Lakiss L., Gilson J.-P., Valtchev V., Mintova S., Vicente A., Vimont A., Bedard R., Abdo S., Bricker J. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2020. V. 299. Art. 110114.
15. Hargreaves J.S.J., Munnoch A.L. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. V. 3. P. 1165.
16. Shihabi D.S., Garwood W.E., Chu P., Miale J. N., Lago R.M., Chu C.T.-W., Chang C. D. // *J. Catal.* 1985. V. 93. P. 471.
17. Jacobs G., Ji Y., Davis B.H., Cronauer D., Kropf A.J., Marshall C.L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 333. P. 177.
18. Shiba N.C., Liu X., Yao Y. // *Reactions.* 2023. V. 4. P. 420.

19. Lögberg S., Yang J., Lualdi M., Walmsley J.C., Järås S., Boutonnet M., Blekkan E.A., Rytter E., Holmen A. // *J. Catal. A: Gen.* 2017. V. 352. P. 515.
20. Shiba N.C., Liu X., Hildebrandt D., Yao Y. // *Reactions.* 2021. V. 2. P. 258.
21. Braconnier L., Landrison E., Cléménçon I., Legens C., Diehl F., Schuurman Y. // *Catal. Today.* 2013. V. 215. P. 18.
22. Storsæter S., Tøtdal B., Walmsley J.C., Tanem B.S., Holmen A. // *J. Catal.* 2005. V. 236. № 1. P. 139.
23. ten Have I.C., Weckhuysen B.M. // *Chem. Catal.* 2021. V. 1. № 2. P. 339.
24. Liu J.-X., Wang P., Xu W., Hensen E.J.M. // *Engineering.* 2017. V. 3. № 4. P. 467.
25. Kitakami O., Sato H., Shimada Y., Sato F., Tanaka M. // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. № 21. P. 13849.
26. Fischer N., van Steen E., Claeys M. // *Catal. Today.* 2011. V. 171. № 1. P. 174.
27. Lyu S., Wang L., Zhang J., Liu C., Sun J., Peng B., Wang Y., Rappé K.G., Zhang Y., Li J., Nie L. // *ACS Catal.* 2018. V. 8. P. 7787.
28. Liu Y., Chen C., Hou B., Jia L., Wang J., Ma Z., Wang Q., Li D. // *Mol. Catal.* 2023. V. 544. Art. 113184.
29. Gnanamani M.K., Jacobs G., Shafer W.D., Davis B.H. // *Catal. Today.* 2013. V. 215. P. 13.
30. Du H., Jiang M., Zhu H., Huang C., Zhao Z., Dong W., Lu W., Liu T., Zhang Z.C., Ding Y. // *Fuel.* 2021. V. 292. Art. 1202443.
31. Liu J., Su H., Sun D., Zhang B., Li W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 44. P. 16284.
32. Patanou E., Tsakoumis N.E., Myrstad R., Blekkan E.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 549. P. 280.
33. van Helden P., Ciobica I.M., Coetzer R.L.J. // *Catal. Today.* 2016. V. 261. P. 48.
34. Ma C., Yun Y., Zhang T., Suo H., Yan L., Shen X., Li Y., Yang Y. // *ChemCatChem.* 2021. V. 13. P. 4350.
35. Karaca H., Safonova O.V., Chambrey S., Fongarland P., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M., Khodakov A.Y. // *J. Catal.* 2011. V. 277. № 1. P. 14.
36. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В. // *Кинетика и катализ.* 2009. Т. 50. № 2. С. 205.
37. Кобозев Н.И. // *Ж. физ. химии.* 1939. Т. 13. С. 1.
38. Weststrate C.J., Mahmoodinia M., Farstad M.H., Svenum I.-H., Strømsheim M.D., Niemantsverdriet J.W., Vennik H.J. // *Catal. Today.* 2020. V. 342. P. 124.
39. Tuxen A., Carenco S., Chintapalli M., Chuang C.-H., Escudero C., Pach E., Jiang P., Borondics F., Beberwyck B., Alivisatos A.P., Thornton G., Pong W.-F., Guo J., Perez R., Besenbacher F., Salmeron M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 6. P. 2273.
40. Chen C., Wang Q., Wang G., Hou B., Jia L., Li D. // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. № 17. P. 9132.
41. Liu S., Li Y.-W., Wang J., Jiao H. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 8336.
42. Geerlings J.J.C., Zonneville M.C., de Groot C.P.M. // *Surf. Sci.* 1991. V. 241. № 3. P. 315.
43. Ducreux O., Rebours B., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. // *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP.* 2009. V. 64. № 1. P. 49.
44. Gnanamani M.K., Jacobs G., Graham U.M., Ribeiro M.C., Noronha F.B., Shafer W.D., Davis B.H. // *Catal. Today.* 2016. V. 261. P. 40.
45. Pei Y.P., Liu J.X., Zhao Y.H., Ding Y.J., Liu T., Dong W.D., Zhu H.J., Su H.Y., Yan L., Li J.L. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 3620.
46. Qi Z., Chen L., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 602, P. 117701.
47. Fang X., Liu B., Cao K., Yang P., Zhao Q., Jiang F., Xu Y., Chen R., Liu X. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 4. P. 2799.
48. Lee W.H., Bartholomew C.H. // *J. Catal.* 1989. V. 120. № 1. P. 256.
49. Lapidus A., Krylova A., Rathousky J., Zukal A., Jancalkova M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1992. V. 80. № 1. P. 1.
50. Shiba N.C., Yao Y., Forbes R.P., Okoye-Chine C.G., Liu X., Hildebrandt D. // *Fuel Proc. Technol.* 2021. V. 216. Art. 106781.
51. Sexton B.A., Hughes A.E., Turney T.W. // *J. Catal.* 1986. V. 97. P. 390.
52. Cherepanova S.V., Koemets E.G., Gerasimov E.Yu., Simentsova I.I., Bulavchenko O.A. // *Materials.* 2023. V. 16. P. 6216.
53. Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P. // *J. Catal.* 1997. V. 168 P. 16.
54. Puskas I., Fleisch T.H., Full P.R., Kaduk J.A., Marshall C.L., Meyers B.L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 311. P. 146.
55. Li C., Wong L., Tang L., Scarlett N.V.Y., Chiang K., Patel J., Burke N., Sage V. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 537. P. 1.
56. Chu W., Chernavskii P.A., Gengembre L., Pankina G.A., Fongarland P., Khodakov A.Y. // *J. Catal.* 2007. V. 252. № 2. P. 215.
57. Jacobs G., Ma W., Gao P., Todic B., Bhatelia T., Bukur D.B., Davis B.H. // *Catal. Today.* 2013. V. 214. P. 100.
58. Lapidus A., Krylova A., Kazanskii V., Borovkov V., Zaitsev A., Rathousky J., Zukal A., Jancalkova M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1991. V. 73. № 1. P. 65.
59. Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A. // *J. Catal.* 2007. V. 248. № 1. P. 89.
60. Rane S., Borg Ø., Rytter E., Holmen A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 437. P. 10.
61. Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. // *Доклады Академии наук.* 1999. Т. 367. № 3. С. 367.

62. Clarkson J., Ellis P.R., Humble R., Kelly G.J., McKenna M., West J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 550. P. 28.
63. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 394. P. 22.
64. Park J.-Y., Lee Y.-J., Karandikar P.R., Jun K.-W., Ha K.-S., Park H.-G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 411–412. P. 15.
65. Ji L., Lin J., Zeng H.C. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 8. P. 1783.
66. Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K., Keyvanloo K., Fletcher T.H., Woodfield B.F., Hecker W.C., Argyle M.D. // *J. Catal.* 2018. V. 359. P. 92.
67. Bolt P.H., Habraken F.H.P.M., Geus J.W. // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 135. № 1. P. 59.
68. Zhang J., Chen J., Ren J., Sun Y. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003 V. 243. № 1. P. 121.
69. Paredes-Nunez A., Lorito D., Guilhaume N., Mirodatos C., Schuurman Y., Meunier F.C. // *Catal. Today.* 2015. V. 242. P. 178.
70. Szanyi J., Kwak J.H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 15117.
71. Shopska M.G., Shtereva I.Z., Kolev H.G., Tenchev K.K., Todorova S.Z., Kadinov G.B. // *Croat. Chem. Acta.* 2020. V. 93. № 2. P. 121.
72. Weilach C., Spiel C., Föttinger K., Rupprechter G. // *Surf. Sci.* 2011. V. 605. № 15–16. P. 1503.
73. Liu Y., Jia L., Hou B., Sun D., Li D. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 530. P. 30.
74. Wang J., Wang J., Huang X., Chen C., Ma Z., Jia L., Hou B., Li D. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 29. P. 13122.
75. Fratalocchi L., Visconti C.G., Lietti L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 595. Art. 117514.

Alumina in Active Center Formation of Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis

L. V. Sineva^{1, *}, E. Yu. Asalieva¹, and V. Z. Mordkovich¹

^aNRC “KURCHATOV INSTITUTE” — TISNCM, Tsentrlnaya st., 7a, Moscow, Troistk, 108840 Russia

*e-mail: sinevalv@tisnum.ru

A mini-review is devoted to the role of alumina as a support or a binder in cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, in particular the role in the formation of active centers. Some peculiarities of the physico-chemical properties of alumina have been identified, which may be useful in the development of new catalysts. The possibilities for improving catalytic properties by optimizing the shape and size of particles, as well as the degree of reduction of Co when using alumina as a support or a support component are demonstrated. Bibliography: 75 references

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis, cobalt catalysts, aluminum oxide, heterogeneous catalysis, active centers

FUNDING

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

УДК 53.044, 544.43

СКЛОННОСТЬ К САЖЕОБРАЗОВАНИЮ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

© 2024 г. А. В. Дракон^a, А. В. Еремин^a, В. Н. Золотаренко^{a, b}, М. Р. Коршунова^{a, *},
Е. Ю. Михеева^a

^aФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, Россия 125412

^bФГАОУ ВО Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Россия 141700

*e-mail: mr.korshunova.95@gmail.com

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.

После доработки 02.12.2024 г.

Принята к публикации 26.12.2024 г.

Экспериментально изучено сажеобразование при пиролизе смесей линейных и циклических углеводородов с различным количеством С–С-связей: метана CH_4 , ацетилен C_2H_2 , этилена C_2H_4 , бензола C_6H_6 , метанола CH_3OH , *n*-бутанола $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, диметилового эфира CH_3OCH_3 , диэтилового эфира $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, диметоксиметана $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, фурана $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Исследования проведены в условиях ударно-трубного пиролиза за отраженными ударными волнами (ОУВ) в диапазонах температур $T_{\text{ОУВ}} = 1330\text{--}2500$ К и давлений $P_{\text{ОУВ}} = 2.9\text{--}7.7$ бар в смесях, разбавленных аргоном. Для диагностики сажеобразования применяли методы лазерной экстинкции и лазерно-индуцированной инкандесценции. Получены температурные зависимости выхода сажи и размера образующихся углеродных наночастиц, а также измерены периоды индукции появления конденсированной фазы углерода и значения эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза смесей выбранных углеводородов. Помимо этого, с помощью анализа отобранных образцов сажи на просвечивающем электронном микроскопе, определены размеры и структура углеродных наночастиц, образующихся при пиролизе смесей ацетилен C_2H_2 , этилена C_2H_4 и фурана $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$. С использованием современных кинетических механизмов выполнено моделирование пиролиза смесей исследованных веществ. В случае метана CH_4 , этилена C_2H_4 , фурана $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ выход сажи и рассчитанное значение эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза хорошо согласуются с экспериментальными данными. В случае пиролиза ацетилен C_2H_2 и бензола C_6H_6 кинетическое моделирование сильно недооценивает выход сажи. Рассчитанное значение эффективной энергии активации при пиролизе бензола не согласуется с полученным экспериментально значением. Этот факт может свидетельствовать о неполноте рассматриваемого механизма сажеобразования, а именно отсутствии полиинового пути в механизме сажеобразования.

Ключевые слова: ударная труба, пиролиз, сажеобразование, углеродные наночастицы, лазерная экстинкция, кинетическое моделирование

DOI: 10.31857/S0453881124060021, EDN: QKPASS

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на растущую долю возобновляемой энергетики, ископаемые углеводородные

топлива являются первичным источником 80% энергии во всем мире. При использовании ископаемых видов топлив возникают проблемы загрязнения окружающей среды и изменения климата. В связи с этим одной из актуальных задач, связанных с изучением горения углеводородов, является исследование механизмов образования углеродных наночастиц (сажи). Известно, что частицы сажи, выбрасываемые в атмосферу, оказывают серьезное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [1, 2]. В частности, мелкие частицы диаметром менее 2.5 микрон (PM2.5), могут проникать в лег-

Сокращения и обозначения: ДМЭ – диметиловый эфир; ДММ – диметоксиметан; ДЭЭ – диэтиловый эфир; ЛИИ – лазерно-индуцированная инкандесценция; ОУВ – отраженная ударная волна; ПУВ – падающая ударная волна; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; $P_{\text{ОУВ}}$ – давление за отраженной ударной волной; ТГФ – тетрагидрофуран; ПАУ – полициклический ароматический углеводород; $T_{\text{выч}}$ – температура, вычисленная при помощи кинетического моделирования на момент времени расчета t , равного 0.75 и 1.5 мс; $T_{\text{ОУВ}}$ – температура за отраженной ударной волной.

кие человека и вызывать различные проблемы дыхательной и сердечно-сосудистой систем [3]. Кроме того, образование углеродных наночастиц снижает эффективность и надежность работы различных двигательных устройств.

В работах [4–7] было изучено сажеобразование в условиях горения метана CH_4 , ацетилена C_2H_2 , этилена C_2H_4 и бензола C_6H_6 , а в работах [8–10] – в условиях их пиролиза. Анализ литературных данных показывает, что сажеобразование при пиролизе и горении различных углеводородов сильно зависит от условий проведения экспериментов: типа реактора, температуры, степени разбавления, стехиометрии, соотношения C/H , химической структуры молекулы топлива. Ряд исследований [11, 12] указывает на следующую тенденцию к сажеобразованию среди различных химических групп топлив: алканы < алкены < алкины < ароматические углеводороды. Так, среди топлив с одинаковым количеством атомов углерода, но разной химической структурой, большей склонностью к сажеобразованию обладают вещества с двойной или тройной связью. Согласно этой тенденции ацетилен (как первый в ряду алкинов) имеет наибольшую склонность к сажеобразованию среди таких линейных углеводородов, как этилен (алкен), *n*-гексан и метан (алканы). Бензол как циклический углеводород характеризуется самой высокой склонностью к формированию углеродных наночастиц по сравнению с ацетиленом и этиленом [10]. В работе [13] отмечается, что сажеобразование при горении циклопентана C_5H_{10} (циклический углеводород, кольцо которого состоит из 5 атомов углерода) выше, чем при горении циклического циклогексана C_6H_{12} .

Как решить проблему растущего спроса на топливо, так и снизить потенциал негативного воздействия продуктов сгорания углеводородов могут биотоплива. К ним относят вещества, произведенные из разнообразной биомассы, в том числе отходов. Особый интерес среди биотоплив представляют кислородсодержащие вещества, поскольку присутствие в них кислорода может интенсифицировать процессы окисления и тем самым снизить сажеобразование. Склонность топлива к сажеобразованию определяется его структурой, наличием связей $\text{C}-\text{C}$ и относительной долей кислорода в молекуле [14]. Присутствие кислорода в топливе влияет не только на общее количество выхода сажи, но и на процессы ее формирования и окисления. Например, в работах [15, 16] при горении этилена и смеси

бензола с ацетиленом методами масс-спектрометрии были зарегистрированы окисленные ПАУ, которые могут участвовать в процессах формирования углеродных наночастиц. Исследования морфологии и размеров углеродных наночастиц, образующихся при горении обогащенных кислородом топлив, демонстрируют разнообразные и отчасти противоречивые результаты. В работах [17, 18] отмечается, что при горении топливных смесей, обогащенных кислородом, формируются углеродные наночастицы меньшего размера. В [19] отмечается, что среди топлив с одинаковой долей кислорода в молекуле влияние структуры молекулы на морфологию частиц может быть разным. Авторы [20] показали, что присутствие кислородсодержащих добавок (спиртов, линейных эфиров и тетрагидрофурана) не оказывает существенного эффекта на размеры углеродных наночастиц в условиях пиролиза этилена несмотря на увеличение концентрации углерода в смесях с добавками.

Представляют интерес исследования сажеобразования с участием биотоплив не только как топливных добавок, но и как самостоятельного топлива. В качестве биотоплив рассматриваются различные группы химических веществ: спирты, линейные и циклические эфиры, карбонаты и кетоны.

Среди биоспиртов наибольшее распространение получил этанол [21]. В работе [22] показано, что при пиролизе этанола сажи образуется в два раза меньше, чем при пиролизе ацетилена. Другими перспективными биоспиртами считаются метанол и *n*-бутанол. Авторы [23] сопоставляли результаты исследований сажеобразования в предварительно перемешанном пламени *n*-бутанола и бутана C_4H_{10} . Было выявлено, что при одинаковом соотношении C/O объемная доля сажи была выше при горении бутанола. В работе [24] при изучении ламинарных пламен *n*-бутанола и *n*-гептана C_7H_{16} было обнаружено, что при окислении *n*-бутанола формируется относительно меньше сажи, размер углеродных наночастиц меньше, а “зрелая” сажа более графитизированная. В [25] исследовали продукты пиролиза метанола, этанола и бутанола. Показано, что при пиролизе метанола не образовывалось бензольное кольцо, а ацетилена и этилена среди продуктов пиролиза существенно меньше, чем при пиролизе этанола и бутанола. Помимо этого, по результатам измерений [25] при пиролизе бутанола зафиксировано наибольшее количество углеводородов C_3-C_4 , из чего можно сде-

лать вывод, что бутанол обладает наибольшей склонностью к сажеобразованию по сравнению с метанолом и этанолом.

Другая перспективная группа биотоплив — линейные эфиры. Среди них наиболее популярная и исследованная добавка — это диметилвый эфир (ДМЭ). В работе [26] продемонстрировано, что при горении ДМЭ в условиях ламинарного диффузионного пламени с увеличением доли кислорода до определенной “критической” точки может наблюдаться увеличение сажеобразования. В работах [27, 28] показано, что основные продукты пиролиза ДМЭ — это CH_4 и CO , а более крупных углеводородов (ацетилена или этилена) либо вовсе не обнаружено, либо их количество крайне мало, что является причиной низкой склонности ДМЭ к сажеобразованию. Диэтиловый эфир (ДЭЭ) и диметоксиметан (ДММ) — представители простых эфиров и рассматриваются как перспективные биотоплива [29]. Результаты ряда исследований [30, 31] свидетельствуют, что добавление к дизельному топливу ДЭЭ может быть целесообразнее, чем добавление бутанола, и ДЭЭ эффективнее снижает выбросы CO_x и сажи, а в некоторых режимах и NO_x . Изучая горение ДММ в диффузионном пламени, авторы [32] обнаружили, что выбросов CO_x образуется столько же, как при горении пропана C_3H_8 , однако предшественников образования сажи (этилена и ацетилена) меньше.

В качестве альтернативных биотоплив рассматриваются, помимо простых линейных, также и циклические эфиры (фуран $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и его производные). В работе [33] разбавление этиленового диффузионного пламени на 30% фураном и его производными привело к значительному увеличению образования ПАУ и углеродных наночастиц. В [34] было показано, что добавка тетрагидрофурана (ТГФ) приводит к снижению образования углеродных наночастиц, но увеличивает выход NO_x . В условиях ударно-трубного эксперимента добавки фурана и тетрагидрофурана существенно увеличили сажеобразование при пиролизе этилена [20, 35] и уменьшили его при пиролизе бензола [36].

Целью настоящей работы было исследование относительной склонности к сажеобразованию различных углеводородов, включая биотоплива: метанол, этанол, бутанол, диметилвый эфир, диэтиловый эфир, диметоксиметан, фуран и тетрагидрофуран в условиях пиролиза в ударной трубе. Полученные результаты могут быть полезны как с точки зрения систематизации дан-

ных о сажеобразовании, так и использоваться для валидации и уточнения кинетических механизмов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Ударная труба и исследуемые смеси

Эксперименты осуществляли на ударной трубе стандартной конструкции диафрагменного типа за отраженными ударными волнами (ОУВ). Параметры за ОУВ определяли на основе измерений скорости падающей ударной волны (ПУВ) с помощью пьезоэлектрических датчиков давления 113B26 (“PCB Piezotronics”, США). Вычисления параметров за ОУВ проводили в приближении одномерной газодинамической теории нереагирующих потоков. Исследовательское сечение ударной трубы оснащено четырьмя окнами из CaF_2 диаметром 6 мм для реализации оптических методов диагностики. Метод лазерной экстинкции применяли для измерения выхода сажи и периодов индукции появления конденсированной фазы, а метод лазерно-индуцированной инкандесценции — для определения размеров образующихся углеродных наночастиц. Более детально методы диагностики будут описаны в разделах 2.2 и 2.3.

Для исследования выбраны углеводороды, представляющие линейные и циклические молекулы с разными типами связи между атомами углерода: метан CH_4 , ацетилен C_2H_2 , этилен C_2H_4 и бензол C_6H_6 . В качестве биотоплив — метилвый CH_3OH , этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и бутиловый $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ спирты; линейные эфиры — диметилый CH_3OCH_3 , диэтиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ эфиры и диметоксиметан $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$; циклические эфиры — фуран $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ и тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. В табл. 1 приведены составы исследованных газовых смесей и параметры проведенных экспериментов: $T_{\text{ОУВ}}$ — температура за ОУВ, $P_{\text{ОУВ}}$ — давление за ОУВ, $[\text{C}]$ — концентрация атомов углерода.

По оценкам работы [37], выход сажи в бензоле может достигать около 80–90% даже при давлении меньше 2 бар. Выход сажи в других углеводородах может быть ниже более чем на порядок. Поэтому, если выполнять эксперименты с одинаковым количеством атомов углерода во всех смесях, будет наблюдаться либо очень маленькая величина поглощения в одних углеводородах, либо насыщение сигнала экстинкции в других. Кроме того, необходимо учитывать особенности проведения эксперимента в удар-

Таблица 1. Составы исследованных смесей и параметры экспериментов

Обозначение смеси	Состав смеси	$P_{\text{ОУВ}}$, бар	$T_{\text{ОУВ}}$, К	[C], моль/м ³
Смесь 1	5% CH ₄ в Ar	5.8–7.7	1980–2410	1.4–2.2
Смесь 2	3% C ₂ H ₂ в Ar	3.6–4.6	1670–2230	1.2–1.9
Смесь 3	5% C ₂ H ₄ в Ar	2.4–3.6	2031–2497	1.4–2.2
Смесь 4	0.25% C ₆ H ₆ в Ar	4.3–5.7	1330–1790	0.3–0.8
Смесь 5	2.5% C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ в Ar	2.9–3.5	2054–2380	1.6–2.0
Смесь 6	2.5% C ₄ H ₈ O в Ar	3.0–3.6	1936–2200	2.6–2.8
Смесь 7	1% C ₄ H ₄ O в Ar	3.0–4.6	1631–2042	0.9–1.5
Смесь 8	5% CH ₃ OCH ₃ в Ar	2.9–3.6	1940–2340	1.5–2.2
Смесь 9	3.5% CH ₃ OCH ₂ OCH ₃ в Ar	2.9–3.5	1845–2340	1.9–2.2
Смесь 10	1% CH ₃ OH в Ar	3.5–4.2	1860–2295	0.2–0.3
Смесь 11	3% C ₂ H ₅ OH в Ar	3.4–4.8	1740–2205	1.1–2
Смесь 12	1% C ₄ H ₉ OH в Ar	3.6–4.0	1950–2185	0.9–1

Примечание. $P_{\text{ОУВ}}$ – давление за ОУВ, $T_{\text{ОУВ}}$ – температура за ОУВ, [C] – концентрация атомов углерода.

ной трубе: при увеличении доли молекулярных соединений в смеси условия в течение эксперимента начинают существенно отличаться от приближения одномерного газодинамического реактора. Так, в частности, в случае метана пришлось ограничиться 5% его мольной доли в смеси и повысить давление, чтобы получить минимальные сигналы поглощения на 633 нм. В связи с этими обстоятельствами было принято решение выбрать разное количество атомов углерода в исходных смесях различных углеводородов.

2.2. Лазерная экстинкция

С помощью метода лазерной экстинкции были измерены выход сажи и периоды индукции появления конденсированной фазы. Излучение He–Ne лазера (“Lumentum (JDSU)”, США) (длина волны – 633 нм) проходило через исследовательское сечение ударной трубы и регистрировалось на фотодиоде PDA10A-EC (“Thorlabs”, США) изолированном интерференционным узким светофильтром для отрезания сигнала теплового излучения от образующихся сажевых наночастиц (рис. 1).

При помощи метода лазерной экстинкции были получены величины выхода сажи и периоды индукции появления конденсированной фазы углерода. Ослабление зондирующего излучения

связано с объемной долей образующихся частиц f_V при помощи закона Ламберта–Бугера–Бэра (1):

$$\frac{I_0}{I_t} = \exp(l f_V k_{\text{экт}}(E(m), \lambda)), \quad (1)$$

где I_0, I_t – интенсивность излучения, падающего и прошедшего через среду соответственно; l – длина оптического пути, равная внутреннему диаметру ударной трубы (50 мм); $k_{\text{экт}}$ – коэффициент экстинкции, зависящий от λ – длины волны зондирующего излучения, $E(m)$ – функции коэффициента преломления углеродных наночастиц. В приближении Рэлея, когда размер углеродных наночастиц d много меньше длины волны зондирующего излучения λ ($d \ll \lambda$), слагаемым, отвечающим за рассеяние, можно пренебречь.

Объемная доля образующихся углеродных наночастиц может быть связана с более наглядной для интерпретации величиной выхода сажи SY , отражающей количество атомов углерода, перешедших в конденсированную фазу, к общему количеству углерода в системе. Выход сажи связан с объемной долей как:

$$SY = f_V \frac{\rho}{[C]M}, \quad (2)$$

где ρ – плотность углеродных наночастиц, [C] – концентрация атомов углерода в смеси, M – молярная масса углерода. Функция коэффициента преломления углеродных наночастиц $E(m)$ зави-

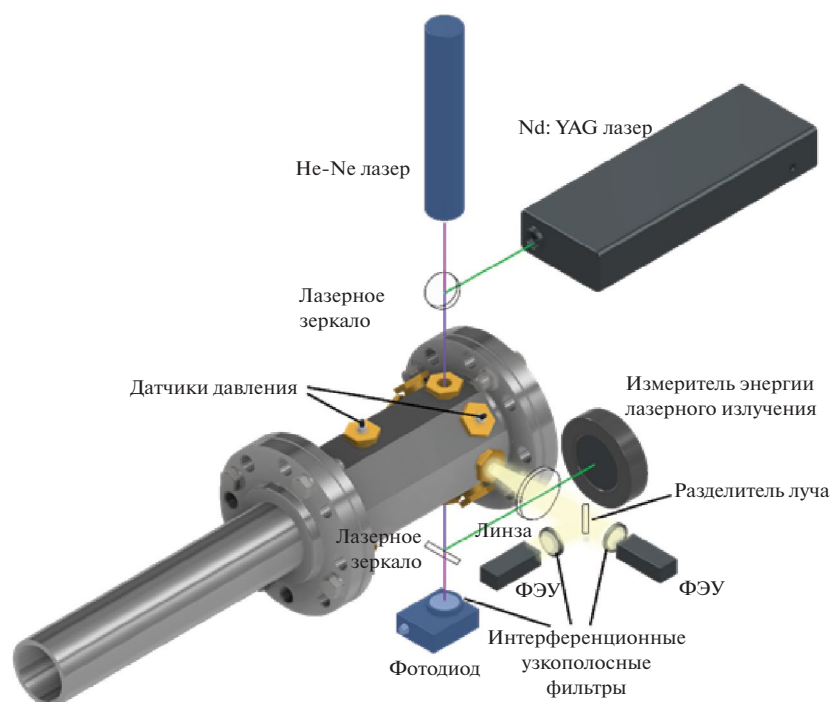


Рис. 1. Схема оптической диагностики. Голубые элементы относятся к методу лазерной экстинкции, а темно-серые — к методу ЛИИ.

сит от внутреннего строения частиц, их размера и часто неизвестна. При пиролизе смесей с различной концентрацией углерода и различной структурой исходной молекулы углеводорода она

может сильно варьироваться, поэтому результаты представлены в виде величины $SY \times E(m)$.

Регистрируя временной профиль лазерной экстинкции (рис. 2), можно определить задержку по-

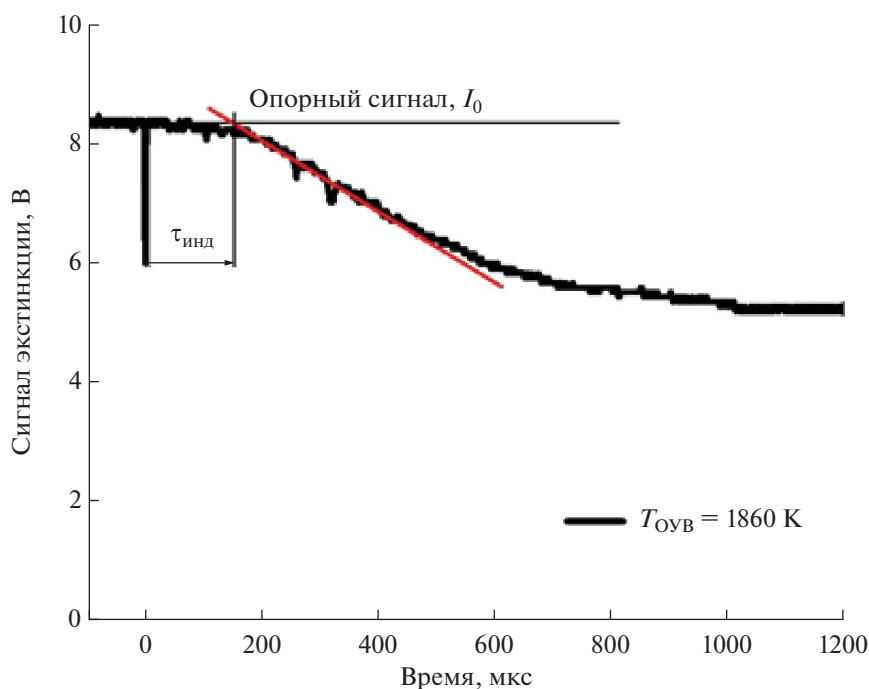


Рис. 2. Временной профиль лазерной экстинкции на 633 нм и методика определения периода индукции появления конденсированной фазы в смеси бензола (смесь 4).

явления сигнала и образования наночастиц сажи и таким образом измерить периоды индукции появления конденсированной фазы углерода [8]. Строя температурную зависимость периодов индукции в координатах Аррениуса, можно вычислить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза исследованных смесей (более подробно методика будет описана в разделе 3.3).

2.3. Лазерно-индуцированная инкаандесценция

Для *in situ* измерений размеров образующихся сажевых наночастиц был реализован метод лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ) [38], схема его реализации представлена на рис. 1.

Метод ЛИИ заключается в импульсном нагреве наночастиц и регистрации их теплового излучения в ходе процессов нагрева и последующего охлаждения. Для нагрева наночастиц использовали Nd:YAG лазер LQ129 (“Solar laser systems”, Беларусь) на длине волны 1064 нм, длительность импульса составляла 12 нс. Плотность энергии лазерного излучения не превышала 0.1 Дж/см² для исключения испарения наночастиц, при котором осложняется интерпретация ЛИИ-сигналов. Контроль плотности энергии лазера осуществляли при помощи измерителя энергии лазерного излучения ES145C (“Thorlabs”, США). Сигналы инкаандесценции регистрировали с помощью двух фотоэлектронных умножителей H6780-20 (“Hamamatsu”, Япония), имеющих временное разрешение 0.78 нс, с использованием узкополосных оптических фильтров с центрами пропускания на 450 и 670 нм. Данные длины волн соответствуют наибольшей интенсивности излучения углеродных наночастиц при их характерной максимальной температуре $\approx 4000\text{--}4500$ К и исключают пересечение с линиями Свана димеров C₂. Измерения ЛИИ были синхронизированы с датчиком давления, находящимся в исследовательском сечении, при помощи генератора импульсов и задержек BNC575 (“Berkeley Nucleonics Corp”, США). Измерения осуществляли через 1.5 мс после прихода ОУВ в исследовательское сечение. Чтобы определить размер частиц, экспериментальные сигналы инкаандесценции сопоставляли с расчетными сигналами, полученными на основе решения системы уравнений законов сохранения энергии и массы для сферической углеродной наночастицы. Подробно модель описана в работе [38]. В отличие от параметров, принятых в [39], в настоящей работе для обработки сигналов ЛИИ коэффициент аккомодации тепловой энергии

на поверхности наночастиц был принят равным 0.44 в соответствии с расчетами [39], а функция коэффициента преломления углеродных наночастиц $E(m) = 0.35\text{--}0.44$ в соответствии с измерениями [40]. Предполагалось, что распределение частиц по размерам описывается логнормальной функцией распределения. В связи с неоднозначностью значений оптических и термодинамических свойств углеродных наночастиц, входящих в систему решаемых уравнений, погрешность измерений размеров углеродных частиц по оценкам [38] составила от -34% до $+27\%$.

2.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Помимо *in situ* измерения размеров углеродных наночастиц проводили отбор образцов для их исследования на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) (“FEI Osiris”, США), полученные снимки высокого разрешения приведены на рис. 3. После их обработки в программе ImageJ [41] определяли характерный размер углеродных наночастиц, строили гистограммы распределения углеродных наночастиц по размерам. Путем применения к микрофотографиям преобразования Фурье и последующей фильтрации с использованием кольцевых масок с размерами 0.335 нм (расстояние между графитовыми плоскостями) и 0.7 нм (при которых силы Ван-дер-Ваальса между слоями можно считать незначительными) были получены скелетонизированные изображения (рис. 3в). В результате их обработки определено среднее межплоскостное расстояние между графеновыми плоскостями, отражающее степень графитизации сажи. Более подробно методология описана в работе [40]. Отметим, что отбор сажевых частиц производили после экспериментов, температурные условия которых соответствовали максимальному выходу сажи.

2.5. Кинетическое моделирование

Моделирование проводили в программе OpenSMOKE++ [42], в качестве реактора был выбран реактор постоянного объема, а в качестве кинетического механизма, включающего сажеобразование — модель CRECK [43]. Для описания экспериментов с биотопливами в кинетическую схему были добавлены блоки реакций их пиролиза из работ [44–47]. Для решения системы уравнений баланса фракций частиц, численно описывающей процессы коагуляции, в данной модели применяется дискретный секционный подход. В рамках такого подхода крупные углеводородные соединения разделяются по массе на 25 псевдо-

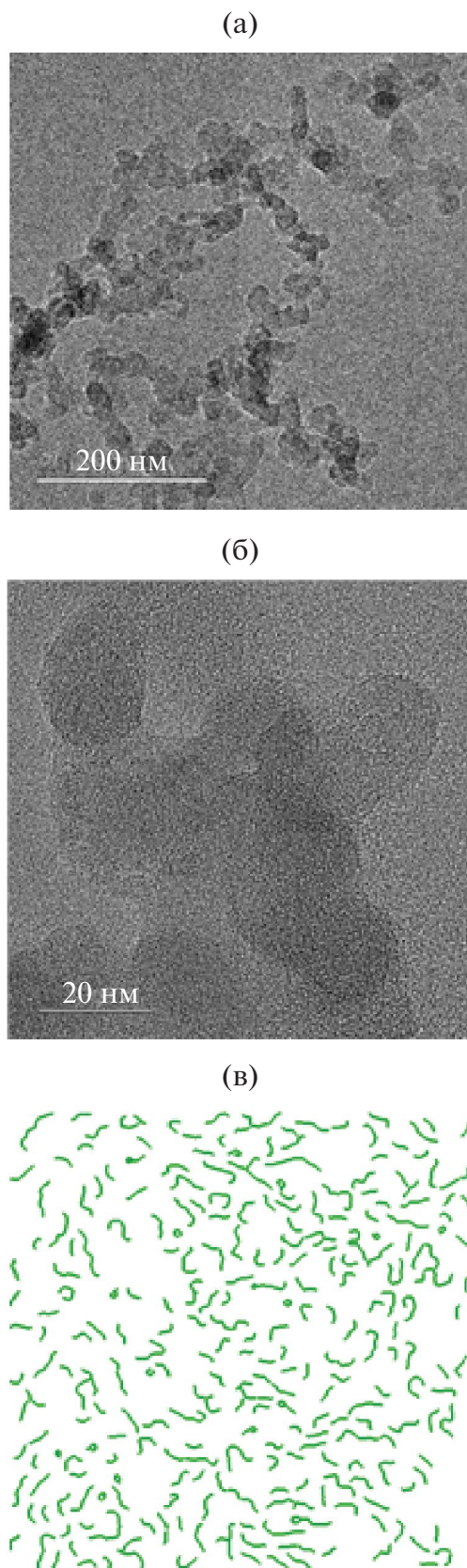


Рис. 3. Микрофотографии углеродных наночастиц разного разрешения (а, б) и преобразованное в скелетонизированную структуру сажевой наночастицы изображение (в).

классов ($\text{BIN}_i = 1-25$). $\text{BIN}_1-\text{BIN}_4$ трактуются как крупные газофазные ПАУ, BIN_5 — наименьшая твердая углеродная псевдочастица с характерным размером около 2 нм. $\text{BIN}_5-\text{BIN}_{12}$ — отдельные (одиночные) сферические частицы размером до 10.1 нм. Такие частицы коалесцируют между собой с образованием одиночной (или нескольких) более крупной частицы. $\text{BIN}_{13}-\text{BIN}_{25}$ представляют собой агрегат частиц BIN_{12} , то есть фрактал из некоторого (от 2 до 256) частиц BIN_{12} . Для анализа температурных зависимостей расчетного выхода сажи Y^* применяли соотношение:

$$Y^* = \frac{\sum_{i=5}^{25} X_{\text{BIN}_i} \times C_{\text{BIN}_i}}{X_c \times C_0}, \quad (3)$$

где X_{BIN_i} — мольная доля BIN_i -ого компонента; C_{BIN_i} — количество атомов углерода BIN_i -ого компонента; X_c — мольная доля углеводорода в исходной смеси; C_0 — количество атомов углерода в молекуле исходного углеводорода в смеси. Величина расчетного выхода сажи отражает соотношение между углеродом, перешедшем в конденсированную фазу, к общему количеству углерода в системе.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Измерения выхода сажи

По результатам измерений лазерной экстинкции на длине волны 633 нм были получены температурные зависимости выхода сажи, образующейся при пиролизе исследованных смесей за ОУВ, на момент времени t , равный 0.75 и 1.5 мс. На рис. 4 представлены зависимости, построенные от температуры за отраженной ударной волной $T_{\text{ОУВ}}$.

Температуры, соответствующие максимуму выхода сажи, отличаются для разных углеводородов. Это может быть связано с тем фактом, что при пиролизе выбранных углеводородов имеет место понижение температуры реагирующей газовой среды, связанное с теплоглощением на распад исходного топлива [9, 10], причем в разных реагирующих смесях величина данного эффекта разная. В связи с вышесказанным имеет смысл представлять полученные зависимости выхода сажи от температуры не за отраженной ударной волной, а от вычисленной при помощи кинетического моделирования температуры реагирующей газовой смеси ($T_{\text{выч}}$) на момент времени измерений. Хорошее согласие между измеренным экспериментально и рассчитанным значениями температуры реагирующей газовой смеси было показано в работе [20].

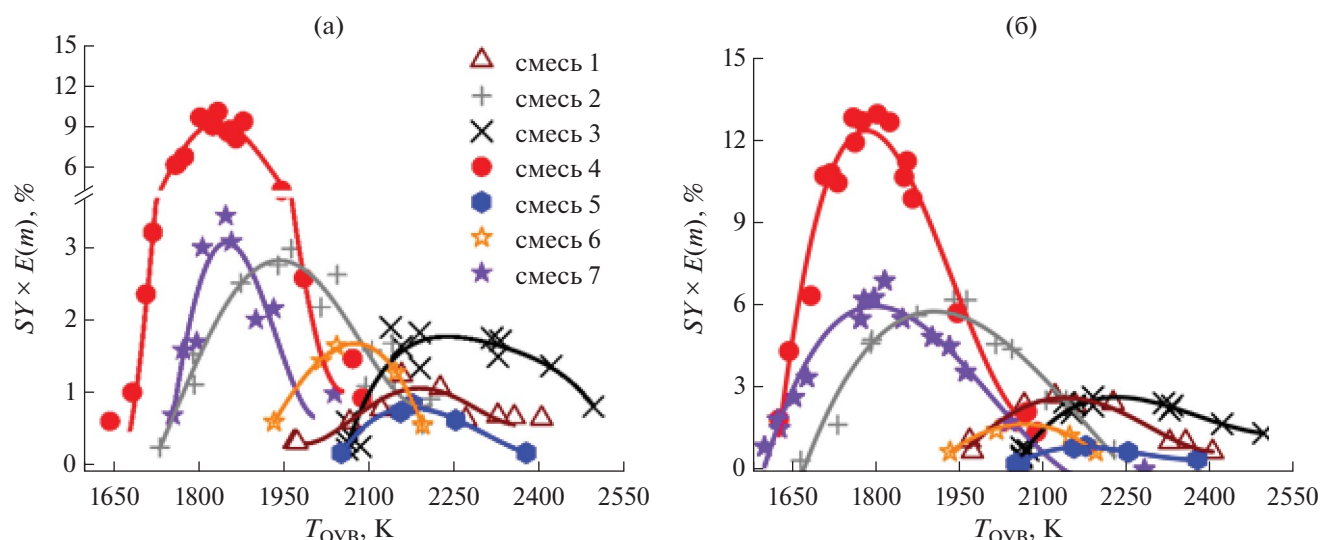


Рис. 4. Зависимости выхода сажи при пиролизе углеводородов от температуры за ОУВ в момент времени t , равный 0.75 (а) и 1.5 мс (б): смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон, смесь 5 – диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 – тетрагидрофуран + аргон, смесь 7 – фуран + аргон. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

На рис. 5 приведены полученные зависимости выхода сажи от вычисленной температуры $T_{\text{выч}}$ на момент времени t , равный 0.75 (рис. 5а) и 1.5 мс (рис. 5б).

Можно отметить, что в таком представлении максимум выхода сажи приходится на примерно одинаковую температуру 1750–1800 К для всех рассматриваемых углеводородов за исключением ацетилена (смесь 2). Наибольшее количество углеродных наночастиц в условиях проведенных

экспериментов образуется при пиролизе бензола, несколько меньше – при пиролизе ацетилена и фурана. В смеси, содержащей 1% фурана, величина выхода сажи сопоставима с таковой для смеси с 3% ацетилена и примерно в два раза выше, чем в случае пиролиза 5% этилена и 5% метана. При пиролизе 5% метана и 5% этилена количество формирующейся сажи на более поздних стадиях сажеобразования одинаковое. При пиролизе смесей, содержащих тетрагидрофуран и диэтиловый эфир, также зарегистриро-

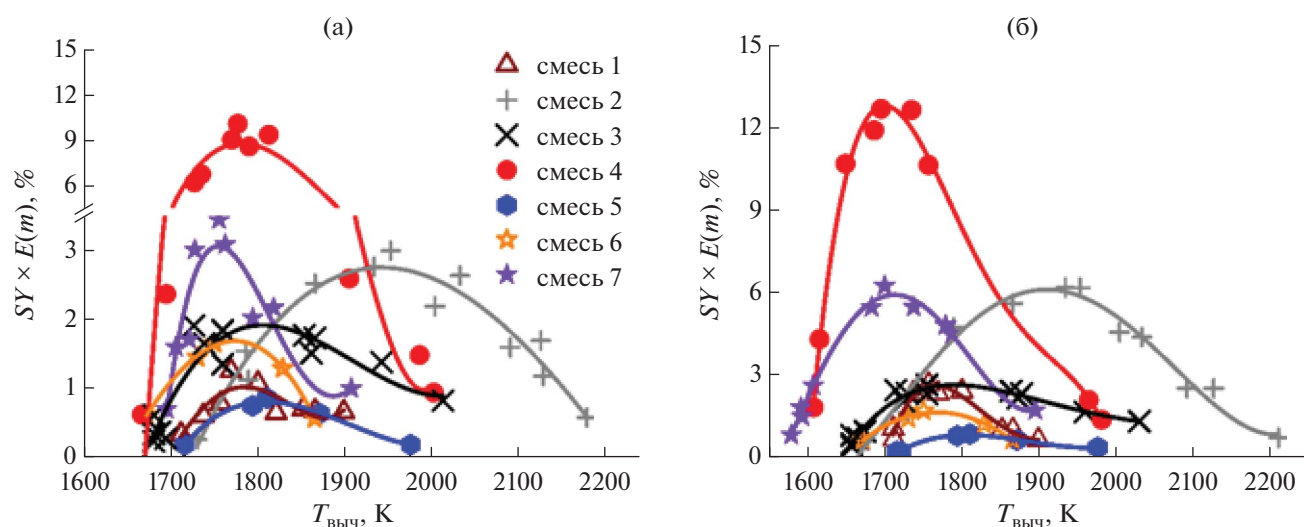


Рис. 5. Зависимости выхода сажи при пиролизе углеводородов от вычисленной температуры в момент времени t , равный 0.75 (а) и 1.5 мс (б): смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон, смесь 5 – диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 – тетрагидрофуран, смесь 7 – фуран + аргон. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

вано сажеобразование. При пиролизе тетрагидрофурана выход сажи не превышает значения такового при пиролизе этилена, а при пиролизе диэтилового эфира углеродных наночастиц образуется еще меньше. При пиролизе смесей метанола, этанола и *n*-бутанола, диметилового эфира и диметоксиметана с аргонem не было зарегистрировано сигналов экстинкции. Это говорит о том, что указанные представители биотоплив наименее склонны к сажеобразованию среди выбранных углеводородов в условиях проведенных экспериментов.

Анализируя температурные зависимости выхода сажи, полученные для разных моментов

времени (рис. 5а и 5б), можно отметить, что в случае сажеобразования при пиролизе бензола, тетрагидрофурана и диэтилового эфира величина выхода сажи меняется незначительно, тогда как в случае пиролиза метана, ацетилена, этилена и фурана увеличивается в ~ 2 раза. Данный факт свидетельствует о том, что при пиролизе бензола, тетрагидрофурана и диэтилового эфира сажеобразование протекает быстрее относительно других исследованных углеводородов. Среди изученных углеводородов ацетилен характеризуется наиболее широким температурным интервалом сажеобразования.

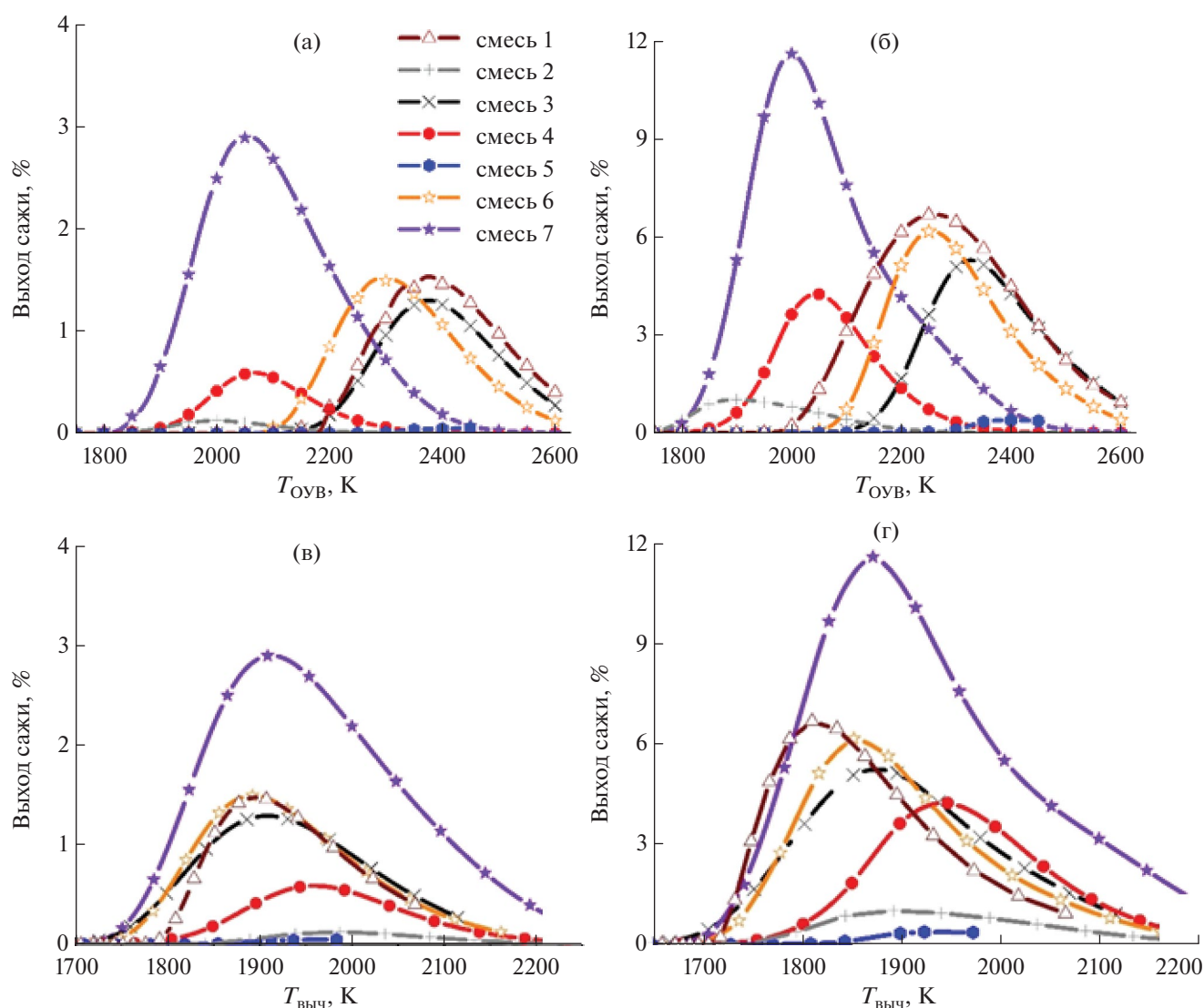


Рис. 6. Зависимости расчетного выхода сажи при пиролизе различных углеводородов от начальной температуры расчета T_0 , соответствующей температуре за ОУВ (а, б), и вычисленной температуры $T_{\text{выч}}$ (в, г) для моментов времени t , равных 0.75 (а, в) и 1.5 мс (б, г): смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон, смесь 5 – диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 – тетрагидрофуран + аргон, смесь 7 – фуран + аргон. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация.

Выявленные тенденции к сажеобразованию выбранных углеводородов, представляющих биотоплива, можно связать со структурой молекул:

- высокий выход сажи при пиролизе фурана относительно других исследованных углеводородов, вероятно, объясняется его циклической структурой;

- для тетрагидрофурана, имеющего циклическую структуру, меньшая склонность к сажеобразованию связана с отсутствием двойных связей С–С и большей долей кислорода в молекуле относительно других исследованных углеводородов циклической структуры;

- в случае диэтилового эфира – представителя простых эфиров, в составе которых есть С–С-связи, наличие кислорода в молекуле способствует формированию СО и удалению некоего количества углерода, участвующего в сажеобразовании, что может объяснять меньший выход сажи при пиролизе диэтилового эфира;

- для диметилового эфира и диметоксиметана, представителей простых эфиров, отсутствие сажеобразования, помимо формирования СО, может быть связано с отсутствием С–С-связей и относительно высокой долей кислорода в молекулах;

- для группы спиртов – метанола, этанола и н-бутанола – отсутствие сажеобразования может объясняться формированием радикала ОН, который способствует снижению сажеобразования за счет окисления молекул-предшествен-

ников сажевых частиц, а также активным потреблением Н в процессах разложения спиртов, что приводит к замедлению роста сажи через механизм НАСА (“hydrogen abstraction acetylene addition”) [48].

На рис. 6 представлены полученные по результатам кинетического моделирования температурные зависимости расчетного выхода сажи при пиролизе выбранных углеводородов, построенные от начальной температуры расчета T_0 , соответствующей температуре за ОУВ (рис. 6а и 6б), и вычисленной температуры $T_{\text{выч}}$ (рис. 6в и 6г) для моментов времени t , равных 0.75 (рис. 6а и 6в) и 1.5 мс (рис. 6б и 6г). Эта величина коррелирует с выходом сажи, измеренным экспериментально, но не учитывает зависимость оптических свойств частиц от их размера и структуры. Результаты моделирования сажеобразования при пиролизе смесей, содержащих ацетилен и бензол, не согласуются с экспериментальными данными: расчет сильно недооценивает количество углерода в конденсированной фазе для этих смесей по сравнению с другими. С увеличением времени t с 0.75 по 1.5 мс расчетный выход сажи при пиролизе всех рассматриваемых углеводородов существенно повышается, что не соответствует полученным экспериментальным данным.

Основной механизм формирования углеродных наночастиц в механизме CRECK протекает через реакции роста молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и поверхностного роста посредством, преимущественно,

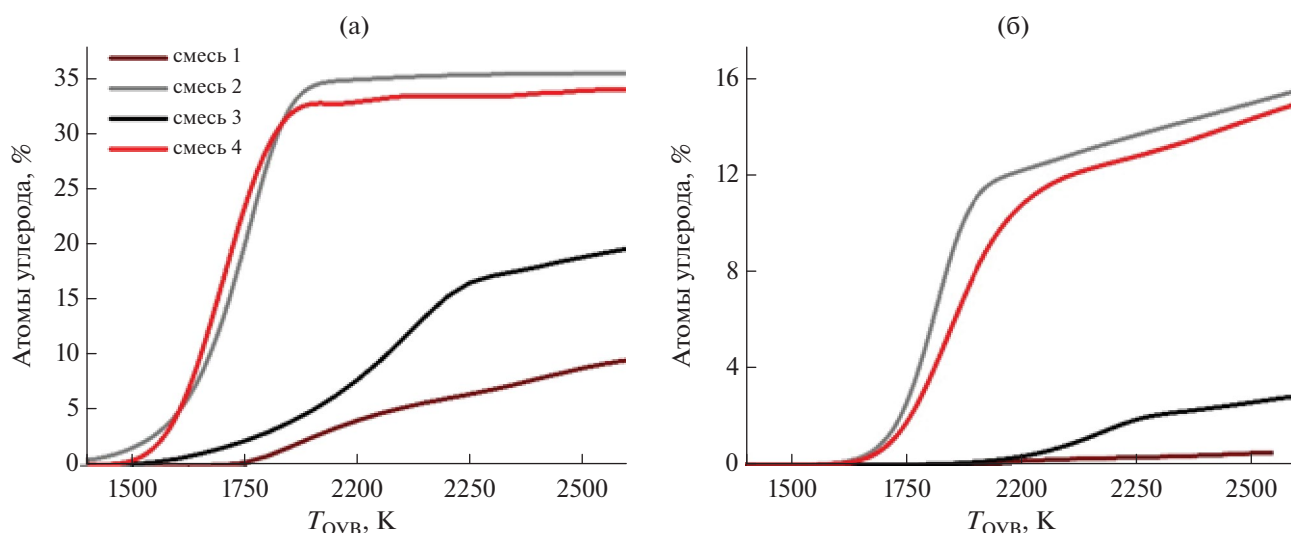


Рис. 7. Рассчитанные зависимости выхода диацетилена C_4H_2 (а) и триацетилена C_6H_2 (б) от начальной температуры в момент времени $t = 1$ мс: смесь 1 – метан + аргон, смесь 2 – ацетилен + аргон, смесь 3 – этилен + аргон, смесь 4 – бензол + аргон.

механизма НАСА [49]. Расчет мольных долей C_4H_2 и C_6H_2 для смесей бензола и ацетилена показывает, что до 50% углерода смеси может запасаться в этих соединениях (рис. 7). Исходя из этого можно сделать вывод, что возможная причина несоответствия расчета с экспериментальными данными для смесей бензола и ацетилена связана с неполнотой механизма сажеобразования кинетической схемы: в частности, механизма с участием полииновых молекул, предложенного в [50] и развитого в [10, 51].

3.2. Измерение размера образующихся углеродных наночастиц

В настоящей работе при помощи метода ЛИИ были получены температурные зависимости размера сажевых частиц, образующихся при пиролизе смесей ацетилена, этилена и фурана с аргонном, от температуры за ОУВ (рис. 8а) и от вычисленной температуры, т.е. с учетом падения температуры реагирующей смеси из-за теплопоглощения на распад углеводородов (рис. 8б).

Размеры частиц, определенные методом ЛИИ, находятся в диапазоне 7–21 нм. Средний размер частиц, полученный при обработке микроснимков ПЭМ, составляет 19, 15 и 16 нм для смесей, содержащих ацетилен, этилен и фуран соответственно, что хорошо согласуется с результатами измерений ЛИИ. Как следует из рис. 8, кривая зависимости размера образующихся углеродных

наночастиц имеет колоколообразную форму, как и температурная зависимость выхода сажи.

Наблюдаемые различия в размерах образующихся углеродных наночастиц при пиролизе смесей, содержащих этилен и ацетилен, согласуются с результатами измерений объемной доли. Данные для смесей фурана и ацетилена также коррелируют с результатами измерений экстинкции с учетом степени погрешности метода ЛИИ.

С помощью численного моделирования было получено распределение мольных долей различных BIN. Результаты вычислений при температурах, соответствующих максимальному расчетному выходу сажи, показаны на рис. 9. Так, для смеси этилена начальная температура расчета составила 2300 К, для смеси фурана – 2000 К, а для смеси ацетилена – 1900 К.

Зависимость на рис. 9 не имеет локальных минимумов и максимумов, как это обычно наблюдается для зависимостей, полученных для пламен [43]. Недооценка скорости реакций коалесценции и агрегации может сглаживать локальный минимум и недооценивать локальный максимум, что приводит к недооценке среднего размера частиц [43]. В настоящей работе средний размер определяли в точке перегиба кривой. Согласно результатам моделирования, на момент времени 1.5 мс для смеси, содержащей ацетилен, рассчитанный размер частиц сажи со-

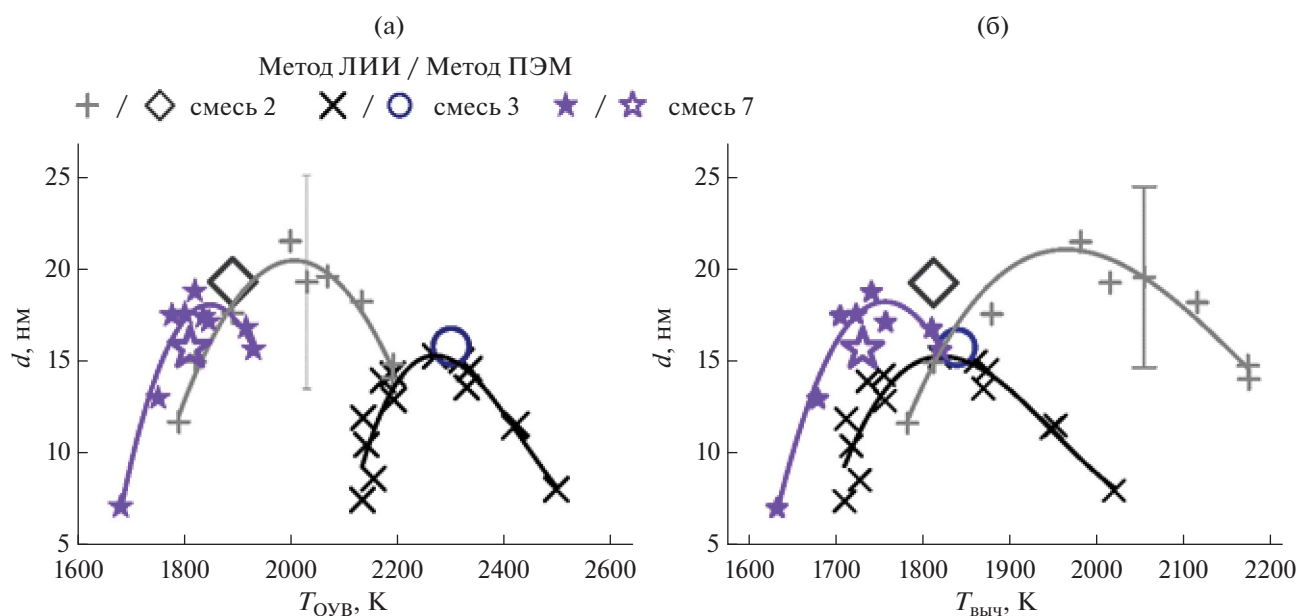


Рис. 8. Зависимости размера углеродных наночастиц, образовавшихся при пиролизе смесей с аргонном 3% C_2H_2 (смесь 2), 5% C_2H_4 (смесь 3) и 1% C_4H_4O (смесь 7) от T_{OUV} (а) и $T_{выч}$ (б), полученные методом ЛИИ в момент времени 1.5 мс и методом ПЭМ.

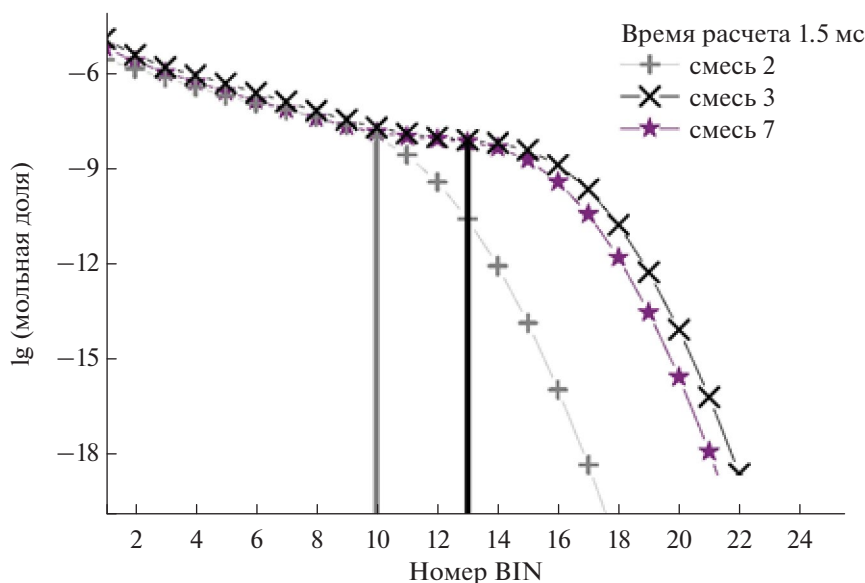


Рис. 9. Расчетные зависимости мольной доли различных BIN в смесях, содержащих ацетилен (смесь 2), этилен (смесь 3) и фуран (смесь 7) на момент времени 1.5 мс.

ответствует BIN₁₀, которому в модели присвоен размер 6.4 нм. Для смесей этилена и фурана с аргонем средний размер частиц соответствует BIN₁₃, представляющему в модели агрегат двух частиц диаметром 13 нм. Полученные расчетные данные для этилена и фурана согласуются с результатами экспериментальных измерений с использованием методов ЛИИ и ПЭМ. Рассчитанный размер наночастиц для смеси, содержащей ацетилен, значительно ниже экспериментального значения, как и расчетный выход сажи (раздел 3.1).

При помощи микрофотографий ПЭМ была проанализирована внутренняя структура отобранных образцов сажевых наночастиц. Расстояние между графеновыми плоскостями для частиц со средним размером 19 нм, образовавшихся при пиролизе ацетилена, составляет 0.39 нм, а для частиц со средним размером 15 нм, сформировавшихся при пиролизе этилена — 0.47 нм, что хорошо согласуется с результатами работы [40]. Для частиц со средним размером 16 нм, образовавшихся при пиролизе фурана, измеренное межплоскостное расстояние между графеновыми плоскостями равно 0.45 нм. Результаты анализа микрофотографий свидетельствуют о том, что присутствие кислорода не оказывает влияния на степень графитизации сажи: расстояния между графеновыми плоскостями для наночастиц, образовавшихся при пиролизе этилена и фурана, отличаются в пределах погрешности. При пиролизе ацетилена степень

графитизации частиц выше и близка к межплоскостному расстоянию в графите (0.335 нм). Это может быть связано с тем, что при пиролизе этилена и фурана образуется больше алифатических соединений. Они встраиваются в графеновые плоскости, замедляя их рост, и тем самым способствуют меньшей степени графитизации сажи по сравнению с пиролизом ацетилена [52].

3.3. Периоды индукции появления конденсированной фазы углерода

При помощи метода, который иллюстрирует рис. 2, по временным профилям экстинкции были определены периоды индукции появления конденсированной фазы углерода. Из температурной зависимости периодов индукции в координатах Аррениуса по углу наклона кривой с использованием уравнения (4) можно определить эффективную энергию активации начальных реакций пиролиза $E_{\text{эфф}}$ исследуемой смеси [8]:

$$\frac{1}{\tau_{\text{инд}}} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{эфф}}}{RT}\right) \times [C]^{-n}, \quad (4)$$

где $\tau_{\text{инд}}$ — период индукции появления конденсированной фазы; A — предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{эфф}}$ — эффективная энергия начальных реакций пиролиза; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $[C]$ — концентрация атомов углерода в смеси, n — показатель степени, отражающий зависимость периодов индукции от концентрации углерода. Величина периодов индукции сажеобразования,

как и эффективная энергия активации начальных реакций пиролиза, является интегральной характеристикой процесса, поэтому ее зависимость от концентрации углерода неоднозначна. Для разных углеводородов эта зависимость может быть разной [53]. Однако среди всей совокупности химических реакций пиролиза углеводорода до появления конденсированной фазы лимитирующей стадией процесса сажеобразования часто являются первичные реакции пиролиза исходной молекулы. Последующие реакции рекомбинации обладают меньшей энергией активации и протекают с более высокими скоростями. Поэтому в настоящей работе для оценки эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза принят простейший случай пропорциональности периода индукции появления конденсированной фазы углерода его концентрации ($n = 1$), предложенный в работе [53].

На рис. 10 показаны температурные зависимости нормированных периодов индукции появления конденсированной фазы углерода $\tau_{\text{инд}}$ в координатах Аррениуса $\ln(\tau_{\text{инд}} [\text{C}]) \approx 1/T$. По экспериментальным точкам проведены аппроксимирующие кривые. Используя зависимость (4), можно определить эффективную энергию активаций начальных реакций пиролиза исследованных смесей. Найденные значения приведены

в табл. 2. При пиролизе смесей, содержащих диэтиловый эфир и бензол, значения $E_{\text{эфф}}$ наиболее отличаются от таковых для остальных углеводородов.

При помощи численного моделирования были получены временные профили расчетного выхода сажи при разных температурах. Выход сажи вычисляли по формуле (3), основываясь на суммировании компонент с BIN_5 до BIN_{25} . По этим профилям, основываясь на методологии, указанной на рис. 2, были определены расчетные периоды индукции появления конденсированной фазы. Пример профилей приведен на рис. 11. Измеренные расчетные значения $\tau_{\text{инд}}$ сильно превышают экспериментальные, что свидетельствует о сильном разногласии между расчетными данными и экспериментом, поскольку наименьшая твердая частица в кинетической модели BIN_5 представлена размером 2 нм, в то время как в эксперименте поглощение сигнала экстинкции принадлежит более крупным частицам сажи. Возможной причиной такого несоответствия может являться как неполный механизм сажеобразования, так и кинетические пути образования зародышей сажи. Например, путь формирования наименьшей твердой частицы BIN_5 в модели записан через химические реакции взаимодействия BIN_{2-4} , в то время как

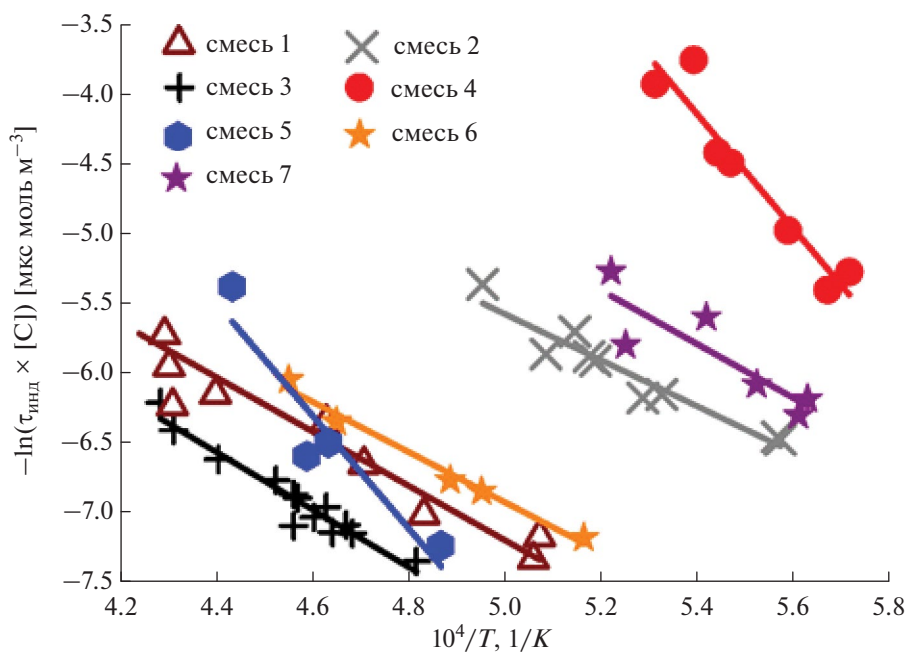


Рис. 10. Зависимости периода индукции появления конденсированной фазы углерода от температуры за ОУВ в координатах Аррениуса: смесь 1 — метан + аргон, смесь 2 — ацетилен + аргон, смесь 3 — этилен + аргон, смесь 4 — бензол, смесь 5 — диэтиловый эфир + аргон, смесь 6 — тетрагидрофуран + аргон, смесь 7 — фуран + аргон. Точки — эксперимент, кривые — аппроксимация.

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации начальных реакций пиролиза $E_{\text{эфф}}$, полученные по экспериментальным данным и результатам кинетического моделирования

Обозначение смеси	Состав смеси	$E_{\text{эфф}}$, кДж/моль	
		эксперимент	кинетическое моделирование
Смесь 1	5% CH ₄ в Ar	155 ± 30	132.1 ± 2
Смесь 2	3% C ₂ H ₂ в Ar	154 ± 15	124.1 ± 11
Смесь 3	5% C ₂ H ₄ в Ar	161 ± 10	162.7 ± 5
Смесь 4	0.25% C ₆ H ₆ в Ar	330 ± 18	121.5 ± 2
Смесь 5	2.5% C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ в Ar	354 ± 14	—*
Смесь 6	2.5% C ₄ H ₈ O в Ar	145 ± 10	147.1 ± 13
Смесь 7	1% C ₄ H ₄ O в Ar	158 ± 15	119.7 ± 5

*См. пояснения в тексте.

некоторые экспериментальные работы показывают, что зародышами образования конденсированной фазы углерода могут быть частицы меньшего размера и массы [4, 54].

Однако значения эффективной энергии активации, полученные с использованием расчетной кривой периодов индукции, согласуются со значениями, определенными по экспериментальным данным, с погрешностью ±20% (за исключением бензола, табл. 2).

Стоит заметить, что для смеси, содержащей диэтиловый эфир, не удалось определить рас-

четное значение $E_{\text{эфф}}$. Это может быть связано с тем, что данное вещество отсутствует в оригинальной схеме CRECK, и реакции его первичного пиролиза, а также термодинамические параметры были добавлены в кинетическую схему из работы [53]. По-видимому, для исходных продуктов разложения диэтилового эфира недостаточно данных о полиномиальных зависимостях теплоемкости в области высоких температур. Этот факт не позволил провести численное моделирование в диапазоне температур выше 2350 K.

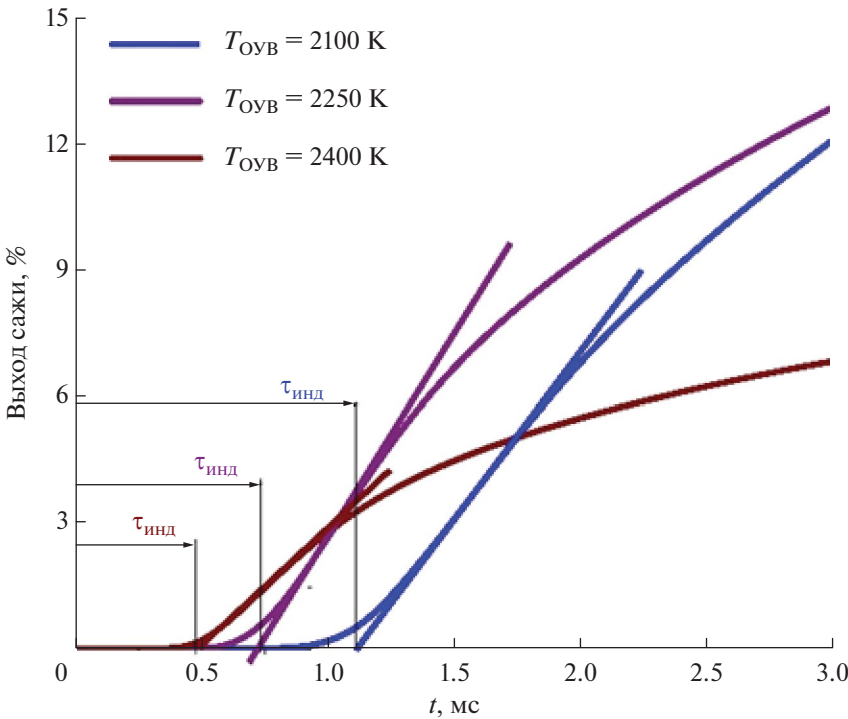
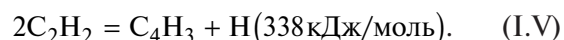
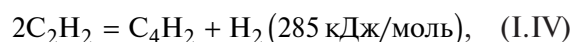
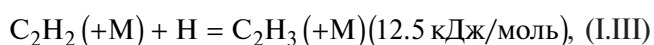
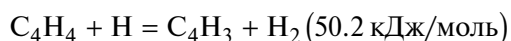
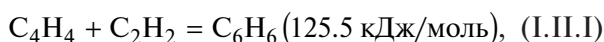
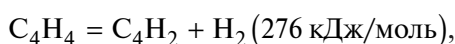
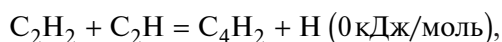
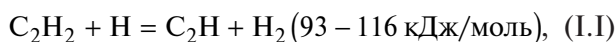


Рис. 11. Временные зависимости расчетного выхода сажи при различных температурах за ОУВ для смеси, содержащей метан (смесь 1).

Поскольку для смесей, содержащих ацетилен и бензол, данные кинетического моделирования в наибольшей степени не согласуются с экспериментальными (для обоих углеводородов занижен выход сажи, для бензола разнятся значения эффективной энергии активации), имеет смысл проанализировать при помощи кинетического моделирования первичные каналы распада этих веществ и соотнести найденные значения $E_{\text{эфф}}$ с начальными реакциями пиролиза углеводородов. В реакциях, перечисленных ниже, величина эффективной энергии активации соответствует таковой в модели CRECK, а диапазон значений соответствует данным NIST (National Institute of Standards and Technology), если в механизме записана обратная реакция.

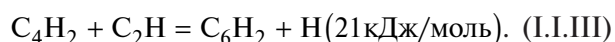
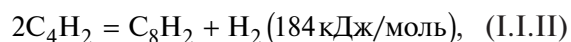
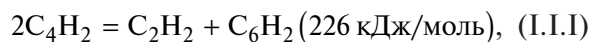
I. Начальным реакция пиролиза ацетилена соответствуют следующие реакции:



Энергия активации реакций (I.I) и (I.II) согласуется с полученными экспериментально значениями, что отражает их лимитирующую роль в процессах сажеобразования.

Поскольку кинетический механизм недооценивает выход сажи при пиролизе ацетилена, имеет смысл рассмотреть дальнейшие химические реакции. Так, C_4H_4 в основном расходуется на образование C_4H_2 и C_4H_3 , в то время как скорость реакции формирования бензольного кольца с участием C_4H_4 (I.II.I) на порядки ниже (рис. 12).

C_4H_2 участвует в реакциях:



Канал реакции (I.III) ведет к образованию C_4H_5 , а он, в свою очередь, — к каналу формирования бензола через канал реакций вида:

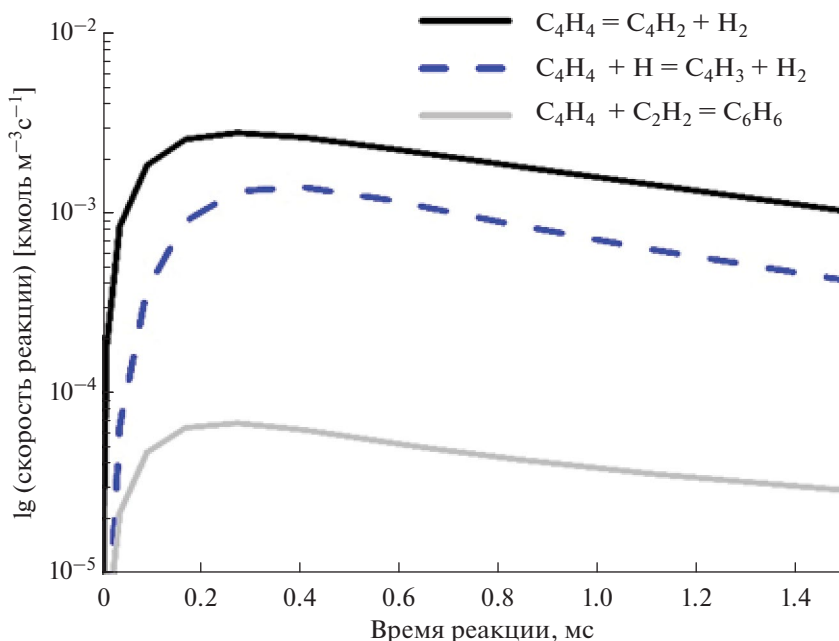
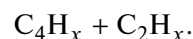
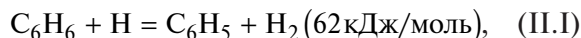


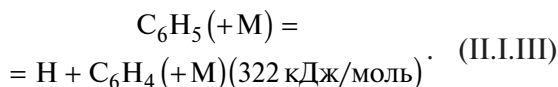
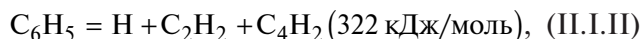
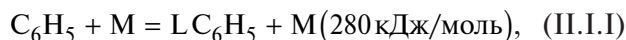
Рис. 12. Скорости реакций расходования C_4H_4 при пиролизе ацетилена.

Таким образом, основные каналы пиролиза ацетилена приводят к активному формированию молекул полиинов. Их дальнейшая трансформация или участие в механизмах роста сажи в модели CRECK не предусмотрены. Это может объяснить наблюдаемое занижение расчетного выхода сажи при пиролизе ацетилена (рис. 6).

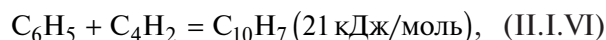
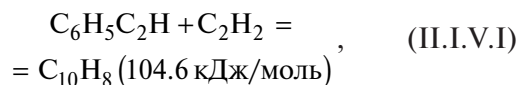
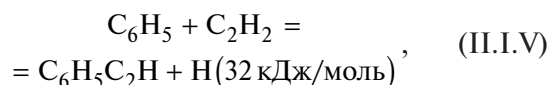
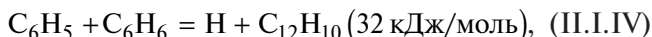
II. Основным каналом пиролиза бензола является реакция наработки фенильного радикала:



В соответствии с ROP-анализом (rate of production), несмотря на высокое значение энергий активаций, основными реакциями расходования фенильного радикала являются:



Более медленные каналы — реакции фенильного радикала с образованием ПАУ (рис. 13):



Полученное значение эффективной энергии активации по результатам кинетического моделирования времен индукции составляет 121 кДж/моль и согласуется с величинами энергии активации реакций (II.I.V.I) и (II.I.VII).

Экспериментально найденное значение эффективной энергии активации составляет 330 ± 18 кДж/моль, что согласуется с величинами энергии активации реакций (II.I.I)—(II.I.III).

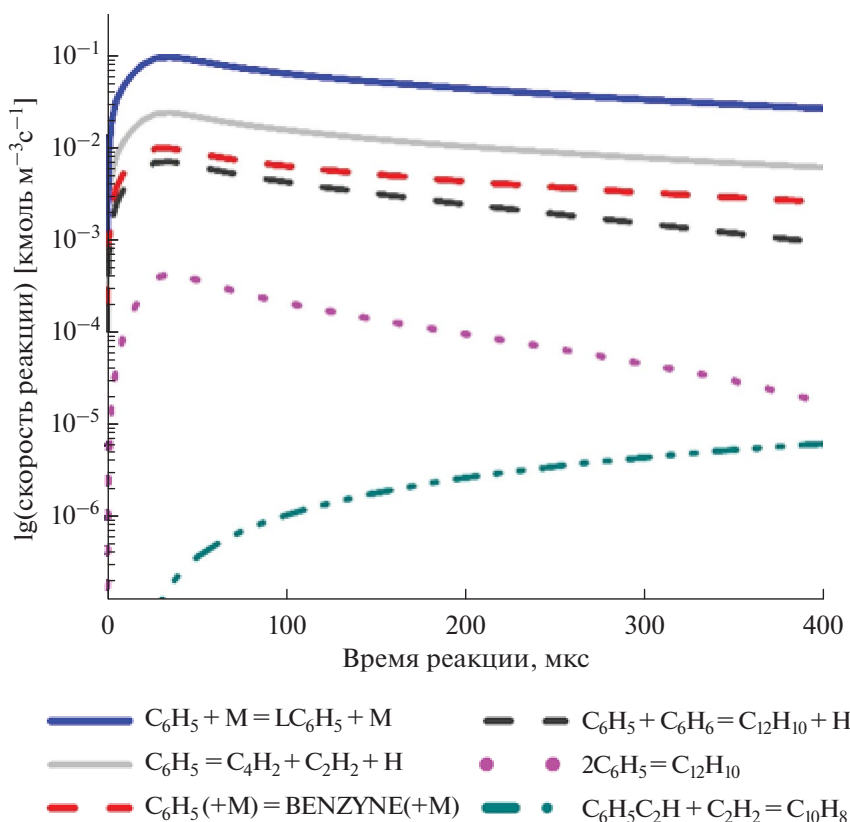
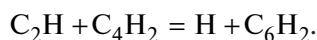
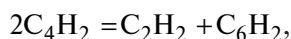
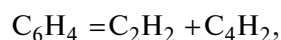
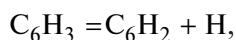
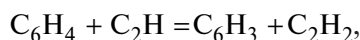
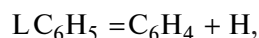


Рис. 13. Скорости реакций расходования фенильного радикала при пиролизе бензола.

Продукты реакций (П.І.І)–(П.І.ІІІ) приводят к образованию полиинов в результате следующих превращений:



Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями указывает на отсутствие учета полиинового пути в механизме CRECK и может объяснить причину недооценки выхода сажи при пиролизе бензола (рис. 6).

3.4. Склонность к сажеобразованию

На основании полученных данных был проведен анализ процессов сажеобразования при пиролизе различных углеводородов, базирующийся на измерениях выхода сажи и размеров образующихся углеродных наночастиц. Выявлено, что наибольшей склонностью к сажеобразованию обладает бензол, а углеводороды, представляющие различные химические классы биотоплив, обладают меньшей склонностью. Обобщенная схема относительной склонности к сажеобразованию исследованных углеводородов представлена на рис. 14.

Величина выхода наночастиц сажи при пиролизе смеси, содержащей фуран, представляющий класс кислородсодержащих биотоплив, в условиях проведенных экспериментов сопоставима с таковой для смеси ацетилена и превышает выход сажи для смесей этилена и метана. При пиролизе тетрагидрофурана количество образующейся сажи сопоставимо с ее количеством, формирующимся при пиролизе этилена

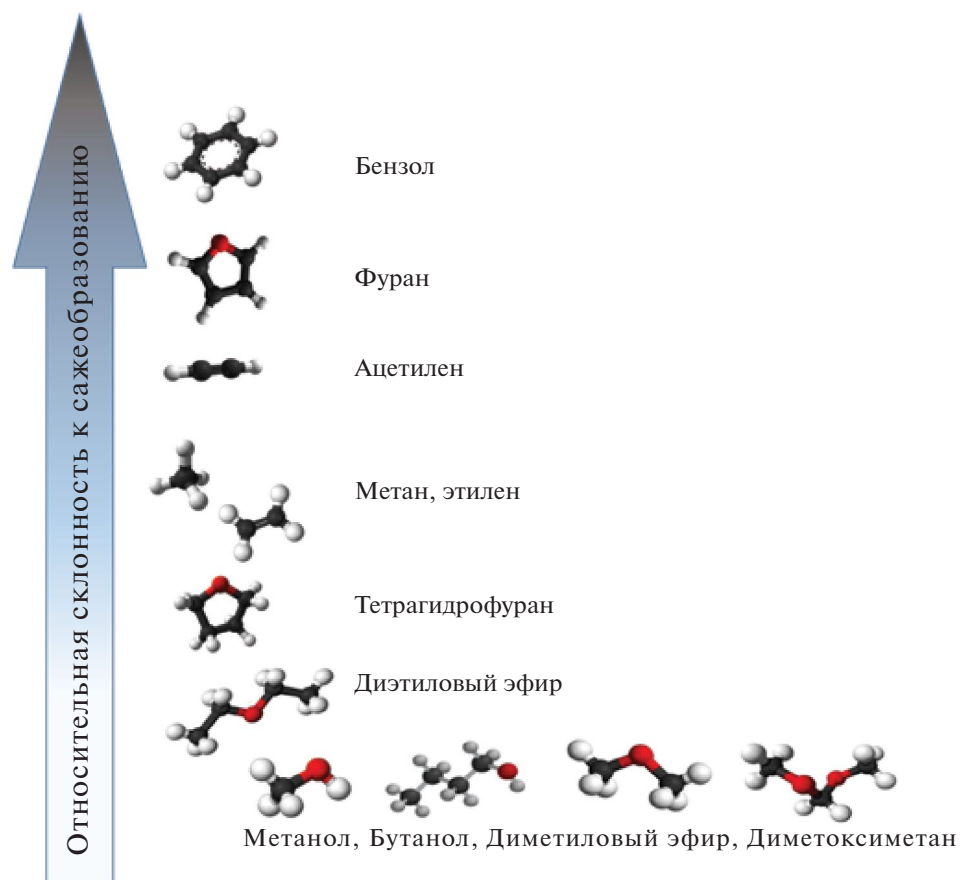


Рис. 14. Относительная склонность к сажеобразованию исследованных углеводородов.

и метана. Среди исследованных углеводородов наименьшее сажеобразование было зарегистрировано при пиролизе диэтилового эфира, представляющего класс биотоплив. При пиролизе метанола, бутанола, диметилового эфира и диметоксиметана сажи не образовывалось вовсе. Полученный результат можно объяснить химической структурой молекул и содержанием в них кислорода. Так, биотоплива, в молекулах которых отсутствуют связи C—C, не склонны к сажеобразованию. При пиролизе бутанола и этанола, в молекулах которых есть C—C-связь, также не зарегистрировано сажеобразования. Этот факт может быть связан с образованием радикала OH, который участвует в окислении частиц-прекурсоров сажи, тем самым подавляя сажеобразование. Другая возможная причина — активное потребление H в процессах пиролиза спиртов, что приводит к сокращению роста сажи посредством механизма НАСА. При пиролизе диэтилового эфира, имеющего C—C-связь, в смеси которого концентрация углерода была такой же, как в смеси этилена, выход сажи был меньше ввиду образования CO и удаления из цепочки сажеобразования некоего количества углерода. Циклическая структура молекул фурана и бензола, по-видимому, служит причиной относительно высокой доли формирующейся сажи при их пиролизе.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе было проведено экспериментальное и численное исследование процессов сажеобразования при пиролизе различных углеводородов, представляющих в том числе и биотоплива. Полученные температурные зависимости выхода сажи и размеров образующихся углеродных наночастиц позволили оценить склонность к сажеобразованию исследованных биотоплив. Показано, что среди выбранных веществ наибольшей склонностью к сажеобразованию обладают вещества циклической структуры, наименьшей — спирты и линейные эфиры без C—C-связей. Присутствие кислорода в биотопливе не оказывает влияния на размер и структуру образующихся углеродных наночастиц.

Сравнение экспериментальных данных с результатами кинетического моделирования показало, что кинетическая модель CRECK недооценивает сажеобразование при пиролизе бензола и ацетилена. Анализ периодов индукции появления конденсированной фазы углерода дал возможность определить значения эффек-

тивной энергии активации начальных реакций пиролиза исследованных смесей. Сопоставление полученных значений с кинетическими путями реакций пиролиза данных углеводородов в используемых расчетных моделях позволило установить, что занижение выхода сажи в случае пиролиза ацетилена и бензола может быть обусловлено отсутствием полииногового пути роста сажи в рассматриваемой кинетической модели.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 23-19-00407.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Berntsen T., DeAngelo B.J., Flanner M.G., Ghan S., Kärcher B., Koch D., Kinne S., Kondo Y., Quinn P.K., Sarofim M.C., Schultz M.G., Schulz M., Venkataraman C., Zhang H., Zhang S., Bellouin N., Guttikunda S.K., Hopke P.K., Jacobson M.Z., Kaiser J.W., Klimont Z., Lohmann U., Schwarz J.P., Shindell D., Storelvmo T., Warren S.G., Zender C.S. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 5380.
2. Niranjana R., Thakur A.K. // Front. Immunol. 2017. V. 8. P. 763.
3. Schwartz J., Laden F., Zanobetti A. // Environ. Health Perspect. 2002. V. 110. P. 1025.
4. Schulz F., Commudo M., Kaiser K., De Falco G., Minutolo P., Meyer G., D'Anna A., Gross L. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. P. 885.
5. Liu W., Zhai J., Lin B., Lin H., Han D. // Front. Energy. 2020. V. 14. P. 18.
6. Mannazhi M., Torok S., Gao J., Bengtsson P.-E. // Proc. Combust. Inst. 2021. V. 38. P. 1217.
7. Drakon A.V., Eremin A.V., Gurentsov E.V., Mikhayeva E., Kolotushkin R. // Appl. Phys. B. 2021. V. 127. P. 81.
8. Bauerle St., Karasevich Y., Slavov St., Tanke D., Tappe M., Thienel Th., Wagner H.Gg. // Symp. (Int.) Combust. 1994. V. 25. P. 627.
9. Ishii K., Ohashi N., Teraji A., Kubo M. / Proc. of the 22nd International Colloquium on the Dynamics of Explosions and Reactive Systems (ICDERS), Minsk-Belarus, July 27–31, 2009. Paper 184.
10. Agafonov G.L., Bilera I.V., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Kolbanovskii Y.A., Smirnov, V.N., Tereza A.M. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. P. 557.

11. Olson D.B., Pickens J.C., Gill R.J. // Combust. Flame 1985. V. 62. P. 43.
12. Lemaire R., Le Corre G., Nakouri M. // Fuel. 2021. V. 302. Art. 121104.
13. McEnally C.S., Pfefferle L.D. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 2498.
14. Barrientos E.J., Lapuerta M., Boehman A.L. // Combust. Flame. 2013. V. 160. P. 1484.
15. Johansson K.O., Dillstrom T., Monti M., Gabaly F., Campbell M.F., Schrader P.E., Popolan-Vaida D.M., Richards-Henderson N.K., Wilson K.R., Violi A., Michelsen H.A. // PNAS USA. 2016. V. 113. P. 8374.
16. Liu P., Chen B., Zepeng L., Bennet A., Sioud S., Sarathy S.M., Roberts W.L. // Combust. Flame. 2019. V. 209. P. 441.
17. Savic N., Rahman M.M., Miljevic B., Saathoff H., Naumann K.H., Leisner T., Riches J., Gupta B., Motta N., Ristovski Z.D. // Carbon. 2016. V. 104. P. 179.
18. Verma P., Pickering E., Jafari M., Guo Yi., Stevanovic S., Fernando J., Golberg D., Brooks P., Brown R., Ristovski Z. // Combust. Flame. 2019. V. 205. P. 206.
19. Verma P., Jafari M., Ashrafur Rahman S.M., Pickering E., Stevanovic S., Dowell A., Brown R., Ristovski Z. // Fuel. 2020. V. 259. P. 116167.
20. Nativel D., Peukert S., Herzler J., Drakon A., Korshunova M., Mikheyeva E., Eremin A., Fikri M., Schulz C. // Proc. Combust. Inst. 2023. V. 39. P. 1099.
21. Thangavelu S.K., Ahmed A.S., Ani F.N. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 56. P. 820.
22. Esarte C., Peg M., Ruiz M. P., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 4412.
23. Camacho J., Lieb S., Wang H. // Proc. Combust. Inst. 2013. V. 34. P. 1853.
24. Li Zh., Qiu L., Cheng X., Li Y., Wu H. // Fuel 2018. V. 211. P. 517
25. Khan A., Hellier P., Ladommatos N., Almaleki A. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2024. V. 177. P. 106346.
26. Cepeda F., Di Liddo L., Serwin M., Karatas A.E., Dworakin S.B. // Proc. Combust. Inst. 2023. V. 39. P. 1997.
27. Hidaka Y., Sato K., Yamane M. // Combust. Flame 2000. V. 123. P. 1.
28. Jeon M.-K., Kim N.I. // Math. Model. Nat. Phenom. 2018. V. 13. P. 56.
29. Doan Q.B., Nguyen X.P., Pham V.V., Dong T.M. H., Pham M.T., Le T.S. // Int. J. Renew. Energy Dev. 2022. V. 11. P. 255.
30. Paul A., Bose P.K., Panua R., Debroy D. // J. Energy Inst. 2015. V. 88. P. 1.
31. Ibrahim A. // Eng. Sci. Technol. Int. J. 2018. V. 21. P. 1024.
32. Sinha A., Thomson M.J. // Combust. Flame 2004. V. 136. P. 548.
33. Sirignano M., Conturso M. and D'Anna A. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 525.
34. Wu Ya., Zhang X., Zhang Zh., Wang X., Geng Zh., Jin Ch., Liu H., Yao M. // Fuel. 2020. V. 271. P. 117633.
35. Drakon A.V., Eremin A.V., Korshunova M.R. and Mikheyeva E.Yu. // Combust. Explos. Shock Waves 2022. V. 58. P. 430.
36. Nativel D., Herzler J., Kryzwdziak S., Peukert S., Fikri M., Shultz C. // Combust. Flame 2022. V. 243. Art. 111985.
37. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. // Combust. Flame 2015. V. 162. P. 207.
38. Eremin A., Gurentsov E., Popova E., Priemchenko K. // Appl. Phys. B. 2011. V. 104. P. 285.
39. Daun K.J. // Int. J. Heat Mass Transf. 2009. V. 52. P. 5081.
40. Gurentsov E.V., Drakon A.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.N., Mikheyeva E.Yu. // High Temp. 2022. V. 60. P. 335.
41. Schneider C., Rasband W., Eliceiri K. // Nat. Methods. 2012. V. 9. P. 671.
42. Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. // Comput. Phys. Commun. 2015. V. 192. P. 237.
43. Saggese C., Ferrario S., Camacho J., Cuoci A., Frassoldati A., Ranzi E., Wang H., Faravelli T. // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 3356.
44. Yasunaga K., Gillespie F., Simmie J.M., Curran H.J., Kuraguchi Y., Hoshikawa H., Yamane M., Hidaka Y. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 9098.
45. Marrodon L., Royo E., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 3507.
46. Pelucchi M., Cavallotti C., Ranzi E., Frassoldati A., Faravelli T. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 8665.
47. Tran L., Verdicchio M., Monge F., Martin R., Bounaceur R., Sirjean B., Glaude P.-A., Alzueta M., Battin-Leclerc F. // Combust. Flame. 2015. V. 162. P. 1899.
48. Alexiou A., Williams A. // Combust. Flame. 1996. V. 104. P. 51.
49. Frenklach M., Wang H. // Proc. Combust. Inst. 1991. V. 23. P. 1559.
50. Krestinin A.V. // Symp. (Int.) Combust. 1998. V. 27. P. 1557.
51. Vlasov P.A., Warnatz J. // Proc. Combust. Inst. 2002. V. 29. P. 2335.
52. Gurentsov E.V., Drakon A.V., Eremin A.V., Kolotushkin R.N., Mikheyeva E.Yu. // High Temp. 2022. V. 60. P. 335.
53. Eremin A.V. // PECS. 2012. V. 38. P. 1.
54. Commodo M., Kaiser K., de Falco G., Minutolo P., Schulz F., d'Anna A., Gross L. // Combust. Flame. 2019. V. 205. P. 154.

Soot Formation Tendency of Various Hydrocarbons During Pyrolysis Behind Shock Waves

A. V. Drakon¹, A. V. Eremin¹, V. N. Zolotareno^{1, 2}, M. R. Korshunova^{1, *}, and E. Yu. Mikheyeva¹

¹Joint Institute for High Temperatures RAS, Izhorskaya, 13, bldg. 2, Moscow, 125412 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy Pereulok, 9, Dolgoprudny, 141701 Russia

*e-mail: mr.korshunova.95@gmail.com

In this work, an experimental study of soot formation during pyrolysis of linear and cyclic hydrocarbons with different bond types between carbon atoms was carried out. Methane CH_4 , acetylene C_2H_2 , ethylene C_2H_4 and benzene C_6H_6 ; methyl, ethyl and butyl alcohols CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$; linear esters dimethyl, diethyl and dimethoxymethane CH_3OCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$; cyclic esters furan and tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ pyrolysis have been investigated. The laser extinction method was used to measure the soot volume fraction, and the laser induced incandescence method was used for in situ nanoparticle size measurements. The temperature dependences of the soot volume fraction and particles sizes, as well as the induction times of carbon nanoparticles inception and the effective activation energy values of the initial pyrolysis stage of selected hydrocarbons were obtained. The structure of carbon nanoparticles formed during acetylene C_2H_2 , ethylene C_2H_4 and furan $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ pyrolysis was analyzed using microphotographs obtained on a transmission electron microscope. A kinetic modeling of soot formation during studied hydrocarbons pyrolysis has been carried out. In the case of methane CH_4 , ethylene C_2H_4 , furan $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ and tetrahydrofuran $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ the soot yield and the calculated effective activation energies of the initial pyrolysis reactions correlate with experimental data. In the case of acetylene C_2H_2 and benzene C_6H_6 pyrolysis, kinetic modeling greatly underestimates the soot yield. For benzene, the calculated effective activation energy value of the initial pyrolysis reactions does not agree with the experimental data. This fact may be related to the lack of polyne path of soot growth in the considered kinetic mechanism that is especially important in case of acetylene and benzene pyrolysis. This hypothesis is justified by comparing the effective activation energy of the initial reactions during benzene pyrolysis obtained using experimental and calculated data.

Keywords: shock tube, hydrocarbon pyrolysis, soot formation, carbon nanoparticles, laser extinction, kinetic modeling

FUNDING

The work was carried out with the financial support of the RSF project 23-19-00407.

УДК 544.421:542.978:547.724:547.371:547.854.4

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ 6-АМИНО-5-ГИДРОКСИ-2,3-ДИМЕТИЛПИРИМИДИН-4(3H)-ОНА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И МЕТИЛОЛЕАТА

© 2024 г. Л. Р. Якупова^{а, *}, Р. А. Насибуллина^а, С. А. Грабовский^а, Р. Л. Сафиуллин^а

^аУфимский Институт химии — обособленное структурное подразделение ФГБУН УФИЦ РАН,
просп. Октября, 69, Уфа, Республика Башкортостан, 450054 Россия

*e-mail: stargar@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 18.12.2024 г.

Принята к публикации 23.12.2024 г.

В двух модельных радикально-цепных реакциях при температуре 309 К исследован на антиоксидантную активность 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он (ОДМАУ). Константы скорости взаимодействия ОДМАУ с пероксильными радикалами тетрагидрофурана и метилолеата (k_7) равны $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ соответственно. Стехиометрический коэффициент ингибирования $f \approx 1$ в среде тетрагидрофурана и метилолеата свидетельствует о том, что на одной молекуле ингибитора гибнет один радикал. Предположено, что в ходе ингибированного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана и метилолеата обрыв цепи происходит по реакции пероксильного радикала с ОДМАУ. Образующиеся из ингибитора радикалы гибнут по реакции друг с другом.

Ключевые слова: радикально-цепное окисление, тетрагидрофуран, метилолеат, пероксильные радикалы, 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он, константа скорости реакции, индукционный период, стехиометрический коэффициент ингибирования

DOI: 10.31857/S0453881124060034, EDN: QKLZNK

ВВЕДЕНИЕ

Производные пиримидина обладают разнообразными видами биологической активности, поэтому представляют интерес для органической и медицинской химии. В первом случае они могут быть использованы для синтеза новых гетероциклических соединений. В медицине пиримидиновые производные применяются

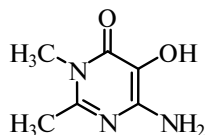
в качестве противовоспалительных, антиоксидантных, антигипоксических средств [1–3]. Предположительно, фармакологическая активность этой группы соединений обусловлена наличием у них антирадикального свойства. Антиоксидантная активность урацила зависит от строения соединения. Было показано, что в результате введения метильных заместителей в 1 и 3 положения пиримидинового цикла 5-аминоурацила увеличивается константа скорости реакции соединения с пероксильным радикалом 1,4-диоксана [4]. Значительно возрастает антиоксидантная активность у 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-она — при окислении стирола в среде хлорбензола найдена константа скорости ингибирования, составляющая 2.5×10^6 л моль⁻¹ с⁻¹ (310 К) [5]. Реакционная способность антиоксиданта зависит от среды, в которой изучается процесс ингибированного окисления [6, 7]. В связи с этим в настоящей работе измерена константа скорости ингибирования для 6-амино-5-гидрок-

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; w_i — скорость иницирования; w — начальная скорость окисления субстрата; F — эффективность ингибирования; τ — индукционный период; f — стехиометрический коэффициент ингибирования; ТГФ — тетрагидрофуран, МО — метилолеат; RH — окисляемый субстрат (тетрагидрофуран, метилолеат); $R^\bullet$, $RO_2^\bullet$ — алкильный и пероксильный радикалы, образующиеся из тетрагидрофурана и метилолеата; АИБН — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил; AscH — аскорбиновая кислота (витамин С); TocH — α -токоферол (витамин Е).

си-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-она в среде тетрагидрофурана и метилолеата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран (ТГФ, “Х.Ч.”), аскорбиновую кислоту (AscH) фирмы ООО “Компонент Реактив” очищали, как описано в работах [8–10]. 6-Амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-он (ОДМАУ) синтезирован по методике [5].



6-Амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-он

Метилловый эфир олеиновой кислоты (метилолеат, МО) фирмы Alfa Aesar очищали трехкратной перегонкой в вакууме в атмосфере аргона. Хлорбензол (ХБ), инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) и воду очищали по стандартным методикам [11].

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 инициатора АИБН в тетрагидрофуране. Измеряли скорость окисления и вносили ОДМАУ в виде раствора в тетрагидрофуране. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки [12]. Скорость поглощения кислорода в жидкой фазе находили по методике, описанной в работе [13]. Объем газовой фазы составлял 25.3 мл, объем реакционной смеси — 7.5 мл. Концентрацию кислорода в жидкой фазе вычисляли с учетом коэффициента Генри для 1,4-диоксана (6.28×10^{-3} моль л⁻¹ атм⁻¹ [14]).

Ингибированное ОДМАУ окисление метилолеата проводили аналогичным образом. Ингибитор вводили в виде раствора в 1,4-диоксане, окисление которого в условиях нашего эксперимента не протекает. Коэффициент Генри для метилолеата принимали равным 11.2×10^{-3} моль л⁻¹ атм⁻¹, как для метилацетата [14].

В качестве инициатора окисления использовали 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Скорость иницирования для АИБН рассчитывали по формуле: $w_i = k_i[\text{АИБН}]$, где k_i — кон-

станта скорости иницирования, [АИБН] — концентрация инициатора. Константа скорости иницирования для АИБН в тетрагидрофуране равна $\lg k_i = 13.9 - 120.4/\theta$ [с⁻¹], (где $\theta = 2.303 \times \times 10^{-3}RT$ Дж/моль) [9]. В среде ТГФ при 309 К $k_i = 3.6 \times 10^{-7}$ с⁻¹. Константу скорости иницирования для АИБН в метилолеате при 309 К измеряли методом ингибиторов с использованием α -токоферола. Найдено $k_i = (3.0 \pm 0.5) \times 10^{-7}$ с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана

Радикально-цепное окисление тетрагидрофурана, иницированное АИБН, протекает по схеме 1 [9, 15]:

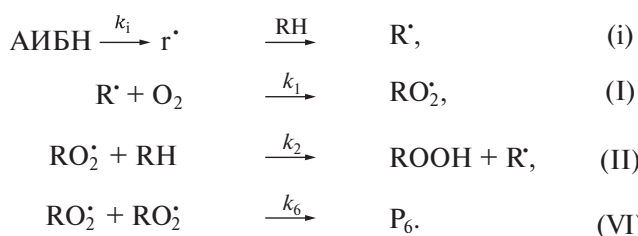


Схема 1. Механизм жидкофазного радикально-цепного окисления тетрагидрофурана.

Введение в окисляющийся тетрагидрофуран ОДМАУ приводит к снижению скорости окисления (рис. 1, табл. 1). Для количественной оценки эффективности ингибирования (F) изучали зависимость начальной скорости окисления субстрата (w) — тетрагидрофурана — от концентрации ОДМАУ (рис. 2) и обрабатывали ее в координатах уравнения (1) [16]:

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

где $2k_6$ — константа скорости обрыва цепи окисления по реакции рекомбинации пероксильных радикалов тетрагидрофурана ($2k_6 = 7.53 \times 10^7$ л моль⁻¹ с⁻¹ [15]).

Удовлетворительная линейная зависимость параметра F от $[\text{InH}]$ (рис. 2) позволяет рассчитать эффективную константу скорости реакции соединения ОДМАУ с пероксильным радикалом тетрагидрофурана. В результате получено $f k_7 = (2.8 \pm 0.2) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Длительность индукционного периода (τ) находили графическим методом как точку пересечения двух касательных: к начальной ско-

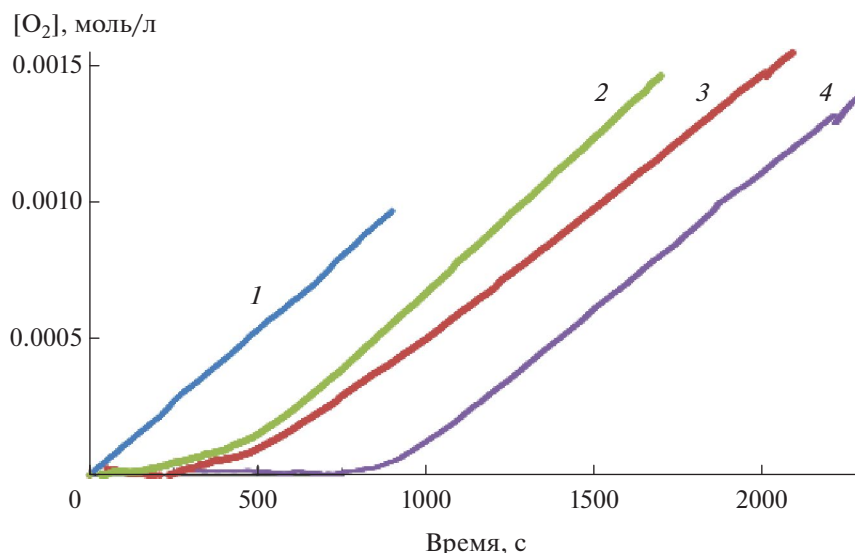


Рис. 1. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления ТГФ: без добавления ингибитора (1); [ОДМАУ] = 1.2×10^{-5} моль/л (2); [AscH] = 1.2×10^{-5} моль/л (3); [ОДМАУ] = 1.2×10^{-5} моль/л, [AscH] = 1.2×10^{-5} моль/л (4). Условия реакции: [ТГФ] = 12.2 моль/л, $w_i = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

рости поглощения кислорода и к кинетической кривой поглощения кислорода после прекращения ингибирования. Результаты приведены в табл. 1. Стехиометрический коэффициент ингибирования (f) рассчитывали с помощью уравнения (2):

$$\tau = f[\text{InH}]/w_i. \quad (2)$$

Из тангенса угла наклона зависимости параметра ($\tau \times w_i$) от [InH] следует, что стехиометрический коэффициент ингибирования составляет 1.05 ± 0.08 .

Константу скорости ингибирования (k_7) находили из каждой кинетической кривой по уравнению (3) [16]:

$$\Delta[\text{O}_2] = -k_2(k_7)^{-1}[\text{RH}] \times \ln(1 - t/\tau), \quad (3)$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ — количество поглощенного кислорода. При расчете использовали $k_2 = 6.0$ л моль⁻¹ с⁻¹ [9].

Результаты представлены в табл. 1. Среднее значение $k_7 = (3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹.

Радикально-цепное окисление метилолеата

Радикально-цепное окисление метилолеата, инициированное АИБН, протекает по схеме 1 [11, 17]. В присутствии ОДМАУ скорости окисления снижается (табл. 2, рис. 3). Эффективную константу скорости ингибирования fk_7 находили, преобразуя зависимость начальной скорости окисления метилолеата (w) от концентрации ОДМАУ в координатах уравнения (1) [16].

Таблица 1. Зависимость скорости окисления тетрагидрофурана и длительности индукционного периода от начальной концентрации ОДМАУ*

[ОДМАУ] $\times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
0	12.6	0	-
0.4	8.0	218	3.6
0.6	6.8	339	4.2
0.8	5.6	335	4.2
1.2	3.8	510	3.3
1.6	3.6	760	4.1
1.6	3.5	822	3.3
2.0	2.7	1104	3.0

*Условия реакции: [ТГФ] = 12.4 моль/л, $w_i = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

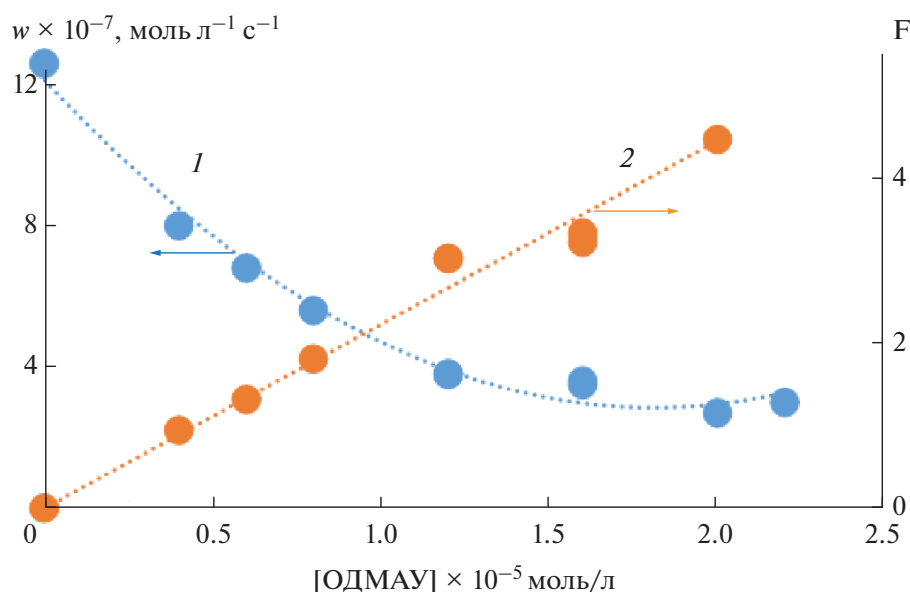


Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления тетрагидрофурана от концентрации соединения ОДМАУ (1) и ее преобразование (2) в координатах уравнения (1). Условия реакции: $[ТГФ] = 12.4$ моль/л, $w_i = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, 309 К.

Таблица 2. Зависимость скорости окисления метилолеата и длительности индукционного периода от начальной концентрации ОДМАУ*

$[ОДМАУ] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л $^{-1}$ с $^{-1}$	τ , с	$k_7 \times 10^4$, л моль $^{-1}$ с $^{-1}$
0	8.3	0	—
1.1	2.2	260	4.4
3.3	1.2	769	4.4
4.4	1.1	1159	4.7
6.7	0.5	2109	6.1

*Условия реакции: $[МО] = 1.3$ моль/л, $w_i = 4.0 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$ с $^{-1}$, 309 К.

Найдено, что $fk_7 = (4.3 \pm 0.7) \times 10^4$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Константу скорости ингибирования (k_7) определяли из каждой кинетической кривой при помощи уравнения (3) [16]. При расчете использовали $k_2 = 2.5$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, $2k_6 = 10^6$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [11, 17]. Результаты приведены в табл. 2. Среднее значение $k_7 = (5.0 \pm 0.8) \times 10^4$ л моль $^{-1}$ с $^{-1}$, стехиометрический коэффициент ингибирования, найденный из зависимости $(\tau \times w_i)$ от $[InH]$, составляет 1.2 ± 0.1 .

Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что константа скорости реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом тетрагидрофурана на порядок ниже константы скорости реакции этого ингибитора с пероксильным радикалом стирола, измеренной в растворе хлорбензола [5]. Различие в поведении исследуемого соединения

может быть связано с возникновением межмолекулярных водородных связей между реакционноспособной ОН-группой урацила и полярной молекулой тетрагидрофурана. Ранее было показано, что способность пероксильного радикала стирола отрывать атом Н от молекулы InH снижается в 5–10 раз при переходе из раствора хлорбензола к раствору ацетонитрила [6]. Происходит это за счет образования водородной связи между молекулой ацетонитрила и О–Н-группой антиоксиданта. Блокирующее действие полярного растворителя характерно для реакций с участием связи О–Н [18]. В нашей системе тетрагидрофуран является как источником пероксильных радикалов, так и полярной средой, образующей водородную связь с О–Н-группой урацила. Это приводит к снижению на порядок константы скорости реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом ТГФ (k_7) по сравнению с константой

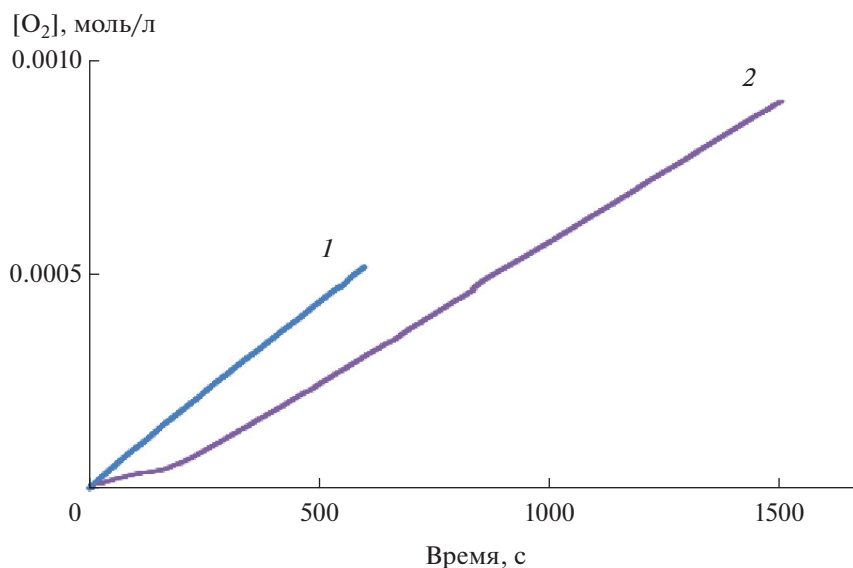


Рис. 3. Типичные кинетические зависимости поглощения кислорода в ходе окисления метилолеата: без добавления ингибитора (1); [ОДМАУ] = 1.1×10^{-5} моль/л (2). Условия реакции: [МО] = 1.3 моль/л, $w_i = 4 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

скорости реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом стирола в среде хлорбензола [5].

В радикально-цепном окислении метилолеата (МО) участвуют пероксильные радикалы, склонные к образованию внутримолекулярного комплекса. Это понижает его реакционную способность [19]. К тому же энергия диссоциации О–Н-связи в гидропероксиде тетрагидрофурана составляет 367.7 кДж/моль [7], а в соединении $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OON})\text{CH}_2\text{CH}_3)$, которое является аналогом гидропероксида метилолеата, $D(\text{O}–\text{H}) = 356.6$ кДж/моль [19]. В результате наблюдается снижение константы скорости реакции пероксильного радикала МО с ОДМАУ по сравнению с константой скорости реакции этого соединения с пероксильным радикалом ТГФ.

Найденные величины стехиометрического коэффициента ингибирования для ОДМАУ в системе радикально цепного окисления тетрагидрофурана и метилолеата свидетельствуют о том, что на одной молекуле ингибитора гибнет один радикал.

Значение параметра f зависит от соотношения скоростей следующих реакций [18]:



Если протекают реакции (VI) и (VII), стехиометрический коэффициент ингибирования равен 2, а в случае гибели образующихся из ингибитора радикалов по реакции (VIII) $f = 1$ [18]. Так, для реак-

ции пероксильных радикалов стирола с ОДМАУ в среде хлорбензола найдено $f = 2$ [5]. Константа скорости реакции пероксильного радикала стирола в хлорбензоле $k_7 = 2.5 \times 10^6$ л моль⁻¹ с⁻¹ [5]. Пероксильный радикал стирола высоко реакционноспособный, растворитель не препятствует реакции его с ингибитором. Следовательно, преимущество за реакцией (VII). В условиях нашего эксперимента пероксильные радикалы тетрагидрофурана и метилолеата заметно менее реакционноспособны: значения k_7 составляют $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4$ л моль⁻¹ с⁻¹ соответственно. Следовательно, можно предположить, что образующиеся из ингибитора радикалы гибнут преимущественно по реакции (VIII).

Помимо замедления скорости реакции пероксильного радикала за счет взаимодействия с растворителем существенное влияние на механизм процесса может также оказывать присутствие кислоты [8, 20]. В связи с этим было проведено радикально-цепное окисление ТГФ, ингибированное ОДМАУ и аскорбиновой кислотой ($[\text{AscH}] = (0.4 \div 13.0) \times 10^{-5}$ моль/л). Как известно, AscH обладает свойством регенерировать радикал, образующийся из ингибитора [21, 22]. Заметного влияния кислоты на константу скорости ингибирования и стехиометрический коэффициент ингибирования не обнаружено (рис. 1, табл. 3). Константа скорости ингибирования (k_7), найденная из каждой кинетической кривой при помощи уравнения (3), составляет $(4.5 \pm 1.0) \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. Полученное значение удовлетворительно согласуется с константой скоро-

Таблица 3. Зависимость скорости окисления тетрагидрофурана и длительности индукционного периода от начальной концентрации аскорбиновой кислоты*

$[\text{AscH}] \times 10^{-5}$, моль/л	$w \times 10^{-7}$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	τ , с	$k_7 \times 10^5$, л моль ⁻¹ с ⁻¹	f^{**}
0	5.6	335	4.2	0.8
0.8	1.8	880	5.8	1.1
2.6	1.4	1540	3.3	0.9
6.5	0.4	2740	3.4	0.8
13.0	0.7	3810	4.2	0.6

*Условия реакции: $[\text{TGF}] = 12$ моль/л, $[\text{ОДМАУ}] = 7.9 \times 10^{-6}$ моль/л, $w_1 = 2.1 \times 10^{-8}$ моль л⁻¹ с⁻¹, 309 К.

**Находили по сумме концентраций ОДМАУ и аскорбиновой кислоты.

сти реакции ОДМАУ с пероксильным радикалом тетрагидрофурана $((3.8 \pm 0.5) \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1})$, полученной в отсутствие аскорбиновой кислоты. С увеличением концентрации аскорбиновой кислоты стехиометрический коэффициент ингибирования снижается (табл. 3). Это связано с тем, что становится существенным вклад окисления радикала, образующегося из аскорбиновой кислоты. В результате появляются радикалы, участвующие в продолжении цепи [8]. Таким образом, антиоксидантные свойства ОДМАУ преимущественно зависят от водородных связей его с тетрагидрофураном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены константы k_7 скорости реакции 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3Н)-она с пероксильными радикалами тетрагидрофурана и метилолеата, их значения составили $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ и $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Установлено, что способность соединения отдавать атом водорода зависит от среды. В полярной среде образуется водородная связь между О—Н-группой урацила и молекулой растворителя. Это приводит к замедлению скорости реакции его с радикалом. Предположено, что уменьшение константы скорости реакции 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3Н)-она с пероксильными радикалами метилолеата обязательно образованию внутримолекулярного комплекса радикала. Вследствие снижения реакционной способности 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3Н)-она образующиеся из ингибитора радикалы гибнут преимущественно по реакции друг с другом, а значение стехиометрического коэффициента ингибирования уменьшается до 1.

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. Мышкин В.А., Бакиров А.Б. Оксиметилурацил. (Очерки экспериментальной фармакологии). Уфа: ДАР, 2001. 218 с. (Myshkin, V.A., Bakirov A.B., *Oksimetiluratsil (Ocherki eksperimental'noi farmakologii)* Ufa: Dar, 2001, 218 p.)
2. 2700687 C1 RU, 2019. (Patent RU 2700687 C1, 2019.)
3. Патент 2 786 403 C2 RU, 2022. Patent RU 2 786 403 C2, 2022.)
4. 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. <https://link.springer.com/article/10.1134/S0023158416060100>)
5. Grabovskiy S.A., Grabovskaya Y.S., Antipin A.V., Kabanova N.N. // Mendeleev Commun. 2019. Т. 29. № 4. С. 414. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.019> (Grabovskiy, S.A., Grabovskaya, Y.S., Antipin, A.V., Kabanova, N.N., *Mendeleev Commun.*, 2019, vol. 29, no. 4, p. 414. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.019>)
6. Amorati R., Zotova Ju., Baschieri A., Valgimigli L. // J. Org. Chem. 2015. № 80. С. 10651. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01772> (Amorati, R., Zotova, Ju., Baschieri, A., Valgimigli, L., *J. Org. Chem.*, 2015, vol. 80(21), p. 10651. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b01772>)
7. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 278. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13463110> (Denisov, E.T., Denisova, T.G., *Petrol. Chem.*, 2004, vol. 44, no. 4, p. 250. <https://elibrary.ru/item.asp?id=13463110>)

8. 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. DOI: 10.1134/S0023158423060198)
9. 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, no. 2, p. 154. <https://doi.org/10.1134/S0023158423020106>)
10. Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Мигранов А.Р., Гимадиева А.Р., Хазимуллина Ю.З., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2024. Т. 65. № 5. С. (Yakupova, L.R., Nasibullina, R.A., Migranov, A.R., Gimadieva, A.R., Khazimullina, Yu.Z., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2024, vol. 65, no. 5, in print.)
11. Семикашева О.В., Насибуллина Р.А., Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 5. С. 527. (Semikasheva, O.V., Nasibullina, R.A., Yakupova, L.R., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2021, 62, no. 5, p. 573. <https://doi.org/10.1134/S0023158421050098>)
12. Якупова Л.Р., Проскуряков С.Г., Зарипов Р.Н., Рамеев Ш.Р., Сафиуллин Р.Л. // *Бутлеров. сообщ.* 2011. Т. 28. № 19. С. 71. <https://elibrary.ru/item.asp?id=17649137> (Yakupova, L.R., Proskuryakov, S.G., Zaripov, R.N., Rameev, Sh.R., Safiullin, R.L., *Butlerov. soobshch.*, 2011, vol. 28, no. 19, p. 71.)
13. Зарипов Р.Н., Сафиуллин Р.Л., Рамеев Ш.Р., Ахунов 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.)
14. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 p. (Denisov, E.T., Afanas'ev, I.B., *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Boca Raton: FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2005. 981 p.)
15. Amorati R., Baschieri A., Morroni G., Gambino R., Valgimigli L. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 23. P. 7924. (Amorati, R., Baschieri, A., Morroni, G., Gambino, R., Valgimigli, L., *Chem. Eur. J.*, 2016. vol. 22, no. 23, p. 7924. <https://doi.org/10.1002/chem.201504492>)
16. Денисов Е.Т., Азатян В.В. *Ингибирование цепных реакций*. Черногловка: 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.)
17. Якупова Л.Р., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. № 6. С. 806. (Yakupova, L.R., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2011, vol. 52, no. 6, p. 785. <https://doi.org/10.1134/S002315841106022X>)
18. Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 11. С. 1129. (Denisov, E.T., Denisova, T.G., *Russ. Chem. Rev.*, 2009, vol. 78(11) p. 1047. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n11ABEH004084>)
19. Сахаутдинова Р.А., Гимадиева А.Р., Якупова Л.Р., Борисов И.М., Сафиуллин Р.Л. // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 2. С. 139. (Sakhautdinova, R.A., Gimadieva, A.R., Yakupova, L.R., Borisov, I.M., Safiullin, R.L., *Kinet. Catal.*, 2015, vol. 56, no. 2, p. 125. <https://doi.org/10.1134/S0023158415010115>)
20. Valgimigli L., Pratt A. *Antioxidants in Chemistry and Biology*. *Encycl. Radic. Chem. Biol. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd. 2012. P. 1623. (Valgimigli, L., Pratt, A., *Antioxidants in Chemistry and Biology. Encycl. Radic. Chem. Biol. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd., 2012, vol. 3, P. 1623. <https://doi.org/10.1002/9781119953678.rad055>)
21. Niki E., Saito T., Kawakami A., Kamiya Y. // *J. Biol. Chem.* 1984. Т. 259. № 7. P. 4177.
22. Amorati R., Pedulli G.F., Valgimigli L. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9. № 10. P. 3792. (Amorati, R., Pedulli, G.F., Valgimigli, L., *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, no. 10, p. 3792. <https://doi.org/10.1039/C1OB05334E>)

Antioxidant Activity of 6-Amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidine-4(3H)-one in Model Systems of Radical Chain Oxidation of Tetrahydrofuran and Methyl oleate

L. R. Yakupova^{1, *}, R. A. Nasibullina¹, S. A. Grabovsky¹, and R. L. Safiullin¹

^a*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center RAS, prosp. Oktyabrya, 69, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia*

**e-mail: stargar@inbox.ru*

The antioxidant activity of 6-amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidin-4(3H)-one (ODMAU) was measured in two model radical chain reactions at a temperature of 309 K. The rate constants of the interaction of ODMAU with peroxy radicals of tetrahydrofuran and methyl oleate (k_7) are equal to: $(3.8 \pm 0.5) \times 10^5$ and $(5.0 \pm 0.8) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. The stoichiometric inhibition coefficient $f \approx 1$ in the medium of tetrahydrofuran and methyl oleate indicates that one inhibitor molecule trap one radical. It is assumed that during the inhibited radical-chain oxidation of tetrahydrofuran and methyl oleate, chain termination occurs through the reaction of the peroxy radical with ODMAU. The radicals formed from the inhibitor are consumed by reaction with each other.

Keywords: radical chain oxidation, tetrahydrofuran, methyl oleate, peroxy radicals, 6-amino-5-hydroxy-2,3-dimethylpyrimidin-4(3H)-one, reaction rate constant, induction period, stoichiometric inhibition coefficient

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 547:546.98:541.128

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕХАНИЗМА ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ МИЦОРОКИ–ХЕКА

© 2024 г. А. А. Курохтина^а, Е. В. Ларина^а, Н. А. Лагода^а, А. Ф. Шмидт^{а, *}

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

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

Поступила в редакцию 18.11.2024 г.

После доработки 26.12.2024 г.

Принята к публикации 28.12.2024 г.

В работе представлены результаты исследования закономерностей дифференциальной селективности окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции пары алкенов или пары арилборных кислот. Продemonстрировано, что величина загрузки и природа (растворимый в условиях реакции или нерастворимый нанесенный на гетерогенную подложку) палладиевого предшественника катализатора не оказывает влияния на величину дифференциальной селективности по продуктам конкурирующих реакций. Такой результат указывает на сохранение неизменной природы каталитически активных частиц при использовании различных типов предшественника катализатора и изменении его загрузки в реакционную систему. В соответствии с общепринятыми представлениями о взаимных превращениях растворенных и твердых форм палладия в условиях реакций кросс-сочетания, такими частицами являются истинно растворенные молекулярные комплексы палладия.

Ключевые слова: гомогенный катализ, окислительная реакция Мицороки–Хека, механизм, палладий, конкурирующие реакции

DOI: 10.31857/S0453881124060049, EDN: QKLGDV

ВВЕДЕНИЕ

Реакция Мицороки–Хека, в оригинальном варианте представляющая собой сочетание арил- или винилгалогенидов с алкенами с образованием новой C–C-связи [1], благодаря многолетним интенсивным исследованиям получила развитие в виде множества модификаций, существенно расширяющих набор вовлекаемых в реакцию типов арилирующих реагентов в сравнении с первоначальным вариантом [2–4]. Одной из таких модификаций является так называемая окислительная реакция Мицороки–Хека между арилборными кислотами и алкенами [5–8], принципиальное отличие которой от реакции с использованием арилгалогенидов — необходимость окисления Pd(0), образующегося в результате восстановительного элиминирования продукта реакции — дизамещенного алкена — для регенерации каталитически активного Pd(+2), активирующего молекулу арилборной кислоты в стадии трансметаллирования после каждого каталитического цикла [7–11]. Как и для классической реакции с арилгалогенидами, окислительная реакция Мицороки–Хека с арилборны-

ми кислотами, несмотря на значительные успехи в развитии ее синтетического потенциала [5, 7, 9, 12, 13], характеризуется рядом нерешенных фундаментальных проблем, одна из которых — открытый вопрос о протекании реакции в растворе по механизму гомогенного катализа или на поверхности гетерогенных частиц палладия, используемых в качестве предшественника катализатора или формирующихся *in situ* в результате агломерации растворенных молекулярных комплексов [6, 14–16]. В качестве инструмента для различения механизмов гомогенного и гетерогенного катализа окислительной реакции Мицороки–Хека в настоящей работе нами был применен апробированный ранее на родственных реакциях кросс-сочетания подход по анализу закономерностей дифференциальной селективности конкурентных реакций при направленном варьировании условий проведения процесса [17–21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили в атмосфере кислорода. Отбираемые пробы реакционной

смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) с программированным нагревом от 110 до 250°C. Значения текущих концентраций веществ-участников реакции находили методом внутреннего стандарта (нафталин) с применением факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам. Материальный баланс реакции рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся субстратов и образовавшихся в результате реакции продуктов. Отклонения материального баланса от теоретического значения не превышали 5%.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент выполняли 2 раза. Математическую обработку кинетических данных и построение фазовых траекторий осуществляли с помощью средств программы Microsoft Excel 2007 [22].

Приготовление катализаторов

Нанесенный палладиевый катализатор на углеродном носителе Pd/C (“Сибунит” [23]) с размером гранул 0.16–0.25 мм и содержанием Pd 4 мас. % готовили методом пропитки из Pd(OAc)₂ с последующей термообработкой и восстановлением муравьиной кислотой по методике, описанной в [19].

Нанесенный палладиевый катализатор на окиси алюминия Pd/Al₂O₃ с содержанием палладия 4 мас. % получали с использованием Al₂O₃, предварительно обработанного раствором 0.1 N HNO₃ с последующей сушкой на воздухе в течение 3 ч при 160°C и еще 3 ч при 400°C. Процедура нанесения палладия методом пропитки была аналогичной процедуре для Pd/C без восстановления нанесенного палладия муравьиной кислотой.

Нанесенный палладиевый катализатор на силикагеле Pd/SiO₂ с содержанием палладия 2.3 мас. % Pd готовили с использованием SiO₂, модифицированного 3-хлорпропилтриметоксисиланом и *N*-этилимидазолом по методике, описанной в [19]. В качестве наносимого активного компонента применяли хлорид палладия(II) без последующего восстановления.

Каталитические эксперименты

В окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции пары алкенов конкурирующие стирол и *n*-бутилакрилат (по 1.25 ммоль каждого) и нафталин в качестве внутреннего

стандарта для хроматографии (0.5 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл *N,N*-диметилформамида (ДМФА). Полученный раствор продували кислородом и вводили с помощью шприца в предварительно заполненный кислородом стеклянный реактор с отростком, снабженный резиновой мембраной, магнитным мешальником и присоединенным к стеклянному отростку реактора латексным шариком, заполненным кислородом. В реактор предварительно вносили 4-толилборную кислоту (5 ммоль), ацетат натрия (3.25 ммоль) в качестве основания, NBu₄Br (0.8 или 1.6 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.01–0.08 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до 80°C масляную баню при перемешивании (480 об/мин).

В окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции пары арилборных кислот стирол (5 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.5 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл ДМФА. Полученный раствор продували кислородом и вводили с помощью шприца в предварительно заполненный кислородом стеклянный реактор с отростком, снабженный резиновой мембраной, магнитным мешальником и присоединенным к стеклянному отростку реактора латексным шариком, заполненным кислородом. В реактор предварительно вносили конкурирующие фенилборную и 4-ацетилфенилборную кислоты (по 0.25 ммоль каждой), ацетат натрия (3.25 ммоль) в качестве основания, NBu₄Br (0.8 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.01–0.08 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до 80°C масляную баню при перемешивании (480 об/мин).

Пробы реакционной смеси периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Для хроматографического анализа 100 мкл пробы реакционного раствора экстрагировали 100 мкл смеси толуол/вода (1/1). Продолжительность реакции составляла 5–7 ч (в случае применения растворимых предшественников катализатора) и 48 ч (в случае применения нанесенных гетерогенных предшественников катализатора).

В качестве палладиевых предшественников катализатора использовали: PdCl₂, PdBr₂, Pd(OAc)₂, Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вопрос об участии истинно растворенных соединений палладия или гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) частиц металла в качестве активного катализатора образования продуктов в реакциях кросс-сочетания в течение многих лет не имеет однозначного ответа [24–26]. Основной причиной противоположных выводов, формулируемых разными исследовательскими группами, являются процессы взаимных превращений между потенциально активными растворимыми и твердыми формами палладия, протекающие вне зависимости от природы вводимого в реакционные системы предшественника катализатора (растворимый в условиях реакции или нерастворимый гетерогенный). Эти превращения реализуются в полной мере и в окислительной реакции Мицорочи–Хека (схема 1).

В последние годы широкое распространение получила концепция так называемого коктейля катализаторов [27, 28], предполагающая наличие адаптивной способности каталитических систем, одновременно содержащих несколько различных типов потенциально активных частиц катализатора, к изменению их вкладов в суммарную величину конверсии субстратов в зависимости от условий реакции. В силу высокой чувствительности процессов взаимопревращения соединений палладия, находящихся в растворенном и твердом виде, к природе сочетающихся субстратов, а также условиям проведения процесса [24, 25], сформулировать универсальный вывод о природе соединений, ответственных за каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания, не представляет-

ся возможным. На наш взгляд, именно с этой особенностью связаны противоречивые результаты большого количества исследований, направленных на различение механизмов гомогенного и гетерогенного катализа, основой подавляющего большинства которых являются те или иные варианты тестирования реакции на гомогенность-гетерогенность (удаление твердой фазы катализатора, применение селективных каталитических ядов и т.д.) [29, 30]. В ситуации нестационарности концентраций активных и неактивных форм катализатора вследствие их взаимных превращений, а также зависимости относительных количеств различных форм палладия от применяемых условий конкретной реакции, результаты таких тестов нельзя рассматривать как однозначные [26, 28, 31–33]. Таким образом, с одной стороны, достоверный вывод о природе активного катализатора, обеспечивающего основной вклад в каталитическое превращение субстрата, может быть сделан только в некотором диапазоне условий. С другой стороны, для получения однозначных результатов методы исследования природы катализатора не должны зависеть от меняющейся в ходе реакции концентрации каталитически активных и неактивных форм.

В качестве простого и доступного метода, на результаты которого не влияет концентрация активного катализатора, нами было предложено использовать измерения величины дифференциальной селективности (ДС) реакции с помощью построения так называемых фазовых траекторий [17, 34], представляющих собой зависимости концентраций продуктов двух конкурирующих реакций друг от друга. Наклон фазовой траектории в любой ее точке равен от-

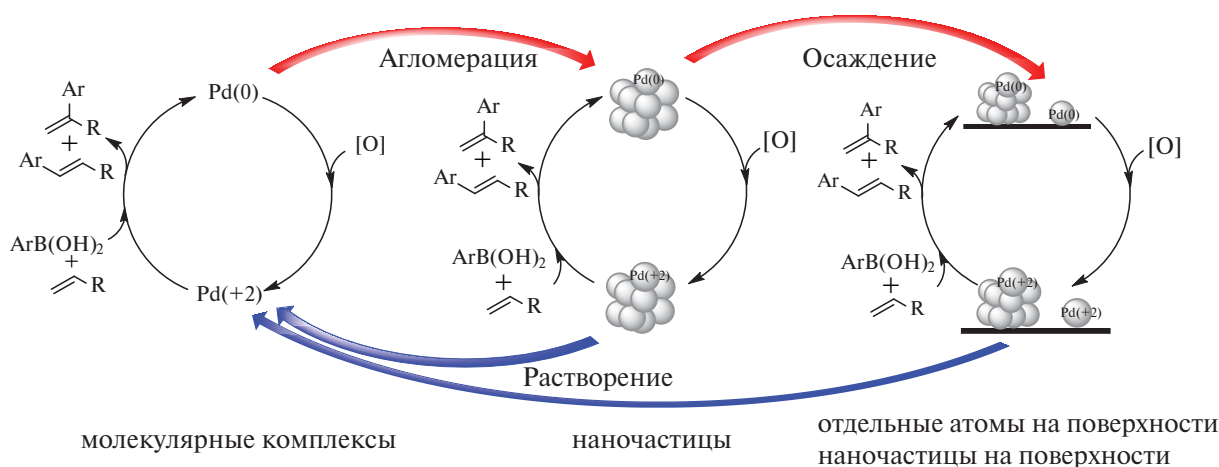


Схема 1. Взаимные превращения растворенных и твердых форм палладия в условиях окислительной реакции Мицорочи–Хека.

ношению скоростей конкурирующих реакций, которое однозначно связано с величиной ДС в ее общепринятом понимании (отношение скорости расходования реагента в данный продукт к общей скорости расходования реагента в данный момент времени) и поэтому может использоваться как характеризующая ДС величина [17, 34]. Таким образом, совпадающие фазовые траектории, получаемые при варьировании условий проведения процесса, указывают на сохранение неизменной величины ДС, а следовательно, и природы активного катализатора, в то время как различие фазовых траекторий — это однозначное свидетельство изменения ДС и смены природы активных частиц.

В ситуации сосуществования нескольких потенциально активных форм катализатора (схема 1) в серии экспериментов, целью которых является сравнительный анализ величин ДС на предмет ее чувствительности к определенным параметрам, варьирование параметров должно быть построено таким образом, чтобы изменению подвергалась только одна из нескольких форм катализатора, в то время как остальные формы (их состав и строение) оставались постоянными. В этом случае вывод об участии формы, изменяющейся при варьировании условий реакции, в качестве каталитически активной или, напротив, не участвующей в катализе, сформулированный на основании различия или, соответственно, совпадения фазовых траекторий, будет корректным. В ходе многолетних исследований накоплен значительный массив экспериментальных данных о закономерностях взаимопревращений различных форм палладия в условиях реакций кросс-сочетания [24–26, 28, 30, 35]. Базируясь на этих данных, можно уверенно утверждать, что в качестве параметра, удовлетворяющего описанному критерию, можно рассматривать эксперименты с набором различных предшественников катализатора, обладающих различной способностью к растворению в условиях исследуемой реакции, а также с варьированием их загрузки в реакционную систему. Для катализа окислительной реакции Мицороки–Хека в настоящей работе нами используются так называемые “безлигандные” условия реакции, которые подразумевают отсутствие в реакционных системах (в том числе в составе применяемых палладиевых предшественников катализатора) сильных донорных органических лигандов (фосфинов, аминов, карбенов и т.п.). В такой ситуации состав истинно растворенных частиц (молекулярных комплексов $\text{Pd}(0)$

и $\text{Pd}(+2)$), стабилизированных анионами основания и галогенной соли, входящих в состав используемой каталитической системы, а также нейтральными молекулами координирующего растворителя [16, 24, 35–37]), в экспериментах с варьированием природы и загрузки предшественника катализатора остается постоянным. В то же время процесс образования наноразмерных и впоследствии более грубодисперсных частиц металлического палладия путем агломерации растворенных палладиевых частиц, реализующийся как при применении растворенных предшественников катализатора, так и в случае предшественников, нанесенных на гетерогенные носители вследствие растворения, как минимум, части палладия, является нелинейным с точки зрения химической кинетики [38–40]. Следовательно, различное количество палладия в растворе вследствие варьирования загрузки предшественника в реакционную систему или различной способности к растворению набора разных предшественников приведет к изменению размера и/или формы образующихся гетерогенных частиц. Соответственно, в ситуации каталитической активности таких частиц величина ДС в таких экспериментах будет различной.

Для различения гипотез образования продуктов окислительной реакции Мицороки–Хека по механизмам гомогенного или гетерогенного катализа закономерности ДС оценивались нами в условиях конкурентной реакции. Поскольку исследуемая реакция представляет собой сочетание двух различных по природе субстратов — алкена и арилборной кислоты — изучение закономерностей ДС с целью различения механизмов гомогенного и гетерогенного катализа может проводиться в условиях создания так называемой искусственной многомаршрутности путем использования пары конкурирующих алкенов или пары конкурирующих арилборных кислот. Независимая оценка величин ДС, определяемых в двух различных узлах сопряжения конкурентной реакции [41], повышает достоверность формулируемых выводов, что является принципиально важным в сложных каталитических процессах с нестационарной концентрацией активного катализатора.

Исследование закономерностей ДС окислительной реакции Мицороки–Хека в условиях конкуренции стирола и *n*-бутилакрилата и при применении 4-толилборной кислоты в качестве общего реагента (схема 2а) было проведено при использовании растворимых (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$)

и нанесенных на гетерогенные подложки нерастворимых (Pd/C , $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$) палладиевых предшественников катализатора. Как следует из полученных данных, фазовые траектории, построенные в координатах суммарных концентраций региоизомерных продуктов превращения каждого из конкурирующих алкенов, не изменялись в присутствии всех перечисленных предшественников катализатора (рис. 1). Такой результат указывает на неизменность величины ДС по конкурирующим алкенам и, следовательно, одинаковую природу каталитически активных соединений во всех экспериментах серии. В соответствии с приведенными выше рассуждениями о характере превращений растворенных и твердых форм палладия в условиях реакций кросс-сочетания, в качестве таких активных соединений выступают истинно растворенные молекулярные комплексы палладия. Отметим, что сформулированный вывод будет справедливым и в случае каталитической активности малоактивных кластеров палладия типа $[\text{Pd}(0)/\text{Pd}(+2)]_n$, также являющихся истинно растворенными

частицами с потенциальной каталитической активностью (схема 1) и представляющих собой переходную форму от мономолекулярных комплексов палладия к наноразмерным частицам [25, 42], поскольку, как и для мономолекулярных комплексов палладия, их состав при варьировании природы предшественника в “безлигандных” условиях не изменяется. Как минимум, полученный результат позволяет уверенно исключить из рассмотрения гипотезу протекания реакции на поверхности палладия, находящегося на гетерогенной подложке, которая в принципе отсутствует в экспериментах с использованием растворимых солей палладия в качестве предшественников катализатора, ДС в присутствии которых при этом совпадает с ДС в присутствии Pd/C или $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$.

Необходимо отметить, что в отличие от ситуации, когда фазовые траектории не совпадают при варьировании условий реакции, совпадение фазовых траекторий, помимо истинной неизменности ДС вследствие сохранения природы активных частиц катализатора, может быть об-

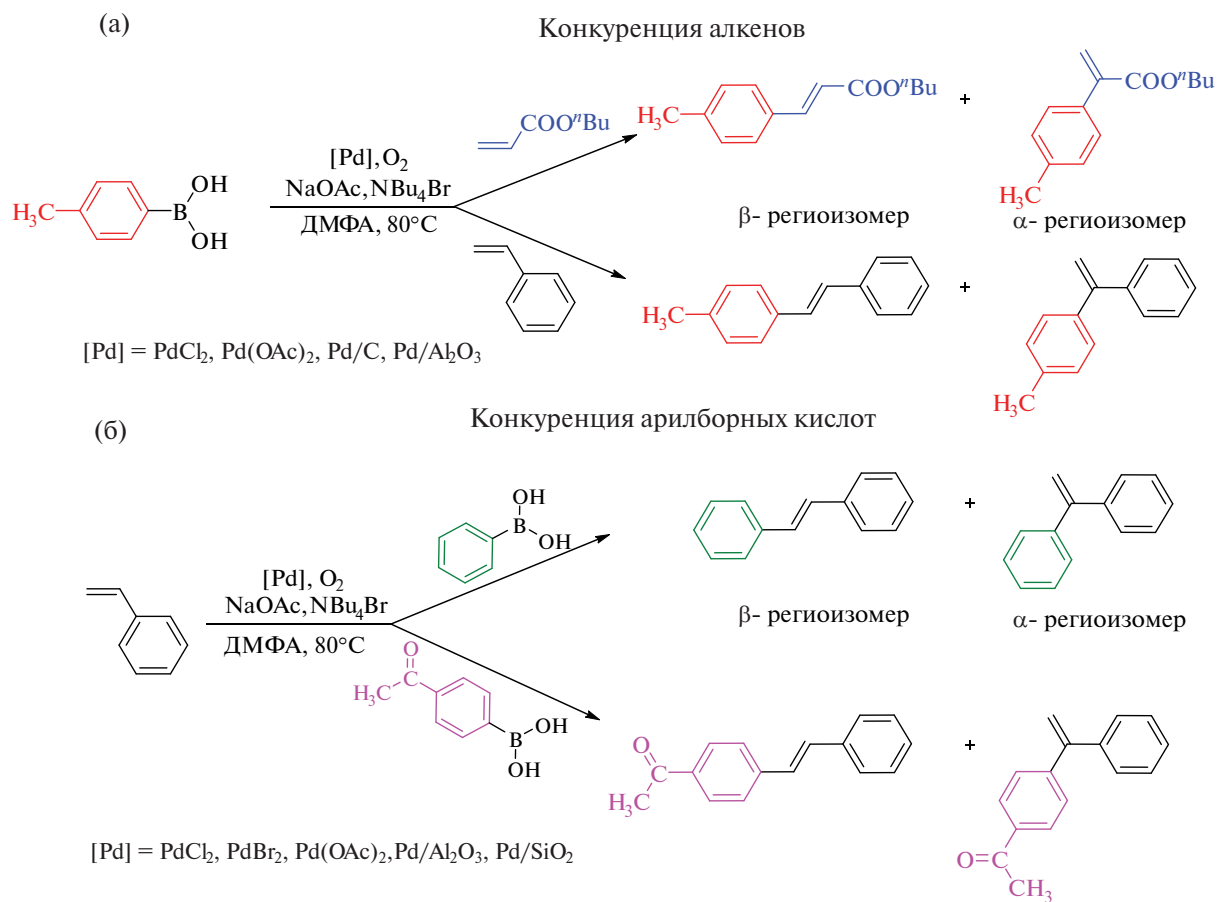


Схема 2. Окислительная реакция Мицуроки–Хека в условиях конкуренции пары алкенов (а) или пары арилборных кислот (б).

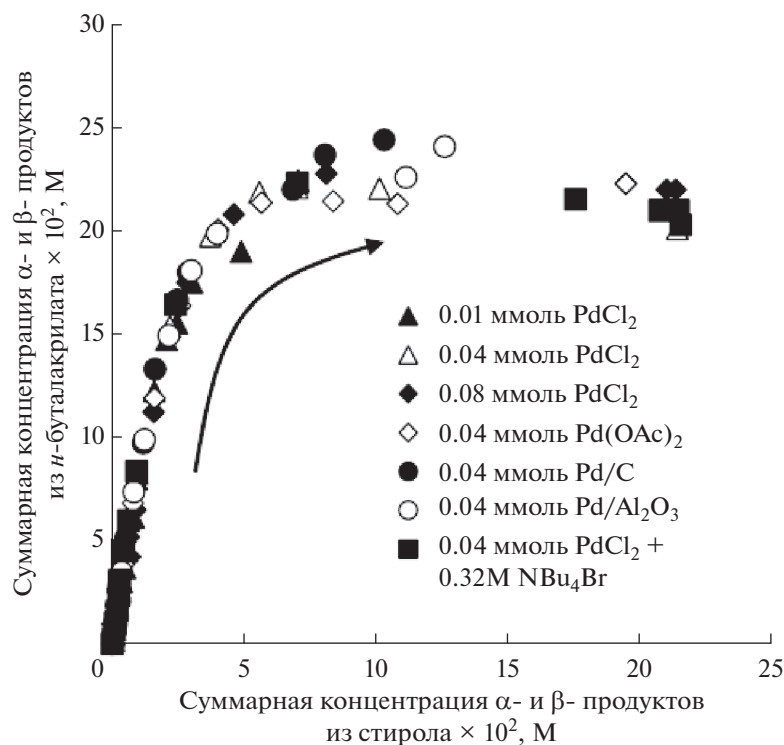


Рис. 1. Фазовые траектории окислительной реакции Мицороки–Хека, построенные в координатах суммарных концентраций продуктов превращения конкурирующих стирола и *n*-бутилакрлата в реакции с 4-толилборной кислотой (схема 2а), полученные в экспериментах с варьированием природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора. Условия реакции: [стирол] = [*n*-бутилакрлат] = 0.25 М; [4-толилборная кислота] = 1 М; [NaOAc] = 0.65 М; [NBu₄Br] = 0.16 М, если не указано иное; стрелкой показано направление развития реакции во времени.

условлено низкой чувствительностью ДС к изменению условий в совокупности с недостаточной точностью экспериментальных измерений концентраций веществ-участников реакции, используемых для построения фазовых траекторий [17]. В такой ситуации желательным является варьирование как можно большего числа параметров, способных повлиять на состояние активного катализатора и, следовательно, величину ДС. Для этого нами были проведены дополнительные эксперименты с различной загрузкой растворимого предшественника катализатора (PdCl₂). Совпадение полученных фазовых траекторий в этих экспериментах между собой, а также с набором фазовых траекторий экспериментов с различными типами предшественников катализатора (рис. 1) подтверждает гипотезу о неизменной природе активных частиц, которыми в таком случае являются истинно растворенные соединения палладия. Дополнительным свидетельством протекания катализа в растворе с участием молекулярных комплексов палладия является и совпадение величины ДС окислительной реакции Мицороки–Хека по продуктам превращения конкурирующих

алкенов при варьировании количества NBu₄Br, используемого в качестве добавки к каталитической системе. Известно, что галогенные соли тетраалкиламмония, с одной стороны, облегчают процесс растворения палладия с поверхности крупных гетерогенных частиц, изменяя их размеры, с другой — стабилизируют образующиеся в процессе растворения/агломерации наноразмерные частицы палладия [35]. Сохранение величины ДС реакции при варьировании концентрации NBu₄Br согласуется с протеканием катализа в фазе раствора с участием молекулярных комплексов палладия, состав которых в таких экспериментах не изменяется.

Необходимо отметить, что совпадение ДС при варьировании природы и концентрации предшественника катализатора может быть вызвано близкими или незначительными изменениями констант скоростей стадий взаимодействия конкурирующих реагентов с общим интермедиатом, что приводит к примерно постоянной ДС. Способом проверки такого предположения может являться исследование закономерностей ДС в отличающемся узле сопряжения конкурентной реакции, определяемой константами ско-

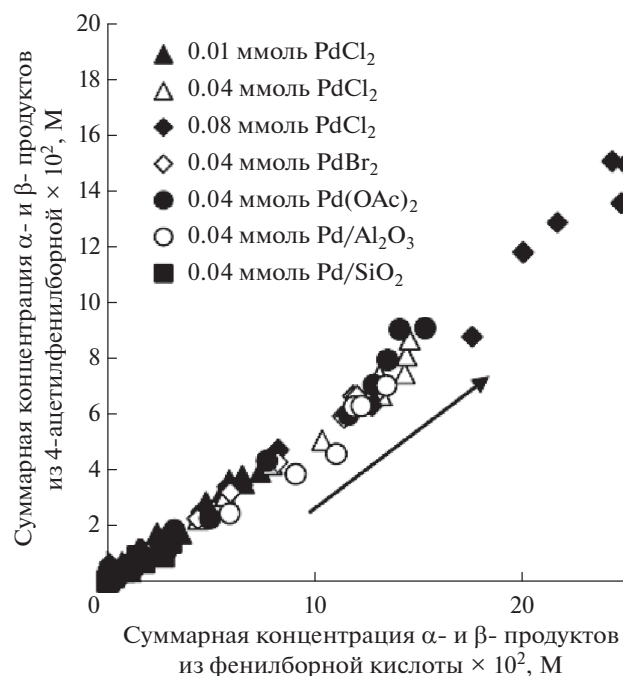


Рис. 2. Фазовые траектории окислительной реакции Мицороки–Хека, построенные в координатах суммарных концентраций продуктов превращения конкурирующих фенолборной и 4-ацетилфенилборной кислот в реакции со стиролом (схема 2б), полученные в экспериментах с варьированием природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора. Условия реакции: [стирол] = 1 М; [фенилборная кислота] = [4-ацетилфенилборная кислота] = 0.5 М; [NaOAc] = 0.65 М; [NBu₄Br] = 0.16 М; стрелкой показано направление развития реакции во времени.

ростей других элементарных стадий. Поэтому возможная чувствительность ДС окислительной реакции Мицороки–Хека к варьированию природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора была проверена нами и в условиях конкуренции пары арилборных кислот (схема 2б). Закономерности ДС по конкурирующим арилборным кислотам (рис. 2) были аналогичны таковым по конкурирующим алкенам (рис. 1). Фазовые траектории в экспериментах, отличающихся природой палладиевого предшественника катализатора, на примере растворимых (хлорид, бромид и ацетат палладия) и нерастворимых нанесенных на гетерогенную подложку (Pd/SiO₂ или Pd/Al₂O₃) соединений, а также в дополнительных экспериментах с различной загрузкой растворимого PdCl₂ хорошо совпадали между собой. Таким образом, совокупность результатов, полученных в условиях применения “безлигандных” палладиевых каталитических систем, согласуется с предположением об образовании продуктов окислительной реакции Мицороки–Хека

в растворе по механизму гомогенного катализа с участием молекулярных комплексов палладия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе экспериментальные данные о совпадении фазовых траекторий окислительной реакции Мицороки–Хека в серии экспериментов с использованием набора палладиевых предшественников катализатора, дающих разные доли истинно растворенного палладия в условиях каталитической реакции, указывают на сохранение неизменной величины ДС конкурентной реакции. При этом варьирование величины загрузки растворимого палладиевого предшественника так же не приводит к изменению вида фазовых траекторий и, соответственно, значения ДС. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют об одинаковой природе каталитически активных соединений, формирующихся в реакционной системе во всех перечисленных экспериментах. С учетом многочисленных данных об отсутствии влияния природы (растворимый или нерастворимый) и загрузки предшественника катализатора на состав истинно растворенных молекулярных комплексов и/или малоядерных кластеров палладия в так называемых “безлигандных” условиях, и, напротив, чувствительности размера и формы частиц гетерогенной (в том числе наноразмерной) фазы палладия к указанным факторам вследствие нелинейного процесса их формирования, полученные результаты согласуются с гипотезой протекания катализа окислительной реакции Мицороки–Хека в растворе по механизму истинно гомогенного катализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00035) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heck R.F., Nolley J.P. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2320.

2. Zhang X.-S., Han Y.-P., Zhang Y., Liang Y.-M. // *Adv. Synth. Catal.* 2023. V. 365. P. 2436.
3. Alisha M., Philip R.M., Anilkumar G. // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 959. Art. 122207.
4. Le Bras J., Muzart J. // *Chem. Rev.* 2011. V. 111. P. 1170.
5. Cirillo D., Karlsson S., Bjørsvik H. // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. V. 40. P. 5519.
6. Motevalizadeh S.F., Alipour M., Ashori F., Samzadeh-Kermani A., Hamadi H., Ganjali M.R., Aghahosseini H., Ramazani A., Khoobi M., Gholibegloo E. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. P. e4123.
7. Odell L.R., Sävmarker J., Lindh J., Nilsson P., Larhed M. Addition Reactions with Formation of Carbon-Carbon Bonds: (V) The Oxidative Heck Reaction / In: *Comprehensive Organic Synthesis: Second Edition*, Ed. P. Knochel. Elsevier Ltd., 2014. P. 492.
8. Karimi B., Behzadnia H., Elhamifar D., Akhavan P.F., Esfahani F.K., Zamani A. // *Synthesis*. 2010. № 9. P. 1399.
9. Lee A.-L. // *Org. Biomol. Chem.* 2016. V. 14. P. 5357.
10. Mi X., Huang M., Guo H., Wu Y. // *Tetrahedron*. 2013. V. 69. P. 5123.
11. Zhou C., Larock R.C. // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. P. 3184.
12. Ourailidou M.E., Van Der Meer J.Y., Baas B.J., Jeronimus-Stratingh M., Gottumukkala A.L., Poelarends G.J., Minnaard A.J., Dekker F.J. // *ChemBioChem*. 2014. V. 15. P. 209.
13. Delcamp J.H., Gormisky P.E., White M.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 8460.
14. Han J., Sun X., Wang X., Wang Q., Hou S., Song X., Wei Y., Wang R., Ji W. // *Org. Lett.* 2020. V. 22. P. 1480.
15. Li Y., Sun N., Hao M., Zhang C.L., Li H., Zhu W.Q. // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. P. 764.
16. Silarska E., Trzeciak A.M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. V. 408. P. 1.
17. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 551.)
18. Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Григорьева Т.А., Шмидт А.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2023. Т. 64. № 4. С. 428. (Larina E.V., Kurokhtina A.A., Lagoda N.A., Grigoryeva T.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. P. 431.)
19. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г. // *Кинетика и Катализ*. Т. 64. № 1. С. 39. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 1. P. 32.)
20. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. // *Organometallics*. 2024. V. 43. P. 1879.
21. Lagoda N.A., Larina E.V., Vidyayeva E.V., Kurokhtina A.A., Schmidt A.F. // *Org. Proc. Res. Dev.* 2021. V. 25. P. 916.
22. *Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods*. 2nd Ed. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
23. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // *Российский химический журнал*. 2019. Т. 62. № 1–2. С. 141. (Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likholobov V.A. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 532.)
24. Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249.
25. Jeddi N., Scott N.W.J., Fairlamb I.J.S. // *ACS Catal.* 2022. V. 12. P. 11615.
26. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 6. С. 760. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A. // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 714.)
27. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // *Organometallics*, 2012, 31, 1595.
28. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 31. P. 100502
29. Widegren J.A., Finke R.G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. P. 317.
30. Crabtree R.H. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 1536.
31. Gorunova O.N., Novitskiy I.M., Grishin Y.K., Gloriov I.P., Roznyatovsky V.A., Khrustalev V.N., Kochetkov K.A., Dunina V.V. // *Organometallics*. 2018. V. 37. P. 2842.
32. Chernyshev V.M., Astakhov A.V., Chikunov I.E., Tyurin R.V., Eremin D.B., Ranny G.S., Khrustalev V.N., Ananikov V.P. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 2984.
33. Chagunda I.C., Fisher T., Schierling M., McIndoe J.S. // *Organometallics*. 2023. V. 42. P. 2938.
34. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3439.
35. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 1876.
36. Galushko A.S., Ilyushenkova V.V., Burykina J.V., Shaydullin R.R., Pentsak E.O., Ananikov V.P. // *Inorganics*. 2023. V. 11. P. 260.
37. Gnad C., Abram A., Urstöger A., Weigl F., Schuster M., Köhler K. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 6030.
38. Handwerk D.R., Shipman P.D., Whitehead C.B., Özkarak S., Finke R.G. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. P. 4852.
39. Finney E.E., Finke R.G. // *J. Coll. Interf. Sci.* 2008. V. 317. P. 351.
40. Schmidt A.F., Smirnov V.V. // *Top. Catal.* 2005. V. 32. P. 71.
41. Темкин О.Н. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. С. 326. (Temkin O.N. // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 313.)
42. Polynski M.V., Ananikov V.P. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. Art. 3991.

Kinetic Evidence for Homogeneous Catalysis Mechanism in the Oxidative Mizoroki–Heck Reaction

A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, N. A. Lagoda¹, and A. F. Schmidt^{1, *}

¹*Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx str., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

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

The paper presents the results of the study of the differential selectivity patterns in the oxidative Mizoroki–Heck reaction under competition of two alkenes or of two arylboronic acids. It has been demonstrated that the loading and nature (soluble under the reaction conditions or insoluble deposited on a heterogeneous support) of the Pd catalyst precursor does not affect the differential selectivity of the products of competing reactions. The results obtained indicate that the nature of the catalytically active species remains unchanged when the nature and loading of the precursor is varied. In accordance with accepted view about the interconversions of dissolved and solid forms of palladium in cross-coupling reactions, such species are truly dissolved molecular Pd complexes.

Keywords: homogeneous catalysis, oxidative Mizoroki–Heck reaction, mechanism, palladium, competing reactions

FUNDING

This work was supported by Russian Science Foundation (grant no. 23-23-00035) using the facilities of the joint analytical center at the Irkutsk State University (<https://ckp-rf.ru/ckp/3264>).

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА М (М = Ca, Sr, Ba) НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd–Cu/MO/Al₂O₃ В КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ-1

© 2024 г. С. А. Николаев^а, Р. А. Багдатов^{б, *}, А. В. Чистяков^б, М. В. Цодиков^б^аФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия^бФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bagdatov.ruslan@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 28.10.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

С помощью пропитки получены катализаторы Pd–Cu/MO/Al₂O₃ (М = Ca, Sr, Ba; [М] = 5 вес. %; [Pd] = 0.3 вес. %; [Cu] = 0.2 вес. %). Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено, что осаждение на поверхности MO/Al₂O₃ меди и палладия приводит к формированию высокой плотности активных частиц Pd⁰–Cu⁰ со средним размером 6 нм. Показано, что при 275°C селективность образования из этанола бутанола-1 изменяется в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ << 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ ≈ 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃, что коррелирует с изменением кислотности катализаторов в том же ряду. На основании кинетических данных установлено, что использование в составе Pd–Cu-катализатора носителя 5% BaO/Al₂O₃ позволяет снизить скорость образования побочного диэтилового эфира примерно в 20 раз и при этом сохранить высокую скорость образования бутанола-1.

Ключевые слова: Pd, Cu, наночастицы, этанол, бутанол-1, конденсация этанола, модификатор, оксиды щелочно-земельных металлов, селективность

DOI: 10.31857/S0453881124060055, EDN: QKEZHO

ВВЕДЕНИЕ

Перспективный процесс валоризации этанола — его самоконденсация, описываемая общим уравнением: $2C_2H_5OH \rightarrow C_4H_9OH + H_2O$. Основным продуктом реакции является бутанол-1, который широко используется в фармацевтической, парфюмерной и нефтехимической промышленности, а также представляет собой перспективную оксигенатную добавку к автомобильным топливам и сырье для получения устойчивого авиационного топлива [1, 2].

В литературе описано примерно 200 катализаторов синтеза бутанола-1 из этанола, которые можно разделить на три группы: металлокомплексные, массивные оксидные и нанесенные системы [3, 4]. Металлокомплексные системы состоят из металлов М (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd и Au) с органическими лигандами (фосфин, фентролин, ацетилацетонат и др.) [3, 5–7]. Катализаторы эксплуатируются при 25–150°C в щелочной

среде и позволяют получать бутанол-1 с выходом 20–40%. Массивные оксидные катализаторы (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Mg_хCeO_у, NiMgAlO и др.) применяют в температурном интервале 250–600°C, выход бутанола-1 в их присутствии составляет 15–20% [3, 4, 8]. Нанесенные катализаторы (М⁰/носитель, М = Pd, Pt, Ni; Cu, носитель = Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Mg_хAlO_х и др.) используются при 200–300°C, выход бутанола-1 варьируется от 20 до 30% [3, 9]. Считается, что наибольшим потенциалом промышленного внедрения обладают нанесенные системы [3].

Механизм конверсии этанола в бутанол-1 на катализаторах М⁰/носитель состоит из трех стадий: дегидрирование этанола в этаналь на центрах М⁰, конденсация этанала в 2-бут-2-еналь на кислотных центрах оксидного носителя и гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1 на центрах М⁰ [3]. В качестве побочных продуктов могут образовываться эфиры, кетоны, альдегиды,

метан, CO_2 , CO , продукты крекинга, дегидрирования и олигомеризации интермедиатов целевой реакции. Наличие побочных продуктов часто приводит к химическому отравлению нанесенных катализаторов [3, 10] и создает проблемы для разработки новых технологий конверсии этанола в бутанол-1.

Использование биметаллического катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/ Al_2O_3 позволяет проводить конверсию этанола в бутанол-1 с высокой активностью [11–13], равной $1.7 \text{ моль}_{\text{бутанола}} \text{ ч}^{-1} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$ при 275°C , что в 2–60 раз выше, чем у известных катализаторов сравнения: Pd/ Al_2O_3 ; Ni/ Al_2O_3 ; Pt/ Al_2O_3 ; Rh/ Al_2O_3 ; Cu/ Al_2O_3 и др. При этом отмечается стабильность работы Pd–Cu-катализатора, не изменяющаяся минимум в течение 100 ч тестирования. Причины высокой эффективности катализатора рассмотрены в работах [12–14]. Основными продуктами конверсии этанола на 0.2% Cu/0.3% Pd/ Al_2O_3 являются бутанол-1 и этоксиэтан с начальными скоростями образования 0.6 и 0.2 моль $\text{л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Из приведенных данных видно, что, несмотря на значительную активность и стабильность катализатора 0.2% Cu/0.3 %Pd/ Al_2O_3 , его селективность по 1-бутанолу не превышает 70%, поэтому актуальной задачей является модификация катализатора с целью увеличения селективности по первичным линейным спиртам.

Rubio-Rueda J. A. и др. [15] установили, что внесение алюминия в структуру MgO за счет повышения числа кислотных центров способствует интенсификации стадии дегидратации, позволяя достичь селективности по бутанолу-1, равной 11.7%. При этом авторы приводят данные только каталитической системы с соотношением $\text{Mg} : \text{Al} = 3 : 1$. Формирование катализаторов состава Cu–Mg/Al, с молярным соотношением $\text{M}^{2+} : \text{M}^{3+} = 3$ (Cu : Mg = 1 : 9) способствует росту числа кислотно-основных пар, что оказывает позитивное влияние на основные стадии процесса самоконденсации этанола в бутанол-1. В работе [16] Karel Frolich и др. вносили в оксидную систему Mg–Al (2 : 1) медь и кобальт. Концентрации переходных металлов варьировали в интервале соотношений от 0.05 до 0.73 для Cu : Al и от 0.05 до 0.9 для Co : Al. Авторы обнаружили, что увеличение концентрации металла способствует повышению конверсии этанола, снижая, однако, селективность по бутанолу-1, что вызвано интенсификацией образования побочных продуктов реакции. Ndou и др. [17] установили, что выход бутанола-1 изменяется в ряду: Ca/MgO > Ba/MgO >

> K/ Al_2O_3 > Na/ Al_2O_3 > Ce/MgO > Zr/MgO > Cs/ Al_2O_3 . При этом в зависимости от кислотно-основных свойств оксидного катализатора меняется качественный и количественный состав продуктов. Результаты работ [15–17] свидетельствуют о высокой чувствительности реакции к кислотно-основным характеристикам каталитических систем, поэтому для решения задачи по повышению селективности 0.2% Cu/0.3% Pd/ Al_2O_3 предлагается использовать модификацию Al_2O_3 оксидами щелочно-земельных металлов М (М = Ca, Sr, Ba).

Стоит отметить, что катализаторы состава Cu/Pd/MO/ Al_2O_3 (где М = Ca, Sr, Ba) ранее не изучались в конверсии этанола в бутанол-1. Нанесенные на смешанные оксиды MgO– Al_2O_3 моно- и биметаллические частицы достаточно хорошо исследованы и описаны в [15, 18–21], поэтому в данной работе мы сосредоточились именно на таких модификаторах, как Ca, Sr, Ba.

Цель настоящей работы – изучение влияния модификации катализатора Pd–Cu/ Al_2O_3 оксидами Ca, Sr, и Ba на его кислотно-основные свойства, активность и селективность в самоконденсации этанола в бутанол-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители и катализаторы

Модифицированные носители MO/ Al_2O_3 (М = Ca, Sr, Ba; [М] = 5 вес. %) получали методом пропитки по влагоемкости. Для этого к 10 г Al_2O_3 (АОК-63-11 (В)), Ангарский завод катализаторов и органического синтеза ОАО “АЗКи-ОС”, 1.0 мм гранулы; фазовый состав – g- Al_2O_3) добавляли 10 мл водного раствора нитрата соответствующего металла М ($\nu(\text{Ca}) = 1.3 \times 10^{-2}$ моль, $\nu(\text{Sr}) = 5.7 \times 10^{-3}$ моль, $\nu(\text{Ba}) = 3.7 \times 10^{-3}$ моль). После пропитки предшественник MO/ Al_2O_3 сушили при 25°C в течение 24 ч и прокаливали при 700°C в течение 3 ч.

Катализаторы Cu/Pd/MO/ Al_2O_3 (0.3 вес. % Pd и 0.2 вес. % Cu) готовили последовательной пропиткой образцов MO/ Al_2O_3 (М = Ca, Sr, Ba; [М] = 5 вес. %). Типичный синтез включал пропитку 10 г MO/ Al_2O_3 раствором нитрата Pd ($\nu(\text{Pd}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокаливанием при 350°C в течение 1 ч. Далее предшественники пропитывали раствором нитрата Cu ($\nu(\text{Cu}) = 3 \times 10^{-4}$ моль) с последующей сушкой при 25°C в течение 24 ч и прокаливанием при 350°C в течение 2 ч. Перед

тестированием образцы $\text{Cu/Pd/MO/Al}_2\text{O}_3$ восстанавливали в токе H_2 при 200°C в течение 2 ч.

Методы изучения структуры катализаторов

Кислотно-основные свойства катализаторов определяли методом ТПД аммиака с помощью анализатора хемосорбции УСГА-101 (“Унисит”, Россия), программное обеспечение которого состоит из программы управления ANCHEM и программы обработки результатов RESULTS TREATMENT.

Катализатор для анализа подготавливали путем прокаливания в токе гелия (30 мл/мин) в течение 40 мин при температуре 512°C . Затем образец охлаждали ($15^\circ\text{C}/\text{мин}$) в токе гелия до 60°C , насыщали аммиаком (скорость газа — 40 мл/мин) при 60°C в течение 45 мин. После этого проводили отдувку слабосвязанного аммиака в токе гелия (30 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 102°C . Десорбцию аммиака осуществляли путем подъема температуры со скоростью $7^\circ/\text{мин}$ до 600°C в токе гелия 30 мл/мин. Кислотность по NH_3 (AS) рассчитывали обработкой профилей по известной методике с использованием аппаратного обеспечения прибора [10].

Микрофотографии наночастиц в катализаторах получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100F/UHR (“JEOL”, Япония). Средний размер частиц (D) находили обработкой данных по 200–250 частицам. Состав частиц определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300, входящем в комплектацию JEM 2100F/UHR.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия и меди регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos”, Великобритания), монохроматическое AlK_α -излучения (1486.6 эВ). Запись спектров производили с применением электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализатора. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали Au-фольгу с энергией связывания электронов $E_{\text{св}}(\text{Au}4f_{7/2}) = (83.96 \pm 0.03)$ эВ.

Каталитическая конверсия этанола в бутанол

Каталитические тесты проводили на установке Series 5000 Multiple Reactor System (“Parr Instrument Company”, США) при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [11, 12]. В стандартном опыте в реактор помещали 30 мл

этанола и 2–5 г катализатора. Реактор продували Ar , нагревали до 275°C и перемешивали смесь при 1200 об/мин. Спустя 1–5 ч отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции продуктов. Газообразные углеводороды C_1 – C_4 анализировали на хроматографе Кристалл-4000М (“Мета-хром”, Россия, ПИД, колонка HP-PLOT); CO , CO_2 и H_2 — на хроматографе Кристалл-4000 (детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Состав жидких органических продуктов находили на приборах MSD 6973 (“Agilent Technologies”, США, ПИД, колонка HP-5MS) и Automass-150 (“Delsi Nermag”, Франция, ПИД, колонка CPSil-5) с $E_i = 70$ эВ. Содержание жидких органических веществ определяли на приборе Varian 3600 (“Varian”, США, ПИД, колонка Хроматэк SE-30, внутренний стандарт — н-октан).

Активность катализатора по бутанолу-1 (A_6) рассчитывали при конверсии этанола 5–10% по формуле:

$$A_6 = \nu(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) \tau^{-1} m^{-1},$$

где $\nu(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})$ — количество образованного в ходе реакции бутанола-1, моль; τ — время реакции, ч; m — масса навески катализатора, г.

Активность катализатора по этоксиэтану (A_3) вычисляли при конверсии этанола 5–10% по формуле:

$$A_3 = \nu(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) \tau^{-1} m^{-1},$$

где $\nu(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ — количество образованного в ходе реакции этоксиэтана, моль; τ — время реакции, ч; m — масса навески катализатора, г. Относительная погрешность измерения активности составляла $\pm 8\%$.

Параметр относительной селективности S рассчитывали по формуле $S = A_6/A_3$. Чем выше параметр S , тем более эффективно работает катализатор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные измерения

Профили ТПД NH_3 для 0.2% $\text{Cu}/0.3\%$ $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и 0.2% $\text{Cu}/0.3\%$ $\text{Pd}/5\%$ $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) показаны на рис. 1, рассчитанные из профилей ТПД- NH_3 значения кислотности катализаторов приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что кислотность образцов 0.2% $\text{Cu}/0.3\%$ $\text{Pd}/5\%$ $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) меньше, чем кислот-

ность 0.2%Cu/0.3%Pd/Al₂O₃ на 45–97 мкмоль/г. При этом кислотность катализаторов изменяется в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ < < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃ (табл. 1), что согласуется с усилением основных свойств оксидов-модификаторов при переходе от CaO к BaO.

Микрофотографии ПЭМ и ПЭМ-ВР образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% МО/Al₂O₃ (М = Ca, Sr, Ba) представлены на рис. 2а–2е. На микрофотографиях ПЭМ видны черные округлые пятна, которые по данным локального ЭДА идентифицированы как металлосодержащие частицы. С помощью ПЭМ-ЭДА картирования было установлено, что на поверхности модифицированных носителей присутствуют индивидуальные частицы Pd, индивидуальные частицы Cu и биметаллические частицы PdCu. Относительное содержание моно- и биметаллических частиц составляет 20 и 80% соответственно. Данные по содержанию частиц в 0.2% Cu/0.3% Pd/5% МО/Al₂O₃ согласуются с результатами анализа ПЭМ-ЭДА катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ [13], в котором металлы были нанесены тем же способом, что и в образцах настоящей работы.

Из микрофотографий ПЭМ-ВР видно, что на поверхности образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% МО/Al₂O₃ присутствуют частицы Cu размером 4 ± 1 нм (рис. 2б). Поверхность частиц Cu содержит грань с межплоскостным расстоянием 2.06 Å, которое близко к таковому в грани Cu(111) металлической меди (JCPDS 04-0836). Индивидуальные частицы Pd имеют размер 9 ± 2 нм (рис. 2б и 2е). На поверхности Pd-частиц имеются области упорядоченных атомов с межплоскостным расстоянием 2.26 Å, которое близко к таковому в грани Pd(111) нуль-валентного палладия (JCPDS 65-6174). На поверхности биметаллических частиц наблюдаются области

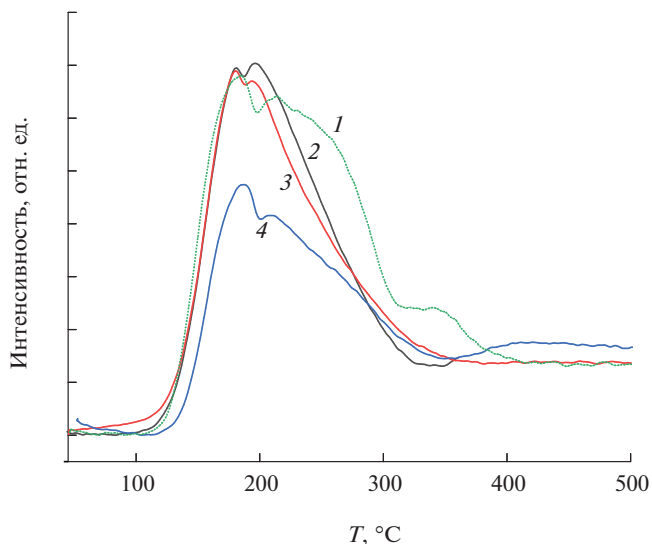


Рис. 1. Профили ТПД NH₃ образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ (1), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ (2), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ (3) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃ (4).

упорядоченных атомов с межплоскостным расстоянием 2.14 Å (рис. 2б и 2е). Значение 2.14 Å меньше такового в грани Pd(111) на поверхности частиц Pd, но больше, чем межплоскостное расстояние в грани Cu(111) частиц меди. Полученный результат можно объяснить образованием частиц PdCu-сплава [22, 23].

Средний диаметр PdCu-частиц в образцах равен 6 ± 2 нм (рис. 3а–3в, табл. 1), что согласуется с данными, найденным ранее для катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ в работе [13], и позволяет более корректно сравнивать активности модифицированных и немодифицированных Pd–Cu-систем.

РФЭ-спектры Cu2p и Pd3d образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% МО/Al₂O₃ (М = Ca, Sr, Ba) приведены на рис. 4а–4в. РФЭ-спектры меди содержат характерный дублет пиков Cu2p_{3/2} и Cu2p_{1/2}

Таблица 1. Данные о структуре и селективности Pd–Cu-катализаторов

Образец	D, нм	AS, мкмоль/г	S
0.2% Cu/0.3% Pd/Al ₂ O ₃ [13]	6	220	3.3
0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al ₂ O ₃		175	37
0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al ₂ O ₃		165	40
0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al ₂ O ₃		123	62

Примечание. D — средний размер нанесенных частиц металлов по данным ПЭМ, AS — кислотность по NH₃; S — относительная селективность, равная отношению активности по бутанолу-1 к активности по этоксиэтану.

в области 930–960 эВ. Значения $E_{\text{св}}(\text{Cu}2p_{3/2})$ для всех катализаторов равны 932.8 ± 0.1 эВ, что указывает на присутствие в них соединений $\text{Cu}(0)$ и/или $\text{Cu}(+1)$ [24]. С учетом приведенных выше данных

ПЭМ-ВР есть основания полагать, что в большей степени поверхность меди представлена атомами $\text{Cu}(0)$. РФЭ-спектры палладия содержат типичный для палладия дублет пиков $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{Pd}3d_{3/2}$.

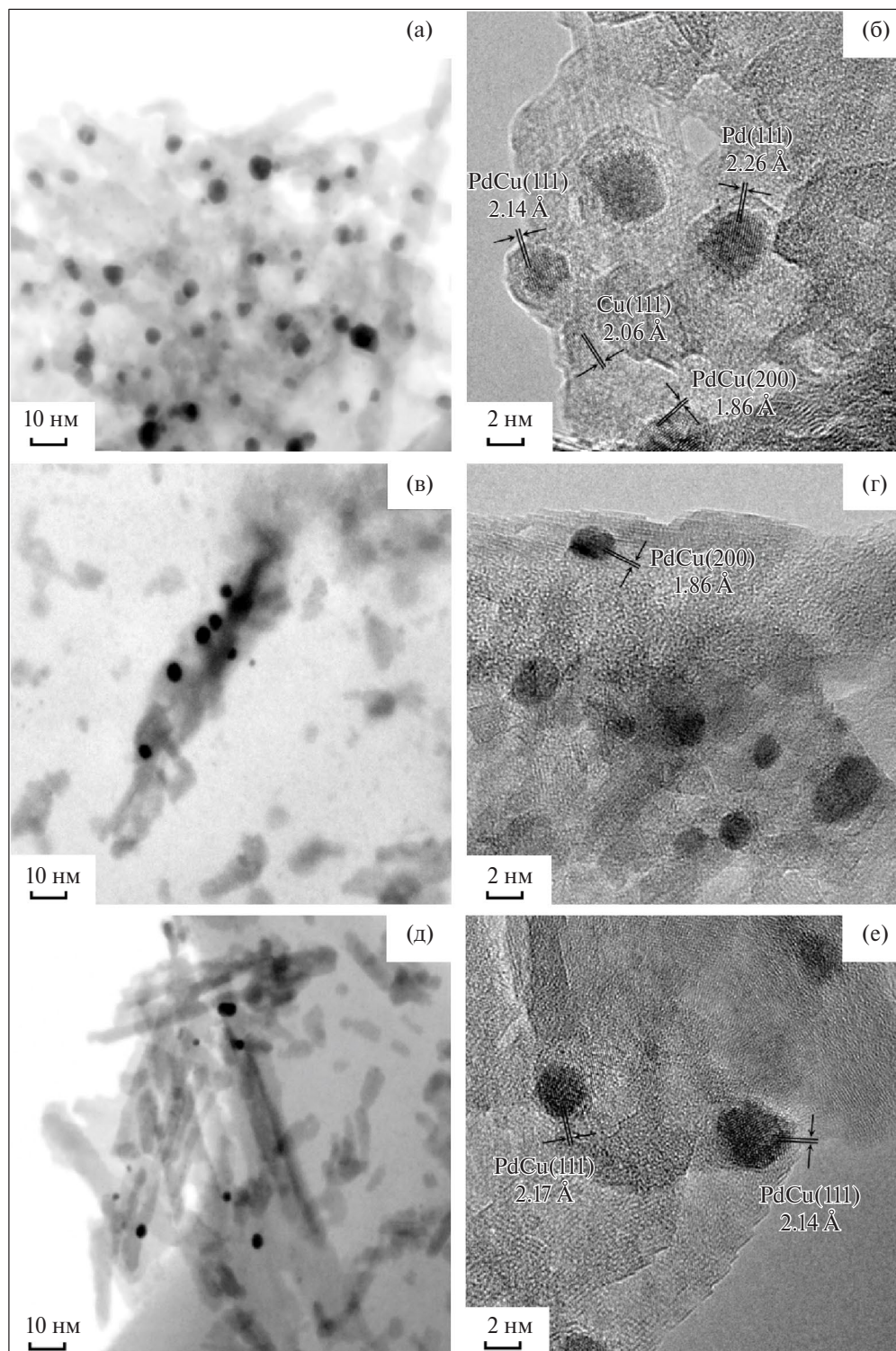


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ и ПЭМ-ВР образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ (а, б), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ (в, г) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃ (д, е).

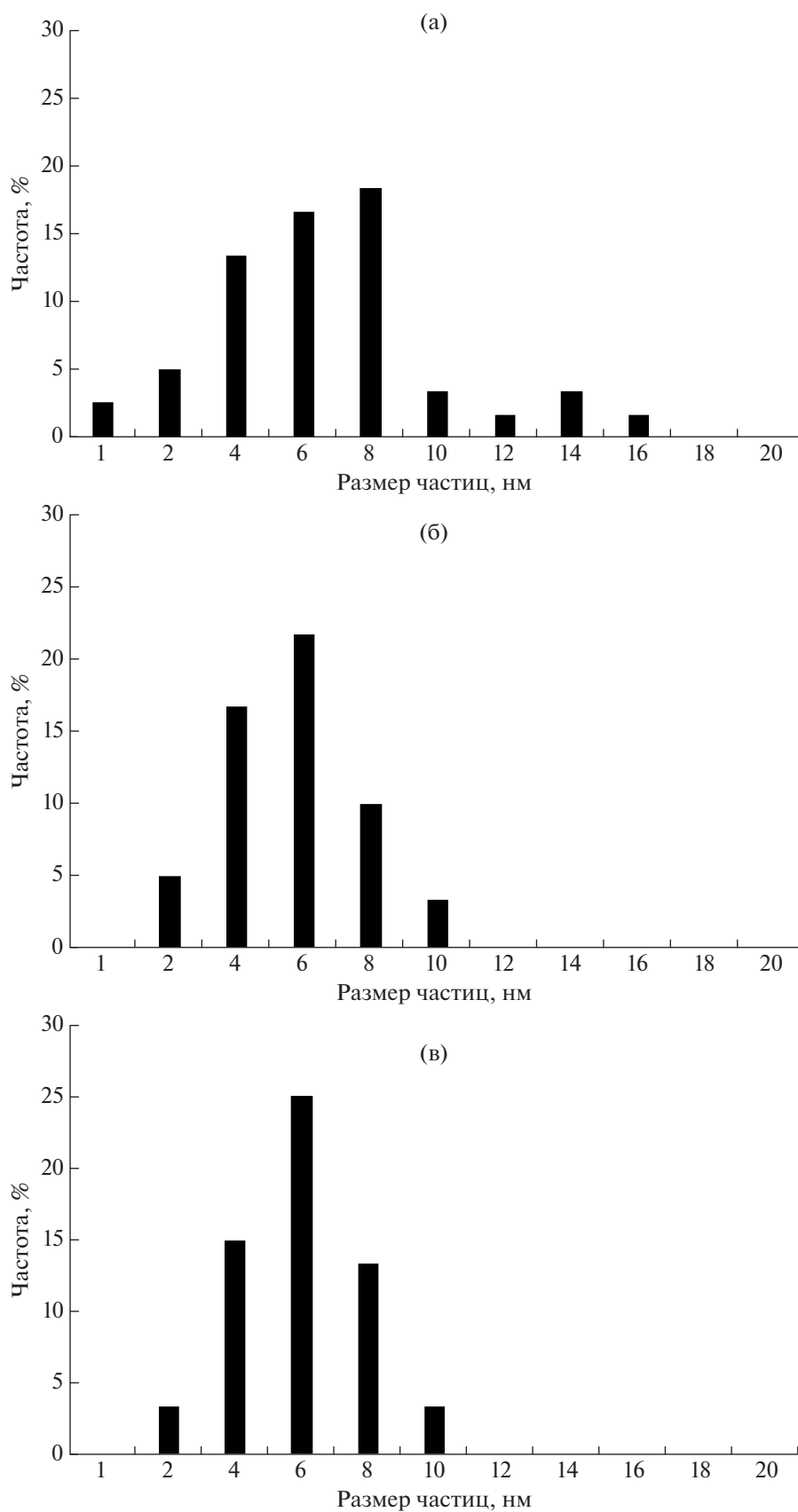


Рис. 3. Гистограммы распределения PdCu-частиц по размеру для образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ (а), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ (б) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃ (в).

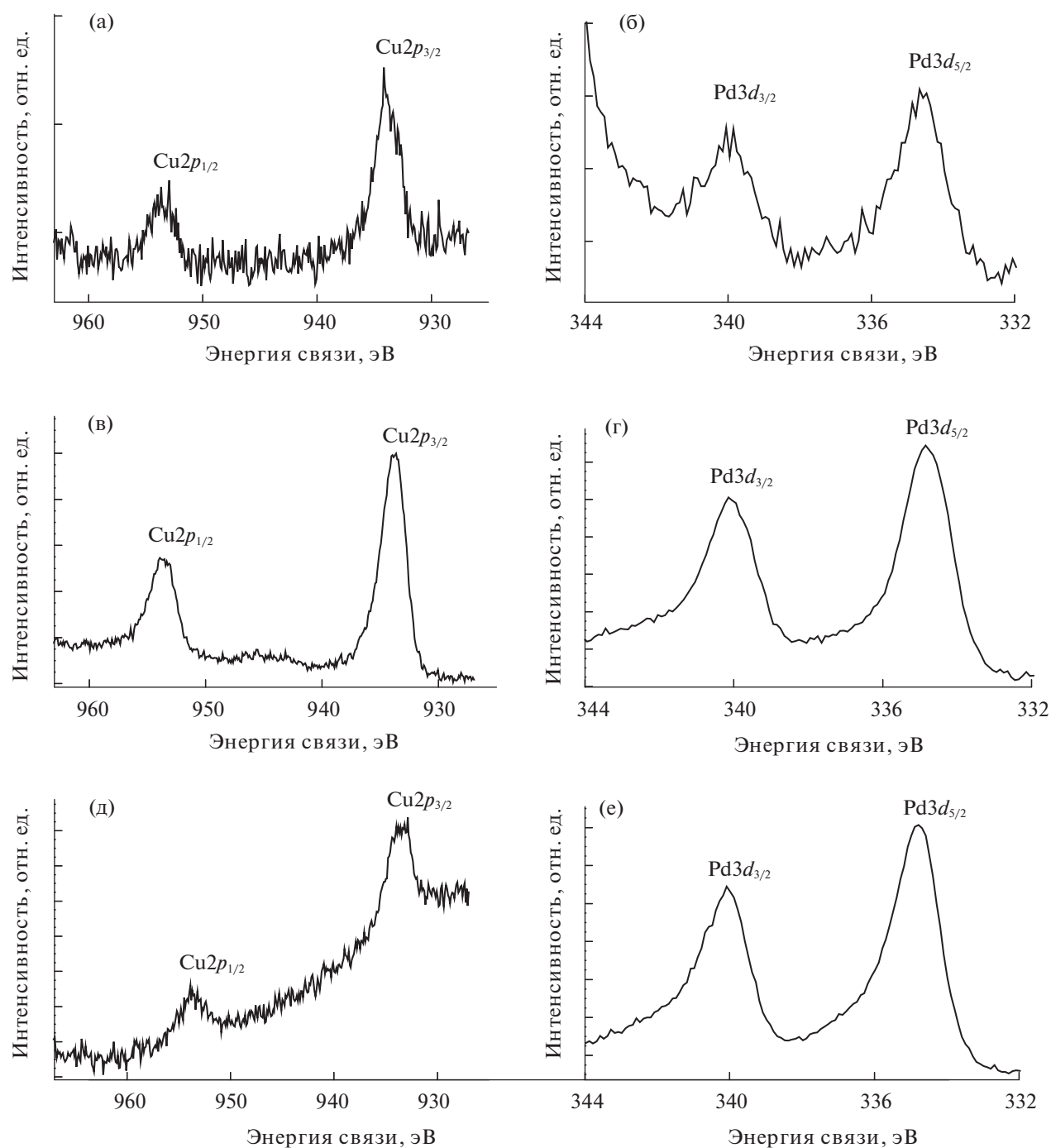


Рис. 4. РФЭ-спектры $\text{Cu}2p$ и $\text{Pd}3d$ образцов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а, б), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в, г) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (д, е).

Значения $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$ равны 334.9 ± 0.1 эВ, что свидетельствует о присутствии в образцах наночастиц $\text{Pd}(0)$ [25–33]. Интересно отметить, что в сравнении со спектрами $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11] в спектрах Pd – Cu -катализаторов, приготовленных в настоящей работе, пики $\text{Pd}3d$ смещены в сторону меньших энергий, а пики $\text{Cu}2p$ – в сторону больших энергий. Такие сдвиги в РФЭ-спек-

трах часто возникают при анализе частиц сплавов, в которых атомы металлов имеют различные значения электроотрицательности [26–29].

Кинетические измерения

По данным газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии спустя 2 ч реакции содержание бутанола-1 в продуктах реакции

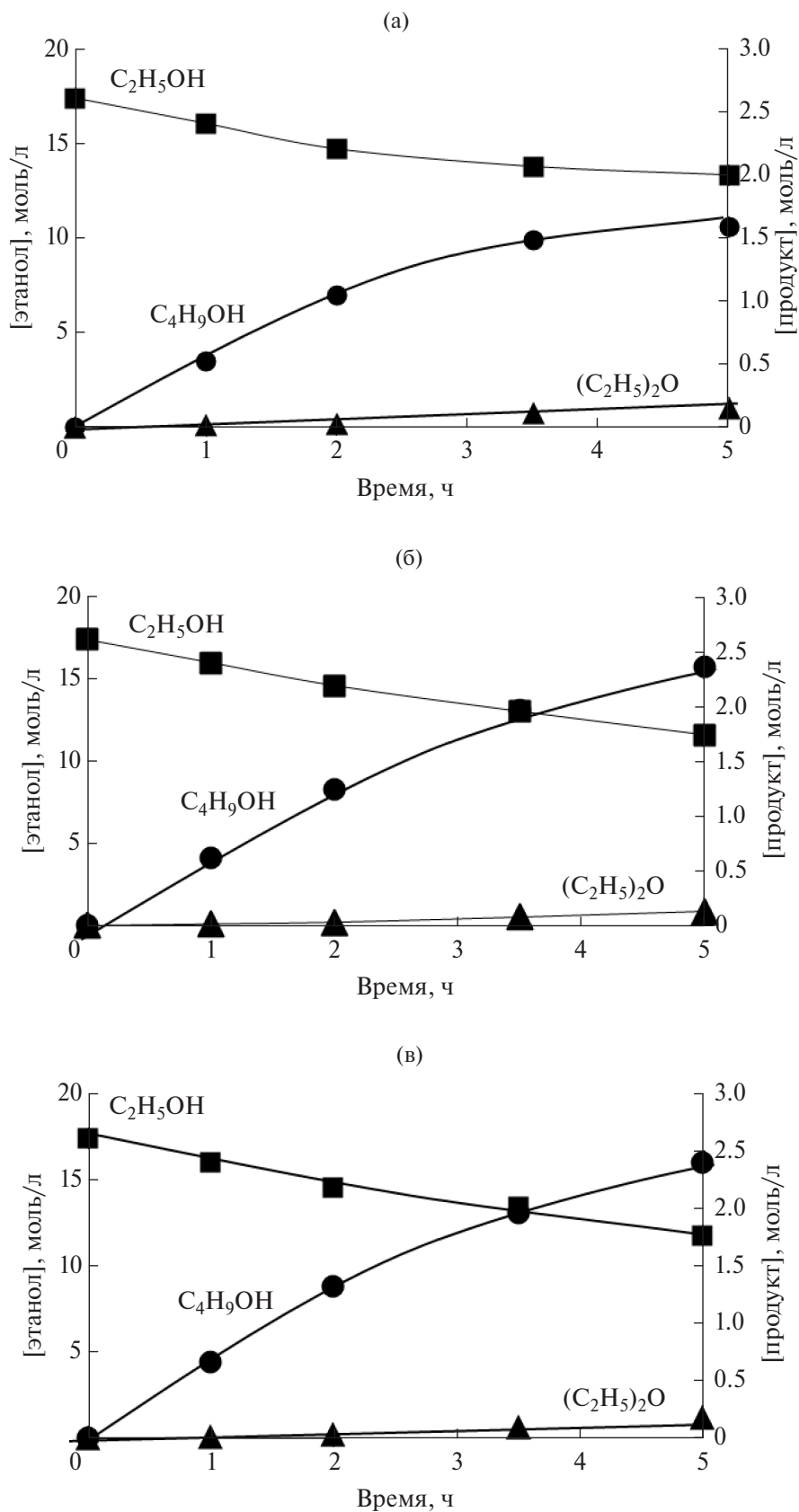


Рис. 5. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов в присутствии катализаторов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ (а), 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ (б) и 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃ (в).

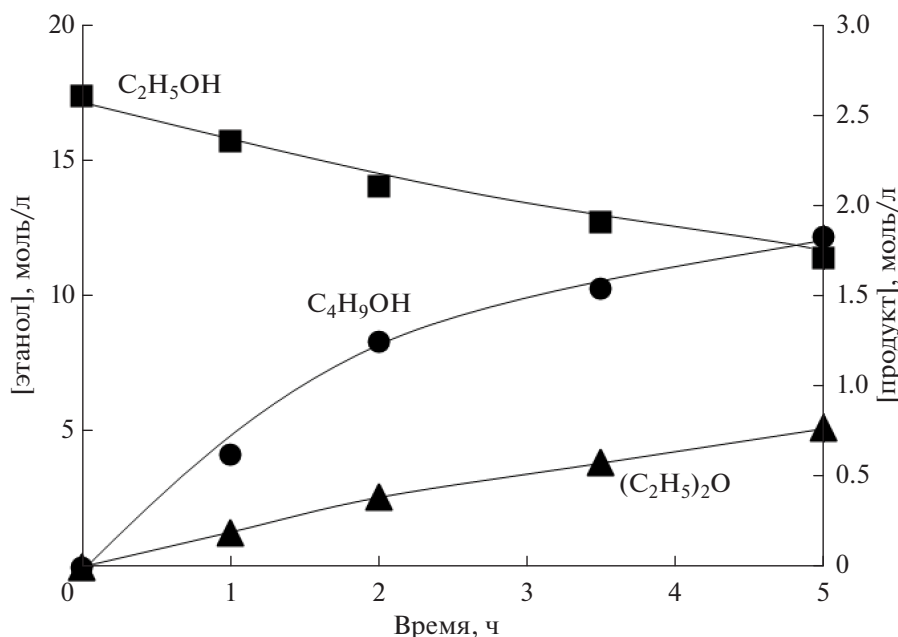


Рис. 6. Кинетические кривые расхода этанола и накопления продуктов в присутствии катализатора 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ [13].

в присутствии 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) составляет 67–77%. В составе жидкой фракции обнаружены этаналь и бутаналь (1.7–3.2%). Эти соединения являются интермедиатами целевого процесса по известному механизму, включающему дегидрирование этанола в этаналь, конденсацию этанала в 2-бут-2-еналь и гидрирование 2-бут-2-енала в бутанол-1 [3–4]. В смеси продуктов идентифицированы этоксиэтан (4–5%), а также сложные эфиры (этилацетат, диэтоксиэтан, этоксибутан, этилбутират, бутилацетат и др), разветвленные насыщенные спирты (2-этилбутанол, 2-этилгексанол) и углеводороды C₅₊ различного строения (1–1.5%). Количество образующихся газообразных продуктов на порядок меньше, чем количество продуктов в жидкой органической фракции. В составе газов преобладают водород, метан и CO, кроме того, в небольших концентрациях содержатся углеводороды C₁–C₄ и CO₂.

Близкие составы реакционной смеси в присутствии Pd–Cu-образцов, приготовленных в настоящей работе и исследованных ранее систем Pd–Cu/Al₂O₃ [11–13] позволяют сделать вывод о том, что введение основного модификатора M в состав биметаллических образцов не приводит к изменению механизмов образования продуктов. Полученный результат позволяет более корректно оценивать эффективность работы модифицированных и немодифицированных систем.

Кинетические кривые расхода этанола и накопления основных продуктов в присутствии катализаторов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba) приведены на рис. 5а–5в. Аналогичные зависимости для изученного ранее образца 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ [13] показаны на рис. 6. Из рисунков видно, что с течением времени в смеси концентрация этанола снижается, а концентрации бутанола-1 и этоксиэтана растут. Рассчитанная при 2–11% конверсии этанола скорость образования бутанола-1 на образцах 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al₂O₃ равна 0.6 ± 0.1 моль л^{–1} ч^{–1}, что сопоставимо с соответствующим показателем на 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ (0.63 моль л^{–1} ч^{–1}). Это связано с наличием во всех катализаторах примерно одинакового количества активных центров Pd⁰–M_xO_y целевой реакции. Начальные скорости образования этоксиэтана в присутствии катализаторов 0.2% Cu/0.3% Pd/5% MO/Al₂O₃ и 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ составляют 0.015 ± 0.04 и 0.2 моль л^{–1} ч^{–1} соответственно. Полученный результат обусловлен модификацией носителя оксидами CaO, SrO и BaO, что приводит к снижению кислотности катализатора (табл. 1) и резко уменьшает скорость образования этоксиэтана.

Рассчитанные из кинетических данных параметры селективности S приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что S меняется в ряду: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ << 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ ≈ 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ <

$< 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что коррелирует с изменением кислотности катализаторов в том же ряду (табл. 1). Из полученной корреляции следует, что наиболее эффективный модификатор Pd–Cu-катализатора — это BaO. Введение его в состав каталитической системы $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет снизить скорость образования этоксиэтана примерно в 20 раз и при этом сохранить относительно высокую скорость образования целевого продукта бутанола-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что модификация Al_2O_3 оксидами щелочно-земельных металлов приводит к изменению кислотности катализаторов в ряду: $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, что согласуется с ростом основных свойств оксидов-модификаторов при переходе от CaO к BaO. Осаждение на поверхность модифицированных носителей $0.2\% \text{ Cu}$ и $0.3\% \text{ Pd}$ приводит к формированию высокой плотности биметаллических частиц размером 6 нм, содержащих атомы Cu^0 и Pd^0 .

Начальная скорость образования бутанола-1 на катализаторе $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/5\% \text{ MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (М = Ca, Sr, Ba) равна 0.6 ± 0.1 моль $\text{л}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, что сопоставимо с аналогичным показателем для $0.2\% \text{ Cu}/0.3\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и объясняется наличием во всех катализаторах примерно одинакового количества активных центров $\text{Pd}^0\text{—M}_x\text{O}_y$ целевой реакции. Использование в составе Pd–Cu-катализатора модифицированного носителя $5\% \text{ BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет снизить скорость образования этоксиэтана примерно в 20 раз при сохранении высокой скорости образования целевого продукта бутанола-1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены в рамках государственного задания МГУ (номер ЦИТИС АААА-А21-121011590090-7) и Государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра коллективного пользования МГУ “Нанохимия и наноматериалы” К.И. Маслакову, С.В. Максимова и С.В. Дворяку за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Про-

граммой развития МГУ. Так же авторы благодарят Д.И. Эжжеленко за помощь в обсуждении и оформлении результатов работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Николаев С.А. — концептуализация, проведение исследований методами ПЭМ, РФЭС, адсорбции N_2 , обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Чистяков А.В. — проведение каталитических тестов, проведение исследований методом ТПД- NH_3 , обсуждение результатов.

Цодиков М.В. — обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Багдатов Р.А. — синтез катализаторов, обсуждение результатов, подготовка иллюстративных материалов статьи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Николаев Сергей Александрович, <http://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Чистяков Андрей Валерьевич, <http://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Цодиков Марк Вениаминович, <http://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Багдатов Руслан Айдынович, <http://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J., Lin K.Y.A. Bio-Butanol Production on Heterogeneous Catalysts: A Review // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2024. V. 157. Art. 105421. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105421>
2. Choi H., Han J., Lee J. Renewable butanol production via catalytic routes // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2021. V. 18. № 22. Art. 11749. <https://doi.org/10.3390/ijerph182211749>
3. Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Voort P.V.D., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3876. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>
4. Kozłowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // ACS Catal. 2013. V. 3. № 7. P. 1588. <https://doi.org/10.1021/cs400292f>

5. Tseng K.N.T., Lin S., Kampf J.W., Szymczak N.K. Upgrading ethanol to 1-butanol with a homogeneous air-stable ruthenium catalyst // *Chem. Commun.* 2016. V. 52. № 14. P. 2901. <https://doi.org/10.1039/C5CC09913G>
6. Xie Y., Ben-David Y., Shimon L.J.W., Milstein D. Highly Efficient Process for Production of Biofuel from Ethanol Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 29. P. 9077. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05433>
7. Koda K., Matsu-ura T., Obora Y., Ishii Y. Guerbet Reaction of Ethanol to *n*-Butanol Catalyzed by Iridium Complexes // *Chem. Lett.* 2009. V. 38. № 8. P. 838. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.838>
8. Wang Z., Yin M., Pang J., Li X., Xing Y., Su Y., Liu S., Liu X., Wu P., Zheng M., Zhang T. Active and stable Cu doped NiMgAlO catalysts for upgrading ethanol to *n*-butanol // *J. Energy Chem.* 2022. V. 72. P. 306. <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2022.04.049>
9. Li S., Han X., An H., Zhao X., Wang Y. Повышение стабильности Ni/TiO₂-катализаторов в реакции конденсации этанола Гербе: влияние второго металлического компонента // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 5. С. 581. (Li S., Han X., An H., Zhao X., Wang Y. Improving the Catalytic Stability of Ni/TiO₂ for Ethanol Guerbet Condensation: Influence of Second Metal Component // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 5. P. 632.) <https://doi.org/10.1134/S0023158421050025>
10. Эзжзеленко Д.И., Николаев С.А., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Цодиков М.В. Механизм дезактивации палладиевых катализаторов конверсии этанола в бутанол // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 3. С. 405. (Ezzhelenko D.I., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Tsodikov M.V. Deactivation Mechanism of Palladium Catalysts for Ethanol Conversion to Butanol // *Pet. Chem.* 2021. V. 61. P. 504.) <https://doi.org/10.1134/S0965544121050017>
11. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжзеленко Д.И., Кротова И.Н. Влияние промотора М (М = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd-M/Al₂O₃ катализаторов конверсии этанола в α-спирты // *Кинетика и Катализ.* 2020. Т. 61. № 6. С. 864. (Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the activity of Pd-M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α-alcohols // *Kinet. Catal.* 2020. V. 61. P. 955.) <https://doi.org/10.1134/S0023158420060117>
12. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Shilina M.I. PdCu nanoalloy supported on alumina: A stable and selective catalyst for the conversion of bioethanol to linear α-alcohols // *Catal. Today.* 2021. V. 379. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.061>
13. Эзжзеленко Д.И. Закономерности каталитического действия моно- и биметаллических Pd-наноконструкций в превращении этанола в бутанол-1. Автореферат дисс. ... к. х. н. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 2022. С. 27.
14. Мамбетова М.М., Ергазиева Г.Е., Досумов К. Термоконверсия этанола на оксидах Al₂O₃ и SiO₂ // *Вестник КазНУ. Серия химическая.* 2022. Т. 104. № 1. С. 22. (Mambetova M. M., Yergazyeva G. E., Dossumov K. Thermoconversion of ethanol on Al₂O₃ and SiO₂ oxides // *Chem. Bull. Kaz. Nat. Univ.* 2022. V. 104. № 1. P. 22.) <https://doi.org/10.15328/cb1227>
15. Rubio-Rueda J.A., Quevedo-Hernandez J.P., López M.B., Galindo J.F., Hincapié-Triviño G. Mg/Al and Cu-Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites as catalysts to produce 1-butanol from ethanol // *Mol. Catal.* 2024. V. 569. Art. 114528. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.114528>
16. Frolich I K., Malina I J., Hájek I M., Mück I J., Kocík J. The utilization of bio-ethanol for production of 1-butanol catalysed by Mg–Al mixed metal oxides enhanced by Cu or Co // *Clean Technol. Environ. Policy.* 2024. V. 26. № 1. P. 79. <https://doi.org/10.1007/s10098-023-02581-5>
17. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 251. P. 337. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00363-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6)
18. Marcu I.C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M–Mg–Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors // *Catal. Lett.* 2013. V. 143. P. 23. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0935-9>
19. Mück J., Kocík J., Hájek M., Tišler Z., Frolich K., Kašpárek A. Transition metals promoting Mg–Al mixed oxides for conversion of ethanol to butanol and other valuable products: Reaction pathways // *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 626. Art. 118380. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118380>
20. Perrone O.M., Lobefaro F., Aresta M., Nocito F., Boscolo M., Dibenedetto A. Butanol synthesis from ethanol over CuMgAl mixed oxides modified with palladium(II) and indium(III) // *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 177. P. 353. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.006>
21. Xiao Y., Zhan N., Li J., Tan Y., Ding Y. Highly Selective and Stable Cu Catalysts Based on Ni–Al Catalytic Systems for Bioethanol Upgrading to *n*-Butanol // *Molecules.* 2023. V. 28. № 15. Art. 5683. <https://doi.org/10.3390/molecules28155683>
22. Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B.H., Luo J., Zhong C.J. Preparation of PdCu alloy nanocatalysts for nitrate hydrogenation and carbon monoxide oxidation // *Catalysts.* 2016. V. 6. P. 96–110. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>
23. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. The effect of H₂ treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for

- low-temperature CO oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. V. 208. P. 116. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.038>
24. Biesinger M.C., L.W.M. Lau, Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. P. 887. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2010.07.086>
 25. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 97. № 1–2. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
 26. Sengar S.K., Mehta B.R., Govind. Size and alloying induced shift in core and valence bands of Pd–Ag and Pd–Cu nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. № 12. P. 124301. <https://doi.org/10.1063/1.4869437>
 27. Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Ключин А.Ю., Просвиринов И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И. Исследование модельных катализаторов Pd–Cu/ВОПГ и Pd–Ag/ВОПГ в реакциях окисления СО и метанола в субмиллибарном диапазоне давлений // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 6. С. 806. (Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Klyushin A.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Pd–Cu/HOPG and Pd–Ag/HOPG model catalysts in CO and methanol oxidations at submillibar pressures // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 6. P. 832.) <https://doi.org/10.1134/S0023158419060107>
 28. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharkova P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 501. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
 29. Riittonen T., Toukoniitty E., Madnani D.K., Leino A.R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide — the effect of the active metal on the selectivity // *Catalysts.* 2012. V. 2. P. 68. <https://doi.org/10.3390/catal2010068>
 30. Di L., Xu W., Zhan Z., Zhang X. Synthesis of alumina supported Pd–Cu alloy nanoparticles for CO oxidation via a fast and facile method // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 71854. <https://doi.org/10.1039/C5R-13813B>
 31. Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B.H., Luo J., Zhong C.J. Preparation of PdCu alloy nanocatalysts for nitrate hydrogenation and carbon monoxide oxidation // *Catalysts.* 2016. V. 6. № 7. P. 96. <https://doi.org/10.3390/catal6070096>
 32. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Adaptivity of depth distribution of two metals in Pd–Ag/HOPG catalyst to external conditions in the course of mild CO oxidation // *Surf. Interfaces.* 2023. V. 41. Art. 103255. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103255>
 33. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Yu., Bukhtiyarov V.I. A mild post-synthesis oxidative treatment of Pd–In/HOPG bimetallic catalysts as a tool of their surface structure fine tuning // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 571. Art. 151350. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151350>

Effect of Modifier M (M = Ca, Sr, Ba) on Pd–Cu/MO/Al₂O₃ Catalysts Selectivity of in the Ethanol Conversion to 1-Butanol

S. A. Nikolaev¹, R. A. Bagdatov^{2, *}, A. V. Chistyakov²,
and M. V. Tsodikov²

¹Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow, 119991 Russia

²Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
29 Leninsky Prospect, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: bagdatov.ruslan@yandex.ru

Pd–Cu/MO/Al₂O₃ catalysts (M = Ca, Sr, Ba; [M] = 5 wt.%; [Pd] = 0.3 wt.%; [Cu] = 0.2 wt.%) were synthesized via impregnation. Transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy revealed that the deposition of copper and palladium on the MO/Al₂O₃ surface results in the formation of high-density Pd⁰–Cu⁰ active particles with an average size of 6 nm. It was shown that at 275°C, the selectivity of 1-butanol formation from ethanol varies as follows: 0.2% Cu/0.3% Pd/Al₂O₃ << 0.2% Cu/0.3% Pd/5% CaO/Al₂O₃ ≈ 0.2% Cu/0.3% Pd/5% SrO/Al₂O₃ < 0.2% Cu/0.3% Pd/5% BaO/Al₂O₃. This trend correlates with changes in the acidity of the catalysts in the same order. Based on kinetic data, it was established that the use of a 5% BaO/Al₂O₃ support in the Pd–Cu catalyst composition allows for a ~20-fold reduction in the rate of formation of the by-product diethyl ether while maintaining a high rate of 1-butanol formation.

Keywords: Pd, Cu, nanoparticles, ethanol, 1-butanol, ethanol condensation, modifier, alkaline earth metal oxides, selectivity

FUNDING

The research was carried out within the framework of the state assignment of Moscow State University (number CITIS AAAA-A21-121011590090-7) and the State Program of the TIPS RAS.

УДК 544.478.13+546.98:546.181.1

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА АНТРАХИНОНОВЫМ МЕТОДОМ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫХ ЧАСТИЦ

© 2024 г. Л. Б. Белых^a, *, Т. А. Корнаухова^a, Н. И. Скрипов^a,
Е. А. Миленькая^a, А. А. Мальцев^a, Ф. К. Шмидт^a

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

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

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

После доработки 10.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Изучены свойства Pd–P-катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 в H- и Na-формах, в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона в мягких условиях. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа определен размер и фазовый состав Pd–P-частиц. Установлено промотирующее действие фосфора на дисперсность палладиевых катализаторов и выход H₂O₂. Рассмотрено влияние декатионированной формы цеолитного носителя на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона. Показано, что нанесение Pd на цеолит HZSM-5 увеличивает вклад гидрогенолиза 2-этил-9,10-антрагидрохинона, снижая выход H₂O₂. Модифицирование фосфором палладиевых катализаторов значительно подавляет оба побочных процесса: насыщение ароматических колец и гидрогенолиз связи C–OH 2-этил-9,10-антрагидрохинона. С ростом отношения P : Pd от 0 до 1.0 выход H₂O₂ возрастает от 72–77 до 92–99%. Обсуждаются основные причины промотирующего действия фосфора.

Ключевые слова: пероксид водорода, 2-этил-9,10-антрахинон, гидрирование, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ

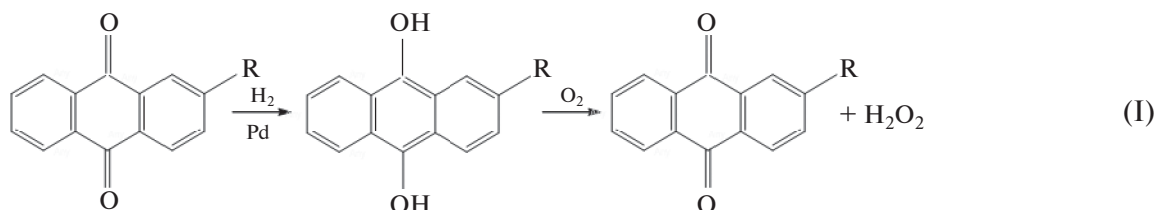
DOI: 10.31857/S0453881124060063, EDN: QJGPPQ

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода как “зеленый” окислитель находит широкое применение в различных областях: целлюлозно-бумажной, текстильной, электронной промышленности, в производстве синтетических моющих средств, оксида пропилена, для обеззараживания сточных вод и др. [1]. Из-за развития отраслей, использующих H₂O₂,

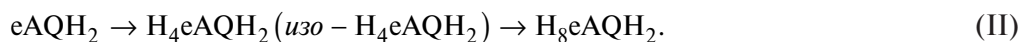
и перехода на бесхлорные технологии ежегодное потребление H₂O₂ возрастает в среднем на 3–4%: от 1 млн тонн в 1970 г. до 6 млн тонн в 2020 г. К настоящему времени разработаны химические, электрохимические, ферментативные или фотокаталитические способы получения пероксида водорода [2]. Среди трех основных промышленных методов синтеза H₂O₂ (электрохимический – 30 тыс. тонн H₂O₂ в год [2], автоокисление изо-пропанола – ≈77.9 тыс. тонн H₂O₂ в год (РФ) [3] и метод Ридла–Пфлейдера (или автоокисления антрахинона) [2]), около 98% производимого в мире H₂O₂ приходится на антрахиноновый способ [4, 5]. Ключевой стадией антрахинонового процесса является селективное гидрирование 2-этил-9,10-антрахинона (eAQ) в 2-этил-9,10-антрагидрохинон (eAQH₂). Последний легко окисляется кислородом воздуха до H₂O₂ с восстановлением исходного субстрата и возвратом рабочего раствора eAQ в колонну синтеза [5]:

Сокращения и обозначения: ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; РФА – рентгенофазовый анализ; МС ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; eAQ – 2-этил-9,10-антрахинон; eAQH₂ – 2-этил-9,10-антрагидрохинон; H₄eAQH₂ – 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-антрагидрохинон; изо-H₄eAQH₂ – 2-этил-1,2,3,4-тетрагидро-9,10-антрагидрохинон; H₈eAQH₂ – 2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-9,10-антрагидрохинон; eAN – 2-этил-9(10)-антроны; N,N-диметилформамид – ДМФА; Pd(асас)₂ – бис-(ацетилацетонат) палладия; TOF – частота оборотов; a – каталитическая активность в расчете на весь палладий; D_{ПЭМ} – дисперсность, определенная из данных просвечивающей электронной микроскопии; d_{ПЭМ} – среднеповерхностный диаметр частиц.



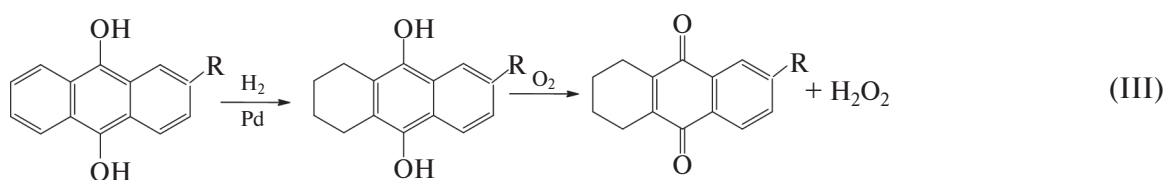
Однако гидрирование алкилантрахинонов относится к сложным последовательно-параллельным процессам, в которых наряду с восстановлением карбонильной группы еАQ протекают различные побочные реакции, приводящие преимущественно к так называемым “неактивным хинонам” [5, 6]. К первой группе побочных процессов относится насыще-

ние ароматических колец в 2-этил-9,10-антрагидрохиноне с образованием двух изомеров: 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-9,10-антрагидрохинона (H_4eAQH_2) и 2-этил-1,2,3,4-тетрагидро-9,10-антрагидрохинона (изо- H_4eAQH_2), последующее гидрирование которых приводит к 2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-9,10-антрагидрохинону (H_8eAQH_2):



Ко второй группе побочных процессов относится гидрогенолиз связи C—OH в $eAQH_2$ с образованием изомеров: 2-этил-9(10)-антронов (eAN). В результате дальнейшего гидрогенолиза 2-этил-9(10)-антронов в реакционной системе может накапливаться 2-этилантрацен, а при насыщении ароматических колец 2-этил-9(10)-антронов и 2-этилантрацена — 2-этил-5,6,7,8-тетра-

гидро-9-антрон, 2-этил-5,6,7,8-тетрагидро-10-антрон, 2-этил-9,10-ди-гидроантрацен и 2-этил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен, 2-этил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен соответственно [7]. Среди перечисленных продуктов превращения еАQ только два из них — $eAQH_2$ и H_4eAQH_2 , так называемые “активные хиноны” — способны окисляться, давая H_2O_2 (уравнения (I), (III)):



Несмотря на столь широкое многообразие возможных побочных соединений, снижающих выход H_2O_2 , из-за различий в скоростях этих реакций в реакционной системе в основном преобладают H_4eAQH_2 (изо- H_4eAQH_2) и 2-этил-9(10)-антроны. В присутствии немодифицированных Pd-катализаторов константы скоростей реакций $eAQH_2 \rightarrow H_4eAQH_2$ и $eAQH_2 \rightarrow H_8eAQH_2$ различаются в 290 раз, а константы скоростей образования антронов обычно в 5–6 раз меньше скоростей превращения $eAQH_2$ в H_4eAQH_2 (изо- H_4eAQH_2) [8]. В промышленности для снижения вклада по-

бочных процессов гидрирование еАQ проводят на 60% [5]. Из-за высоких капитальных и эксплуатационных расходов на процесс автоокисления антрахинона текущая рыночная стоимость H_2O_2 не может конкурировать с ценой хлора [9], а метод экономически целесообразен только для крупнотоннажных производств с производительностью установки не менее 40 тонн в год [10]. Поэтому разработка новых или повышение эффективности известных катализаторов гидрирования алкилантрахинонов остается актуальной научной задачей.

К наиболее распространенным катализаторам гидрирования алкилантрахинонов относятся системы на основе палладия и никеля. Никелевые системы — катализаторы первого поколения синтеза H_2O_2 антрахиноновым методом — из-за низкой селективности в результате избыточного гидрирования eAQ, быстрой дезактивации и пирофорности никеля Ренея практически перестали использовать в промышленных масштабах. Хотя отдельные заводы все еще применяют никель Ренея [5]. В настоящее время наибольшее распространение в антрахиноновом методе синтеза H_2O_2 получили системы на основе палладия, в частности, Pd/Al₂O₃ [11, 12]. Однако и этом случае не удается полностью избежать образования побочных продуктов.

Все более популярной тенденцией повышения эффективности Pd-катализаторов гидрирования алкилантрахинонов становится замена монометаллических систем на биметаллические сплавы (Pd–M, M = Ru [13], Co, Ag и Cu [14]), регулирование дисперсности и формы кристаллитов Pd [15, 16], варьирование кислотности и гидрофобности носителя [12, 17, 18], изменяющие соотношение скоростей побочных процессов. В последние годы все чаще используют *p*-элементы (P, S) как для модифицирования палладийсодержащих частиц [19–21], так и носителя [22–24].

Ранее на примере коллоидных растворов Pd–P-частиц нами было установлено, что введение фосфора в кристаллическую решетку палладия повышает селективность гидрирования eAQ по активным хинонам и, как следствие этого, выход H_2O_2 с 69 до 93–97%, но на порядок уменьшает их каталитическую активность [6]. Модифицирующее действие фосфора на селективность гидрирования eAQ могло быть результатом обогащения поверхности Pd–P-частиц электронодефицитным палладием [25] и/или структурной неупорядоченностью частиц Pd–P-катализаторов, влияющей на конфигурацию адсорбированных молекул субстратов и, как следствие, на теплоту адсорбции. Нанесение Pd–P-частиц на угольный носитель позволило увеличить активность в 5 раз без падения селективности по целевому продукту в результате роста дисперсности катализатора [26]. Однако угольный носитель, являясь относительно инертной подложкой, слабо удерживал Pd–P-частицы на поверхности. Во времени наблюдалась дезактивация катализатора, обусловленная, преимущественно, вымыванием Pd–P-частиц в раствор [27].

Цель настоящей работы заключалась в установлении влияния природы носителя (ZSM-5 в Na- и H-форме) и структурной упорядоченности Pd–P-частиц на свойства катализаторов Pd–*n*P/NaZSM-5 и Pd–*n*P/HZSM-5, используемых в виде структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии и кристаллических фосфидов палладия в гидрировании 2-этил-9,10-антрахинона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Реагенты (ацетилацетон, фосфор), растворители (бензол, *N,N*-диметилформамид (ДМФА), толуол, октанол-1) предварительно очищали по стандартным методикам [28]. Pd(acac)₂ синтезировали по методике [29], перекристаллизовывали из ацетона.

Белый фосфор непосредственно перед применением механически очищали от поверхностных продуктов окисления и промывали безводным бензолом. Раствор белого фосфора в бензоле готовили и хранили в инертной атмосфере в сосуде типа “палец”, конструкция которого предусматривает вакуумирование и заполнение аргоном.

В качестве носителя применяли цеолит NaZSM-5 и его декатионированную форму HZSM-5 (удельная поверхность — 340 м²/г, общий объем пор — 0.19 см³/г, объем микропор — 0.14 см³/г, средний диаметр пор — 2.2 нм), который перед получением катализатора предварительно прокаливали в муфеле при 500°C в течение 4 ч.

Примеры проведения экспериментов

Пример 1 (0.5%Pd/NaZSM-5). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(acac)₂ (0.0144 г, 4.73×10^{-5} моль) и цеолит NaZSM-5 (1 г), добавляли растворитель — ДМФА (50 мл) — и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали Pd(acac)₂ водородом при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 6 ч. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10600$ л моль⁻¹ см⁻¹). После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход составил

0.9358 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 0.37. Условное обозначение: **0.5%Pd/NaZSM-5**. Аналогичным образом получали катализаторы с содержанием Pd, равным 1 и 3 мас. %. Условное обозначение **1%Pd/NaZSM-5** и **3%Pd/NaZSM-5** соответственно. Выход образца 1%Pd/NaZSM-5 — 0.9745 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 0.9. Выход образца 3%Pd/NaZSM-5 — 0.9974 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.5.

Пример 2 (3%Pd–0.3P/NaZSM-5). Для приготовления катализатора с начальным отношением P : Pd = 0.3, содержащего 3 мас. % Pd, в предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(асас)₂ (0.0898 г, 2.95×10^{-4} моль) и цеолит NaZSM-5 (1 г), добавляли растворитель — ДМФА (50 мл) — и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. В реакционную смесь по каплям добавляли предварительно полученный раствор белого фосфора в бензоле (2 мл, 0.9×10^{-4} моль), наблюдали изменение цвета раствора от желтого до темно-коричневого цвета. Перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре. Затем поднимали температуру до 80°C, создавали давление водорода 2 атм и перемешивали реакционную смесь до полного восстановления Pd(асас)₂ водородом в течение 15 мин. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10600$ л моль⁻¹ см⁻¹). После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход составил 1.0350 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.61, P — 0.28. Условное обозначение: **3%Pd–0.3P/NaZSM-5**. Аналогичным образом получали катализаторы с начальным отношением P : Pd = 0.7 и 1.0. Условное обозначение **3%Pd–0.7P/NaZSM-5** и **3%Pd–1.0P/NaZSM-5** соответственно. Выход образца 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 составил 1.0740 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.43, P — 0.56. Выход образца 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 равен 0.8848 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 1.73, P — 0.65.

Пример 3 (1%Pd/HZSM-5). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом термостатированный стеклянный сосуд помещали навеску Pd(асас)₂ (0.0289 г, 9.494×10^{-5} моль) и цеолит HZSM-5 (1 г), добавляли растворитель — толуол (50 мл) — и перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре. Затем восстанавливали Pd(асас)₂ водородом при 80°C

и давлении водорода 2 атм в течение 15 мин до количественного превращения Pd(асас)₂. Контроль осуществляли методом УФ-спектроскопии по полосе поглощения 330 нм. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. Выход составил 0.9725 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 0.74. Условное обозначение: **1%Pd/HZSM-5**.

Пример 4 (3%Pd–0.3P/HZSM-5). Pd–P-катализаторы на декатионированной форме цеолита ZSM-5 получали в среде толуола, т.к. высокая седиментационная устойчивость Pd–P-частиц в ДМФА затрудняла их нанесение на цеолит HZSM-5. Поэтому в качестве основного растворителя для синтеза катализаторов был выбран толуол. Pd–P-катализаторы в среде толуола получали восстановлением Pd(асас)₂ (0.0887 г, 2.9134×10^{-4} моль) водородом в среде толуола (50 мл) в присутствии белого фосфора (P : Pd = 0.3 или 1.0) и цеолита HZSM-5 (1 г). Процесс вели при 80°C и давлении водорода 2 атм в течение 20 мин до количественного превращения Pd(асас)₂ и обесцвечивания раствора. После охлаждения реакционной системы в атмосфере аргона суспензию переносили в трехгорлую колбу. Образец катализатора отделяли декантацией в аргоне, промывали бензолом и высушивали 3 ч при 60°C/2 Торр. При P : Pd = 0.3 выход составил 1.0031 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.77, P — 0.19. Условное обозначение: **3%Pd–0.3P/HZSM-5**. При P : Pd = 1.0 время восстановления — 50 мин, выход — 0.9385 г. Элементный анализ, мас. %: Pd — 2.83, P — 0.59. Условное обозначение: **3%Pd–1.0P/HZSM-5**.

Пример 5 (гидрирование eAQ). В предварительно вакуумированный и заполненный водородом стеклянный термостатированный реактор периодического действия в токе водорода вносили навеску катализатора (2×10^{-5} моль Pd), смешанный растворитель (октанол-1 (10 мл)—толуол (7 мл)), температуру поднимали до 50°C, шприцом вводили 3 мл толуольного раствора 2-этил-9,10-антрахинона (0.5 г, 2.116 ммоль) и создавали давление водорода 2 атм. Гидрирование проводили при интенсивном перемешивании, исключаящем протекание реакции в диффузионной области. Контроль за реакцией осуществляли по поглощению водорода с помощью манометра, а также методами УФ-спектроскопии и газожидкостной хроматографии (ГЖХ), отби-

рая пробы на анализ после поглощения 1 или 1.2 моль H_2 /моль eAQ .

Скорость гидрирования eAQ до $eAQH_2$ рассчитывали по углу наклона прямых участков кинетических кривых в диапазоне поглощения водорода 0.1–0.3 моль H_2 на моль субстрата. Расчет частоты оборотов (TOF) проводили по формулам (1)–(3):

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

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

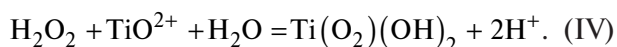
$$D_{ПЭМ} = \frac{6M_{Pd}}{\rho_{Pd} \times d_{ПЭМ} \times A_{Pd} \times N_A}, \quad (2)$$

где M_{Pd} и A_{Pd} — атомная масса Pd (г/моль) и площадь поверхности атома Pd (м² _{Pd поверх.}/атом _{Pd поверх.}) соответственно, ρ — плотность палладия, N_A — число Авогадро, $d_{ПЭМ}$ — средне-поверхностный диаметр частиц.

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

где n_i — число частиц с диаметром d_i .

Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически. Для этого аликвоту реакционного раствора (2 мл), предварительно отделенного от катализатора через шприцевый фильтр, окисляли кислородом воздуха в течение 30–60 мин до образования раствора лимонно-желтого цвета. Затем добавляли 5 или 10 мл воды и экстрагировали пероксид водорода из органического слоя (2 мл) в воду (5 или 10 мл) при перемешивании. К аликвоте водного раствора H_2O_2 (1 мл) добавляли 0.1 мл насыщенного водного раствора $TiOSO_4$. При необходимости раствор H_2O_2 разбавляли водой. Через 1 мин после окрашивания раствора в желтый цвет из-за образования пероксидного комплекса титана определяли концентрацию H_2O_2 методом УФ-спектрофотометрии в кварцевой кювете толщиной 1 см по полосе поглощения 407 нм [30].



Состав побочных продуктов превращения 2-этил-9,10-антрахинона анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии.

Методы исследования

ГЖХ-анализ eAQ и побочных продуктов его превращения проводили на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” (“Хроматэк”, Россия), снабженном капиллярной колонкой длиной 30 м (фаза — 5% дифенил 95% диметилполисилофениленсилоксан) и пламенно-ионизационным детектором (ДИП) по методу внутреннего стандарта, используя температурное программирование: 160°C (3 мин); 270°C (20 мин), скорость нагрева — 40°/мин. Параллельно идентификацию интермедиатов и продуктов реакции осуществляли на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония, капиллярная колонка GsBP-5MS длиной 30 м, фаза: поли(5% дифенил 95% диметилполисилофениленсилоксан)). Ионизация происходила электронным ударом, энергия ионизации 70 эВ. Полученные масс-спектры сравнивали с литературными данными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05).

УФ-спектры реакционных растворов на стадии формирования катализатора снимали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия) в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 0.1 см. Контроль за превращением $Pd(acac)_2$ проводили по полосе поглощения 330 нм ($\epsilon_{330} = 10630$ л моль^{−1} см^{−1}).

Анализ катализаторов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) выполнен на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (“Finnigan MAT”, Германия) после предварительного разложения образцов азотной кислотой.

Размер частиц катализатора определяли по ПЭМ-снимкам, полученным на электронном микроскопе Тесна G2 (“FEI”, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Каплю суспензии катализатора в гексане наносили на науглероженную медную сетку (200 меш) и сушили при комнатной температуре в боксе в инертной атмосфере. Для определения среднего размера Pd — Pd частиц обрабатывали участок, содержащий не менее 200–300 частиц.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия), Cu -излучение, 40 кВ, 40 мА, Ni -фильтр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование свойств Pd–P-катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 в Na- или H-формах при различных соотношениях P : Pd, проведено в мягких условиях ($T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм) в смешанном растворителе (октанол-1–толуол) из-за различной растворимости исходного субстрата (eAQ) и целевого продукта реакции (eAQH₂) в полярных и неполярных средах. Кинетические кривые гидрирования eAQ под действием катализаторов 3%Pd–nP/NaZSM-5 ($n = 0.3, 0.7, 1.0$) в виде структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии, представлены на рис. 1. Как следует из рис. 1, модифицирование фосфором палладиевых катализаторов изменяет вид кинетических кривых.

На кривой гидрирования 2-этил-9,10-антрахинона под действием катализаторов Pd–nP/NaZSM-5 условно можно выделить два участка (рис. 1, кривые 2–4). Первый (начальный) участок, который характеризуется более высокой скоростью ($5.2\text{--}7.8$ ммоль л^{–1} мин^{–1}), соответствует преимущественно гидрированию eAQ. По данным ГЖХ, вклад побочных реакций на данном этапе незначителен. На втором участке кинетической кривой, соответствующем преимущественно течению побочных процессов, скорость реакции падает в 11–40 раз (рис. 1, кривые 2–4). С ростом начального отношения P : Pd от 0.3 до 1.0 активность Pd–P-катализа-

торов в гидрировании eAQ возрастает в 3 раза (табл. 1). Аналогичный вид кинетических кривых ранее наблюдался для коллоидных растворов Pd–P-частиц [6]. Следовательно, нанесение Pd–P-частиц на цеолитный носитель не оказывает значительного влияния на их природу.

Иная картина характерна для немодифицированных Pd-катализаторов: в рассматриваемый промежуток времени из-за низкой скорости реакции гидрирования eAQ на кривой отсутствует резкая смена кинетического режима (рис. 1, кривая 1). В частности, соотношение скоростей реакции на 1-ом и 2-ом участках кривой гидрирования eAQ под действием катализатора 0.5%Pd/NaZSM-5 отличается лишь в 1.5 раза (рис. 1, кривая 1). По активности в гидрировании eAQ образец 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 превосходит катализатор 0.5%Pd/NaZSM-5 в 7.5 раз (табл. 1).

Столь значительное различие в скоростях основного и побочного процессов в ходе гидрирования eAQ в присутствии Pd–nP/NaZSM-5 благоприятно влияет на выход целевого продукта – 2-этил-9,10-антрагидрохинона (eAQH₂) и, как следствие этого, H₂O₂ (табл. 1). Согласно уравнению (I), для превращения 2-этил-9,10-антрахинона в 2-этил-9,10-антрагидрохинон необходим 1 моль H₂/моль eAQ, но из-за течения побочных реакций гидрирования и гидрогенолиза eAQH₂ полная конверсия eAQ обычно наблюдается при большем, чем эквимольном

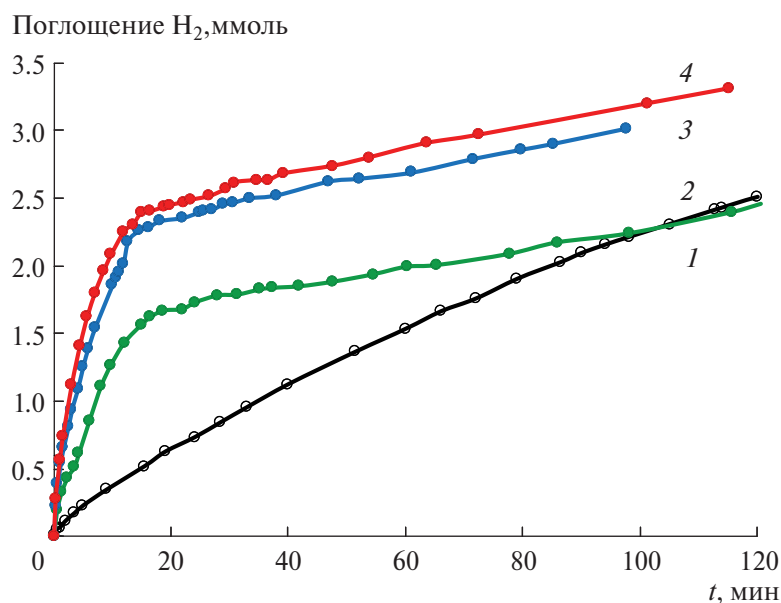


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования eAQ под действием катализаторов 0.5%Pd/NaZSM-5 (1) и 3%Pd–nP/NaZSM-5 при $n = 0.3$ (2), 0.7 (3), 1 (4). Условия реакции: $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм, $v(\text{eAQ}) = 2.116$ ммоль, $v(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-5}$ моль, растворитель — толуол–октанол-1 (10 мл : 10 мл).

Таблица 1. Свойства Pd- и Pd–P-катализаторов в получении H₂O₂ антрахиноновым методом*

№	Катализатор	Выход H ₂ O ₂ , %	<i>a</i> , мин ^{–1}	<i>TOF</i> , мин ^{–1}
1	0.5%Pd/NaZSM-5	76 ^а 77 ^б	2.5	75
2	3%Pd–0.3P/NaZSM-5	81 ^а 92 ^б	6.5	61
3	3%Pd–0.7P/NaZSM-5	93 ^а 99 ^б	12.8	140
4	3%Pd–1.0P/NaZSM-5	99 ^а 98.7 ^б	18.9	185
5	1%Pd/HZSM-5	72 ^а 62 ^б	44.4	518
6	3%Pd–0.3P/HZSM-5	94 ^а 93.7 ^б	21.2	121
7	3%Pd–1.0P/HZSM-5	93 ^а 94 ^б	12.6	72
8	3%Pd–0.3P/NaZSM-5*	59 ^в 59 ^г	0.9	—
9	3%Pd–1.0P/NaZSM-5*	31 ^д 35 ^е	0.6	—

*Условия процесса: $v_{(Pd)} = 2 \times 10^{-5}$ моль; $v_{eAQ} = 2.116$ ммоль; растворитель — толуол (10 мл)—октанол-1 (10 мл), $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2$ атм.

а, бПосле поглощения 1 и 1.2 моль H₂(моль eAQ)^{–1} соответственно.

в, гЧерез 2 и 2.5 ч от начала реакции соответственно.

д, еЧерез 3 и 4 ч от начала реакции соответственно.

поглощении водорода (рис. 1). Под действием катализаторов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 после поглощения 1.2 моль H₂/моль eAQ выход H₂O₂ составляет 92, 99 и 99% при отношении P : Pd = 0.3, 0.7 и 1.0 соответственно (табл. 1). Основными побочными продуктами в реакционной системе являются изомеры H₄eAQH₂ (изо-H₄eAQH₂), а также 2-этил-9(10)-антроны (условное обозначение: антрон 1, антрон 2). При проведении процесса под действием катализатора 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 обнаружены только следовые количества антронов (0.3%) в соотношении антрон 1 : антрон 2 = 1 : 2. Продукты гидрирования ароматического кольца eAQH₂ по данным хромато-масс-спектрометрии вообще отсутствовали.

При уменьшении содержания палладия в катализаторе Pd–1.0P/NaZSM-5 от 3 до 0.5 мас. % активность в гидрировании eAQ практически остается неизменной (16 мин^{–1}), в то время как выход H₂O₂ незначительно уменьшается (с 99 до 90%). При этом наряду с антронами в реакционной системе обнаружены и продукты ги-

дрирования ароматического кольца (H₄eAQH₂ (изо-H₄eAQH₂)) в соотношении H₄eAQH₂ : изо-H₄eAQH₂ равном 5 (1%Pd–1.0P/NaZSM-5) и 55 (0.5%Pd–1.0P/NaZSM-5) соответственно.

Выход H₂O₂ в присутствии немодифицированного катализатора 0.5%Pd/NaZSM-5 значительно ниже, чем под действием 3%Pd–*n*P/NaZSM-5. Он не превышает 77% после поглощения 1.2 моль H₂/моль eAQ (табл. 1). Увеличение массового содержания палладия в катализаторах Pd/NaZSM-5 от 0.5 до 3% приводит лишь к падению и каталитической активности в гидрировании eAQ (от 2.6 до 1.1 мин^{–1}), и выхода H₂O₂ (от 76 до 49% соответственно) за один и тот же промежуток времени.

Следует отметить, что в большинстве случаев для немодифицированных палладиевых катализаторов также характерно наличие двух участков на кинетической кривой [7, 31]. Действительно, при изменении условий формирования Pd- и Pd–P-катализаторов, в частности, замены растворителя (ДМФА на толуол) и формы цеолита (NaZSM-5 на HZSM-5), на кинетических

кривых как Pd–P-образцов, так и немодифицированного образца 1%Pd/HZSM-5 имеются два участка, которые резко различаются по скоростям (рис. 2).

В этом случае максимальная скорость гидрирования eAQ на первом участке наблюдается также для немодифицированного катализатора 1%Pd/HZSM-5. По активности в гидрировании eAQ катализаторы, нанесенные на цеолит HZSM-5, располагаются в ряд: 1%Pd/HZSM-5 (44 мин^{-1}) > 3%Pd–0.3P/HZSM-5 (21 мин^{-1}) > 3%Pd–1.0P/HZSM-5 (13 мин^{-1}).

В сравнении с образцом 1%Pd/HZSM-5 все полученные Pd–P-катализаторы (Pd–nP/NaZSM-5 и Pd–nP/HZSM-5) менее активны в гидрировании eAQ. Следует отметить, что с ростом отношения P : Pd от 0 до 1 активность в гидрировании eAQ падает, однако выход H_2O_2 под действием модифицированных фосфором катализаторов растет в следующем ряду: 1%Pd/HZSM-5 (72%) > 3%Pd–0.3P/HZSM-5 (94%) = 3%Pd–1.0P/HZSM-5 (94%). Т.е. для катализаторов Pd–nP/HZSM-5 введение фосфора увеличивает селективность, но при этом происходит 2–3-кратное снижение активности в гидрировании eAQ.

Основными побочными продуктами превращения eAQH_2 являются изомеры H_4eAQH_2 и антроны, которые на Pd–P-катализаторах образуются в малых (следовых) количествах. При нанесении Pd на цеолит в H-форме возрастает вклад реакции гидрогенолиза eAQH_2 . Так, при использовании катализатора 1%Pd/HZSM-5 уже после поглощения 1 моль H_2 /моль eAQ, по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии, в растворе присутствуют два изомера 2-этил-9(10)-антрона (антрон-1 (3.1%) и антрон-2 (5.9%)) в соотношении 1 : 2, и два изомера продуктов гидрирования ароматических колец (H_4eAQH_2 и $\text{изо-H}_4\text{eAQH}_2$) в соотношении 12.7 : 1. При этом среди побочных продуктов (изомеров H_4eAQH_2 и антронов) при гидрировании eAQ под действием катализатора 1%Pd/HZSM-5 преобладают антроны. Их количество в 3 раза превышает содержание изомеров H_4eAQH_2 . Доля антронов возрастает до 14.9% после поглощения 1.2 моль H_2 /моль eAQ. Это является отличительной чертой катализатора 1%Pd/HZSM-5, т.к. обычно скорость насыщения ароматических колец при использовании немодифицированных палладиевых катализаторов превалирует над скоростью гидрогенолиза связи C–OH [8]. В то же время введение фосфора в состав палладиевых частиц в значительной

Поглощение H_2 , ммоль

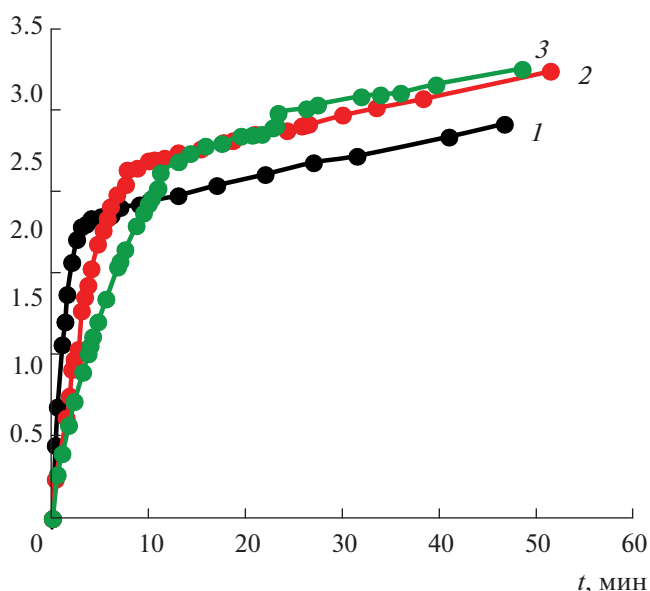


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования eAQ под действием катализаторов 1%Pd/HZSM-5 (1) и 3%Pd–nP/HZSM-5 при $n = 0.3$ (2) и 1.0 (3). Условия реакции: $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$, $v(\text{eAQ}) = 2.116 \text{ ммоль}$, $v(\text{Pd}) = 2 \times 10^{-5} \text{ моль}$, растворитель — толуол–октанол-1 (10 мл : 10 мл).

мере подавляет оба побочных процесса — и гидрогенолиз, и насыщение ароматических колец, увеличивая выход H_2O_2 .

На наш взгляд, причина роста вклада гидрогенолиза при проведении реакции гидрирования eAQ под действием образца 1%Pd/HZSM-5 связана с декатионированной формой цеолитного носителя. В отличие от одно- и двухатомных фенолов бензольного ряда, для полициклических конденсированных ароматических соединений различие в термодинамической устойчивости фенольной и диеноновой формы резко уменьшается. В частности, для 9-дигидроксиантрацена термодинамически стабильной становится уже кето-форма антрона [32]. Устойчивость таутомерной кето-формы возрастает при переходе к полиатомным фенолам. Т.е. образующийся в ходе гидрирования eAQH_2 должен присутствовать в виде двух изомеров: в енольной и кето-форме [31]. На таутомерное равновесие в некоторой степени может влиять кислотно-основная среда. Образованию кето-формы благоприятствуют кислая среда [33] (схема 1):

Таутомеризация енольной-формы eAQH_2 в 2-этил-10-гидрокси-9-антрон (2-этилокс-антрон) ($\text{II} \rightarrow \text{III}$ на схеме 1) является стадией, предшествующей гидрогенолизу связи C–O в eAQH_2 [33]. Увеличение доли антронов в ходе

гидрирования eAQ под действием катализатора 1%Pd/HZSM-5 логично связать с участием протонов, компенсирующих заряд цеолитного каркаса, в смещении кето-енольного равновесия в сторону кето-формы.

Таким образом, экспериментальные данные однозначно указывают на промотирующее действие фосфора на селективность гидрирования eAQ и, как следствие этого, на выход H_2O_2 под действием палладиевых катализаторов, нанесенных на цеолит ZSM-5 в Na- и H-форме. Среди рассмотренных образцов наиболее эффективным оказался 3%Pd–0.3P/HZSM-5. По активности в гидрировании eAQ ($a = 21 \text{ мин}^{-1}$, $S = 94\%$, $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$) катализатор 3%Pd–0.3P/HZSM-5 превосходит как образец 0.5%Pd–0.3P/C ($d = 3.6 \pm 0.9 \text{ нм}$, $a = 7 \text{ мин}^{-1}$, $S = 93\%$, $T = 50^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$) [26], так и ряд литературных аналогов: Pd/SiO₂ ($a = 12 \text{ мин}^{-1}$, $S = 65\%$, $T = 62^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$) [7], Pd/Al₂O₃ ($a = 10 \text{ мин}^{-1}$, $S = 80\%$, $T = 55^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$) [34], Pd/PVP ($d < 2 \text{ нм}$, $a = 0.12 \text{ мин}^{-1}$, $S = 98\%$, $T = 64^\circ\text{C}$, $P(\text{H}_2) = 2 \text{ атм}$) [35], не уступая им по выходу H_2O_2 .

Причины модифицирующего действия фосфора на свойства катализаторов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 и 3%Pd–*n*P/HZSM-5, частицы которых представляют собой твердый раствор фосфора в палладии [36, 37], могут быть различными. Промотирующее действие фосфора на активность катализаторов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 в гидрировании eAQ, рассчитанной при 50-ной% конверсии субстрата, в сравнении с образцами Pd/NaZSM-5 логич-

но связать с изменением дисперсности образцов. Действительно, по данным ПЭМ [37, 38] среднечисленный размер высококонтрастных частиц уменьшается от $26.2 \pm 8.7 \text{ нм}$ (0.5%Pd/NaZSM-5) до $9.2 \pm 1.8 \text{ нм}$ (3%Pd–0.3P/NaZSM-5), $10.5 \pm 2.4 \text{ нм}$ (3%Pd–0.7P/NaZSM-5) и $9.6 \pm 1.9 \text{ нм}$ (3%Pd–1.0P/NaZSM-5) (рис. 3).

С ростом массового содержания палладия в образцах Pd/NaZSM-5 от 0.5 до 3% дисперсность снижается в 2.3 раза. Но даже образец 0.5%Pd/NaZSM-5 значительно уступает Pd–P-катализаторам по дисперсности (табл. 1). Именно этим и обусловлена очень малая активность немодифицированных палладиевых катализаторов 0.5%Pd/NaZSM-5 и 3%Pd/NaZSM-5, нанесенных на цеолит NaZSM-5, в гидрировании eAQ.

Более высокодисперсные системы образуются при формировании Pd–P-катализаторов в среде толуола и при нанесении на цеолит HZSM-5. В этом случае средний размер Pd- и Pd–P-частиц в катализаторах изменяется от $10.9 \pm 2.9 \text{ нм}$ (1 %Pd/HZSM-5) до $4.8 \pm 1.6 \text{ нм}$ (3%Pd–0.3P/HZSM-5) и $5.5 \pm 1.2 \text{ нм}$ (3%Pd–1.0P/HZSM-5) (рис. 4). При этом, несмотря на большую дисперсность Pd–P-образцов, они характеризуются меньшей активностью в гидрировании eAQ (табл. 1).

Однако дисперсность не является единственной причиной модифицирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании eAQ. Сравнение результатов кинетических экспериментов и данных ПЭМ

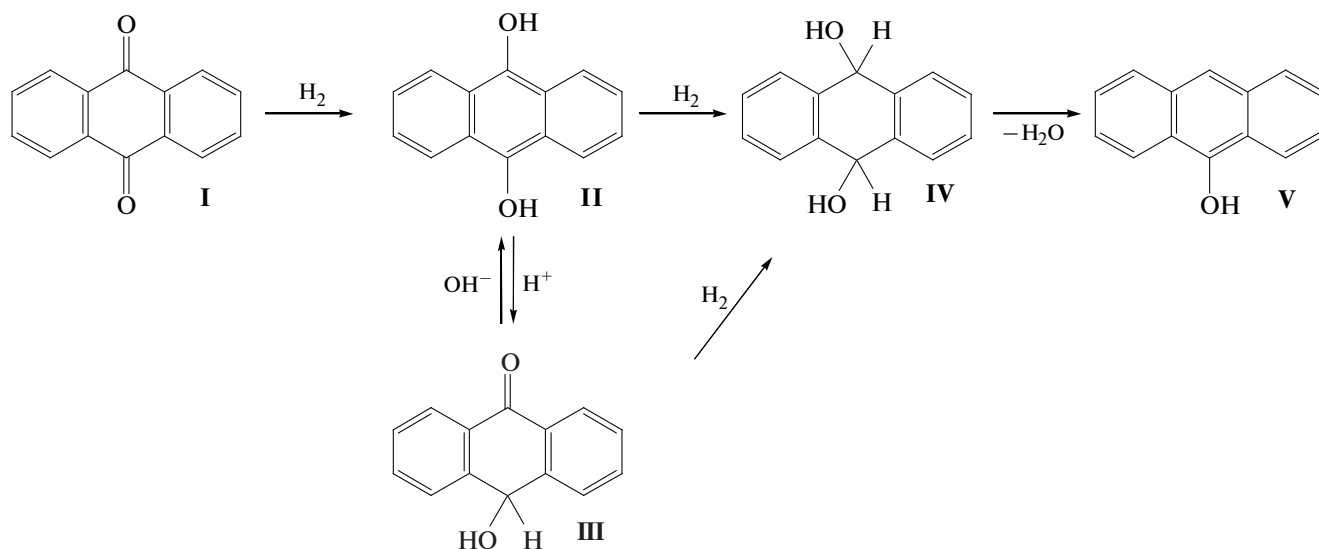


Схема 1. Схема побочного процесса – гидрогенолиза eAQH₂.

показывает, что размеры частиц катализаторов Pd–*n*P/NaZSM-5 (*n* = 0.3, 0.7, 1.0) близки между собой, а выходы H₂O₂ в их присутствии отличаются. Также средние диаметры Pd–P- и Pd-частиц в образцах 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 и 1%Pd/HZSM-5 близки, а активность и выход H₂O₂ различны (рис. 3, 4). Следовательно, введение фосфора в состав палладиевых катализаторов влияет и на другие их свойства. Основные характеристики Pd–P-образцов представлены в табл. 2.

По данным МС ИСП, во всех Pd–P-катализаторах фосфор действительно присутствует. Экспериментально определенное соотношение P : Pd для образцов Pd–*n*P/NaZSM-5 близко к исходному, а для образцов Pd–*n*P/HZSM-5 ниже на 25–30% (табл. 2). Фосфор, входящий в состав палладийсодержащих частиц, наряду с изменением дисперсности, должен оказывать влияние на состояние поверхностного слоя катализаторов. Ранее методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) мы показали [21], что на поверхности Pd–P-частиц, нанесенных на цеолит NaZSM-5, преобладают

две химические формы Pd: Pd⁰ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.3\text{--}335.4$ эВ) и Pd^{δ+} ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.4\text{--}336.6$ эВ, $0 < \delta < 2$) (табл. 3). Фосфор на поверхности Pd–P-частиц представлен только двумя окисленными формами: H₂PO₃[–] ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.6$ эВ) и PO₄^{3–} ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 135.1$ эВ). Отсутствие на поверхности 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 фосфора в виде фосфида связано с его небольшой поверхностной концентрацией и легкостью его окисления [21]. Данный вывод был подтвержден переводом образцов 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 в кристаллическое состояние путем термостатирования при 400°C в аргоне в течение 4 ч. По данным РФА, прокаленный образец 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 (условное обозначение 3%Pd–0.3P/NaZSM-5*) содержит смесь Pd и фосфидов палладия Pd₃P, Pd₃P_{0.95}, Pd₃P_{0.8} и Pd₆P [21]. После прокаливания образца 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 методом РФА идентифицирован кристаллический фосфид Pd₃P [37].

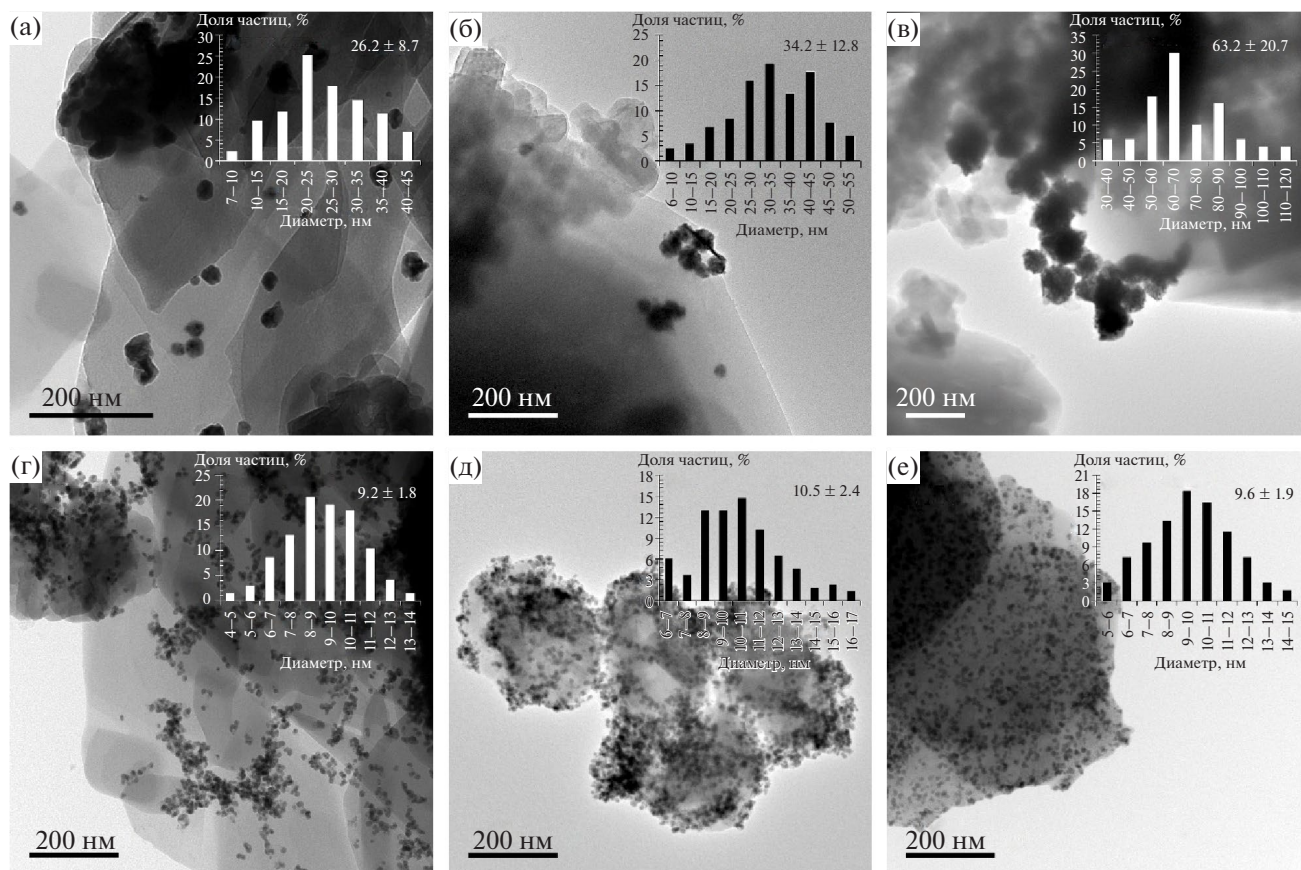


Рис. 3. Снимки ПЭМ образцов 0.5%Pd/NaZSM-5 (а), 1.0%Pd/NaZSM-5 (б), 3.0%Pd/NaZSM-5 (в), 3.0%Pd–0.3P/NaZSM-5 (г), 3.0%Pd–0.7P/NaZSM-5 (д) и 3.0%Pd–1.0P/NaZSM-5 (е).

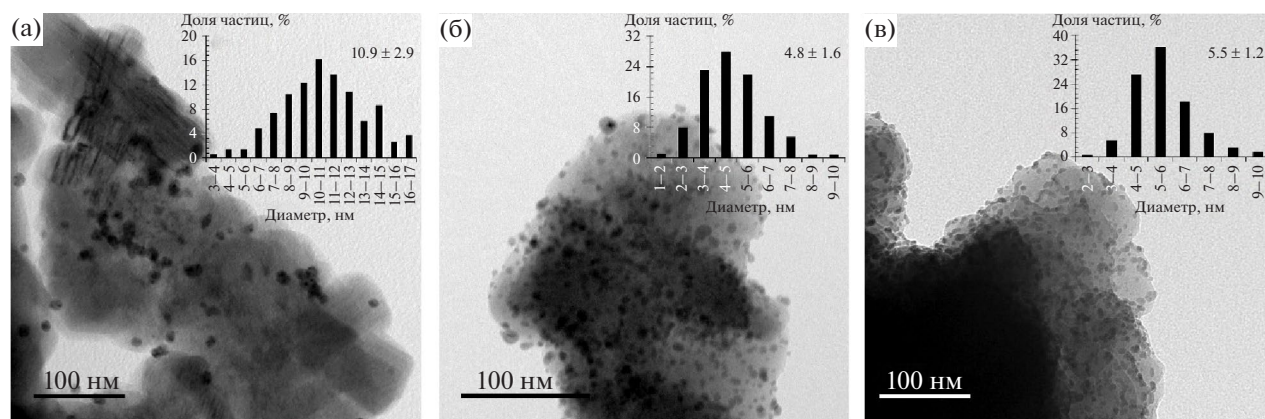


Рис. 4. Снимки ПЭМ образцов 1% Pd/HZSM-5 (а), 3.0%Pd–0.3P/HZSM-5 (б) и 3.0%Pd–1.0P/HZSM-5 (в).

После удаления поверхностных фосфатов/фосфитов диметиламмония термостатированием образца 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 при 400°C методом РФЭС были зафиксированы энергии связи Pd и P, соответствующие фосфидам ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.5$ эВ) [21] (табл. 3).

С одной стороны, наличие различных поверхностных химических форм палладия важно как для активации H_2 , так и eAQ. В хемосорбции водорода активнее металлические ансамбли с более высокой электронной плотностью на Pd [39, 40]. В то же время, по мнению авторов [41], электронодефицитные атомы Pd могут выступать в качестве электрофильных центров для адсорбции и активации карбонильной группы eAQ по механизму электрофильной активации $\text{C}=\text{O}$. Однако для исследованных прокаленных и непрокаленных образцов 3%Pd–*n*P/NaZSM-5 отсутствует корреляционная зависимость между соотношением химических форм палладия на поверхности катализаторов и их свойствами

в гидрировании eAQ (табл. 1, 3). В частности, несмотря на близость поверхностных концентраций Pd^0 и $\text{Pd}^{\delta+}$ (0.71 ат.% Pd^0 , 0.16 ат.% $\text{Pd}^{\delta+}$ для 3%Pd–0.3P/NaZSM-5* и 0.78 ат.% Pd^0 , 0.19 ат.% $\text{Pd}^{\delta+}$ для 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 [21]), свойства образцов 3%Pd–0.3P/NaZSM-5* и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 в гидрировании eAQ значительно отличаются. Кроме того, поверхностная концентрация Pd^0 в образце 3%Pd–0.3P/NaZSM-5* в 2 раза больше, чем в непрокаленном образце 3%Pd–0.3P/NaZSM-5, а активность в 7 раз ниже (табл. 1). Резкое снижение активности в гидрировании eAQ наблюдалось и при использовании катализатора 3%Pd–1.0P/NaZSM-5* (табл. 1).

Столь значительное падение активности при переходе от структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии к кристаллическим фосфидам нельзя объяснить уменьшением дисперсности катализаторов. Средней размер высококонтрастных частиц в образце 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 до прокаливания равен

Таблица 2. Характеристика Pd- и Pd–P-катализаторов

Катализатор	Массовое содержание Pd и P, % (МС ИСП)		Массовое содержание Pd, % (ААА)	Отношение P : Pd (эксп.)	d_a^a , нм (ПЭМ)	$d_{\text{ПЭМ}}^b$, нм (ПЭМ)	$D_{\text{ПЭМ}}^b$, %
	Pd	P					
0.5%Pd/NaZSM-5	0.43	—	0.37	—	26.2 ± 8.7	31.6	3.35
3%Pd–0.3P/NaZSM-5	2.61	0.28	2.55	0.37	9.2 ± 1.8	9.9	10.7
3%Pd–0.7P/NaZSM-5	2.43	0.56	2.53	0.79	10.5 ± 2.4	11.6	9.1
3%Pd–1.0P/NaZSM-5	1.73	0.65	1.64	1.28	9.6 ± 1.9	10.4	10.2
1%Pd/HZSM-5	0.74	—	0.73	—	10.9 ± 2.9	12.3	8.6
3%Pd–0.3P/HZSM-5	2.77	0.19	2.83	0.23	4.8 ± 1.6	6.0	17.5
3%Pd–1.0P/HZSM-5	2.83	0.59	2.84	0.71	5.5 ± 1.2	6.0	17.5

d_a^a — среднеарифметический диаметр; $d_{\text{ПЭМ}}^b$ — среднеповерхностный диаметр; $D_{\text{ПЭМ}}^b$ — дисперсность.

Таблица 3. Основные данные РФЭС образцов Pd- и Pd–P-катализаторов (по результатам [21])

Катализатор	Энергия связи, эВ (концентрация, ат. %)			
	Pd3d _{5/2}	P2p		
		H ₂ PO ₃ [–]	PO ₄ ^{3–}	Pd _x P
3%Pd/NaZSM-5	335.4 (0.05)	—	—	—
	336.3 (0.05)			
	338.2 (0.02)			
3%Pd–0.3P/NaZSM-5	335.4 (0.36)	133.8 (0.35)	135.2 (0.24)	—
	336.6 (0.40)			
	338.2 (0.09)			
3%Pd–0.3P/NaZSM-5*	335.5 (0.71)	133.8 (0.28)	—	129.5 (0.07)
	336.2 (0.16)			
	338.1 (0.06)			
3%Pd–1.0P/NaZSM-5	335.4 (0.78)	133.3 (1.3)	134.2 (1.4)	—
	336.6 (0.19)			
	338.2 (0.13)			

Прочерки означают отсутствие соответствующих форм фосфора.

9.6 ± 1.9 нм, а после термостатирования при 400°С он составляет 9.3 ± 4.8 нм. Изменения в среднем размере частиц до и после прокаливания находятся на уровне погрешности их определения.

С ростом отношения Р : Pd, с одной стороны, возрастает поверхностная концентрация фосфат- и фосфит-ионов в катализаторах Pd–*n*P/NaZSM-5. С другой стороны, изменяется структурная упорядоченность Pd–Р-частиц. В частности, на дифрактограмме катализатора 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 кроме рефлексов носителя регистрируется только уширенный пик в области углов отражения 2θ 35°–45° (рис. 5, дифрактограмма 4). Центр тяжести широкого пика в этой области дифракции (2θ = 40°) совпадает как с межплоскостным расстоянием грани Pd(111), так и рефлексами фосфидов, обогащенных палладием. Несмотря на близкое массовое содержание палладия в образцах 3%Pd/NaZSM-5 и 3%Pd–0.3P/NaZSM-5, интенсивность пика в области 2θ 40° для образца 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 меньше, а полуширина больше, чем у 3%Pd/NaZSM-5 (рис. 5, дифрактограммы 4, 5). Для катализаторов 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 рефлексы в области углов дифракции 40° вообще не наблюдаются, что указывает на их квазиаморфный характер.

Отсутствие рефлексов Pd в области углов 2θ 40° на рентгенограмме образцов 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 и 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 указывает на то, что периодичность структуры

в Pd–Р-частицах распространяется менее чем на 2–3 нм [42]. Т.к. атомный радиус фосфора в фосфидах (0.109 нм) существенно больше, чем углерода (0.071 нм) или азота (0.065 нм), то атом фосфора не вписывается в обычные октаэдрические пустоты, образованные атомами металла с плотной упаковкой. Поэтому с ростом отно-

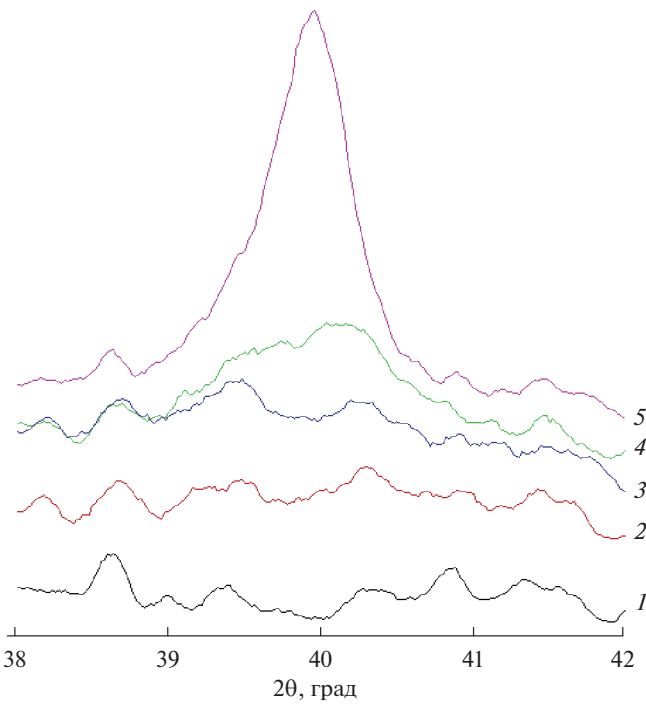


Рис. 5. Узкая область дифрактограмм образцов NaZSM-5 (1), 3%Pd–1.0P/NaZSM-5 (2), 3%Pd–0.7P/NaZSM-5 (3), 3%Pd–0.3P/NaZSM-5 (4) и 3%Pd/NaZSM-5 (5).

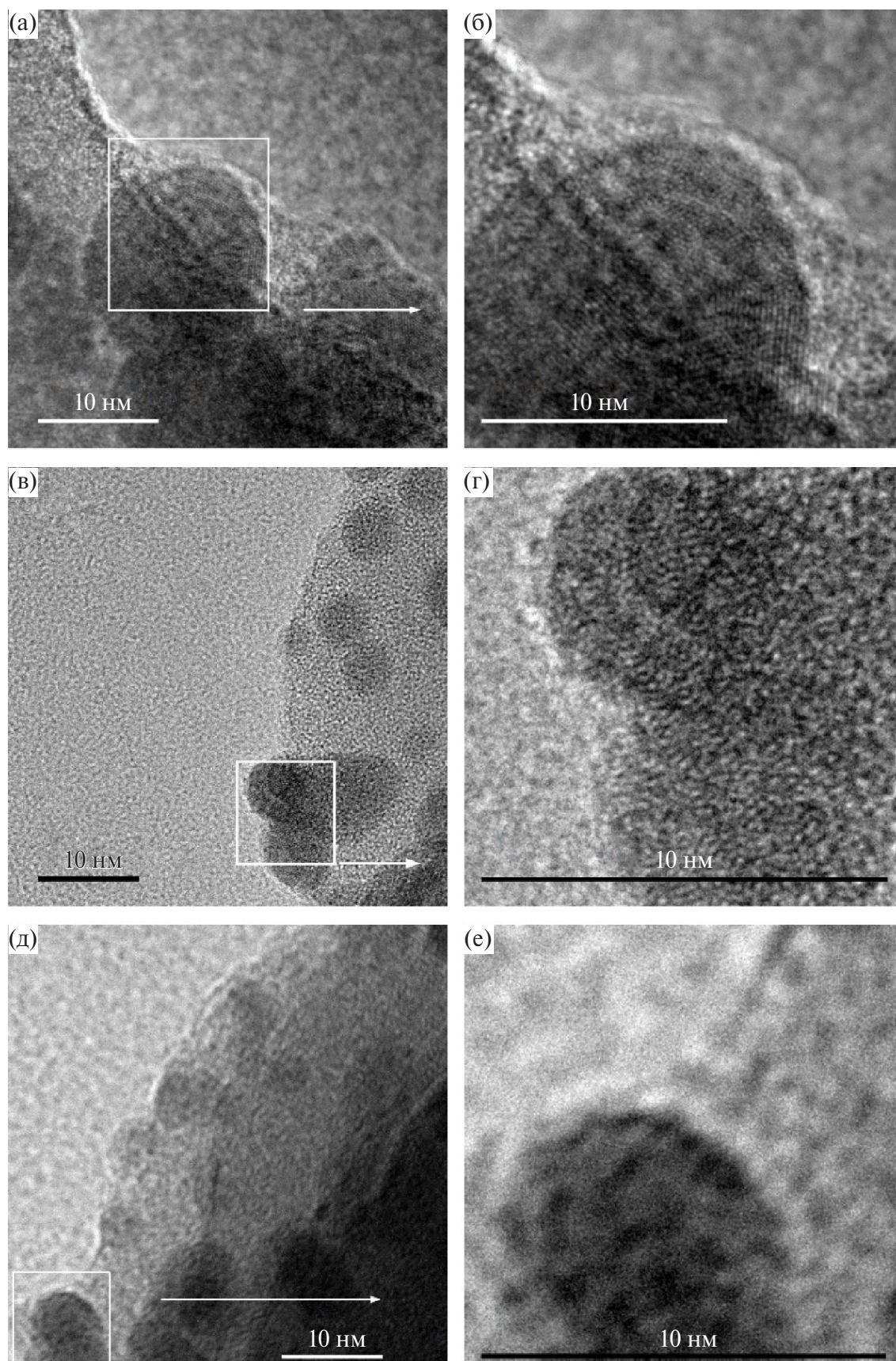


Рис. 6. Снимки ПЭМ ВР образцов Pd–1.0P/NaZSM-5 (а–б), Pd–0.3P/HZSM-5 (в–г) и Pd–1.0P/HZSM-5 (д–е).

шения $P : Pd$ в твердом растворе P в Pd структурная неупорядоченность $Pd-P$ -катализаторов, полученных в мягких условиях, возрастает. По данным РФА, эффективные в гидрировании eAQ катализаторы $3\%Pd-0.3P/HZSM-5$ и $3\%Pd-1.0P/HZSM-5$ также находятся в рентгеноаморфном состоянии. Вывод о квазиаморфном характере образцов, сделанный на основе анализа дифрактограмм, согласуется с данными ПЭМ ВР (рис. 6). Высокий выход H_2O_2 в присутствии аморфных $Ni-B$ - и $Ni-Cr-B$ -сплавов, в отличие от кристаллических никелевых катализаторов, из-за их меньшей, чем у Ni Ренея, активности в гидрировании ароматических колец отмечалось и в работе [43].

С одной стороны, вхождение фосфора в состав частиц палладиевого катализатора уменьшает концентрацию так называемого “неселективного” водорода в приповерхностном слое [44], который благоприятствует протеканию побочных процессов. С другой стороны, рентгеноаморфное состояние $Pd-P$ -образцов может влиять на адсорбционную структуру молекул eAQ и, как следствие этого, на теплоту адсорбции и вклад побочных процессов. Мостиковая адсорбционная структура eAQ , которая включает два σ - и шесть π -взаимодействий между eAQ и гранью $Pd(111)$, более устойчива, чем перпендикулярная ориентация молекулы eAQ по кислороду $C=O$ -группы [45]. Для насыщения ароматических колец алкилантрахинонов также более благоприятны кристаллиты палладия, содержащие грань $Pd(111)$ [46]. В свою очередь, размер ОКР кристаллитов палладия влияет на соотношение скоростей двух побочных процессов — насыщения ароматического кольца и гидрогенолиза связи $C-OH$ в $eAQH_2$ [6, 47]. Мелкие кластеры палладия (1.5–3 нм) в системах циглеровского типа ускоряют преимущественно гидрирование ароматических колец 2-этил-9,10-антрагидрохинона, крупные звездоподобные кристаллиты — гидрогенолиз 2-этил-9,10-антрагидрохинона.

В то же время вхождение фосфора в кристаллическую решетку палладия, как и наличие на поверхности фосфат/фосфит-ионов способствуют разбиению ансамблей палладия. При этом твердые растворы фосфора в палладии содержат более прочносвязанный водород, не выгодный для гидрирования ароматического кольца [48].

Таким образом, уменьшение концентрации “неселективного” водорода при внедрении фосфора в кристаллическую решетку палладия, более прочносвязанный водород в твердых растворах фосфора в палладии и изменение адсорбционной структуры молекулы eAQ могут быть ответственны за модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов. Однако, используя только эти данные, сложно объяснить столь резкое падение активности кристаллических фосфидов палладия, в которых также реализуется разбиение ансамблей палладия.

Известно, что восстановление хинонов сильными восстановителями ($LiAlH_4$, $NaBH_4$, $SnCl_2$ в сочетании с HCl , Zn в сочетании с CH_3COOH) протекает в две стадии. На первой стадии одноэлектронное восстановление приводит к образованию анион-радикала (семихинона). Присоединение на второй стадии еще одного электрона дает дианион, который в кислой среде превращается в двухатомный фенол (схема 2).

Аналогичный механизм гидрирования eAQ на кластерах Pd_6H_2 на основе квантовохимических исследований предложен в работе [49]. При этом электрон от атома водорода передается не напрямую к электроноакцепторной реакционноспособной группе $C=O$. Перенос электронной плотности между алкилантрахиноном и Pd_6H_2 происходит по пути: активный водород $\rightarrow$ атом $Pd_H \rightarrow$ атом $C_4 \rightarrow$ карбонильная группа. Т.е. атомы Pd_H и C_4 действуют как мостик для переноса электронов от активного водорода к карбонильной группе алкилантрахинона. Если механизм гидрирования eAQ под действием $Pd-P$ -катализаторов аналогичен, то резкое падение катали-

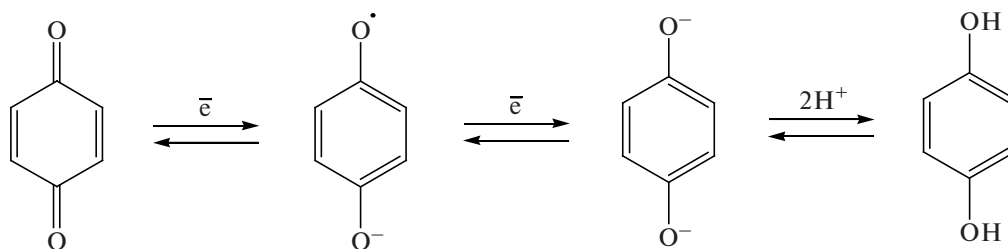


Схема 2. Схема восстановления хинона сильными восстановителями.

тической активности при переводе структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии в кристаллическое состояние может быть следствием уменьшения их электрической проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено промотирующее действие фосфора на селективность гидрирования eAQ и дисперсность образцов 3%Pd–nP/NaZSM-5 и 3%Pd–nP/HZSM-5 ($n = 0 \div 1.0$). Выход H_2O_2 в методе гидрирование/окисление eAQ возрастает от 72–77% (1%Pd/HZSM-5) до 92–99% для Pd–P-катализаторов. Невысокое значение селективности под действием немодифицированного образца 1%Pd/HZSM-5 обусловлено преимущественно увеличением вклада побочного процесса – образования антронов – в сравнении с насыщением ароматических колец eAQH₂. Ускорение гидрогенолиза eAQH₂ происходит в результате смещения кето-енольного равновесия в кето-форму с участием протонов цеолитного носителя. Несмотря на снижение активности Pd–P-катализаторов в гидрировании eAQ в сравнении с немодифицированным 1%Pd/HZSM-5, наиболее эффективный образец 3%Pd–0.3P/HZSM-5 по активности ($a = 21 \text{ мин}^{-1}$) превосходит такие литературные аналоги как Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Pd/PVP, не уступая им по выходу H_2O_2 (94%). Модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов в гидрировании eAQ обусловлено рядом факторов: повышением дисперсности, изменением поверхностных концентраций фосфат- и фосфит-ионов и формированием рентгеноаморфных структурно неупорядоченных твердых растворов фосфора в палладии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://скр-rf.ru/скр/3264/>), “Байкальского центра нанотехнологий” ИРНТУ (электронный микроскоп Tescan G2) и ЦКП Изотопно-геохимических ис-

следований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2). Цеолиты NaZSM-5 и HZSM-5 предоставлены к.х.н. Скорниковой С.А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Menegazzo F., Signoretto M., Ghedini E., Strukul G. // *Catalyst*. 2019. V. 9. № 3. P. 251.
2. Ranganathan S., Sieber V. // *Catal*. 2018. V. 8. № 9. P. 379.
3. Мухомтова Л.И., Ефимов Ю.Т., Глушков И.В., Константинова Т.Г. Химия и технология пероксида водорода: учебное пособие. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2020. 104 с.
4. Liang J., Wang F., Li W., Zhang J., Guo C.-L. // *Mol. Catal*. 2022. V. 524. Art. 112264.
5. Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2006. V. 45. № 42. P. 6962.
6. Стеренчук Т.П., Белых Л. Б., Скрипов Н.И., Санжиева С.Б., Гвоздовская К.Л., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ*. 2018. Т. 59. № 3. С. 286. (Stereenchuk T. P., Belykh L. B., Skripov N. I., Sanzhieva S.B., Gvozdevskaya K. L., Schmidt F. K. // *Kinetics and Catalysis*. 2018. V. 59. No. 3. P. 286.)
7. Drelinkiewicz A., Waksmundzka-Gora A. // *J. Mol. Catal. A. Chem*. 2006. V. 246. P. 167.
8. Petr J., Kurc L., Belohlav Z., Cerveny L. // *Chem. Eng. Process*. 2004. V. 43. P. 887.
9. Priyadarshini P., Ricciardulli T., Adams J.S., Yun Y. S., Flaherty D.W. // *J. Catal*. 2021. V. 399. P. 24.
10. Paunovic V., Ordonsky V.V., Sushkevich V.L., Schouten J.C., Nijhuis T.A. // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. P. 1161.
11. Bi R., Wang Q., Miao C., Feng J., Li D. // *Catal. Lett*. 2019. V. 149. P. 1286.
12. Ingle A.A., Ansari S.Z., Shende D.Z., Wasewar K.L., Pandit A.B. // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*. 2022. V. 29. № 57. P. 86468.
13. Zhang J., Gao K., Wang S., Li W., Han Y. // *RSC Adv*. 2017. V. 7. № 11. P. 6447.
14. Yuan E., Wu C., Hou X., Dou M., Liu G., Li G., Wang L. // *J. Catal*. 2017. V. 347. P. 79.
15. Han Y., He Z., Wang S., Li W., Zhang J. // *Catal. Sci. Technol*. 2015. V. 5. P. 2630.
16. Ferrin P., Kandoi S., Nilekar A.U., Mavrikakis M. // *Surf. Sci*. 2012. V. 606. № 7. P. 679.
17. Li W., Wang F., Zhang X., Sun M., Hu J., Zhai Y., Lv G. // *Appl. Catal. A: Gen*. 2021. V. 619. Art. 118124.
18. Li X., Su H., Ren G., Wang S. // *Appl. Catal. A: Gen*. 2016. V. 517. P. 168.

19. Liu Y., McCue A.J., Li D. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 9102.
20. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // Mol. Catal. 2022. V. 528. Art. 112509.
21. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленская Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 749.
22. Li D., Su H., Yan H., Yang X., Zhou J., Wang S. // Catal. 2022. V. 12. P. 1156.
23. Li A., Wang Y. H., Ren J., Zhang J. L., Li W., Guo C.L. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 593. Art. 117422.
24. Wu Z.-Y., Nan H., Shen S.-C., Chen M.-X., Liang H.-W., Huang C.-Q., Yao T., Chu S.-Q., Li W.-X., Yu S.-H. // CCS Chem. 2022. V. 4. P. 3051.
25. Белых Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 788. (Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Skripov N.I., Akimov V. V., Tauson V. L., Romanchenko A. S., Gvozдовskaya K. L., Sanzhieva S. B., Shmidt F. K. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 805.)
26. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Savanovich T.A., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. Art. 117293.
27. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V. V., Tauson V.L., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 44. P. 4586.
28. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New-York: Wiley & Sons, 1972.)
29. Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA Patent 3,474,464, 1969.
30. Sandri F., Danieli M., Zecca M., Centomo P. // Chem-CatChem. 2021. V. 13. P. 2653.
31. Drelinkiewicz A., Waksmundzka-Gora A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 246. P. 167.
32. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4 частях. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 544 с.
33. Drelinkiewicz A., Laitinen R., Kangas R., Pursiainen J. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 284. P. 59.
34. Kosydar R., Drelinkiewicz A., Lalik E., Gurgul J. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 402. P. 121.
35. Drelinkiewicz A., Hasik M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 177. P. 149.
36. Белых Л.Б., Миленская Е.А., Скрипов Н.И., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2024. В печати.
37. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A: Gen. 2023. V. 664. Art. 119330.
38. Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Акимов В.В., Таусон В.Л., Лихацкий М.Н., Миленская Е.А., Корнаухова Т.А., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 6. С. 749. (Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Likhatski M.N., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K. // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 6. P. 804.)
39. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 248. (Nikolaev S.A., Smirnov V.V., Zhanaveskin L.N., Zhanaveskin, K.L., Averyanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 3. P. 231.)
40. Bi R., Wang Q., Miao C., Feng J., Li D. // Catal. Lett. 2019. V. 149. P. 1286.
41. Zhang J., Gao K., Wang S., Lia W., Han Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 6447.
42. Clausen B.S., Topsøe H., Frahm R. // Adv. Catal. 1998. V. 42. P. 315.
43. Fang J., Chen X., Liu B., Yan S., Qiao M., Li H., He H., Fan K. // J. Catal. 2005. V. 229 P. 97.
44. Stojewski M., Kowalska J., Jurczakowski R. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 9. P. 3707.
45. Kamachi T., Ogata T., E. Mori, K. Iura, N. Okuda, M. Nagata, K. Yoshizawa // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 8748.
46. Maccarrone M.J., Lederhos C.R., Torres G., Betti C., Coloma-Pascual F., Quiroga M.E., Yori J.C. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 90. P. 441.
47. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Schmidt F.K. // Catal. Commun. 2020. V. 146. Art. 106124.
48. Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y. // J.C.S. Faraday I. 1980. V. 76. P. 196.
49. Yuan E., Wang L., Zhang X., Feng R., Wu C., Li G. // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 3974.

Effective Catalysts Based on Palladium-Phosphorus Particles for Hydrogen Peroxide Production by the Anthraquinone Method

L. B. Belykh^{1, *}, T. A. Kornaukhova¹, N. I. Skripov¹,
E. A. Milenkaya¹, A. A. Maltsev¹, and F. K. Schmidt¹

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

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

The properties of Pd–P catalysts supported on ZSM-5 zeolite in H- and Na-forms in the hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone under mild conditions were studied. The size and phase composition of Pd–P particles were determined using transmission electron microscopy and X-ray powder diffraction analysis. The promoting effect of phosphorus on the dispersion of palladium catalysts and the yield of H₂O₂ has been established. The influence of the decationized form of the zeolite support on the properties of palladium catalysts in the hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone was considered. It was shown that the deposition of Pd on HZSM-5 zeolite increases the contribution of 2-ethyl-9,10-anthrahydroquinone hydrogenolysis, reducing the yield of H₂O₂. Modification of palladium catalysts with phosphorus significantly suppresses both side processes: saturation of aromatic rings and hydrogenolysis of the C–OH bond of 2-ethyl-9,10-anthrahydroquinone. With an increase in the P:Pd ratio from 0 to 1.0, the yield of H₂O₂ increases from 72–77 to 92–99%. The main reasons for the promoting effect of phosphorus are discussed.

Keywords: hydrogen peroxide, 2-ethyl-9,10-anthraquinone, hydrogenation, palladium, phosphorus, XRD, TEM

FUNDING

The study was supported by the Ministry of Education and Science of Russia under the government contract (topic code: FZZE-2023-0006; agreement no. 075-03-2023-036).

УДК 547:546.98:541.128

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ОКСАДИТИОЭФИРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

© 2024 г. Д. С. Суслов^{a, b, *}, А. В. Сучкова^b, М. В. Быкова^{a, b},З. Д. Абрамов^b, М. В. Пахомова^{a, b}, Т. С. Орлов^b, Т. Н. Бородин^c, В. И. Смирнов^c^aФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия^bФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, НИИ нефте- и углехимического синтеза,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003, Россия^cФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

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

Поступила в редакцию 05.08.2024 г.

После доработки 22.11.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Синтезированы комплексы никеля с оксидитиоэфирными лигандами состава $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ и $[\text{Ni}(\text{асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, бензил, $n\text{-гексил}$). Комплексы изучены методами ЯМР и ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС, элементного анализа и квантовой химии в рамках DFT. Обнаружено, что сигналы в спектрах ^1H ЯМР уширены и смещены вследствие парамагнетизма, обусловленного наличием иона $\text{Ni}(\text{II})$. Методом РСА определена кристаллическая структура $[\text{Ni}(\text{Et}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{Et})(\text{MeCN})\text{Br}_2]$ (**I**). В I координационная сфера никеля характеризуется незначительным искажением октаэдрической геометрии центрального атома, при этом оксидитиоэфирный лиганд координирован тридентатно в меридиональной конфигурации. Установлено, что каталитические системы $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ или $[\text{Ni}(\text{асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3\}/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ в присутствии добавок H_2O в качестве промотора в интервале температур от 15 до 35°C обладают высокой каталитической активностью в олигомеризации пропилена. Показано, что при использовании каталитической системы $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = n\text{-Bu}$) производительность может достигать $\text{TON} = 365900$ моль $\text{C}_3\text{H}_6/\text{моль Ni}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, растворитель = 1,2-дихлорэтан) при $\text{TOF} = 4840 \text{ мин}^{-1}$ и селективности по димерам = 78%. Обсуждены гипотезы маршрутов взаимодействия комплексов $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ и $[\text{Ni}(\text{асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ с алюминийорганическими соединениями в присутствии добавок воды, приводящие к каталитически активным комплексам.

Ключевые слова: никель, тиоэфиры, олигомеризация, пропилен, алюминийорганические соединения

DOI: 10.31857/S0453881124060075, EDN: QIZWUP

ВВЕДЕНИЕ

Олигомеризация этилена и α -олефинов, катализируемая переходными металлами, является важным классом реакций, который исполь-

зуется в синтезе интермедиатов для химической промышленности. Основные направления их практического применения включают синтезы сомономеров для производства полиолефинов, добавок к моторным топливам, исходных веществ для синтеза ПАВ и пластификаторов [1–7]. После открытия Циглером (Ziegler K.) с сотр. “никель-эффекта” [8, 9] богатая реакционная способность никеля по отношению к ненасыщенными соединениями сделала этот металл чрезвычайно успешным в гомогенно-катализируемой олигомеризации олефинов. В отличие от других катализаторов на основе переходных металлов, таких как титан и хром, никель спосо-

Сокращения и обозначения: ДМСО – диметилсульфоксид; асас – ацетилацетонат; Г – гексены; Д – содержание димеров пропилена в смеси продуктов реакции; ДМБ – диметилбутены; МП – метилпентены; TON – число оборотов катализатора; TOF – частота оборотов; $A_{\text{ср}}$ – средняя активность каталитических систем; ЭСИ-МС – электрораспыление с масс-спектрометрией; ГЖХ – газо-жидкостная хроматография; ГЖХ-МС – хромато-масс-спектрометрия; РСА – рентгеноструктурный анализ; DFT – теория функционала плотности.

бен олигомеризовать не только этилен, но также пропилен и бутены [4]. Среди гомогенных никелевых катализаторов можно выделить два типа: нейтральные и катионные. Первый тип — однокомпонентные нейтральные арильные комплексы никеля — лежит в основе крупнотоннажного SHOP-процесса олигомеризации этилена [1]. Второй тип катализаторов, представленный комбинацией комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов, реализован в промышленных процессах димеризации этилена, пропилена, бутена-1. Димеризация пропилена внедрена компаниями BP (Великобритания, каталитическая система: $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCy}_3$, $x = 1, 2$, acac — ацетилацетонат [10]), Sumitomo (Япония, каталитическая система: $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{PCy}_3/\text{AlEt}_3/\text{изопрен}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/1,1,1,3,3,3\text{-гексафторизопропанол}$, naph — нафтенат [11]) для получения интермедиатов в производстве инсектицидов и ароматизаторов [4], а также французской государственной компанией IFPEN (процесс Dimersol G). Последний промышленный процесс является наиболее крупным из перечисленных и применяются для синтеза высокооктановых добавок к топливу — изогексенов (диматов) [4]. По литературным данным [12–14], как правило, диматы используются после гидрирования или получения из них метиловых эфиров. Однако недавно было показано [15], что в качестве эффективных высокооктановых добавок могут применяться непосредственно изогексены. Каталитические системы процесса Dimersol представлены комплексами Ni(II) в сочетании с AlEtCl_2 [5] (проприоретатные катализаторы, известные под каталожными номерами LC1252 и LC1255 [16], на основании опубликованных данных паспортов безопасности [17] — растворы карбоксилатных комплексов никеля).

В научной литературе описаны многочисленные примеры каталитических систем для низкомолекулярной олигомеризации пропилена, большая часть из которых подробно рассматривается в обзорах [3–5, 18, 19]. Как правило, такие катализаторы представлены двухкомпонентными системами на основе комплексов Ni(II) и алюминийалкилгалогенидов (или метилалюмоксанов). Наиболее известные из них включают системы на основе саленовых [20], салицилальдегидных [21], α -нитроацетофеноновых [22], β -дикетонатных [23–25], β -дикетиминатных [26], β -дииминовых [27], π -аллильных [24, 28] и инденильных [29] комплексов никеля(II), а также галогенидных комплексов,

модифицированных α -дииминовыми [30] и фосфорорганическими лигандами [13, 31–33].

Несмотря на то что соединения серы зачастую выступают в роли каталитических ядов, для димеризации пропилена известен пример применения серосодержащих лигандов (β -дитиодикетонатов никеля) с получением высокоактивных каталитических систем [31, 32, 34] (так называемые катализаторы Мастерса). Также в литературе имеются данные об использовании тридентатных лигандов SNS-типа [35–39] и SOS-типа [40] в комплексах хрома для процессов олигомеризации этилена. Исследования соединений никеля с лигандами SOS-типа на сегодняшний день представлены преимущественно работами координационно-химического направления [41–46], каталитические свойства таких соединений практически не изучены. Ранее [47] нами были синтезированы комплексы палладия с оксидитиоэфирными лигандами состава $[\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{алкил}$). Также было показано [47], что каталитические системы на основе $[\text{Pd}(\mu\text{-L})\text{Cl}_2]_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ и $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{L})]\text{BF}_4/\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ проявляют активность в реакции полимеризации норборнена и характеризуются относительно высокой устойчивостью при повышенной температуре (до 75°C). В настоящей работе мы сообщаем о синтезе серии новых комплексов никеля общей формулы $\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{-Pr, } i\text{-Pr, } n\text{-Bu, } i\text{-Bu, } n\text{-гексил, бензил}$), изучении их спектральных, структурных и каталитических свойств в низкомолекулярной олигомеризации пропилена в сочетании с диизобутилалюминий хлоридом в качестве сокатализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Все операции проводили в атмосфере очищенного аргона (“О.С.Ч.”, “Арника-Пром-Сервис”) или в вакууме с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Исходные реагенты получали из коммерчески доступных источников (“Acros Organics”, “Sigma-Aldrich”, “ABCR” или “Вектон”). Аргон (“Арника-Пром-Сервис”) перед использованием очищали пропусканием через колонки, заполненные поглотителем кислорода, оксидом фосфора(V) (ЗАО “Вектон”), KOH (ЗАО “Вектон”) и молекулярными ситами 4Å (“Sigma-Aldrich”). Пропилен полимеризационной степени чистоты переливали

с помощью сильфонного шланга (ООО “Флюид Лайн”) в предварительно откавакумированный лабораторный баллон объемом 1 л и использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир, *n*-пентан и *n*-гексан (ЗАО “Вектон”) очищали перегонкой в атмосфере аргона над натрием, хлористый метилен и 1,2-дихлорэтан (ЗАО “Вектон”) очищали перегонкой над гидридом кальция. Растворители хранили над цеолитами марки 3Å (“Sigma-Aldrich”), диэтиловый эфир хранили над металлическим натрием при $T = 6^\circ\text{C}$. Диизобутилалюминийхлорид перегоняли при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 130^\circ\text{C}$, 5 мм рт. ст.), хранили в ампулах в атмосфере аргона. Для синтеза олигомеров пропилена готовили 1 М раствор $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ в *n*-гексане, который разливали по ампулам объемом не более 5 мл. Ацетилацетон отделяли от технического ацетилацетона, содержащего примеси, фракционной разгонкой, собирая фракцию с температурой кипения 132°C . Оксадитиоэфирные лиганды были синтезированы по опубликованным методикам [47]. $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ был синтезирован из NiCl_2 согласно [48], безводный $\text{Ni}(\text{асас})_2$ был получен из $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по методу из работы [49], NiBr_2 был обезвожен сушкой в вакууме при нагревании, образцы безводных NiBr_2 и $\text{Ni}(\text{асас})_2$ хранили в ампулах в атмосфере аргона.

Синтез комплексов никеля

Дибромом(5-окса-2,8-тианонан-кS,кO,кS')-никель(II) (Ib). К раствору лиганда **Ia** (0.25 мл, 0.279 г, 1.74 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.380 г, 1.74 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **Ib** (0.434 г, 66%). Рассчитано для $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: С, 18.73; Н, 3.67; S, 16.66. Найдено: С, 18.78; Н, 3.63; S, 16.35. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 304.90 $[\text{M}^+ - \text{Br}]$. УФ (MeCN): $\lambda = 275$ нм, $\epsilon = 4260$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 3.53 (т, $J = 6.5$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.58 (т, перекрывается с ДМСО, $J = 6.5$ Гц, 4Н, CH_2S), 2.05 (с, 6Н, CH_3S). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.41 (с, CH_2O), 33.56 (с, CH_2S), 16.03 (с, CH_3S). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 2996, 2976, 2917, 2930, 2883, 2856, 2871, 1474, 1462, 1420, 1401, 1359, 1347, 1323, 1316, 1307, 1297, 1290, 1240, 1213, 1204, 1181, 1114, 1084, 1077, 1045, 1035, 1024, 1063, 1115, 992, 1024, 1010, 969, 958, 866, 847, 856, 782, 776, 770, 726, 721, 675, 656.

Дибромом(6-окса-3,9-дитиаундекан-кS,кO,кS')-никель(II) (IIb). К раствору лиганда **IIa** (0.21 мл, 0.227 г, 1.17 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.256 г, 1.17 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **IIb** (0.327 г, 68%). Рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: С, 23.27; Н, 4.39; S, 15.53. Найдено: С, 23.28; Н, 4.39; S, 15.70. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 332.93 $[\text{M}^+ - \text{Br}]$. УФ (MeCN): $\lambda = 280$ нм, $\epsilon = 5140$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 3.54 (т, $J = 6.2$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.90–2.20 (м, перекрывается с ДМСО, 8Н, CH_2SCH_2), 1.15 (т, $J = 7.2$ Гц, 6Н, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.45 (с, CH_2O), 30.77 (с, CH_2S), 25.81 (с, CH_2S), 15.23 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 2982, 2969, 1915, 2926, 2878, 1468, 1455, 1425, 1406, 1380, 1351, 1294, 1268, 1240, 1213, 1205, 1190, 1089, 1045, 975, 1002, 1017, 989, 952, 865, 784, 753, 690, 645.

Дибромом(7-окса-4,10-дитиатридекан-кS,кO,кS')-никель(II) (IIIb). К раствору лиганда **IIIa** (0.25 мл, 0.254 г, 1.14 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.249 г, 1.14 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **IIIb** (0.414 г, 82%). Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: С, 27.24; Н, 5.03; S, 14.54. Найдено: С, 27.58; Н, 5.09; S, 14.91. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 360.96 $[\text{M}^+ - \text{Br}]$. УФ (MeCN): $\lambda = 280$ нм, $\epsilon = 5980$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 3.52 (т, $J = 6.1$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.80–2.10 (м, перекрывается с ДМСО, 8Н, CH_2SCH_2), 1.44 (секстет, $J = 6.8$ Гц, 4Н, CH_2), 0.90 (т, $J = 6.8$ Гц, 6Н, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, ДМСО- d_6 , 40°C): δ 70.92 (с, CH_2O), 34.42 (с, CH_2S), 31.73 (с, CH_2S), 23.44 (с, CH_2), 13.90 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 2961, 2928, 2914, 2907, 2874, 1468, 1460, 1415, 1403, 1375, 1351, 1343, 1292, 1304, 1241, 1212, 1203, 1189, 1091, 1055, 1039, 1024, 1005, 991, 952896, 889, 868, 848, 839, 795, 779, 748, 735, 689, 671, 650, 634.

Дибромом(2,10-диметил-6-окса-3,9-дитиаундекан-кS,кO,кS')-никель(II) (IVb). К раствору лиганда **IVa** (0.25 мл, 1.00 ммоль) в 2 мл MeOH добави-

ли навеску NiBr_2 (0.219 г, 1.00 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **IVb** (0.354 г, 80%). Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: С, 27.24; Н, 5.03; S, 14.54. Найдено: С, 27.34; Н, 5.12; S, 14.75. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 360.96 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]. УФ (MeCN): $\lambda = 274$ нм, $\epsilon = 4040$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 3.54 (т, $J = 6.6$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.85 (септет, $J = 6.6$ Гц, 2Н, CHS , перекрывается с DMSO и CH_2S), 2.64 (т, $J = 6.5$ Гц, 4Н, CH_2S), 1.17 (д, $J = 6.5$ Гц, 12Н, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 70.60 (с, CH_2O), 34.76 (с, CHS), 29.74 (с, CH_2S), 23.77 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 2978, 2965, 2956, 2835, 2919, 2881, 2865, 2873, 1469, 1460, 1443, 1405, 1385, 1368, 1350, 1291, 1257, 1244, 1213, 1294, 1189, 1155, 1092, 1067, 1061, 1053, 1025, 1004, 991, 975, 953, 933, 884, 862, 777, 682, 673, 648, 629.

Дибромо(8-окса-5,11-дитиапентадекан-кS,кO,кS')никель(II) (Vb). К раствору лиганда **Va** (0.35 мл, 0.286 г, 1.14 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.249 г, 1.14 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **Vb** (0.365 г, 68%). Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: С, 30.73; Н, 5.59; S, 13.67. Найдено: С, 30.52; Н, 5.50; S, 13.38. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 388.99 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]. УФ (MeCN): $\lambda = 280$ нм, $\epsilon = 4980$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 3.56 (т, $J = 6.5$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.80–2.10 (м, перекрывается с DMSO , 8Н, CH_2SCH_2), 1.41 (м, уш., 8Н, CH_2), 0.88 (м, уш., 6Н, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 70.49 (с, CH_2O), 31.78 (с, CH_2S), 31.66 (с, CH_2S), 31.21 (с, CH_2), 21.65 (с, CH_2), 13.84 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 2958, 2928, 2906, 2873, 2860, 1461, 1447, 1420, 1402, 1385, 1380, 1351, 1308, 1292, 1272, 1239, 1230, 1213, 1184, 1175, 1106, 1079, 1054, 1027, 1005, 989, 972, 953, 928, 915, 878, 858, 780, 770, 746, 730, 686, 664, 634.

Дибромо(2,12-диметил-7-окса-4,10-дитиатридекан-кS,кO,кS')никель(II) (VIb). К раствору лиганда **VIa** (0.30 мл, 0.293 г, 1.20 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.256 г, 1.20 ммоль)

и прилили еще 8 мл MeOH . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **VIb** (0.375 г, 68%). Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{NiOS}_2$: С, 30.73; Н, 5.59; S, 13.67. Найдено: С, 30.26; Н, 5.55; S, 13.48. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 388.99 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]. УФ (MeCN): $\lambda = 276$ нм, $\epsilon = 4390$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 3.56 (т, $J = 6.6$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.63 (уш., перекрывается с DMSO и CH_2S , 4Н, CH_2S), 2.45 (д, $J = 7.0$ Гц, 4Н, SCH_2), 1.74 (секстет, $J = 6.7$ Гц, 2Н, CH), 0.95 (д, $J = 6.1$ Гц, 12Н, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 70.57 (с, CH_2O), 41.33 (с, CH_2S), 31.90 (с, CH_2S), 28.64 (с, CH), 22.17 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 2974, 2964, 2950, 2931, 2923, 2898, 2868, 1462, 1444, 1417, 1410, 1402, 1380, 1362, 1354, 1326, 1295, 1258, 1240, 1203, 1189, 1165, 1117, 1079, 1093, 1056, 1030, 1020, 1006, 994, 951, 948, 922, 870, 864, 858, 812, 786, 742, 675, 660, 632, 621.

Дибромо(5-окса-1,9-дифенил-2,8-дитианонан-кS,кO,кS')никель(II) (VIIb). К раствору лиганда **VIIa** (0.27 мл, 0.310 г, 1.00 ммоль) в 2 мл MeOH добавили навеску NiBr_2 (0.213 г, 1.00 ммоль) и прилили еще 8 мл MeOH . Полученную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, после чего упаривали растворитель в вакууме. Полученный порошок желто-коричневого цвета сушили в вакууме (0.4 мм рт. ст.) в течение 7 ч при температуре 50°C с получением соединения **VIIb** (0.329 г, 63%). ЭСИ-МС (MeCN): m/z 456.96 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]. УФ (MeCN): $\lambda = 270$ нм, $\epsilon = 4680$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 7.31 (с, 10Н, Ph), 3.79 (с, 4Н, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.50 (т, $J = 6.5$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.56 (т, $J = 6.4$ Гц, перекрывается с DMSO , 4Н, CH_2S). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMSO-d_6 , 40°C): δ 129.16 (с, Ph), 128.63 (с, Ph), 127.09 (с, Ph), 70.03 (с, CH_2O), 35.80 (с, PhCH_2S), 30.62 (с, CH_2S). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 3100, 3080, 3057, 3024, 2998, 2987, 2965, 2934, 2881, 2789, 2731, 1600, 1581, 1493, 1465, 1451, 1398, 1410, 1350, 1325, 1290, 1242, 1207, 1193, 1175, 1157, 1083, 1053, 1028, 1004, 968, 950, 930, 916, 892, 960, 842, 803, 780, 769, 706, 654, 618, 592, 563.

(Ацетилацетонато-к ^2O , O')(5-окса-2,8-дитианонан-кS,кO,кS')никель(II) трифлат (Ic). К раствору лиганда **Ia** (0.30 мл, 0.321 г, 1.93 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили навеску $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.496 г, 1.93 ммоль) и прилили еще 8 мл CH_2Cl_2 .

Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем по каплям добавляли 6.9 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.93 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до $V = 2-3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 20 мл смеси Et_2O и *n*-пентана (1 : 1 об.). Осадок отфильтровали, промыли Et_2O (2×10 мл) и сушили в вакууме в течение 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **Ic** в виде зеленого порошка (0.781 г, 85%). Рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$: С, 30.46; Н, 4.47; S, 20.33. Найдено: С, 30.01; Н, 4.39; S, 20.21. **Ic** при хранении на воздухе образует кристаллогидрат **Ic**· $2\text{H}_2\text{O}$ (по данным элементного анализа). ЭСИ-МС (MeCN): m/z 323.03 [M+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 245$ нм, $\epsilon_1 = 4850$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 278$ нм, $\epsilon_2 = 9620$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 309$ нм, $\epsilon_3 = 10900$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ 5.4 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 38$ Гц, CH_3 (асас)), 3.50 (т, $J = 6.1$ Гц, 4Н, CH_2O), 2.61 (т, перекрывается с ДМСО, $J = 6.1$ Гц, 4Н, CH_2S), 2.12 (с, 6Н, CH_3S), -12.1 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 33$ Гц, СН (асас)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ 70.86 (с, CH_2O), 33.34 (с, CH_2S), 15.76 (с, CH_3S). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 3081, 3001, 2951, 2934, 2894, 28672, 1596, 1511, 1452, 1399, 1282, 1260, 1224, 1167, 1157, 1080, 1033, 964, 951, 932, 877, 860, 783, 758, 675, 656, 635, 583.

(Ацетилацетонат-к ^2O , O ')(6-окса-3,9-дитаундекан-к S , к O , к S)никель(II) трифлат (**IIc**). К раствору лиганда **IIa** (0.22 мл, 0.601 г, 1.20 ммоль) в 1.5 мл CH_2Cl_2 добавили 3.4 мл раствора $\text{Ni}(\text{асас})_2$ (1.20 ммоль) в CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 4.3 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.20 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упаривали в вакууме до $V = 2-3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2×10 мл) и сушили в вакууме в течение 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IIc** в виде зеленого порошка (0.503 г, 84%). Рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$: С, 33.55; Н, 5.03; S, 19.19. Найдено: С, 33.82; Н, 5.26; S, 19.10. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 351.06 [M+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 245$ нм, $\epsilon_1 = 5490$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 280$ нм, $\epsilon_2 = 12000$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 309$ нм, $\epsilon_3 = 12800$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ 5.3 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, CH_3 (асас)), 3.39 (т, $J = 6.2$ Гц, 4Н, CH_2OSCH_2), 2.52 (т, $J = 6.2$ Гц, перекрывается с ДМСО, 4Н, CH_2S), 2.41 (т, $J = 6.8$ Гц, 4Н, CH_2S), 1.01 (т, $J = 6.8$ Гц, 6Н,

CH_3), -12.1 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 54$ Гц, СН(асас)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ 70.94 (с, CH_2O), 30.99 (с, CH_2S), 26.04 (с, CH_2S), 15.74 (с, CH_3). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 3083, 2994, 2979, 2968, 2938, 2931, 2890, 2867, 1590, 1520, 1462, 1441, 1394, 1379, 1306, 1279, 1271, 1254, 1237, 1214, 1172, 1167, 1084, 1075, 1063, 1041, 1024, 1008, 978, 952, 928, 783, 761, 692, 673, 637, 583.

(Ацетилацетонат-к ^2O , O ')(7-окса-4,10-дитаатридекан-к S , к O , к S)никель(II) трифлат (**IIIc**). К раствору лиганда **IIIa** (0.26 мл, 0.259 г, 1.16 ммоль) в 2.5 мл CH_2Cl_2 добавили 3.3 мл раствора $\text{Ni}(\text{асас})_2$ (1.16 ммоль) в CH_2Cl_2 . Затем к полученной смеси по каплям добавляли 4.2 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.16 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили в вакууме до $V = 2-3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 20 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2×10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IIIc** в виде зеленого порошка (0.522 г, 85%). Рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{F}_3\text{NiO}_6\text{S}_3$: С, 36.31; Н, 5.52; S, 18.17. Найдено: С, 36.21; Н, 5.46; S, 18.10. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 379.09 [M+]. УФ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$): $\lambda_1 = 245$ нм, $\epsilon_1 = 4060$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_2 = 281$ нм, $\epsilon_2 = 8870$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, $\lambda_3 = 309$ нм, $\epsilon_3 = 9600$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$. ^1H ЯМР (60 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ 5.31 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, CH_3 (асас)), 3.42 (уш., 4Н, CH_2O), 2.57 (уш., перекрывается с ДМСО, 4Н, CH_2S), 2.45, (с, уш., 4Н, CH_2), 1.41 (с, уш., 4Н, CH_2), 0.84 (с, уш., 6Н, CH_3), -12.0 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 54$ Гц, СН(асас)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (15 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ 70.91 (с, CH_2O), 34.29 (с, CH_2S), 31.39 (с, CH_2S), 23.38 (с, CH_2), 13.88 (с, CH_3). ^{19}F ЯМР (56 МГц, DMCO-d_6 , 40°C): δ -77.66 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см $^{-1}$): 3081, 2962, 2931, 2915, 2875, 1584, 1521, 1461, 1448, 1403, 1279, 1256, 1231, 1170, 1111, 1091, 1041, 952, 934, 867, 841, 793, 777, 764, 691, 675, 639, 583.

(Ацетилацетонат-к ^2O , O ')(2,10-диметил-6-окса-3,9-дитаундекан-к S , к O , к S)никель(II) трифлат (**IVc**). К раствору лиганда **IVa** (0.45 мл, 1.97 ммоль) в 2 мл CH_2Cl_2 добавили навеску $\text{Ni}(\text{асас})_2$ (0.507 г, 1.97 ммоль) и прилили еще 8 мл CH_2Cl_2 . Полученную смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем по каплям добавляли 7.0 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF_3SO_3 (1.97 ммоль) в CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре, после чего упарили в вакууме до $V = 2-3$ мл. Катионный комплекс высадили из раствора 30 мл Et_2O . Оса-

док отфильтровали, промыли Et₂O (2 × 15 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **IVc** в виде зеленого порошка (0.856 г, 82%). Рассчитано для C₁₆H₂₉F₃NiO₆S₃: С, 36.31; Н, 5.52; S, 18.17. Найдено: С, 36.32; Н, 5.46; S, 18.15. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 379.09 [M⁺]. УФ (C₂H₄Cl₂): λ₁ = 246 нм, ε₁ = 3950 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₂ = 280 нм, ε₂ = 9270 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₃ = 310 нм, ε₃ = 9190 л моль⁻¹ см⁻¹. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 5.3 (уш., Δν_{1/2} = 45 Гц, CH₃(асас)), 3.39 (уш., 4Н, CH₂O), 2.74 (уш., 2Н, CHS), 2.53 (уш., 4Н, перекрывается с ДМСО, CH₂S), 1.06 (уш., 12Н, CH₃), -12.2 (уш., Δν_{1/2} = 55 Гц, CH(асас)). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 71.26 (с, CH₂O), 35.37 (с, CHS), 30.36 (с, CH₂S), 24.45 (с, CH₃). ¹⁹F ЯМР (56 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ -77.67 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см⁻¹): 3080, 3002, 2987, 2967, 2948, 2930, 2889, 2867, 1595, 1529, 1464, 1449, 1396, 1384, 1368, 13122, 1279, 1267, 1253, 1237, 1212, 1209, 1177, 1161, 1076, 1041, 1022, 1009, 995, 956, 927, 873, 855, 790, 77, 762, 686, 671, 637, 581.

(Ацетилацетонато-κ²O, O')(8-окса-5,11-дити-апентадекан-κS, κO, κS')никель(II) трифлат (**Vc**). К раствору лиганда **Vc** (0.24 мл, 0.97 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ добавили 2.9 мл раствора Ni(асас)₂ (0.97 ммоль) в CH₂Cl₂. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 3.5 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF₃SO₃ (0.97 ммоль) в CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. Катионный комплекс высадили из раствора 12 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **Vc** в виде зеленого порошка (0.433 г, 80%). Рассчитано для C₁₈H₃₃F₃NiO₆S₃: С, 38.79; Н, 5.97; S, 17.26. Найдено: С, 38.99; Н, 6.00; S, 17.34. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 407.12 [M⁺]. УФ (C₂H₄Cl₂): λ₁ = 245 нм, ε₁ = 5710 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₂ = 279 нм, ε₂ = 13140 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₃ = 310 нм, ε₃ = 13730 л моль⁻¹ см⁻¹. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 5.2 (уш., Δν_{1/2} = 45 Гц, CH₃(асас)), 3.34 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH₂O), 2.43 (м, уш., 4Н, CH₂S), 2.36 (м, уш., 4Н, CH₂S), 1.22 (уш., 8Н, CH₂), 0.68 (уш., 6Н, CH₃), -12.2 (уш., Δν_{1/2} = 55 Гц, CH(асас)). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 191 (уш., Δν_{1/2} ≈ 50 Гц, CH₃(асас)), 139 (уш., Δν_{1/2} ≈ 60 Гц, CH(асас)) 70.47 (с, CH₂O), 31.75 (с, CH₂S), 31.34 (с, CH₂S), 30.88 (с, CH₂), 21.48 (с, CH₂), 13.65 (с, CH₃). ¹⁹F ЯМР (56 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ -77.77 (с, 3F). ИК (KBr таблетка, см⁻¹): 3084, 2961, 2934, 2875, 2864, 1592, 15222, 1464, 1521, 1387, 1309, 1277,

1268, 1249, 1234, 1225, 1170, 1098, 1080, 1037, 1008, 953, 970, 931, 873, 864, 797, 769, 760, 695, 673, 666, 653, 637, 582.

(Ацетилацетонато-κ²O, O')(2,12-диметил-7-окса-4,10-дитиатридекан-κS, κO, κS')никель(II) трифлат (**VIc**). К раствору лиганда **VIa** (0.24 мл, 1.10 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ добавили 4.7 мл раствора Ni(асас)₂ (1.10 ммоль) в CH₂Cl₂. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 3.9 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF₃SO₃ (1.10 ммоль) в CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **VIc** в виде зеленого порошка (0.453 г, 74%). Рассчитано для C₁₈H₃₃F₃NiO₆S₃: С, 38.79; Н, 5.97; S, 17.26. Найдено: С, 38.56; Н, 6.04; S, 17.10. ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 407.12 [M⁺]. УФ (C₂H₄Cl₂): λ₁ = 246 нм, ε₁ = 6060 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₂ = 282 нм, ε₂ = 14270 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₃ = 308 нм, ε₃ = 16270 л моль⁻¹ см⁻¹. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 5.2 (уш., Δν_{1/2} = 45 Гц, CH₃(асас)), 3.34 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH₂O), 2.44 (т, 6.0 Гц, 4Н, CH₂S), 2.27 (д, 6.4 Гц, 4Н, CH₂S), 1.52 (септет, 6.4 Гц, 2Н, CH), 0.9–0.5 (м, 12Н, CH₃), -12.1 (уш., Δν_{1/2} = 60 Гц, CH(асас)). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 70.91 (с, CH₂O), 41.43 (с, CH₂S), 32.00 (с, CH₂S), 28.94 (с, CH), 22.39 (с, CH₃). ИК (KBr таблетка, см⁻¹): 3082, 2954, 2926, 2869, 2595, 1522, 1460, 1449, 1404, 1370, 1279, 1255, 1230, 1170, 11116, 1108, 1094, 1041, 1024, 1007, 991, 935, 869, 857, 813, 792, 763, 695, 673, 640, 583.

(Ацетилацетонато-κ²O, O')(5-окса-1,9-дифенил-2,8-дитианонан-κS, κO, κS')никель(II) трифлат (**VIIc**). К раствору лиганда **VIIa** (0.46 мл, 1.61 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ добавили навеску Ni(асас)₂ (0.413 г, 1.61 ммоль) и прилили еще 5 мл CH₂Cl₂. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 5.7 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF₃SO₃ (1.61 ммоль) в CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. Катионный комплекс высадили из раствора 15 мл пентана. Осадок отфильтровали, промыли пентаном (2 × 10 мл) и сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса **VIIc** в виде зеленого порошка (0.899 г, 89%). ЭСИ-МС (MeCN): *m/z* 475.09 [M⁺]. УФ (C₂H₄Cl₂): λ₁ = 245 нм, ε₁ = 4771 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₂ = 280 нм, ε₂ = 8797 л моль⁻¹ см⁻¹, λ₃ = 304 нм,

$\epsilon_3 = 8541$ л моль⁻¹ см⁻¹. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 7.07 (с, 10H, Ph), 5.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Гц, CH₃(асас)), 3.55 (с, 4H, CH₂-Ph), 3.26 (т, 6.0 Гц, 4H, CH₂O), 2.33 (т, 6.0 Гц, 4H, CH₂S), -12.3 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 45$ Гц, CH(асас)). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 129.25 (с, Ph), 128.74 (с, Ph), 127.21 (с, Ph), 70.20 (с, CH₂O), 35.93 (с, CH₂S), 30.73 (с, CH₂S). ИК (KBr таблетка, см⁻¹): 3083, 3059, 3027, 3000, 2952, 2915, 2856, 2788, 1597, 1575, 1520, 1494, 1452, 1406, 1279, 1253, 1230, 1170, 1107, 1072, 1040, 934, 792, 763, 702, 639, 582.

(Ацетилацетонато-к²O, O')(10-окса-7,13-дитианонадекан-кS, кO, кS')никель(II) трифлат (VIIIc). К раствору лиганда VIIIa (0.24 мл, 0.75 ммоль) в 2 мл CH₂Cl₂ добавили 2.3 мл раствора Ni(асас)₂ (0.75 ммоль) в CH₂Cl₂. Затем к полученной смеси по каплям добавляли 2.7 мл раствора (0.28 М, 2.5 об. %) HCF₃SO₃ (0.75 ммоль) в CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали 2.5 ч при комнатной температуре, после чего упарили до V = 2–3 мл. К реакционной смеси добавили 15 мл Et₂O и полученную смесь убрали на 12 ч в морозильную камеру (-18°C), выделенный осадок сушили в вакууме 7 ч (0.6 мм рт. ст.) с получением комплекса VIIIc в виде зеленого порошка (0.440 г, 95%). Рассчитано для C₂₂H₄₁F₃NiO₆S₃: С, 43.08; Н, 6.74; S, 15.68. Найдено: С, 43.32; Н, 6.81; S, 15.64. ЭСИ-МС (MeCN): m/z 463.19 [M⁺]. УФ (C₂H₄Cl₂): $\lambda_1 = 245$ нм, $\epsilon_1 = 4040$ л моль⁻¹ см⁻¹, $\lambda_2 = 279$ нм, $\epsilon_2 = 9340$ л моль⁻¹ см⁻¹, $\lambda_3 = 310$ нм, $\epsilon_3 = 8770$ л моль⁻¹ см⁻¹. ¹H ЯМР (60 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 5.3 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 40$ Гц, CH₃(асас)), 3.42 (т, 6.5 Гц, 4H, CH₂O), 2.80–2.10 (м, 8H, CH₂SCH₂), 1.75–0.90 (м, 16H, CH₂), 0.73 (т, 4.7 Гц, 6H, CH₃), -12.2 (уш., $\Delta\nu_{1/2} = 50$ Гц, CH(асас)). ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, ДМСО-d₆, 40°C): δ 70.99 (с, CH₂O), 32.33 (с, CH₂S), 31.56 (с, CH₂S), 30.08 (с, CH₂), 28.58 (с, CH₂), 22.73 (с, CH₂), 14.59 (с, CH₃). ИК (KBr таблетка, см⁻¹): 3087, 2969, 2927, 2871, 2857, 1495, 1578, 1520, 1468, 1450, 1406, 1279, 1262, 1230, 1170, 1094, 1041, 1025, 934, 874, 864, 802, 764, 686, 673, 659, 641, 588, 582.

Каталитические эксперименты

В предварительно прогретый в течение 2 ч при 150°C и охлажденный в атмосфере аргона реакционный термостатируемый сосуд загружали последовательно навеску комплекса никеля, растворитель. Затем насыщали смесь пропиленом и добавляли шприцом раствор диизобутилла алюминий хлорида в гексане, при необходимости

вводили воду в качестве промотора микрошприцом. Сосуд закрывали пробкой и при интенсивном встряхивании на автоматическом встряхивателе (или при интенсивном перемешивании шестилепестковым магнитным якорем (типа звезда) на магнитной мешалке) пропускали пропилен поддерживая давление 1 бар. Скорость поглощения пропилена реакционной смесью измеряли с помощью цифрового датчика скорости потока Omron MMS серии D6F (LPG) (“Omron”, Япония). Датчик предварительно калибровали с использованием лабораторной волюмометрической установки, полученные данные соответствовали номограмме в паспорте прибора. По окончании опыта реакционную смесь взвешивали, катализатор разлагали водой, отделяли органический слой, который затем сушили над хлористым кальцием, продукты олигомеризации анализировали с помощью ГЖХ и ГЖХ-МС. Расчет процентного содержания димеров проводили по методу внутреннего стандарта, используя факторы отклика для гексена-1, соотношения изогексенов определяли по методу внутренней нормализации, детектор – ДИП. Время удерживания компонентов определяли по стандартам (гексен-1, 4-метилпентен-2 (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), а также по известным [50] индексам Ковача для полидиметилсилоксановых капиллярных колонок. Для дополнительного подтверждения состава димеров было выполнено выделение продуктов димеризации методом фракционной перегонки, фракция с температурой кипения 50–75°C, содержащая преимущественно смесь изогексенов, была проанализирована методом ¹³C{¹H} ЯМР. По результатам анализа спектральных данных путем сравнения со спектрами индивидуальных соединения, сообщенных в спектральной базе данных органических соединений (SDBS) Национального института передовых промышленных наук и технологий (Япония) был определен детальный состав продуктов димеризации (мас. %): 3.7% гексен-3(*цис* + *транс*), 10.9% гексен-2(*транс*), 2.8% гексен-2(*цис*), 36.5% 4-метилпентен-2(*транс*), 5.4% 4-метилпентен-2(*цис*), 1.9% 4-метилпентен-1, 28.4% 2-метилпентен-2, 3.5% 2-метилпентен-1, 1.9% 2,3-диметилбутен-2, 4.9% 2,3-диметилбутен-1. Для сравнения оценка по данным ГЖХ: 3.2% гексен-3(*цис* + *транс*), 13.9% гексен-2(*транс*), 2.7% гексен-2(*цис*), 36.3% 4-метилпентен-2(*транс*), 5.5% 4-метилпентен-2(*цис*), 1.6% 4-метилпентен-1, 27.1% 2-метилпентен-2, 2.7% 2-метилпентен-1, 1.8% 2,3-диметилбутен-2, 5.0% 2,3-диметилбутен-1.

Методы анализа

Газо-жидкостную хроматографию (ГЖХ) реакционных смесей проводили на приборе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия, колонка ВРХ-5, длина колонки 30 м). Хромато-масс-спектрометрию (ГЖХ-МС) образцов осуществляли на приборе QP2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония, капиллярная колонка GSBP-5MS, длина колонки — 30 м). Спектры ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F ЯМР регистрировали на спектрометре X-Pulse (“Oxford Instruments”, Великобритания) при 40°C. Для спектров ЯМР ^1H частота регистрации составляла 59.9 МГц. Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР относили, используя бензол в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры записывали на спектрометре ФТ-801 (“Инфраклюм”, Россия).

Дифракционные данные для монокристаллов соединений **IIb**·MeCN и $[\text{Ni}(\text{MeCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$ (**IX**) получены на монокристалльном дифракто-

метре D8 VENTURE (“BRUKER”, Германия) с детектором PHOTON 100 CMOS с применением монохроматического MoK_α -излучения, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких фреймов. Полученные массивы данных обрабатывали в графической оболочке Olex2 [51], кристаллические структуры расшифрованы прямым методом с использованием программы ShelXS [52] и уточнены полноматричным МНК по программе XL [52]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении с помощью программы SHELX [53]. Поправка на поглощение была учтена с применением метода multi-scan по программе SADABS [54]. Кристаллографические данные и детали дифракционных экспериментов приведены в табл. 1. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных

Таблица 1. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **IIb**·MeCN и **IX**

Соединение	IIb ·MeCN	IX
Номер CCDC	2277439	2277438
Брутто-формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NOS}_2\text{NiBr}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ni}, 2\text{Br}$
M_r , г/моль	453.93	372.70
Сингония, пр. гр.	моноклинная, $P2_1/n$	моноклинная, $P2_1/c$
a, b, c , Å	7.6291(4), 11.1237(7), 20.2361(12)	6.8917(5), 12.4132(10), 7.9148(6)
β , град	99.506(2)	111.252(3)
V , Å ³	1693.73(17)	631.05(8)
Z	4	2
ρ (выч.), г/см ³	1.780	1.961
μ , мм ⁻¹	6.096	7.858
Излучение λ , Å	MoK_α (0.71073)	MoK_α (0.71073)
Температура, К	273(2)	100(2)
$F(000)$	904	364
Размер кристалла, мм	$0.60 \times 0.19 \times 0.17$	$0.60 \times 0.55 \times 0.50$
Область сканирования по 2θ , град	2.73–30.18	3.17–30.07
Диапазон индексов hkl	$-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 28$	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-10 \leq l \leq 11$
N_{hkl} измеренных/независимых	31536/5014 [$R_{\text{int}} = 0.1124$, $R_{\text{sigma}} = 0.0833$]	9858/1842 [$R_{\text{int}} = 0.0760$, $R_{\text{sigma}} = 0.0547$]
Число уточняемых параметров	157	64
Добротность по F^2	1.009	1.078
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0523/0.1018	0.0678/0.1948
R_1/wR_2 (по всем отражениям)	0.0895/0.1193	0.0732/0.2033
Полнота сборки, %	99.9	99.5
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	0.95/–1.08	1.76/–2.25

данных (CCDC №2 277439, № 2277438; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Структуры исследованных соединений оптимизировали в рамках программного пакета ORCA [55, 56] (версия 5.0.3) в приближении DFT-BP86 [57, 58] с помощью алгоритма RI (resolution of the identity approximation) [59] и учетом дисперсионных поправок по методу Гримме (D3BJ) [60, 61], а также (в зависимости от задачи) с учетом растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) или окружения полярного кристалла ($\epsilon = \infty$) в рамках модели CPCM. Для расчетов оптимальной геометрии использовали базисные наборы Карлсруэ [62, 63] def2-SVP (C, H, O, F), def2-TZVP (S, Br, Ni). Применимость функционала BP86 для предсказания структур соединений переходных металлов хорошо известна [64–70].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез дибромидных комплексов никеля(II)

При взаимодействии в метаноле безводного дибромид никеля(II) с эквивалентным количеством оксадитиоэфирного лиганда (**Ia–VIIa**) были синтезированы комплексы никеля **Ib–VIIb** (схема 1) в виде порошков желтого цвета. Новые металлокомплексы охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа. При использовании SOS-лиганда с *n*-гексильным заместителем у атома серы (**VIIa**) выделить **Ni(VIIa)Br₂** в чистом виде не удалось.

Для **Ib** в форме моносолювата (MeCN) был получен пригодный для анализа монокристалл и определена кристаллическая и молекулярная структура по данным РСА. Обсуждаемое соединение кристаллизуется в пространственной

группе $P2_1/n$ моноклинной сингонии. В комплексе **Ib·MeCN** (рис. 1) атом Ni(II) координирован лежащими в вершинах искаженного октаэдра двумя аксиально расположенными атомами брома, одним атомом кислорода и двумя атомами серы оксадитиоэфирного лиганда в меридиональной конфигурации, а также атомом азота ацетонитрила. Выходы атомов серы (S1 и S2) из усредненной по методу наименьших квадратов плоскости Ni–Ni1–S1–O1–S2 не превышают 0.116 Å, а угол между обсуждаемой плоскостью и плоскостью Br1–Ni1–Br2 близок к прямому (89.59°). Аналогичный тип меридиональной конформации оксадитиоэфирного лиганда по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) сообщали для хлоридного комплекса хрома(III) Cr(**IIa**)Cl₃ [40], в тоже время для хлоридных комплексов палладия(II) наблюдалось [47] образование биядерных комплексов состава [Pd(μ-κ²S,S-**IVa**)Cl₂]₂.

Для структуры **Ib·MeCN** можно отметить, что два *транс*-расположенных атома Br образуют с никелем валентный угол близкий к 180° (178.34(2)°), а ∠S2–Ni1–S1 сжат до 162.89(4)°. Это коррелирует с отклонением от идеального значения (90°) углов захвата двух хелатных колец O–Ni–S в среднем до 82.66°. При этом валентные углы S–Ni–N нехелатных фрагментов превышают 90° и составляют в среднем 97.41°. Обращают на себя внимание длины связей Ni1–S1 и Ni1–S2, равные 2.4462(10), 2.4456(10) Å соответственно. Они оказываются несколько длиннее расстояния, рассчитанного из ковалентных радиусов Ni и S (2.29 Å) [71]. Как видно из сравнения с литературными данными, для комплексов никеля(II) с макроциклическими лигандами (табл. 2), содержащими аналогичные оксадитиоэфирные структурные фрагменты, расстояние Ni–S в **Ib·MeCN** действительно

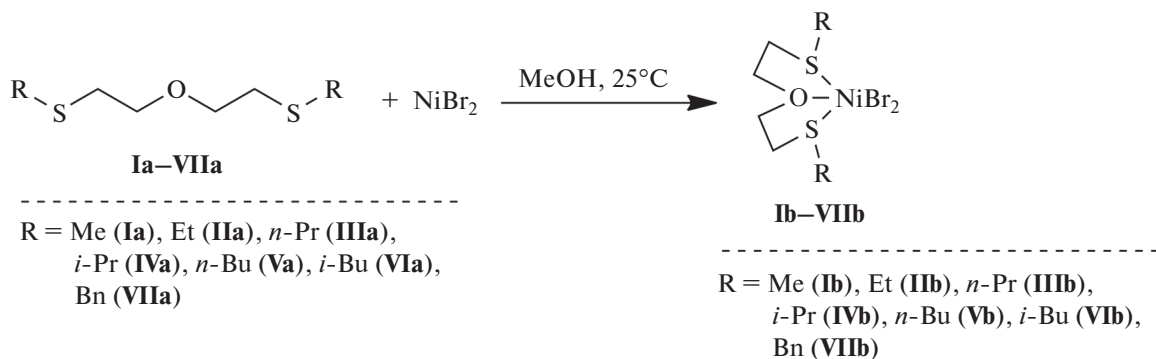


Схема 1. Схема синтеза, нумерация лигандов и соответствующих бромидных комплексов никеля(II).

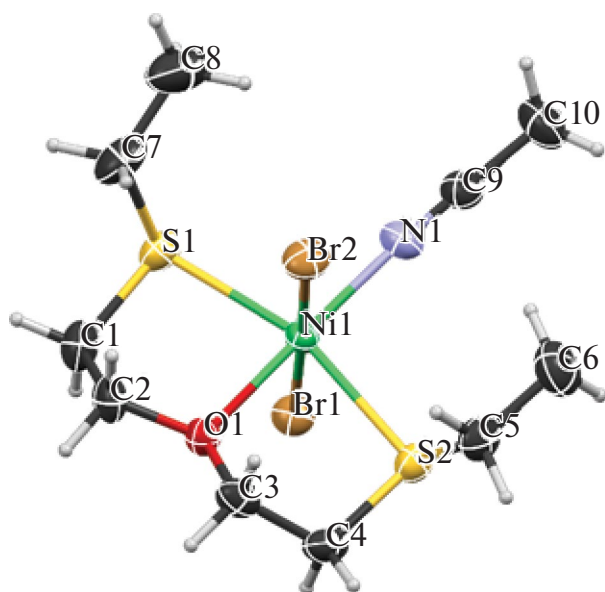


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **IIb**·MeCN по данным PCA, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

удлинено по сравнению с типичными значениями. Однако, например, в кристаллических структурах *бис*(1,5-дитиацклооктан)никель(II) хлорида ($l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{ср}} = 2.488 \text{ \AA}$) [72] и в $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}][\text{BF}_4]$ ($l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{ср}} = 2.451 \text{ \AA}$, $\text{L}^1 = 5\text{-окса-2,8-дитиа}[9](2,9)\text{-1,10-фенантролинофан}$) [46] длины связей $l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{ср}}$ близки к таковым в **IIb**·MeCN. Значение длины связи $l(\text{Ni1}-\text{O1}) = 2.106(2) \text{ \AA}$ в **IIb**·MeCN типично (табл. 2).

Квантово-химические расчеты равновесной геометрии для модели молекулы **IIb**·MeCN (BP86-D3/def2-TZVP/CPCM) с использованием стартовой геометрии металлокомплекса из данных PCA показали хорошую сходимость полученных геометрических параметров координационного полиэдра для высокоспиновой кон-

фигурации молекулы ($S = 1$): $l(\text{Ni}-\text{S})_{\text{ср}} = 2.410 \text{ \AA}$ ($\delta_l = 1.2\%$), $l(\text{Ni}-\text{O}) = 2.122 \text{ \AA}$ ($\delta_l = 0.8\%$). Расчет геометрии для синглетного состояния ($S = 0$) обсуждаемой молекулы продемонстрировал сжатие длин связей Ni–S в среднем до $2.245 \text{ \AA}$ ($l(\text{Ni}-\text{O}) = 2.255 \text{ \AA}$), а также диссоциацию ацетонитрильного лиганда $l(\text{Ni}-\text{N}) = 3.713 \text{ \AA}$ с образованием пятикоординационного центрального иона, не наблюдаемого в результатах PCA. В энергетическом смысле состояние молекулы **IIb**·MeCN со спином $S = 1$ по DFT-расчетам выгоднее на $\Delta G^\circ_{298} = 12.1 \text{ ккал/моль}$.

Данные, полученные методами ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии (см. Экспериментальную часть, а также файл с дополнительной информацией к статье) для соединений **Ib–VIIb** в ДМСО- d_6 , не противоречат структуре, представленной на схеме 1. Отнесение сигналов в ряде случаев дополнительно подтверждено ^1H - ^1H COSY и ^{13}C DEPT-135 экспериментами. Во всех спектрах ^1H ЯМР **Ib–VIIb** наблюдается триплет с $J = 6.1\text{--}6.6 \text{ Гц}$ в области $3.5\text{--}3.6 \text{ м. д.}$, который характеризует четыре атома водорода мостиковой эфирной группы $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$. Сигналы от атомов водорода структурного фрагмента $-\text{SCH}_2-$ проявляются группой мультиплетов в диапазоне $2.1\text{--}2.9 \text{ м. д.}$ Резонансы в спектрах ЯМР уширены вследствие парамагнетизма иона Ni(II), а также возможного наличия изомерных форм, отличных от структуры на рис. 1. Как видно из рис. 2 (показано на примере **IIb**), в растворе ДМСО для каждого из соединений **Ib–VIIb** можно представить 32 изомера, которые различаются ориентацией группы $-\text{S}-\text{R}$ (инвертомеры), атомов Br в октаэдрической структуре центрального атома (в *цис*- или *транс*-положении), меридиональным или фасциальным расположением SOS-атомов оксадитиоэфирного лиганда,

Таблица 2. Длины связей Ni–S и Ni–O в некоторых комплексах никеля

Комплекс*	$l(\text{Ni}-\text{S}), \text{ \AA}$	$l(\text{Ni}-\text{O}), \text{ \AA}$	Ссылка
$[\text{Ni}(\text{9S}_2\text{O}_2)][\text{BF}_4]_2$	2.370(2), 2.396(4)	2.396(4)	[45]
$[\text{Ni}(\text{18S}_4\text{O}_2)][\text{BF}_4]_2$	2.360(3), 2.403(3), 2.384(3), 2.386(3)	2.067 (7), 2.072(7)	[45]
$[\text{Ni}(\text{10S}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2$	2.353(2), 2.390(2)	2.115(5)	[44]
$[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Cl}][\text{BF}_4]$	2.4371(13), 2.4633(13)	2.159(3)	[46]
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(t\text{-CO})(\text{L}^2)\text{-Ni}(\text{dppe})][\text{PF}_6]$	2.2508(16), 2.2371(15), 2.3884(16), 2.2465(16)	2.345(4), 2.345(4)	[98]

* $\text{9S}_2\text{O}$ – 1-окса-4,7-дитиацклононан; $\text{18S}_4\text{O}_2$ – 1,10-диокса-4,7,13,16-тетратиацкло-октадекан; $\text{10S}_2\text{O}$ – 1-окса-4,8-дитиацклодекан; L^1 – 5-окса-2,8-дитиа[9](2,9)-1,10-фенантролинофан; L^2 – $\mu^1\kappa^2\text{SS:2}\kappa^3\text{SSO}-\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}$; C_5Me_5 – 1,2,3,4,5-пентаметилциклопентадиенил.

а также триплетным или синглетным электронным состоянием иона Ni(II). Среди них по данным DFT-расчетов для **IIb** энергетически более устойчивыми являются изомеры со спином $S=1$ в меридиональной конфигурации (рис. 2а).

Анализ комплексов методом ЭСИ-МС показал наличие интенсивных молекулярных пиков с массово-зарядовыми отношениями, которые могут быть отнесены к моноядерным комплексным катионам типа $[M-Br]^+$ в растворе, соот-

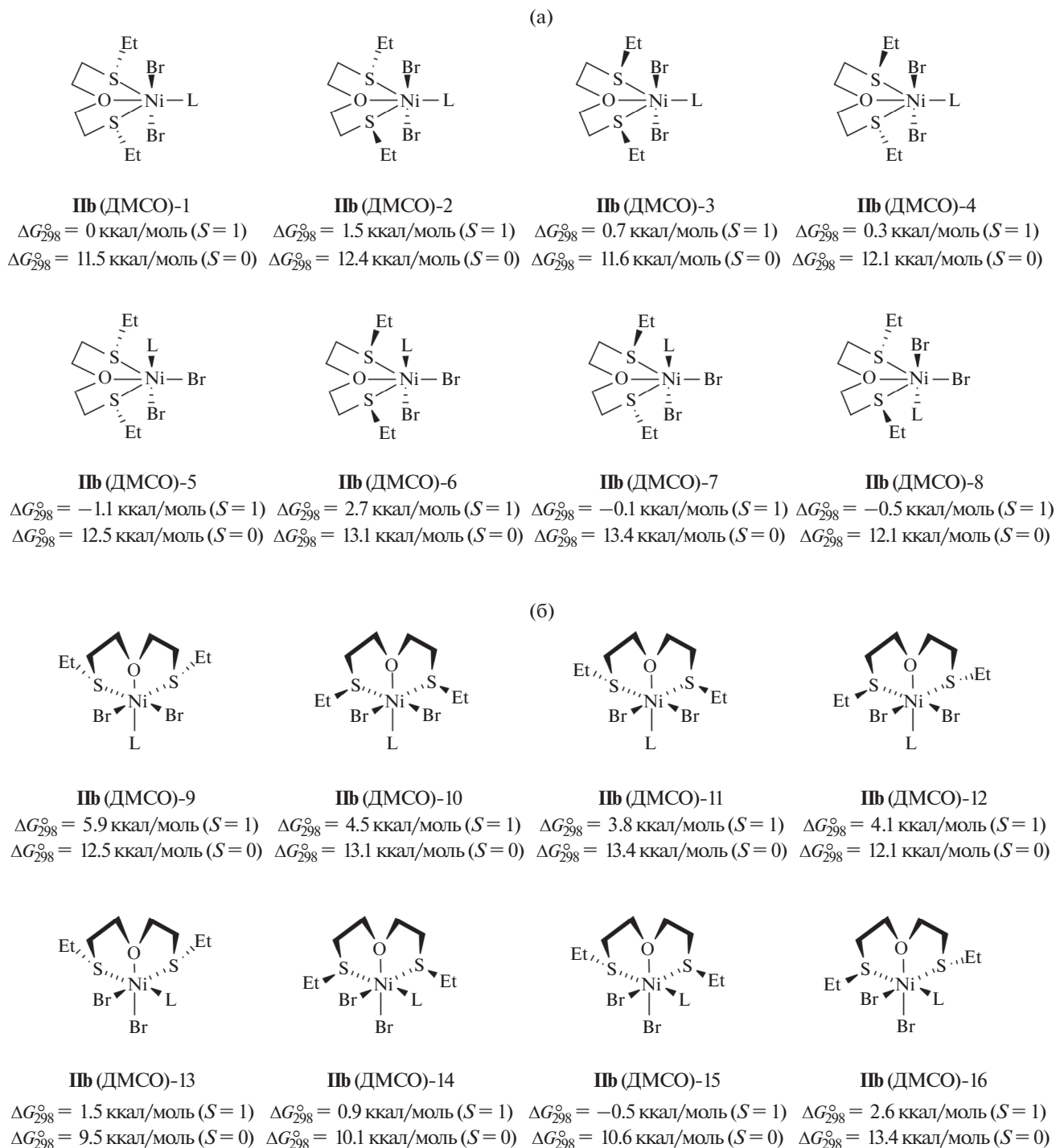


Рис. 2. Возможные изомеры для **IIb** в растворе ДМСО с “меридиональным” (а) или “фасциальным” (б) расположением SOS-атомов оксидитиоэфирного лиганда; L – молекула ДМСО; для молекул **IIb** с $S=0$ наблюдается диссоциация ДМСО из координационной сферы переходного металла; ΔG_{298}° оценено по данным DFT с использованием дискретно-континуальной модели для растворителя (BP86-D3/def2-TZVP, CPCM).

ношение интенсивностей пиков соответствует природному соотношению изотопов Ni [73], дополнительное расщепление спектральных линий обусловлено изотопами Br (см. файл с дополнительной информацией к статье). Однако, например, в масс-спектре комплекса **IVb** также присутствуют минорные пики, которые могут быть отнесены к координационным димерам (для $[(\text{IVb})_2\text{-Br}]^+ m/z = 800.85$) и более тяжелым олигомерам.

Весьма информативными являются данные ИК-спектроскопии для обсуждаемых металлокомплексов. Особенности ИК-спектров для **Ib–VIIb** рассмотрим на примере комплекса **IVb** с изопропильным заместителем в боковой цепи лиганда в сравнении с ИК-спектром исходного лиганда **IVa** (рис. 3). В области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний C–H-связей CH_3 -, CH_2 - и CH -групп. В спектре **IVa** валентные антисимметричные C–H-колебания CH_3 - и OCH_2 -групп проявляются полосой 2960 см^{-1} , а SCH_2 -групп – уширенной полосой 2924 см^{-1} . Повышенные значения частоты колебаний метильных групп обусловлены влиянием атома серы, которое существенно ослабевает по мере увеличения длины цепи (табл. 3). К колебаниям C–H-связей в CH -фрагменте изопропилового заместителя можно отнести плечо 2897 см^{-1} . Симметричным C–H-колебаниям в этих группах соответствует полоса 2866 см^{-1} . При координации лиганда атомом никеля затрудняется свободное вращение лиганда, поэтому наблюда-

ется смещение полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C–H от CH}_3)$ в область больших частот и ее расщепление на две полосы 2978 и 2965 см^{-1} , при этом наблюдаемая полоса на 2956 см^{-1} относится к $\nu_{\text{as}}(\text{C–H от OCH}_2)$. Этот эффект пропадает с увеличением длины цепи заместителя (табл. 3). Антисимметричные колебания SCH_2 -групп в таком случае соответствуют двум полосам двумя полосами 2935 и 2919 см^{-1} . Симметричные же колебания $\nu_{\text{s}}(\text{C–H})$ в этих группах также реагируют на координацию к металлу, однако не столь сильно, поэтому в спектре это проявляется появлением плеч при 2880 см^{-1} и при 2874 см^{-1} на полосе 2866 см^{-1} . В ИК-спектре **IVa** присутствует плечо при 1477 см^{-1} и широкая полоса 1460 см^{-1} , соответствующие деформационным ножничным колебаниям OCH_2 -групп. При координации к атому металла происходит существенное увеличение интенсивности первой, и в спектре регистрируются две полосы 1469 и 1460 см^{-1} (рис. 3). Ножничные деформационные колебания SCH_2 -групп находятся ниже по частоте благодаря соседству с тяжелым атомом серы и проявляются в спектре свободного лиганда полосами 1427 и 1405 см^{-1} . При образовании комплекса никеля с **IVa** интенсивность этих полос колебаний существенно возрастает, а частота снижается, что приводит к их вырождению в одну уширенную полосу 1405 см^{-1} . Также в спектре оксадитиоэфира **IVa** наблюдается самая интенсивная полоса от валентных антисимметричных колебаний C–O–C-связей с частотой 1103 см^{-1} . Смещение этой полосы в спектре комплекса до 1092 см^{-1}

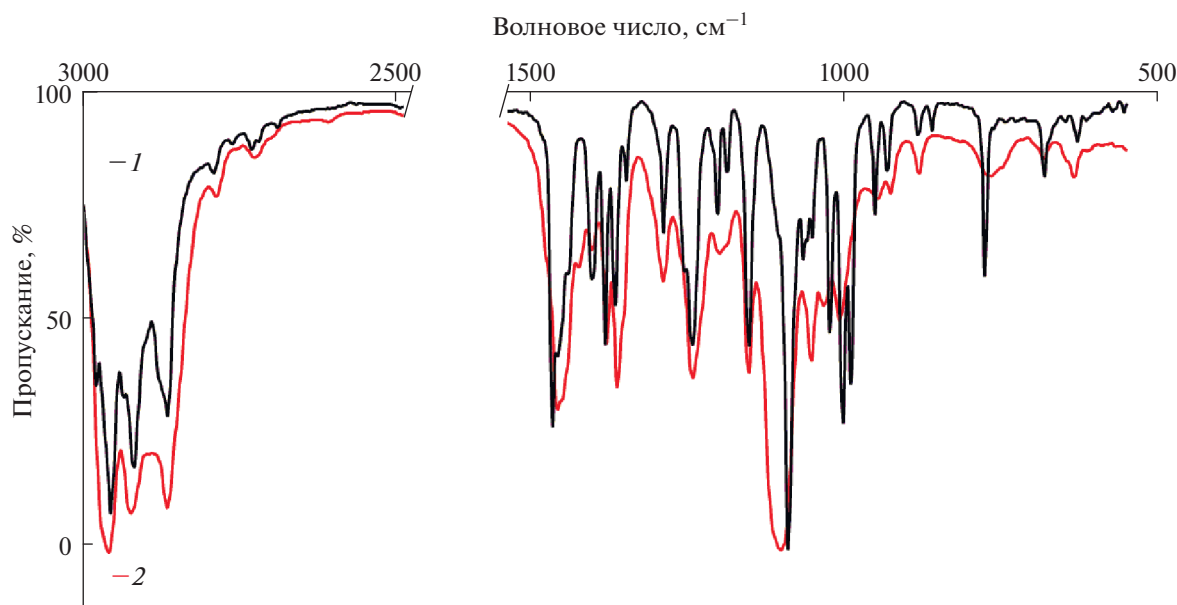


Рис. 3. ИК-спектры: 1 – комплекса **IVb** (таблетка, KBr), 2 – свободного лиганда **IVa** (тонкая пленка, KBr).

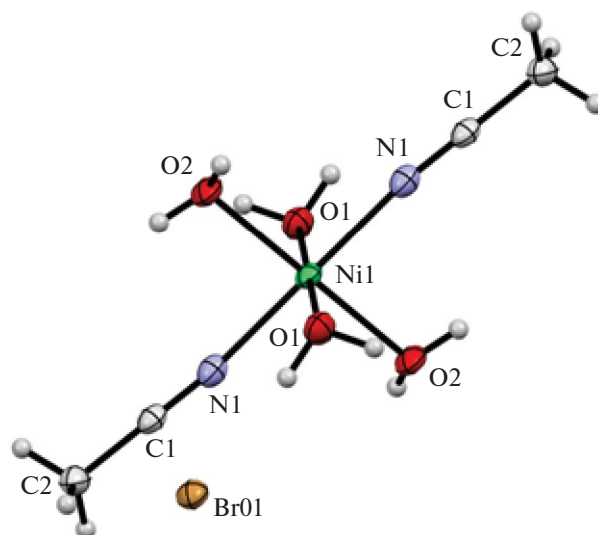
Таблица 3. Характерное смещение полос $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H}$ от CH_3 -групп) при координации оксадитиоэфиров к атому никеля

Лиганд	$\nu_L, \text{см}^{-1}$	Комплекс	$\nu_c, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{ср}}, \text{см}^{-1}$
Ia	2973	Ib	2996, 2976	12
IIa	2963	IIb	2982, 2969	13
IIIa	2960	IIIb	2961	1
IVa	2959	IVb	2979, 2964	12
Va	2956	Vb	2957	1
VIa	2956	VIb	2974, 2961	10

однозначно подтверждает координацию лиганда к металлу через атом кислорода. Интересно отметить, что в спектре комплекса **IVb** проявляется плечо при 1109 см^{-1} , которое было скрыто за интенсивной полосой $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ свободного дитиоэфира. Детальный анализ, в том числе на основании DFT-моделей, позволяет отнести его к крутильным колебаниям SCH_2 -групп. Кроме того, наблюдаемые полосы симметричных валентных колебаний $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связей также чувствительны к координации лиганда металлом: относительно слабая полоса 1035 см^{-1} возрастает по интенсивности и смещается в спектре комплекса **IVb** в область низких частот (на 10 см^{-1}).

Полоса 1055 см^{-1} в спектре **Iva**, относящаяся к деформационным колебаниям метильных групп $\delta(\text{HCH}$ от CH_3 в *i*-Pr), сопряженных со скелетные колебания $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C}$ в *i*-Pr), в спектре комплекса расщепляется на 1067 , 1061 и 1053 см^{-1} . Кроме того, в данной области спектра регистрируются полосы валентных колебаний $\text{C}-\text{C}$ -связей с различным участием в них сопряженных валентных колебаний $\text{C}-\text{O}$ - и $\text{C}-\text{S}$ -связей. Если для свободного лиганда эти колебания проявляются полосой 1010 см^{-1} , то при координации к металлу вырождение снимается и наблюдаются две полосы $\nu(\text{C}-\text{C})$: 1004 см^{-1} с вкладом $\nu(\text{C}-\text{O})$ и 991 см^{-1} с вкладом $\nu(\text{C}-\text{S})$. Скелетные колебания всей основной цепи $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ проявляются в спектре оксадитиоэфира полосой 949 см^{-1} . В спектре **IVb** помимо полосы 953 см^{-1} этих колебаний следует отметить появление еще одной полосы 862 см^{-1} , обусловленной образованием циклических структур при координации к металлу. Скелетным колебаниям боковой цепи, т.е. изопропильного фрагмента, соответствует полоса около 883 см^{-1} . Полосы 928 см^{-1} (спектр лиганда) и 933 см^{-1} (спектр комплекса) относятся к деформационным маятниковым колебаниям метильных групп. Интересно отметить, что широкая полоса на

768 см^{-1} маятниковых колебаний метиленовых групп свободного лиганда в спектре комплекса регистрируется узкой интенсивной полосой 777 см^{-1} , что объясняется образованием жесткой структуры. Важными для анализа в спектре **Iva** являются полосы валентных антисимметричных ($696_{\text{плечо}}$ и 683 см^{-1}) и симметричных ($644_{\text{плечо}}$ и 635 см^{-1}) колебаний связей $\text{C}-\text{S}-\text{C}$. При координации лиганда к переходному металлу эти полосы проявляются $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{S}-\text{C})$ на 682 и $673_{\text{плечо}} \text{ см}^{-1}$, а $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{S}-\text{C})$ – на 648 и 629 см^{-1} . Такое смещение $\Delta\nu$ для данной области спектра считается сильным и подтверждает координацию дитиоэфиров к металлическому ядру через атомы серы. Отмеченные выше изменения в ИК-спектре **IVb** характерны для всего ряда обсуждаемых соединений. Основные различия при сравнении между собой спектров полученных комплексов обусловлены колебаниями структурных фрагментов в заместителе при атоме серы. Таким образом, анализ данных ИКС для **Ib–VIIb** под-

**Рис. 4.** Молекулярная структура комплекса **IX** по данным РСА, тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности.

тверждает образование хелатных структур с тридентатнокоординированными оксадитиоэфирными лигандами.

Комплексы **Ib–VIIb** являются гигроскопичными. При хранении в виалах на воздухе растворов комплексов в ацетонитриле происходит замещение оксадитиоэфирного лиганда молекулами воды с образованием по данным РСА *транс*-[Ni(MeCN)₂(H₂O)₄]Br₂ (**IX**) (рис. 4). Структурные параметры **IX** идентичны с аналогичным комплексом, полученным авторами работы [74] из NiBr₂.

Синтез катионных ацетилацетонатных комплексов никеля(II)

Комплексы **Ic–VIIIc** были получены в виде зеленых порошков взаимодействием в хлористом метиле безводного *бис*(ацетилацетонато) никеля(II) с эквивалентными количествами оксадитиоэфирного лиганда (**Ia–VIIIa**) с последующим протолизом асac-лиганда трифторметансульфокислотой (схема 2). Новые вещества были охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС и элементного анализа. В отличие от аналогичных бромидных комплексов, соединения **Ic–VIIIc** при хранении на воздухе образуют устойчивые кристаллогидраты, из которых вода может быть удалена сушкой при пониженном давлении.

Данные, полученные методами ¹H, ¹⁹F и ¹³C{¹H} ЯМР спектроскопии для **Ic–VIIIc** в ДМСО-d₆, соответствуют структуре, представленной на схеме 2. Аналогично ситуации с бромидными комплексами, сигналы в спектрах ЯМР уширены и смещены вследствие парамагнетизма, обусловленного наличием иона Ni(II). Стоит отметить, что по данным DFT-расчетов в растворе ДМСО 24 возможных изомеров

для **Ic** энергетически более устойчивыми (как и для **IIb**) являются изомеры со спином *S* = 1 в меридиональной конфигурации. Для примера на рис. 5 представлен протонный ЯМР ¹H спектр комплекса **Ic**. Триплет с химическим сдвигом 3.39 м. д. соответствует группе CH₂O, сигналы, расположенные на 2.52, 2.41 и 1.01, характерны для CH₂S (который частично перекрывается с ДМСО) и CH₃-групп соответственно. Существенно уширенные резонансы на 5.3 (Δ*v*_{1/2} = 45 Гц) и –12.1 м. д (Δ*v*_{1/2} = 54 Гц) характеризуют протоны CH₃- и CH-групп ацетилацетонатного лиганда (в ¹³C спектрах не наблюдались). Такое положение сигналов для ацетилацетонатного лиганда в высокоспиновых комплексах никеля(II) является характерным. В работе [75] представлены экспериментальные значения δ(CH₃) = 5 и δ(CH) = –12 м. д. для асac-фрагмента в *транс*-[Ni(асac)₂(NH₃)₂], которые авторами [75] были надежно отнесены с использованием расчетов на уровне NEVPT2/DFT(PBE0). Сигналы в спектрах ¹H и ¹³C ЯМР для других впервые синтезированных комплексов никеля приведены в табл. 4. Анализ комплексов методом ЭСИ-МС в режиме регистрации положительных ионов показал наличие в растворе интенсивных молекулярных пиков с массово-зарядовыми отношениями, характерными для моноядерных комплексных катионов типа [M]⁺.

Анализируя данные ИК-спектроскопии катионных комплексов никеля, можно отметить смещение полос валентных колебаний ν(C–O–C) и ν(C–S–C) в область низких частот по сравнению с их положением в свободном оксадитиоэфире. Это указывает на координацию лиганда никелем через атомы кислорода и серы. Кроме того, наблюдаются две полосы ν(C≡O и C≡C) около 1590 и 1515 см^{–1} от ацетилацетонатного

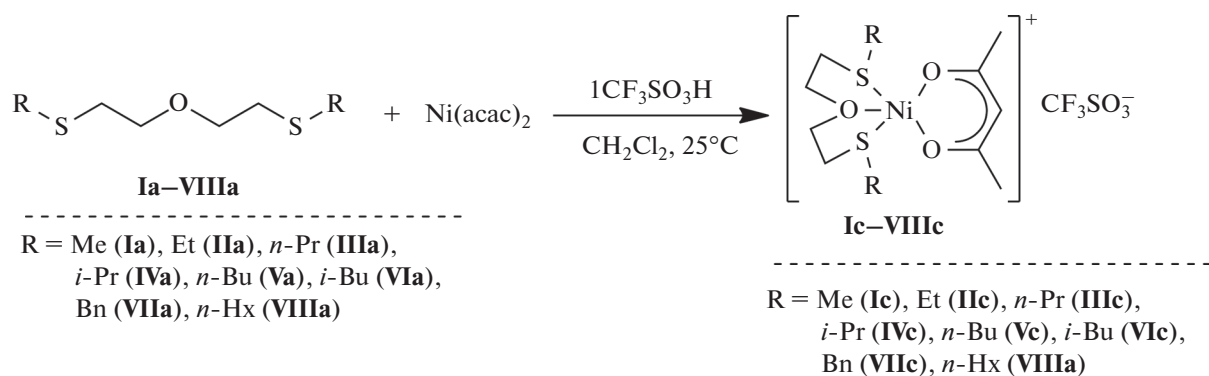


Схема 2. Схема синтеза, нумерация лигандов и соответствующих ацетилацетонатных комплексов никеля(II).

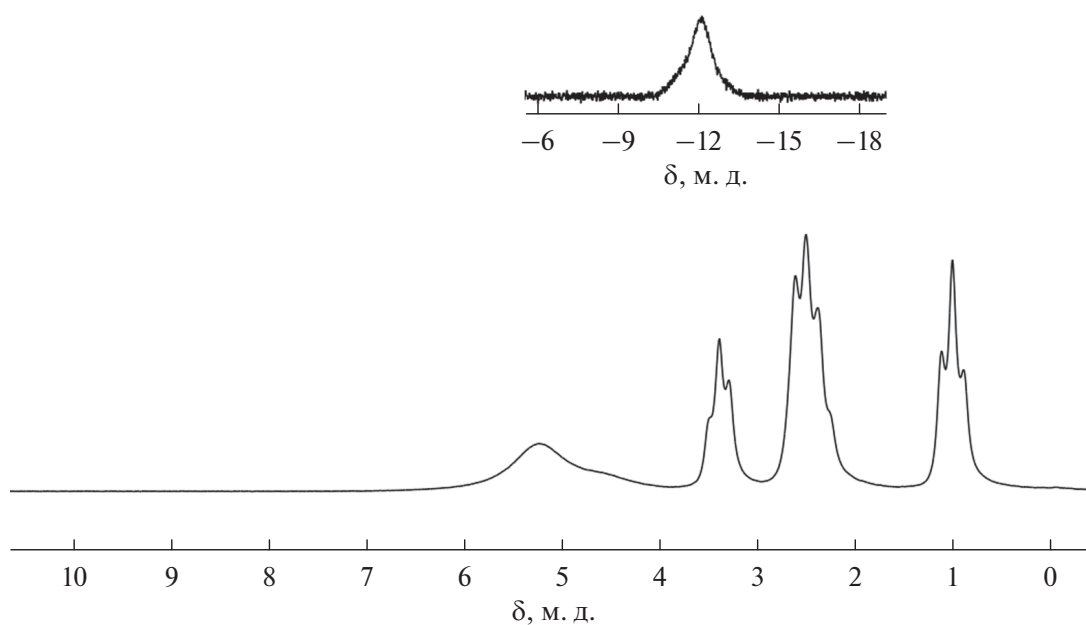


Рис. 5. ¹H ЯМР спектр комплекса **Ic** (растворитель – ДМСО-d₆).

Таблица 4. Наблюдаемые химические сдвиги в спектрах ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР для соединений **Ic–VIIIc**

Фрагмент	Ic	IIc	IIIc	IVc	Vc	VIc	VIIc	VIIIc
δ_{H} , м. д.								
–C ₆ H ₅	–	–	–	–	–	–	7.07	–
–CH ₃ (асас)	5.4*	5.3*	5.3*	5.3*	5.2*	5.2*	5.2*	5.3*
–CH ₂ O–	3.50	3.39	3.42	3.39	3.34	3.34	3.26	3.42
–CH ₂ S–	2.61	2.52	2.57	2.53	2.43	2.44	2.33	2.80–2.10
–CH–	–	–	–	2.74	–	1.52	–	–
–CH ₂ –	–	2.41	2.45, 1.41	–	2.36, 1.22	2.27	3.55	1.75–0.90
–CH ₃	2.12	1.01	0.84	1.06	0.68	0.9–0.5	–	0.73
–CH– (асас)	–12.1*	–12.1*	–12.0*	–12.2*	–12.2*	–12.1*	–12.3*	–12.2*
δ_{C} , м. д.								
–C ₆ H ₅	–	–	–	–	–	–	129.25, 128.74, 127.21	–
–CH ₂ O–	70.86	70.94	70.91	71.26	70.47	70.91	70.20	70.99
–CH ₂ S–	33.34	30.99, 26.04	34.29, 31.39	30.36	31.75, 31.34	41.43, 32.00	35.93, 30.73	32.33, 31.56
–CH–	–	–	–	35.37	–	28.94	–	–
–CH ₂ –	–	–	23.38	–	30.88, 21.48	–	–	30.08, 28.58, 22.73
–CH ₃	15.76	15.74	13.88	24.45	13.65	22.39	–	14.59

*Сигналы уширены ($\Delta\nu_{1/2}(\text{CH}) = 34\text{--}60$ Гц, $\Delta\nu_{1/2}(\text{CH}_3) = 37\text{--}45$ Гц), в большинстве случаев сигналы соответствующих фрагментов в спектрах ¹³C{¹H} ЯМР не наблюдались.

лиганда в хелатной форме. В качестве косвенного подтверждения наличия положительного заряда на атоме никеля может выступать более сильное смещение полосы $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}-\text{C})$ в область более низких частот. Так, например, эта полоса в спектре **IVb** находится на 1092 см^{-1} , а в спектре комплекса **IVc** регистрируется на 1076 см^{-1} . Также в спектрах регистрируются полосы аниона, отнесение которых выполнено в соответствии с литературными данными [76]; полосы (см^{-1}) $1267\ \nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$, 1243 (плечо) $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$, $1177\ \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$; $1040\ \nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$, $761\ \delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$, $637\ \delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ и $581\ \delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ практически не изменяют своего положения и формы, что подтверждает отсутствие координации аниона к металлу. Таким образом, комплексы никеля **Ic–VIIIc** в кристаллической форме наиболее вероятно имеют пятикоординатную структуру.

Олигомеризация пропилена

Комплексы никеля **Ib–VIIb** и **Ic–VIIIc** были протестированы в качестве предшественников катализаторов олигомеризации пропилена при использовании избытка диизобутилалюминийхлорида в качестве сокатализатора. В серии предварительных экспериментов было установлено отсутствие каталитической активно-

сти в олигомеризации пропилена в отдельности каждого комплекса и $\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$. Катализаторы на основе соединений Ni(II) и алюминийорганических соединений являются активными в олигомеризации пропилена, а также в геометрической и позиционной изомеризации первичных продуктов олигомеризации. Если рассматривать процесс олигомеризации в рамках гипотезы гидридного механизма [4, 13, 30], то димеры пропилена можно разделить на первичные продукты и их изомерные формы (схема 3). При температуре синтеза 25°C , независимо от природы оксадитиоэфирного лиганда при никеле в **Ib–VIIb**, состав продуктов олигомеризации представлен от 73 до 81% димерами пропилена, преимущественно метилпентенами (60–72%) и линейными гексенами (22–33%) (табл. 5). Следовательно, природа лиганда при Ni не оказывает существенного влияния на механизм димеризации пропилена, а основные структурные элементы каталитически активных комплексов, формируемых при взаимодействии компонентов, близки. При этом довольно высока степень изомеризации с образованием главным образом 2-метилпентена-2 и гексена-3. Так, соотношение нормальных гескенов близко к термодинамически равновесному [77] (типичный состав

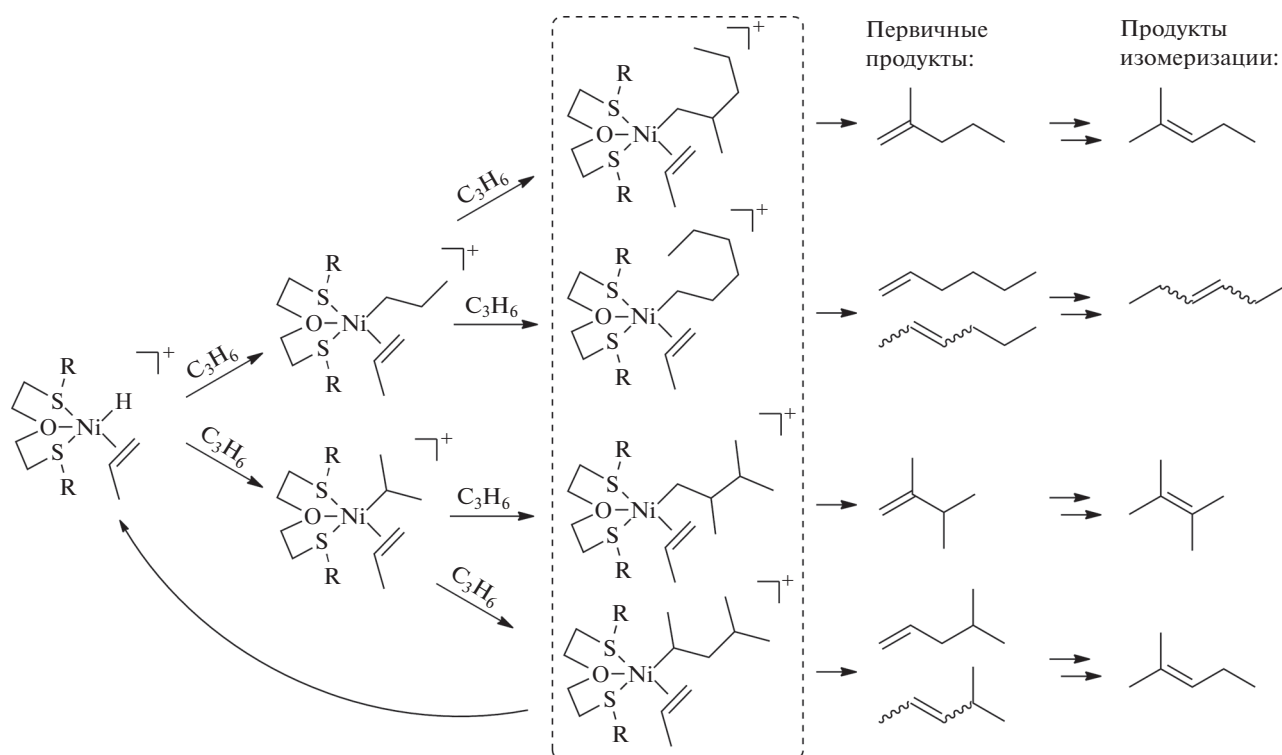


Схема 3. Маршруты синтеза димеров пропилена в присутствии катионных никелевых катализаторов гидридного типа, анион опущен.

фракции димеров см. в экспериментальной части). В сравнимых условиях синтеза доля димеров в реакционной смеси падает с ростом числа оборотов катализатора (табл. 5, строки 1–6), что обусловлено ростом концентрации изогексенов в смеси и увеличением доли вторичных процессов содимеризации.

Наилучшие результаты по производительности (TON до 365900) и максимальной частоте оборотов катализатора были получены для **Vb** (табл. 5, строки 5, 8–18). Комплекс **VIb** не активен в олигомеризации пропилена, предположительно из-за плохой растворимости в 1,2-дихлорэтане. Комплексы с нормальными алкильными заместителями при атоме серы демонстрируют близкую среднюю каталитическую активность (табл. 5, строки 1, 2, 4, 6), но отличаются по производительности. Необходимо указать,

что в данной серии экспериментов время олигомеризации было ограничено $TOF < 400 \text{ мин}^{-1}$ (объемная скорость поглощения пропилена средой — менее 40 мл/мин), после чего подача пропилена в реактор прекращалась. Также было исследовано влияние температуры и количества сокатализатора. При отношении $Al/Ni < 70$ каталитическая система малоактивна, увеличение отношения до 300 способствует резкому возрастанию каталитической активности; дальнейшее повышение концентрации диизобутилалюминийхлорида не приводит к росту производительности. Катализаторы эффективны вплоть до температуры 25°C, затем их производительность драматически падает, что можно объяснить влиянием двух факторов — существенным ухудшением растворимости пропилена в органическом растворителе [30], а также возможным восстановлением никеля до элементарного [78].

Таблица 5. Результаты низкомолекулярной олигомеризации пропилена в присутствии каталитических систем состава **Ib–VIb**/ $mAl(i-Bu)_2Cl$ *

№	Cat	$[Al]_0 : [Ni]_0$	$n(Ni)$, мкмоль	T , °C	t , мин	TON	TOF_{max} , мин^{-1}	$A_{cp} \times 10^{-3}$, ч^{-1}	Д, мас. %	Состав димеров, %		
										Г	МП	ДМБ
1	Ib	300	4	25	50	106300	2680	92	77.3	24.2	66.6	9.2
2	IIb	300	4	25	30	56500	3030	81	79.9	31.7	58.9	9.4
3	IIIb	300	4	25	40	102400	2860	110	77.3	26.8	64.9	8.3
4	IVb	300	4	25	60	51800	1350	37	83.1	27.7	65.7	6.6
5	Vb	300	4	25	80	192300	2700	103	74.8	27.2	65.1	7.7
6	VIb	300	4	25	50	63200	2240	54	80.6	27.0	66.4	6.6
7	VIIb	300	4	25	20	0	—	—	—	—	—	—
8	Vb	300	4	15	60	165500	4180	119	82.3	27.8	67.0	5.2
9	Vb	300	4	35	40	26200	950	28	80.1	25.9	69.3	4.8
10	Vb	300	4	40	20	0	—	—	—	—	—	—
11	Vb	70	4	25	20	21400	1220	46	80.6	26.3	68.3	5.4
12	Vb	150	4	25	25	59500	3710	102	75.8	22.3	72.0	5.9
13	Vb	500	4	25	40	120800	4690	130	72.6	25.2	64.9	9.9
14	Vb	750	4	25	60	100000	2700	72	79.7	26.3	66.7	7.0
15	Vb	400	3	25	100	365900	4840	157	78.2	32.7	60.5	6.8
16	Vb	600	2	25	90	275600	4900	132	78.2	27.1	63.1	9.8
17	Vb	600	2	15	110	341700	5100	134	82.9	24.0	67.5	8.5
18	Vb	1200	1	25	60	261900	5480	188	73.3	15.5	81.7	2.8

*Условия реакции: растворитель — 1,2-дихлорэтан, $V_0 = 10$ мл, $P(C_3H_6) = 1.2$ бар, на 2 минуте синтеза введен промотор — H_2O (0.8 мкл, $[H_2O]_0/[Ni]_0 \approx 10$).

Примечание. Cat — предшественник катализатора, TON — число оборотов катализатора (моль C_3H_6 /моль Ni) (определено гравиметрически по увеличению массы реакционной смеси после синтеза), TOF_{max} — частота оборотов, определенная по максимуму дифференциальной кинетической кривой ((моль C_3H_6 (моль Ni) $^{-1}$ (мин) $^{-1}$), A_{cp} — средняя активность каталитических систем, рассчитанная как отношение массы образовавшегося олигомера ко времени реакции и количеству загруженного соединения переходного металла ((г олигомеров) (г Ni) $^{-1}$ (ч) $^{-1}$), Д — содержание димеров пропилена в смеси продуктов реакции, Г — гексены, МП — метилпентены, ДМБ — диметилбутены (состав изогексенов оценен по данным ГЖХ в предположении идентичности факторов отклика для изомеров).

Таблица 6. Результаты низкомолекулярной олигомеризации пропилена в присутствии каталитических систем состава **Ic–VIIIc**/*mAl*(*i*-Bu)₂Cl*

№	Cat	[Al] ₀ : [Ni] ₀	<i>n</i> (Ni), мкмоль	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , мин	<i>TON</i>	<i>TOF</i> _{max} , мин ^{–1}	<i>A</i> _{ср} × 10 ^{–3} , ч ^{–1}	<i>D</i> , мас. %	Состав димеров, %		
										Г	МП	ДМБ
1	Ic	300	4	25	8	5700	1540	31	92.4	24.8	67.7	7.5
2	IIc	300	4	25	8	5200	1740	28	91.9	34.7	58.6	6.7
3	IIIc	300	4	25	60	141200	4060	101	73.3	22.8	70.5	6.7
4	IVc	300	4	25	50	90600	2900	78	84.8	40.0	51.7	8.3
5	IVc	300	4	25	8	4400	2710	24	93.2	32.2	59.3	8.5
6**	Vc	300	4	25	60	87500	3280	63	78.4	34.8	53.8	11.4
7	VIc	300	4	25	10	4200	2890	23	93.0	34.1	59.0	6.8
8**	VIc	300	4	25	60	137300	4830	99	76.3	26.1	66.4	7.5
9	VIIc	300	4	25	50	42000	2430	36	83.3	30.7	60.4	8.9
10	VIIIc	300	4	25	100	96400	1400	41	76.4	23.1	66.2	10.7
11	IVc	300	4	15	20	5400	340	12	92.8	34.2	56.4	9.4
12	IVc	300	4	20	120	114800	1400	41	80.4	36.1	56.6	7.3
13	IVc	300	4	35	40	40800	1400	44	84.1	37.0	54.7	8.3
14	VIIIc	300	4	35	50	73500	2410	63	66.7	19.2	69.0	11.8
15	IVc	300	4	40	20	0	—	—	—	—	—	—
16	IVc	70	4	25	30	10700	1540	15	86.3	33.3	58.9	7.8
17	IVc	150	4	25	50	56100	2120	48	82.9	32.4	59.8	7.8
18	IVc	600	4	25	40	69700	2220	75	79.0	33.5	56.5	10.0
19	IVc	1200	4	25	30	10900	970	15	87.1	35.5	53.9	10.6
20	IVc	1000	2	25	120	192900	2030	69	80.6	32.1	58.6	9.3
21	IVc	2500	1	25	50	165500	5790	142	85.1	31.5	59.6	8.9

*Условия реакции: растворитель — 1,2-дихлорэтан, *V*₀ = 10 мл, *P*(C₃H₆) = 1 бар.

**На 2-й минуте синтеза введен промотор — H₂O (2 мкл).

Каталитические системы **Ib–VIb**/*mAl*(*i*-Bu)₂Cl относятся к редкому типу катализаторов, активных при комнатной температуре, в большинстве случаев никелевые катализаторы олигомеризации пропилена сохраняют эффективность в диапазоне температур –15...5°C [4, 5, 13, 30, 31, 34, 79, 80]. Следует отметить, что для получения высокой производительности каталитические системы **Ib–VIb**/*mAl*(*i*-Bu)₂Cl требуют добавки воды в качестве промотора (без таких добавок *TON* ≤ 5000). В серии экспериментов было установлено, что наиболее удачным является добавка [H₂O]₀ : [Ni]₀ = 10. Для случая димеризации пропилена ранее такой эффект отмечали в работе [81], детально роль воды в катализе реакций ди- и олигомеризации этилена для систем на основе Ni(асас)₂/50AlEt₂Cl была изучена в работе [82].

В отличие от бромидных аналогов, группа катионных ацетилацетонатных комплексов никеля из ряда **Ic–VIIIc** при активации Al(*i*-Bu)₂Cl проявляет высокую каталитическую активность (*TOF* до 5790 мин^{–1}, *TON* до 192900) без добавле-

ния протонодонорного активатора (табл. 6, строки 3, 4, 9, 10). В этом случае дифференциальные кинетические кривые превращения пропилена характеризуются вулканообразной зависимостью с заметными максимумом и временем разработки катализатора (от 8 до 35 мин) (рис. 6а, кривые 1, 3, 4); состав продуктов по окончании соответствующих реакций представлен в табл. 6. Среди протестированных комплексов выделяется **VIIIc**. В его присутствии селективность образования димеров пропилена снижается, а более 30% продуктов представлено тримерами пропиленом, обладающими самостоятельной практической ценностью для производства смазочных масел, синтетических восков, поверхностно-активных веществ [83–86]. Малопроизводительные катализаторы из ряда **Ic–VIIIc** могут быть также активированы добавкой воды в качестве промотора (табл. 6, строки 6 и 8, а также рис. 6б). Приемлемым в этом случае является отношение [H₂O]₀:[Ni]₀ = 25. Природа стабилизации обсуждаемых каталитических систем имеет сложный характер. Для ее характеристики необходимо

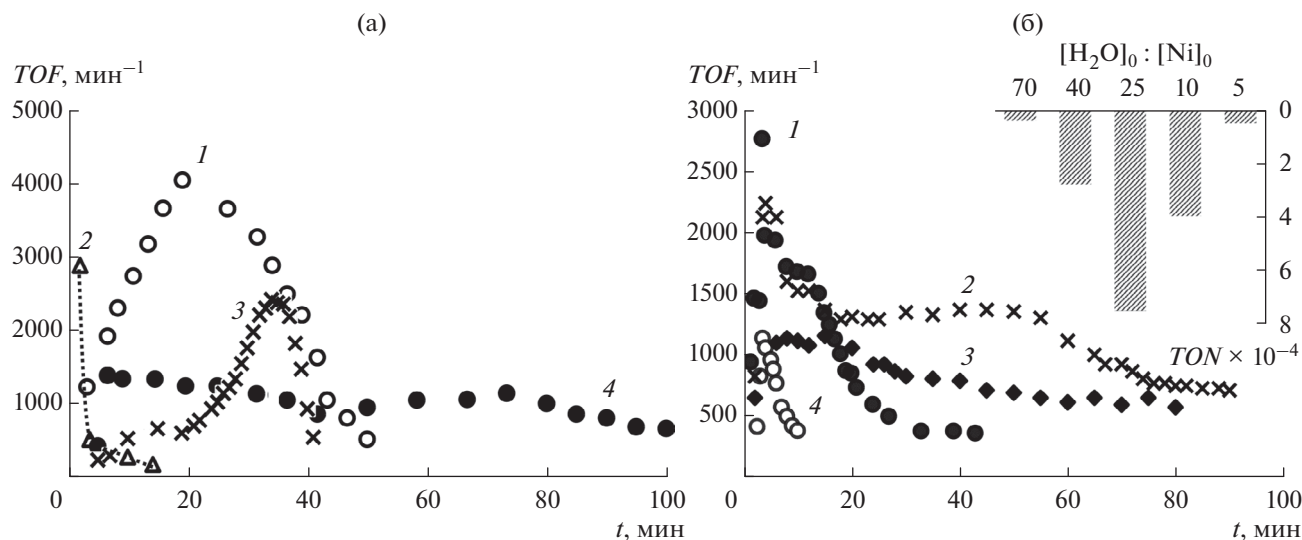


Рис. 6. Зависимость TOF от времени реакции: а — для каталитических систем состава: **IIIc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (1), **Vc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (2), **VIc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (4), **VIIIc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl (4); б — для каталитической системы **Vc**/300Al(*i*-Bu)₂Cl/*n*H₂O, промотор (H₂O) вводили через 2 мин после введения Al(*i*-Bu)₂Cl, соотношение [H₂O]₀ : [Ni]₀ составляет 10 (1), 25 (2), 40 (3), 70 (4) (на вкладке приведена диаграмма, иллюстрирующая зависимость TON от количества добавленного промотора к реакционной смеси). Условия реакции: $n(Ni) = 4$ мкмоль, $T = 25^\circ C$, растворитель — 1,2-дихлорэтан ($V_0 = 10$ мл). TOF рассчитано на основе данных по поглощению пропилена, измеренных автоматическим расходомером.

учесть следующие факты. В 1,2-дихлорэтано, который абсолютировали по стандартной методике и хранили над цеолитами марки 3А, количество воды, определенное по методу Фишера, находилось в диапазоне $(3 \div 4) \times 10^{-3}$ М (по литературным данным [87] при хранении 1,2-дихлорэтана над цеолитами 3А содержание воды ≤ 0.005 мас. %).

Это количество воды в 8–10 раз выше концентрации **Ib–Vlb** и **Ic–VIIIc** в опытах по димеризации пропилена. Известно, что при взаимодействии Al(*i*-Bu)₂Cl с водой образуются олигомерные алюмоксаны (ОАО) [88, 89], в частности, состава Al₃(*i*-Bu)₃Cl₂O₂, обладающие более высокой льюисовской кислотностью. С другой стороны,

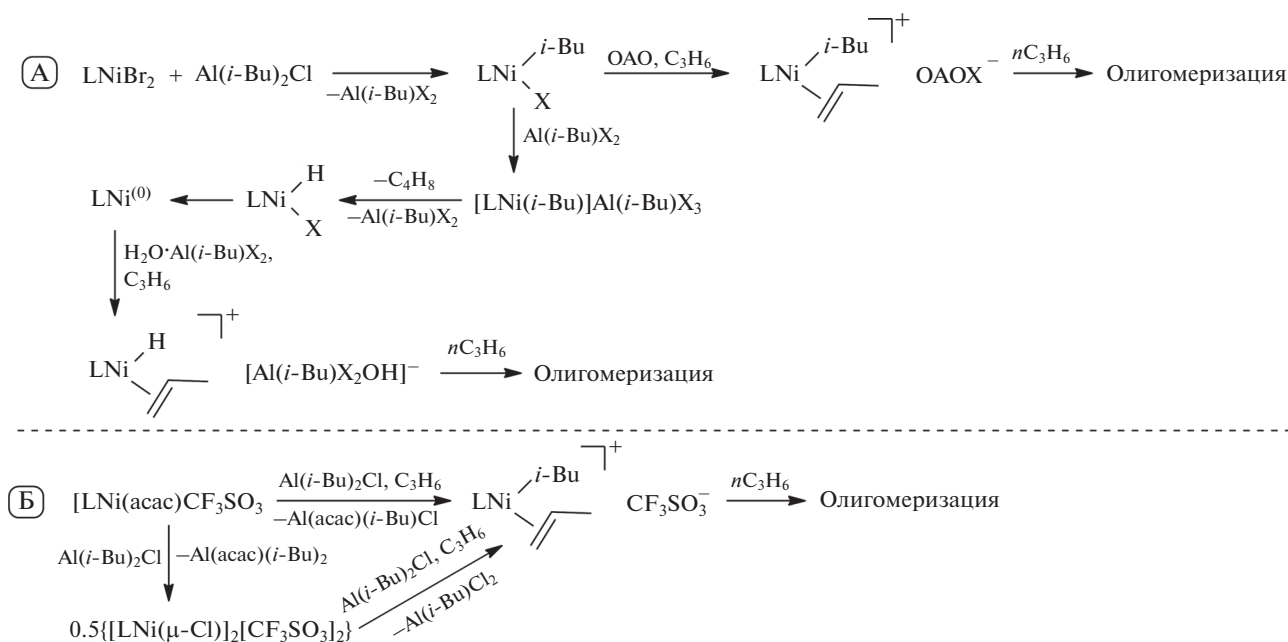


Схема 4. Предполагаемые маршруты взаимодействия комплексов **Ib–Vlb** и **Ic–VIIIc** с алюминийорганическими соединениями, приводящие к каталитически активным комплексам (L — оксидиоэфирный лиганд, ОАО — олигоалюмоксан).

Таблица 7. Сравнительные литературные данные о каталитических свойствах наиболее активных систем низкомолекулярной олигомеризации пропилена на основе комплексов никеля(II)

№	Каталитическая система*	$[Al]_0 : [Ni]_0$	$T, ^\circ C$	$P(C_3H_6)$, бар	TON	TOF_{max} , мин ⁻¹	$A_{cp} \times 10^{-3}$, ч ⁻¹	Д, мас. %	Ссылка
1	NiBr(η^3 -C ₃ H ₅)(PCy ₃)/AlEtCl ₂	944	-55	C ₃ H ₆ (ж)	400000	—	580	—	[28]
2	Ni(sacsac)(PBu ₃)Cl/AlEt ₂ Cl	25	0	1	390000	2700	25	—	[31]
3	Ni(η^3 -C ₉ H ₇) ₂ /4PBu ₃ /Al ₂ Et ₂ Cl ₃	300	5	4	274000	—	196	82.7	[29]
4	Ni(sal) ₂ /4PBu ₃ /Al ₂ Et ₂ Cl ₃	300	25	4	280000	—	200	82.9	[21]
5	Ni(sacsac)(PCy ₃)Cl/AlEt ₂ Cl	100	-15	3	122000	2710	87	35.0	[34]
6	NiCl ₂ (P(<i>i</i> -Pr) ₃)/150BMIC/180AlCl ₃ /15AlEtCl ₂	195	-15	1	138000	—	12.5	84.0	[13]
7	Ni(acac) ₂ /13000EMIC/15600AlCl ₃ /1300AlEtCl ₂	16900	30	C ₃ H ₆ (ж)	47900	8800	206	97.0	[78]

Примечание: sacsac — дитиоацетилацетонат, sal — 5,6-фениленсалицилальдегид, BMIC — 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид, EMIC — 1-этил-3-метилимидазолия хлорид.

в некоординирующих органических растворителях при низких концентрациях вода с AlRCl₂ формирует относительно устойчивые комплексы AlRCl₂ · H₂O [90, 91], способные выступать в роли кислот Бренстеда. По аналогии с данными о взаимодействии фосфиновых и дииминных дихлоридных комплексов Ni(II) с алуминиалкилгалогенидами [92, 93], образование AlRX₂ (X = Br, Cl) возможно представить по реакции Al(*i*-Bu)₂Cl с комплексами типа **Ib–VIb** (схема 4А). Образующиеся по реакции переметаллирования алкилгалогенидные комплексы никеля могут быть активированы алюмоксанами с получением активных в олигомеризации катионных комплексов Ni(II). Способность алкилалюмоксанов элиминировать в форме аниона галогенидные и алкильные лиганды из координационной сферы переходных металлов хорошо известна [7, 94]. Комплексы LNi(*i*-Bu)X, в свою очередь, в ходе дальнейших превращений образуют гидридные комплексы Ni(II) и Ni(0). В соответствии с гипотезой из работы [95], AlRCl₂ · H₂O может взаимодействовать с комплексом Ni(0) с появлением активных в катализе катионных гидридов никеля, которые в нашем случае далее участвуют в олигомеризации пропилен. Очевидно, что при использовании большей части протестированных оксидитиоэфирных комплексов Ni(II) содержание примесной воды в растворителе и на стенках реакционного сосуда недостаточно для реализации таких вариантов формирования активных комплексов. В случае **Ic–VIIIc** формально возможна реализация и прямого маршрута переметаллирования (схема 4Б). Однако, учитывая, что нейтральные

ацетилацетонатные комплексы никеля при взаимодействии с AlR₂Cl образуют галогенидные комплексы с переносом ацетилацетоната на алюминий [96, 97], нельзя исключать маршрут появления активных комплексов через хлоридные интермедиаты.

В табл. 7 приведены литературные данные о каталитических свойствах наиболее активных в низкомолекулярной олигомеризации пропилен гомогенных и бифазных (типа Difasol, п. 6 и 7 в табл. 7) никелевых катализаторов. Можно отметить, что представленные в настоящей работе новые каталитические системы обладают сопоставимой с лучшими аналогами производительностью, при этом могут эксплуатироваться при комнатной температуре и атмосферном давлении пропилен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирована серия комплексов Ni(II) с оксидитиоэфирными лигандами. Полученные металлокомплексы были охарактеризованы методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, ЭСИ-МС, элементного анализа, РСА. На основе новых комплексов предложены каталитические системы для низкомолекулярной олигомеризации пропилен. Представленные в работе данные об активности и производительности каталитических систем позволяют отнести их к группе высокоактивных катализаторов. Выдвинута гипотеза формирования катализатора при взаимодействии соединений Ni(II) с диизобутилалюминийхлоридом в присутствии добавок воды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2023-0006).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rg.ru/ckp/3264/>), Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН (<http://ckp-rg.ru/ckp/3050/>), Приборного центра коллективного пользования физико-химического ультрамикроскопического анализа ЛИН СО РАН. Авторы благодарят канд. хим. наук. Кузьмина А.В. за измерения ЭСИ-МС, Ершукову К.Н. и Ковешникову Е.А. за помощь при выполнении ряда каталитических экспериментов, Безбородова В.А., канд. хим. наук Бабенко И.А. и канд. хим. наук. Вильмса А.И. за предоставленные образцы оксидитиоэфирных лигандов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация (ЯМР, ИК-, УФ-, ЭСИ-МС-спектры, координаты молекул) размещена в электронном виде по DOI статьи 10.31857/S0453881124060075

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keim W. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 48. P. 12492.
2. Belov G.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. № 9. P. 1655.
3. Forestière A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. // *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP.* 2009. V. 64. № 6. P. 649.
4. Olivier-Bourbigou H., Breuil P.A.R., Magna L., Michel T., Espada Pastor M.F., Delcroix D. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 15. P. 7919.
5. Breuil P.-A.R., Magna L., Olivier-Bourbigou H. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. № 1. P. 173.
6. Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Yakhvarov D.G. // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 5. P. 498.
7. Parfenova L.V., Bikmeeva A.Kh., Kovyazin P.V., Khalilov L.M. // *Molecules.* 2024. V. 29. № 2. P. 502.
8. Fischer K., Jonas K., Misbach P., Stabba R., Wilke G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973. V. 12. № 12. P. 943.
9. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1955. V. 67. № 19–20. P. 541.
10. Kent A.G., Lawrenson M.J., MacAlpine D.K. Патент США №4835328А, 1989.
11. Itagaki M., Suzukamo G., Yamamoto M. Патент США №6388160В1, 2002.
12. Захаркин Л.И., Жигарева Г.Г. // *Нефтехимия.* 1995. Т. 35. № 5. С. 435.
13. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. № 4. P. 1149.
14. Rekhletskaia E.S., Ershov M.A., Savelenko V.D., Makhmudova A.E., Kapustin V.M., Abdellatief T.M.M., Potanin D.A., Smirnov V.A., Geng T., Abdelkareem M.A., Olabi A.G. // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. № 19. P. 11829.
15. Ershov M.A., Abdellatief T.M.M., Potanin D.A., Klimov N.A., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. № 7. P. 8139.
16. URL: <https://www.axens.net/solutions/catalysts-adsorbents-grading-supply/oligomerization-catalysts> (accessed: 31.07.2024).
17. URL: <https://www.stobec.com/en/product/8450-lc-1252-nickel-catalyst/> (accessed: 31.07.2024).
18. Pillai S.M., Ravindranathan M., Sivaram S. // *Chem. Rev.* 1986. V. 86. P. 353.
19. Skupinska J. // *Chem. Rev.* 1991. V. 91. P. 613.
20. Wu S., Lu S. // *J. Mol. Catal. Chem.* 2003. V. 197. № 1–2. P. 51.
21. Wu S., Lu S. // *J. Mol. Catal. Chem.* 2003. V. 198. № 1–2. P. 29.
22. Carlini C., Marchionna M., Galletti A.M.R., Sbrana G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 210. № 1–2. P. 173.
23. Benvenuti F., Carlini C., Marchetti F., Marchionna M., Galletti A.M.R., Sbrana G., Maria A., Galletti R. // *J. Organomet. Chem.* 2001. V. 622. № 1–2. P. 286.
24. Ewers J. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1966. V. 5. № 6. P. 584.
25. Ткач В.С., Шмидт Ф.К., Сергеева Т.Н., Малахова Н.Д. // *Нефтехимия.* 1975. Т. 15. № 5. С. 703.
26. Wu S., Lu S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 246. № 2. P. 295.
27. Borba K.M.N., de Souza M.O., de Souza R.F., Bernardo-Gusmão K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 538. P. 51.
28. Bogdanovic B., Spliethoff B., Wilke G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980. V. 19. № 8. P. 622.
29. Wu S., Lu S. // *Chin. J. Chem.* 2003. V. 21. № 4. P. 372.
30. Svejda S.A., Brookhart M. // *Organometallics.* 1999. V. 18. № 1. P. 65.
31. Abeywickrema R.R., Bennett M.A., Cavell K.J., Kony M.M., Masters A.F., Webb A.G. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993. № 1. P. 59.
32. Cavell K.J., Masters A.F. // *Aust. J. Chem.* 1986. V. 39. P. 1129.

33. Шмидт Ф.К., Ткач В.С., Калабина А.В. // Нефтехимия. 1972. Т. 12. № 1. С. 76.
34. Benvenuti F., Carlini C., Marchionna M., Patrini R., Galletti A.M.R., Sbrana G. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 199. № 1. P. 123.
35. Bariashir C., Huang C., Solan G.A., Sun W.H. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 385. P. 208.
36. Agapie T. // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. № 7–8. P. 861.
37. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 542. P. 71.
38. McGuinness D.S., Wasserscheid P., Keim W., Morgan D., Dixon J.T., Bollmann A., Maumela H., Hess F., Englert U. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 18. P. 5272.
39. Bahri-laleh N., Nekoomanesh-haghighi M., Sadjadi S. // Polyolefins J. 2016. V. 3. № 1. P. 11.
40. Bezborodov V., Babenko I., Rozentsveig I., Korchevin N., Levanova E., Smirnov V., Borodina T., Saraev V., Vilms A. // Polyhedron. 2018. V. 151. P. 287.
41. Murray S.G., Hartley F.R. // Chem. Rev. 1981. V. 81. № 4. P. 365.
42. Lucas C.R., Liu S., Bridson J.N. // Can. J. Chem. 1995. V. 73. № 7. P. 1023.
43. Lucas C.R., Byrne J.M.D., Collins J.L., Dawe L.N., Miller D.O. // Can. J. Chem. 2011. V. 89. № 10. P. 1174.
44. Liang W., Liu S., Lucas C.R., Miller D.O. // Polyhedron. 1998. V. 17. № 8. P. 1323.
45. Grant G.J., Jones M.W., Loveday K.D., VanDerveer D.G., Pennington W.T., Eagle C.T., Mehne L.F. // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 300–302. P. 250.
46. Arca M., Blake A.J., Casabò J., Demartin F., Devillanova F.A., Garau A., Isaia F., Lippolis V., Kivekas R., Muns V., Schröder M., Verani G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2001. № 8. P. 1180.
47. Suslov D.S., Abramov Z.D., Babenko I.A., Bezborodov V.A., Borodina T.N., Bykov M.V., Pakhomova M.V., Smirnov V.I., Suchkova A.V., Ratovskii G.V., Ushakov I.A., Vilms A.I. // Appl. Organomet. Chem. 2021. V. 35. № 11. Art. e6381.
48. Bullen G.J., Mason R., Pauling P. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 4. P. 456.
49. Lennartson A., Christensen L.U., McKenzie C.J., Nielsen U.G. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 1. P. 399.
50. Ren Y., Liu H., Yao X., Liu M. // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1155. № 1. P. 105.
51. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
52. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
53. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
54. Bruker (2001). SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
55. Neese F., Wennmohs F., Becker U., Riplinger C. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 22. Art. 224108.
56. Neese F. // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
57. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8822.
58. Becke A.D. // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
59. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H., Häser M., Ahlrichs R. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. № 4. P. 283.
60. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. Art. 154104.
61. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.
62. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. № 9. P. 1057.
63. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
64. Bursch M., Mewes J., Hansen A., Grimme S. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 42. Art. e202205735.
65. Bühl M., Kabrede H. // J. Chem. Theory Comput. 2006. V. 2. P. 1282.
66. Bühl M., Reimann C., Pantazis D.A., Bredow T., Neese F. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. № 9. P. 1449.
67. Cramer C.J., Truhlar D.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 46. P. 10757.
68. Waller M., Braun H., Hojdis N., Bühl M. // J. Chem. Theory Comput. 2007. V. 3. P. 2234.
69. Szabo M.J., Jordan R.F., Michalak A., Piers W.E., Weiss T., Yang S.-Y., Ziegler T. // Organometallics. 2004. V. 23. № 23. P. 5565.
70. Tobisch S., Ziegler T. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 29. P. 9059.
71. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 2832.
72. Hill N.L., Hope H. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. № 9. P. 2079.
73. Saunders N.J., Barling J., Harvey J., Halliday A.N. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 285. P. 129.
74. Assoumatine T., Stoeckli-Evans H. // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. 2001. V. 57. № 5. P. m179.
75. Rouf S.A., Jakobsen V.B., Mareš J., Jensen N.D., McKenzie C.J., Vaara J., Nielsen U.G. // Solid State Nucl. Magn. Reson. 2017. V. 87. P. 29.
76. Johnston D.H., Shriver D.F. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 6. P. 1045.
77. Winston M.S., Oblad P.F., Labinger J.A., Bercaw J.E. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2012. V. 51. № 39. P. 9822.
78. Eichmann M., Keim W., Haumann M., Melcher B.U., Wasserscheid P. // J. Mol. Catal. Chem. 2009. V. 314. № 1–2. P. 42.
79. Mitkova M., Tomov A., Kurtev K. // J. Mol. Catal. Chem. 1996. V. 110. № 1. P. 25.

80. Nomura K., Itagaki M., Ishino M., Yamamoto M., Suzuki G. // Catal. Lett. 1997. V. 47. № 1. P. 47.
81. Sato H., Tojima H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. № 10. P. 3079.
82. Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 735. (Titova Y.Y., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. № 6. P. 749.)
83. URL: <https://www.equilex.com/ru/products/propylene-trimer-nonene-2> (accessed: 02.08.2024).
84. Martens J.A., Verrelst W.H., Mathys G.M., Brown S.H., Jacobs P.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 35. P. 5687.
85. Попов В.Г., Юдина А.В. Патент РФ № 2200725С1, 2003.
86. Бусыгин В.М., Гильманов Х.Х., Мальцев Л.В., Гильмутдинов Н.Р., Зиятдинов А.Ш., Хисаев Р.Ш., Софронова О.В., Назмиева И.Ф., Галимов Р.Х., Шакиров Ш.К., Габделахатов Ф.Р., Амирова Н.Т. Патент РФ № 2255081С1, 2005.
87. URL: <https://www.fishersci.com/shop/products/1-2-dichloroethane-99-8-extra-dry-acroseal-thermoscientific/AC326840010> (accessed: 29.07.2024).
88. Siergiejczyk L., Bcślowski M. // Polim. – Tworzywa Wielkocząsteczkowe. 1986. V. 10. P. 395.
89. Pasynkiewicz S. // Polyhedron. 1990. V. 9. № 2–3. P. 429.
90. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 602.
91. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С. // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1978. № 6. С. 1373. (Petrova V.D., Rzhetskaya N.N., Shcherbakova N.V., Sangalov Yu.A., Minsker K.S. // Russ. Chem. Bull. 1978. V. 27. № 6. P. 1194.)
92. Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Bryliakov K.P., Antonov A.A., Sun W.-H., Talsi E.P. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 907. Art. 121063.
93. Шмидт Ф.К., Титова Ю.Ю., Бельх Л.Б. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 1. С. 63–73. (Shmidt F.K., Titova Yu.Yu., Belykh L.B. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 1. P. 61.)
94. Bryliakov K.P., Talsi E.P. // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 23–24. P. 2994.
95. Титова Ю.Ю., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 735–742. (для англ. версии: Titova Y.Y., Shmidt F.K. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. № 6. P. 749.)
96. Nesmeyanov A.N., Isaeva L.S., Morozova L.N., Petrovskii P.V., Tumanskii B.L., Lokshin B.V., Klemenkova Z.S. // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 43. P. 1.
97. Nesmeyanov A.N., Isaeva L.S., Lorens L.N. // J. Organomet. Chem. 1977. V. 129. № 3. P. 421.
98. Sun P., Yang D., Li Y., Zhang Y., Su L., Wang B., Qu J. // Organometallics. 2016. V. 35. № 5. P. 751.

Synthesis of Nickel(II) Complexes Containing Oxadithioether Ligands and Their Catalytic Properties in Propylene Oligomerization

D. S. Suslov^{1, 2, *}, A. V. Suchkova², M. V. Bykov^{1, 2}, Z. D. Abramov²,
M. V. Pakhomova^{1, 2}, T. S. Orlov², T. N. Borodina³, and V. I. Smirnov³

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

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

³A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS,
Favorsky st., 1, Irkutsk, 664033 Russia

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

Abstract. Nickel complexes with oxadithioether ligands $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, benzyl , $n\text{-hexyl}$) were synthesized. The structural features of these complexes were analyzed by NMR and FTIR, elemental analysis as well as electrospray ionization mass spectrometry and density functional theory calculations. It was found that the signals in the ^1H NMR spectra are broadened and shifted due to paramagnetic properties caused by the presence of the $\text{Ni}(\text{II})$ ion. The crystal structure of $[\text{Ni}(\text{Et}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{Et})(\text{MeCN})\text{Br}_2]$ (**I**) was determined by X-ray diffraction. In **I**, the coordination sphere of nickel is characterized by a slight distortion of the octahedral geometry of the central atom, and the oxadithioether ligand is coordinated tridentately in a meridional configuration. It was found that the catalytic systems $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ or $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3\}/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ in the presence of H_2O additives as a promoter are characterized by high catalytic activity in propylene oligomerization. Using the $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]/\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{R}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S})\text{R}$, $\text{R} = n\text{-Bu}$) catalyst system $\text{TON} = 365900 \text{ mol C}_3\text{H}_6/\text{mol Ni}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, solvent — 1,2-dichloroethane) with $\text{TOF} = 4840 \text{ min}^{-1}$ and dimers selectivity of 78% was

obtained. Hypotheses of the routes of interaction of the $[\text{Ni}(\text{L})\text{Br}_2]$ and $[\text{Ni}(\text{acac})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ complexes with organoaluminum compounds in the presence of water additives, leading to catalytically active species, are discussed.

Keywords: nickel, thioethers, oligomerization, propene, organoaluminium compounds

FUNDING

This work was supported by the Government Assignment for Scientific Research from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FZZE-2023-0006).

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ. АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 65, 2024 г.

- Абрамов З. Д. см. Суслов Д. С.
Абрамов П. А. см. Суслов Д. С.
Акинчиц М. В. см. Степачева А. А.
Альперин Б. Л. см. Бухтияров В. И.
Антонов А. Ю. см. Пшеницын М. Б.
Артюх И. А. см. Скворцова Л. Н.
Асалиева Е. Ю. см. Синева Л. В.
Афинеевский А. В. см. Романенко Ю. Е.
Ахмадулина Н. С. см. Шишилов О. Н.
- Багдатов Р. А. см. Николаев С. А.
Багрий Е. И. см. Баранов Н. И.
Баранов Н. И., Багрий Е. И., Сафир Р. Е., Чердниченко А. Г., Боженко К. В., Максимов А. Л. Квантово-химическое исследование получения алкил- и алкениладамантанов методом ионного алкилирования олефинами, № 2, 116.
Бахвалова Е. С. см. Никошвили Л. Ж.
Безбожная Т. В., Любимова А. К., Лобачев В. Л. Окисление диэтилсульфида активированными формами пероксида водорода. № 5, 566.
Бекмухамедов Г. Э. см. Софьичева О. С.
Белых Л. Б., Корнаухова Т. А., Скрипов Н. И., Миленькая Е. А., Мальцев А. А., Шмидт Ф. К. Эффективные катализаторы получения пероксида водорода антрахиноновым методом на основе палладий-фосфорных частиц. № 6, 659.
Белых Л. Б., Скрипов Н. И., Миленькая Е. А., Корнаухова Т. А., Стеренчук Т. П., Степанова Ю. К., Шмидт Ф. К. Свойства палладий-фосфорных катализаторов, нанесенных на цеолит HZSM-5, в прямом синтезе пероксида водорода. № 2, 173.
Белых Л. Б., Стеренчук Т. П., Скрипов Н. И., Миленькая Е. А., Корнаухова Т. А., Скорникова С. А., Колесников С. С., Шмидт Ф. К. Влияние фосфорного модификатора и природы носителя на свойства палладиевых катализаторов в хемоселективном гидрировании ацетиленовых соединений. № 1, 22.
Беляев В. Д. см. Шилов В. А.
- Боева О. А. см. Пшеницын М. Б.
Боженко К. В. см. Баранов Н. И.
Болгару К. А. см. Скворцова Л. Н.
Болтков Е. Д. см. Каплин И. Ю.
Бородина Т. Н. см. Суслов Д. С.
Брук Л. Г., Каля О. Л., Флид В. Р., Шестаков Г. К. Памяти профессора Олега Наумовича Темкина. № 3, 236.
Брук Л. Г. см. Ложкин А. Д.
Брук Л. Г. см. Пастухова Ж. Ю.
Брук Л. Г. см. Путин А. Ю.
Бурматова М. А. см. Шилов В. А.
Бухтияров В. И., Зибарева И. В., Альперин Б. Л. "Кинетика и катализ": 65 томов, 388 выпусков, 12700 публикаций — подведение итогов 1960–2024 гг. № 5, 584.
Бухтияров В. И. см. Нартова А. В.
Бухтияров В. И. см. Смирнов М. Ю.
Быков А. В. см. Маркова М. Е.
Быков М. В. см. Суслов Д. С.
- Валеева А. А. см. Журенок А. В.
Васютин П. Р. см. Синев М. Ю.
Водянкина О. В. см. Тимофеев К. Л.
Волнина Э. А. см. Кипнис М. А.
Воронов М. С. см. Козловский Р. А.
- Галкин Р. С. см. Кипнис М. А.
Гимадиева А. Р. см. Якупова Л. Р.
Глазов Н. А., Загоруйко А. Н. Общий подход к оценке точности методов молекулярной реконструкции сложных смесей. № 5, 539.
Голубина Е. В. см. Каплин И. Ю.
Голубина Е. В. см. Локтева Е. С.
Гончарова Д. А. см. Тимофеев К. Л.
Гордиенко Ю. А. см. Синев М. Ю.
Гордина Н. Е. см. Романенко Ю. Е.
Грабовский С. А. см. Якупова Л. Р.
Григорьев М. В. см. Харитонцев В. Б.

- Григорьева Т. А. см. Шмидт А. Ф.
Гуревич С. А. см. Шмидт А. Ф.
- Дмитрачков А. М. см. Нартова А. В.
Долуда В. Ю. см. Маркова М. Е.
- Дракон А. В., Еремин А. В., Золотаренко В. Н., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю. Склонность к сажеобразованию различных углеводородов при пиролизе за ударными волнами. № 6, 609.
- Дубровский В. С. см. Козловский Р. А.
- Елышев А. В. см. Харитонцев В. Б.
Емельянова С. Д. см. Степачева А. А.
Еремин А. В. см. Дракон А. В.
Ершова Е. А. см. Степачева А. А.
Есева Е. А. см. Тарханова И. Г.
Ефименко Л. А. см. Каплин И. Ю.
Ефимкин Д. Ю. см. Козловский Р. А.
- Жаворонкова К. Н. см. Пшеницын М. Б.
Жиляева Н. А. см. Кипнис М. А.
- Журенок А. В., Сушникова А. А., Валеева А. А., Куренкова А. Ю., Мищенко Д. Д., Козлова Е. А., Ремпель А. А. Композитные фотокатализаторы $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ для получения водорода и разложения красителей. № 2, 137.
- Загоруйко А. Н. см. Глазов Н. А.
Зибарева И. В. см. Бухтияров В. И.
Золотаренко В. Н. см. Дракон А. В.
Зубенко П. А. см. Харитонцев В. Б.
- Исайкина О. Я. см. Каплин И. Ю.
- Калинкин А. В. см. Смирнов М. Ю.
Калия О. Л. см. Брук Л. Г.
Камаев А. О. см. Каплин И. Ю.
- Каплин И. Ю., Болтков Е. Д., Ефименко Л. А., Локтева Е. С., Исайкина О. Я., Маслаков К. И., Камаев А. О., Голубина Е. В. Влияние добавок марганца или меди на каталитические свойства $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в реакции предпочтительного окисления CO в избытке водорода (PROX-CO). № 3, 302.
- Каплин И. Ю. см. Локтева Е. С.
- Каримов О. Х., Марцинкевич Е. М., Флид В. Р. Эффект синергизма в реакции циклотримеризации пропаналя на кислотном лигносульфонатном катализаторе. № 5, 523.
- Кацман Е. А. Механизм образования триметилпентанов из сложных эфиров в жидкофазном алкилировании изобутана бутенами. № 4, 485.
- Кацман Е. А. см. Ложкин А. Д.
Кацман Е. А. см. Пастухова Ж. Ю.
- Квон Р. И. см. Нартова А. В.
- Кипнис М. А., Самохин П. В., Галкин Р. С., Волнина Э. А., Жиляева Н. А. Особенности гидрирования CO_2 на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. № 1, 67.
- Князев Д. С. см. Козловский Р. А.
- Ковтунова Л. М. см. Нартова А. В.
- Коган В. М. см. Пермяков Е. А.
- Козлова Е. А. см. Журенок А. В.
- Козловский И. А. см. Козловский Р. А.
- Козловский Р. А., Воронов М. С., Сапунов В. Н., Сучков Ю. П., Дубровский В. С., Князев Д. С., Козловский И. А., Ефимкин Д. Ю. Кинетика реакции газофазного гидрогенолиза бутиллактата с получением 1,2-пропиленгликоля на катализаторе Cu/SiO_2 . № 4, 398.
- Колесников С. С. см. Белых Л. Б.
- Конопацкий А. С. см. Пшеницын М. Б.
- Корнаухова Т. А. см. Белых Л. Б.
- Коршунова М. Р. см. Дракон А. В.
- Краснякова Т. В., Никитенко Д. В., Митченко С. А. Каталитическое кросс-электрофильное $\text{C}(sp^2)\text{--C}(sp^3)$ -сочетание в системе $\text{PtII--NaI--C}_2\text{H}_3\text{I--CH}_3\text{I--ацетон}$. № 1, 37.
- Кротова И. Н. см. Шмидт А. Ф.
- Куренкова А. Ю. см. Журенок А. В.
- Курохтина А. А., Ларина Е. В., Лагода Н. А., Шмидт А. Ф. Кинетические свидетельства механизма гомогенного катализа в окислительной реакции Мицороки–Хека. № 6, 637.
- Курохтина А. А., Ларина Е. В., Лагода Н. А., Шмидт А. Ф. Способ визуализации динамики изменений катализатора на основании результатов конкурентных экспериментов. № 2, 188.
- Курохтина А. А. см. Шмидт А. Ф.
- Кустов Л. М. см. Михайлов М. Н.
- Лагода Н. А. см. Курохтина А. А.
- Лагода Н. А. см. Шмидт А. Ф.
- Ларина Е. В. см. Курохтина А. А.
- Ларина Е. В. см. Шмидт А. Ф.
- Ларичев Ю. В. см. Маркова М. Е.
- Лобачев В. Л. см. Безбожная Т. В.
- Ложкин А. Д., Кацман Е. А., Брук Л. Г. Структурная кинетическая модель и механизм дегидрирования метилциклогексана на катализаторе $\text{Pt,Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. № 4, 493.

Локтева Е. С., Песоцкий М. Д., Голубина Е. В., Маслаков К. И., Харланов А. Н., Шишова В. В., Каплин И. Ю., Максимов С. В. Влияние содержания железа в палладиевых катализаторах на оксиде алюминия и условий их восстановления на гидродехлорирование диклофенака в водной среде. № 2, 148.

Локтева Е. С. см. Каплин И. Ю.

Лукашов М. О. см. Тарханова И. Г.

Лукиянчук И. В. см. Тарханова И. Г.

Любимова А. К. см. Безбожная Т. В.

Максимов А. Л. см. Баранов Н. И.

Максимов С. В. см. Локтева Е. С.

Мальцев А. А. см. Белых Л. Б.

Маркова М. Е., Степачева А. А., Быков А. В., Ларичев Ю. В., Долуда В. Ю., Ткаченко О. П., Сульман М. Г. Структура и активность каталитических систем, синтезированных методом осаждения в субкритической воде, в жидкофазном синтезе Фишера—Тропша. № 5, 551.

Марцинкевич Е. М. см. Каримов О. Х.

Маслаков К. И. см. Каплин И. Ю.

Маслаков К. И. см. Локтева Е. С.

Маслаков К. И. см. Шмидт А. Ф.

Матвеева В. Г. см. Степачева А. А.

Матросова Ю. А. см. Прохоров С. А.

Мигранов А. Р. см. Якупова Л. Р.

Миленькая Е. А. см. Белых Л. Б.

Митченко С. А. см. Краснякова Т. В.

Михайлов М. Н., Кустов Л. М. Моделирование координационно ненасыщенных структур в смешанных оксидах Mg-Al как активных центров реакций дегидрирования и дегидратации этанола. № 4, 414.

Михеева Е. Ю. см. Дракон А. В.

Мищенко Д. Д. см. Журенок А. В.

Мордкович В. З. см. Синева Л. В.

Морилов Д. П. см. Тимофеев К. Л.

Нартова А. В., Квон Р. И., Ковтунова Л. М., Дмитрачков А. М., Сковпин И. В., Бухтияров В. И. Исследование методом РФЭС различий в стабильности комплексов $[M(COD)Cl]_2$ ($M = Ir, Rh$), закрепленных на модифицированном силикагеле в реакциях спин-селективного гидрирования непредельных углеводородов параводородом. № 2, 214.

Насибуллина Р. А. см. Якупова Л. Р.

Никитенко Д. В. см. Краснякова Т. В.

Николаев С. А., Багдатов Р. А., Чистяков А. В., Цоиков М. В. Влияние модификатора М ($M = Ca, Sr, Ba$) на селективность катализаторов Pd-Cu/Mo/Al₂O₃ в конверсии этанола в бутанол-1. № 6, 646.

Николаев С. А. см. Шмидт А. Ф.

Никошвили Л. Ж., Бахвалова Е. С., Сульман М. Г. Кинетические особенности протекания реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на сульфированный пористый ароматический полимер. № 4, 427.

Новак Д. Н. см. Путин А. Ю.

Орлов Т. С. см. Суслов Д. С.

Ошанина И. В. см. Прохоров С. А.

Пастухова Ж. Ю., Кацман Е. А., Брук Л. Г. Кинетические модели и механизм эпоксицирования аллилхлорида пероксидом водорода на катализаторе TS-1. № 5, 507.

Пахомова М. В. см. Суслов Д. С.

Пермяков Е. А., Коган В. М. Моделирование основных этапов конверсии синтез-газа в спирты на модифицированных молибден-сульфидных катализаторах методом DFT в базе плоских волн. № 4, 442.

Песков Н. В., Слинько М. М. Математическое моделирование автоколебательной каталитической реакции в проточном реакторе. № 2, 224.

Песоцкий М. Д. см. Локтева Е. С.

Полякова В. А. см. Шишилов О. Н.

Потемкин Д. И. см. Шилов В. А.

Прозоров Д. А. см. Романенко Ю. Е.

Прохоров С. А., Матросова Ю. А., Ошанина И. В. Z/E-изомеризация продуктов окислительного карбметоксилирования ацетилена и предполагаемый механизм процесса. № 4, 451.

Путин А. Ю., Новак Д. Н., Брук Л. Г. Организация сопряженных процессов гидрокарбоксилирования алкенов различной природы. № 5, 530.

Пшеницын М. Б., Боева О. А., Конопацкий А. С., Антонов А. Ю., Жаворонкова К. Н. Катализ на моно- и биметаллических наночастицах системы серебро—медь Cu_nAg_m. № 2, 199.

Ремпель А. А. см. Журенок А. В.

Романенко Ю. Е., Афинеевский А. В., Прозоров Д. А., Гордина Н. Е. Кинетическое описание

дезактивации нанесенного никелевого катализатора сульфидом натрия. № 3, 327.

Ростовщикова Т. Н. см. Шмидт А. Ф.

Самохин П. В. см. Кипнис М. А.

Сапунов В. Н. см. Козловский Р. А.

Сафир Р. Е. см. Баранов Н. И.

Сафиуллин Р. Л. см. Якупова Л. Р.

Светличный В. А. см. Тимофеев К. Л.

Сидоров Н. А. см. Шмидт А. Ф.

Синев М. Ю., Гордиенко Ю. А., Васютин П. Р. Развитие представлений о механизме действия нанесенных оксидных MWMn-содержащих (М — щелочной металл) катализаторов парциального окисления легких алканов. № 3, 243.

Синева Л. В., Асалиева Е. Ю., Мордкович В. З. Оксид алюминия в формировании активных центров кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша. № 6, 595.

Скворцова Л. Н., Артюх И. А., Татаринова Т. В., Болгару К. А. Установление кинетических закономерностей фотокаталитического генерирования водорода из муравьиной кислоты на металлокерамических композитах при облучении видимым светом. № 2, 125.

Сковпин И. В. см. Нартова А. В.

Скорникова С. А. см. Белых Л. Б.

Скрипов Н. И. см. Белых Л. Б.

Слинько М. М. см. Песков Н. В.

Смирнов В. И. см. Суслов Д. С.

Смирнов М. Ю., Калинин А. В., Бухтияров В. И. Участие поверхностного кислорода в стабилизации системы Rh/ВОПГ по отношению к NO₂. № 1, 87.

Снытников П. В. см. Шилов В. А.

Софьичева О. С., Бекмухамедов Г. Э., Яхваров Д. Г. Каталитическое образование бутена-1 и гексена-1 в реакциях гомогенной олигомеризации этилена с участием комплексов никеля на основе N-гетероарилзамещенных α-дифенилфосфиноглицинов. № 1, 12.

Степанова Ю. К. см. Белых Л. Б.

Степачева А. А., Терешина Е. Д., Тарасова А. А., Акинчиц М. В., Ершова Е. А., Емельянова С. Д., Матвеева В. Г., Сульман М. Г. Превращение продуктов деполимеризации лигнина в среде пропанола-2. № 4, 463.

Степачева А. А. см. Маркова М. Е.

Стеренчук Т. П. см. Белых Л. Б.

Сульман М. Г. см. Маркова М. Е.

Сульман М. Г. см. Никошвили Л. Ж.

Сульман М. Г. см. Степачева А. А.

Суслов Д. С., Пахомова М. В., Быков М. В., Орлов Т. С., Абрамов З. Д., Сучкова А. В., Абрамов П. А. Новые каталитические системы для полимеризации норборнена и его производных на основе катионных циклопентадиенильных комплексов палладия. № 1, 48.

Суслов Д. С., Сучкова А. В., Быков М. В., Абрамов З. Д., Пахомова М. В., Орлов Т. С., Бородин Т. Н., Смирнов В. И. Синтез комплексов никеля(II) с оксидиоэфирными лигандами и их каталитические свойства в олигомеризации пропилена. № 6, 676.

Сучков Ю. П. см. Козловский Р. А.

Сучкова А. В. см. Суслов Д. С.

Сушникова А. А. см. Журенок А. В.

Тарасова А. А. см. Степачева А. А.

Тарханова И. Г., Есева Е. А., Лукашов М. О., Яровая Т. П., Лукиянчук И. В. Каталитические свойства оксида церия, сформированного на титане методом плазменно-электролитического оксидирования. № 3, 335.

Татаринова Т. В. см. Скворцова Л. Н.

Терешина Е. Д. см. Степачева А. А.

Тимофеев К. Л., Мориллов Д. П., Гончарова Д. А., Светличный В. А., Водянкина О. В., Харламова Т. С. Биметаллические сплавные PdCu/C и PdCu/C-N катализаторы гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола. № 4, 474.

Тиссен Е. А. см. Харитонцев В. Б.

Ткаченко О. П. см. Маркова М. Е.

Третьяков Н. Ю. см. Харитонцев В. Б.

Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Кинетика химических реакций в спрее. № 2, 107.

Федосеева Е. Н. см. Федосеев В. Б.

Флид В. Р. см. Брук Л. Г.

Флид В. Р. см. Каримов О. Х.

Флид В. Р. см. Шамсиев Р. С.

Флид В. Р. см. Шишилов О. Н.

Флид М. Р. Каталитические процессы в хлорорганическом синтезе. № 3, 273.

Хазимуллина Ю. З. см. Якупова Л. Р.

Харитонцев В. Б., Григорьев М. В., Тиссен Е. А., Зубенко П. А., Третьяков Н. Ю., Ельшев А. В. Пиролитическое разложение полиэтилена в присут-

ствии алюмосиликатных материалов, содержащих оксид никеля. № 1, 3.

Харламова Т. С. см. Тимофеев К. Л.

Харланов А. Н. см. Локтева Е. С.

Цодиков М. В. см. Николаев С. А.

Чередниченко А. Г. см. Баранов Н. И.

Чистяков А. В. см. Николаев С. А.

Шамсиев Р. С., Флид В. Р. Квантово-химическое исследование стереохимии миграции двойной связи в 2-винилнорборнane на поверхности палладия. № 3, 317.

Шамсиев Р. С. см. Шишилов О. Н.

Шестаков Г. К. см. Брук Л. Г.

Шилов В. А., Бурматова М. А., Беляев В. Д., Потемкин Д. И., Снытников П. В. Влияние добавок Pt на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ. № 1, 78.

Шишилов О. Н., Полякова В. А., Ахмадулина Н. С., Шамсиев Р. С., Флид В. Р. Особенности кинетики и механизма аэробного окисления спиртов в присутствии карбоксилатных комплексов палладия. Обзор. № 4, 379.

Шишова В. В. см. Локтева Е. С.

Шмидт А. Ф., Курохтина А. А., Ларина Е. В., Лагода Н. А., Григорьева Т. А., Кротова И. Н.,

Маслаков К. И., Николаев С. А., Гуревич С. А., Явсин Д. А., Ростовщикова Т. Н. Высокодисперсные частицы палладия, нанесенные на Сибунит лазерным электродиспергированием, в катализе реакции Сузуки–Мияуры. № 3, 356.

Шмидт А. Ф., Сидоров Н. А., Курохтина А. А., Ларина Е. В., Лагода Н. А. Определение дескрипторов каталитических систем в машинном обучении моделей с использованием кинетических экспериментальных данных. № 3, 343.

Шмидт А. Ф. см. Курохтина А. А.

Шмидт Ф. К. см. Белых Л. Б.

Явсин Д. А. см. Шмидт А. Ф.

Якупова Л. Р., Насибуллина Р. А., Грабовский С. А., Сафиуллин Р. Л. Антиоксидантная активность 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-она в модельных системах радикально-цепного окисления тетрагидрофурана и метилолеата. № 6, 629.

Якупова Л. Р., Насибуллина Р. А., Мигранов А. Р., Гимадиева А. Р., Хазимуллина Ю. З., Сафиуллин Р. Л. Влияние 5-гидрокси-6-метилурацила и аскорбиновой кислоты на радикально-цепное окисление тетрагидрофурана. № 5, 576.

Яровая Т. П. см. Тарханова И. Г.

Яхваров Д. Г. см. Софьичева О. С.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 65, 2024 г.

H_2O_2 , прямой синтез, разложение, гидрирование, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ. № 2, 173.

PROX-CO, окисленные катализаторы, оксиды меди, оксиды марганца, оксид церия, диоксид кремния. № 3, 302.

TiO_2 , g- C_3N_4 , фотокатализ на полупроводниках, водород. № 2, 137.

6-Амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он, окисление радикально-цепное тетрагидрофурана и метилолеата, пероксильные радикалы, константа скорости реакции, индукционный период, стехиометрический коэффициент ингибирования. № 6, 629.

Адамантаны низшие, реакционная способность, ионное алкилирование олефинами, кислотный катализ, термодинамические параметры. № 2, 116.

Алканы низшие, окисление парциальное, смешанные оксиды, механизм реакции, окислительно-восстановительные переходы. № 3, 243.

Алкилирование адамантанов олефинами ионное, алкил- и алкениладамантаны, кислотный катализ, термодинамические параметры. № 2, 116.

Алкилирование изобутана жидкофазное, механизм реакции, бутены, бутилтрифталаты, трифликовая кислота, изомеры триметилпентана, первичные продукты. № 4, 485.

Аллилхлорид, эпоксидирование, пероксид водорода, титансиликалит TS-1, алкены, эпихлоргидрин. № 5, 507.

Алюмосиликатные материалы, пиролиз, полиэтилен высокой плотности, никеля оксид, № 1, 3.

Анализ библиометрический, журнал “Кинетика и катализ”, сеть Интернет, базы данных. № 5, 584.

Ацетиленовые соединения, гидрирование хемоселективное, катализатор, палладий, фосфор, цеолит. № 1, 22.

Аэрозоль, эффекты размерные кинетические, компьютерное моделирование, поликонденсация, молочная кислота. № 2, 107.

Библиометрический анализ журнала “Кинетика и катализ”, сеть Интернет, базы данных, № 5, 584.

Бутиллактат, гидрогенолиз, получение 1,2-пропиленгликоля, гетерогенный катализатор. № 4, 398.

Водород, адсорбция, катализ, наночастицы, медь, серебро. № 2, 199.

Водород, фотокатализ на полупроводниках, TiO_2 , g- C_3N_4 . № 2, 137.

Водород, фотокаталитическое генерирование, муравьиная кислота, композиты металло-керамические, оксинитрид тантала. № 2, 125.

Водородная энергетика, жидкие органические носители водорода, толуол, дегидрирование метилциклогексана, платина, олово, оксид алюминия, кинетическая модель, механизм реакции. № 4, 493.

ВОПГ, родий, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, NO_2 . № 1, 87.

Гидрирование 2-этил-9,10-антрахинона, пероксид водорода, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ. № 6, 659.

Гидрирование 5-гидроксиметилфурфурола, катализаторы биметаллические сплавные PdCu/C И PdCu/C-N, импульсная лазерная абляция, углеродные носители. № 4, 474.

Гидрирование селективное, металлоорганические комплексы иридия и родия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, однокаталитический катализатор. № 2, 214.

Гидрирование CO_2 , реакция водяного газа, молибдена оксид, рамановская спектроскопия. № 1, 67.

Гидрирование хемоселективное, ацетиленовые соединения, катализатор, палладий, фосфор, цеолит. № 1, 22.

Гидрогенолиз бутиллактата, получение 1,2-пропиленгликоля, гетерогенный катализатор. № 4, 398.

Гидродехлорирование, диклофенак, катализатор палладиевый, железа оксид, алюминия оксид. № 2, 148.

Гидрокарбоксилирование алкенов, окисление CO в CO_2 , сопряженные процессы, бромидные комплексы палладия(II), бромидные комплексы меди, карбоновые кислоты. № 5, 530.

5-Гидроксиметилфурфурол, гидрирование, катализаторы биметаллические сплавные PdCu/C и PdCu/C-N импульсная лазерная абляция, углеродные носители. № 4, 474.

Дегидрирование метилциклогексана, водородная энергетика, жидкие органические носители водорода, толуол, платина, олово, оксид алюминия, кинетическая модель, механизм реакции. № 4, 493.

Деактивация, катализатор никелевый нанесенный, каталитический яд, активные центры. № 3, 327.

Деполимеризация лигнина, гидрогенолиз, монофенолы, пропанол-2. № 4, 463.

Десульфуризация, оксидирование плазменно-электролитическое, церия оксид, окисление пероксидное, окисление аэробное. № 3, 335.

Дизельное топливо, паровая конверсия, автотермический риформинг, синтез-газ, катализатор родиевый структурированный, платина. № 1, 78.

Диклофенак, гидродехлорирование, катализатор палладиевый, оксид железа, оксид алюминия. № 2, 148.

Диметилфумарат, диметилмалеат, окислительное карбметоксилирование ацетилена, *Z/E*-изомеризация, бромидные комплексы палладия, фталоцианин кобальта, монооксид углерода. № 4, 451.

α -Дифенилфосфиноглицины, никеля комплексы, этилен, олигомеризация, димеризация. № 1, 12.

Дифференциальная селективность, реакция Сузуки–Мияуры, палладий, гетерогенные катализаторы, лазерное электродиспергирование, кинетика, механизм. № 3, 356.

Диэтилсульфид, окисление, пероксид водорода, бикарбонат натрия, борная кислота, пероксоболат натрия, ацетонитрил. № 5, 566.

Железо, рутений, синтез Фишера–Тропша, сверхштитый полистирол, осаждение в субкритической воде. № 5, 551.

Журнал “Кинетика и катализ”, сеть Интернет, базы данных, библиометрический анализ. № 5, 584.

Изобутан, алкилирование жидкофазное, механизм реакции, бутены, бутилтрифталаты, трифликовая кислота, изомеры триметилпентана, первичные продукты. № 4, 485.

Изомеризация, 2-винилнорборнан, миграция двойной связи, палладий, метод функционала плотности. № 3, 317.

Иридия металлоорганический комплекс, родия металлоорганический комплекс, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, одноцентровый катализатор, селективное гидрирование. № 2, 214.

Катализ, механизм, палладий, конкурирующие реакции. № 2, 188.

Катализ гомогенный, гетерогенный, синтез хлорорганический, хлорирование, оксихлорирование, гидрохлорирование, кинетика, катализаторы. № 3, 273.

Катализ гомогенный, окислительная реакция Мицороки–Хека, механизм, палладий, конкурирующие реакции. № 6, 637.

Катализ кислотный, ионное алкилирование адамантанов олефинами, алкил- и алкениладамантаны, термодинамические параметры. № 2, 116.

Катализатор, палладий, фосфор, цеолит, гидрирование хемоселективное, ацетиленовые соединения. № 1, 22.

Катализатор лигносульфонатный кислотный, циклотримеризация пропаналь, 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан. № 5, 523.

Катализатор никелевый нанесенный, каталитический яд, активные центры, дезактивация. № 3, 327.

Катализатор родиевый структурированный, дизельное топливо, синтез-газ, паровая конверсия, автотермический риформинг, платина. № 1, 78.

Катализаторы биметаллические сплавные PdCu/C И PdCu/C-N гидрирования 5-гидроксиметилфурфурола, импульсная лазерная абляция, углеродные носители. № 4, 474.

Катализаторы кобальтовые синтеза Фишера–Тропша, оксид алюминия, гетерогенный катализ, активные центры. № 6, 595.

Катализаторы молибден-сульфидные, метод функционала плотности, моделирование конверсии синтез-газа в спирты. № 4, 442.

Катализаторы оксидные, PROX-CO, оксиды меди, оксиды марганца, оксид церия, диоксид кремния. № 3, 302.

Кинетика, синтез хлорорганический, хлорирование, оксихлорирование, гидрохлорирование, катализаторы, прикладной гомогенный и гетерогенный катализ. № 3, 273.

Конверсия этанола в бутанол-1, модификатор, оксиды щелочно-земельных металлов, Pd, Cu, наночастицы, селективность. № 6, 646.

Конкурирующие реакции, катализ гомогенный, окислительная реакция Мицороки–Хека, механизм, палладий, конкурирующие реакции. № 6, 637.

Конкурирующие реакции, катализ, механизм, палладий. № 2, 188.

Конкурирующие субстраты, реакция Сузуки, палладий, сшитые ароматические полимеры, безлигандные катализаторы. № 4, 427.

Кросс-электрофильное сочетание, катализ, платины(II) иодиды, механизм реакции. № 1, 37.

Лигнин, деполимеризация, гидрогенолиз, монофенолы, пропанол-2. № 4, 463.

Машинное обучение, катализ, реакция Сузуки–Мияуры, палладий, кинетика. № 3, 343.

Медь, серебро, наночастицы, водород, адсорбция, катализ. № 2, 199.

Метилолеат, тетрагидрофуран, окисление радикально-цепное, пероксильные радика-

лы, 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3*H*)-он, константа скорости реакции, индукционный период, стехиометрический коэффициент ингибирования. № 6, 629.

Метод функционала плотности, квантово-химическое моделирование механизма, миграция двойной связи, изомеризация, 2-винилнорборнан, 2-этилиденнорборнан, палладий. № 3, 317.

Механизм реакции, кросс-электрофильное сочетание, катализ, платины(II) иодиды. № 1, 37.

Механизм реакции, окисление парциальное, легкие алканы, смешанные оксиды, окислительно-восстановительные переходы. № 3, 243.

Миграция двойной связи, изомеризация, 2-винилнорборнан, 2-этилиденнорборнан, палладий, метод функционала плотности, квантово-химическое моделирование механизма. № 3, 317.

Моделирование кинетическое, пиролиз за ударными волнами, сажеобразование, углеродные наночастицы, лазерная экстинкция. № 6, 609.

Моделирование компьютерное, эффекты размерные кинетические, аэрозоль, поликонденсация, молочная кислота. № 2, 107.

Моделирование конверсии синтез-газа в спирты, катализаторы молибден-сульфидные, метод функционала плотности. № 4, 442.

Моделирование координационно ненасыщенных структур, этанол, реакция Гербе, смешанные оксиды, льюисовские кислотные центры, дегидрирование, дегидратация, теория функционала плотности. № 4, 417.

Моделирование математическое, автоколебательная каталитическая реакция, каталитическое окисление, нелинейная динамика, пространственно-временные структуры, уравнения реакция–диффузия–конвекция. № 2, 224.

Моделирование математическое, молекулярная реконструкция, максимум энтропии, стохастическая реконструкция, погрешность. № 5, 539.

Молекулярная реконструкция, математическое моделирование, максимум энтропии, стохастическая реконструкция, погрешность. № 5, 539.

Молибдена оксид, гидрирование CO₂, реакция водяного газа, рамановская спектроскопия. № 1, 67.

Муравьиная кислота, получение водорода, фотокатализ, композиты металлокерамические, оксинитрид тантала. № 2, 125.

Наночастицы, медь, серебро, водород, адсорбция, катализ. № 2, 199.

Никель, олигомеризация пропилена, тиоэфиры, алюминийорганические соединения. № 6, 676.

Никеля комплексы, олигомеризация, димеризация, этилен, бутен-1, гексен-1, α -дифенилфосфиноглицины. № 1, 12.

Норборнен, полимеризация аддитивная, циклопентадиенил, палладия комплексы, эфират трифторида бора. № 1, 48.

Окисление диэтилсульфида, пероксид водорода, бикарбонат натрия, борная кислота, пероксоболат натрия, ацетонитрил. № 5, 566.

Окисление каталитическое, автоколебательная каталитическая реакция, нелинейная динамика, пространственно-временные структуры, математическое моделирование, уравнения реакция–диффузия–конвекция. № 2, 224.

Окисление парциальное, легкие алканы, механизм реакции, смешанные оксиды, окислительно-восстановительные переходы. № 3, 243.

Окисление радикально-цепное, тетрагидрофуран, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, 5-гидрокси-6-метилурацил, аскорбиновая кислота, эффективная константа скорости реакции, индукционный период. № 5, 576.

Окисление радикально-цепное тетрагидрофурана и метилолеата, пероксильные радикалы, 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он, константа скорости реакции, индукционный период, стехиометрический коэффициент ингибирования. № 6, 629.

Окисление спиртов, палладий, карбоксилат, катализ. № 4, 379.

Окисление CO в CO₂, гидрокарбоксилирование алкенов, сопряженные процессы, бромидные комплексы палладия(II), бромидные комплексы меди, карбоновые кислоты. № 5, 530.

Окислительное карбметоксилирование ацетилена, Z/E-изомеризация, получение диметилфумарата и диметилмалеата, бромидные комплексы палладия, фталоцианин кобальта, монооксид углерода. № 4, 451.

Оксид алюминия, катализаторы кобальтовые синтеза Фишера–Тропша, гетерогенный катализ, активные центры. № 6, 595.

Олигомеризация пропилена, никель, тиоэфиры, алюминийорганические соединения. № 6, 676.

Палладий, бромидные комплексы, окислительное карбметоксилирование ацетилена, Z/E-изомеризация, получение диметилфумарата и диметилмалеата, фталоцианин кобальта, монооксид углерода. № 4, 451.

Палладий, гидродеchlorирование, диклофенак, оксид железа, оксид алюминия. № 2, 148.

Палладий, карбоксилат, катализ, окисление спиртов. № 4, 379.

Палладий, катализ, механизм, конкурирующие реакции. № 2, 188.

Палладий, медь, конверсия этанола в бутанол-1, модификатор, оксиды щелочно-земельных металлов, селективность. № 6, 646.

Палладий, окислительная реакция Мицорки–Хека, конкурирующие реакции, катализ гомогенный, механизм. № 6, 637.

Палладий, реакция Сузуки–Мияуры, гетерогенные катализаторы, лазерное электродиспергирование, кинетика, дифференциальная селективность, механизм, ПЭМ, РФЭС. № 3, 356.

Палладий, реакция Сузуки–Мияуры, катализ, машинное обучение, кинетика. № 3, 343.

Палладий, сшитые ароматические полимеры, безлигандные катализаторы, реакция Сузуки, конкурирующие субстраты. № 4, 427.

Палладий, фосфор, гидрирование 2-этил-9,10-антрахинона, пероксид водорода, РФА, ПЭМ. № 6, 659.

Палладий, фосфор, прямой синтез H₂O₂, разложение, гидрирование, РФА, ПЭМ. № 2, 173.

Палладия комплексы, циклопентадиенил, полимеризация аддитивная, норборнен, эфират трифторида бора. № 1, 48.

Палладия(II) бромидные комплексы, меди бромидные комплексы, гидрокарбоксилирование алкенов, окисление CO в CO₂, сопряженные процессы, карбоновые кислоты. № 5, 530.

Пероксид водорода, гидрирование 2-этил-9,10-антрахинона, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ. № 6, 659.

Пероксид водорода, окисление диэтилсульфида, бикарбонат натрия, борная кислота, пероксоболат натрия, ацетонитрил. № 5, 566.

Пероксид водорода, эпоксилирование аллилхлорида, титансиликалит TS-1, алкены, эпихлоргидрин. № 5, 507.

Пиролиз за ударными волнами, сажеобразование, углеродные наночастицы, лазерная экстинкция, кинетическое моделирование. № 6, 609.

Пиролиз, полиэтилен высокой плотности, алюмосиликатные материалы, никеля оксид, № 1, 3.

Платина, олово, оксид алюминия, дегидрирование метилциклогексана, водородная энергетика, жидкие органические носители водорода, толуол, кинетическая модель, механизм реакции. № 4, 493.

Платины(II) иодиды, кросс-электрофильное сочетание, катализ, механизм реакции. № 1, 37.

Поликонденсация, молочная кислота, эффекты размерные кинетические, компьютерное моделирование, аэрозоль. № 2, 107.

Полимеризация аддитивная, норборнен, палладия комплексы, цикlopentadiенил, эфират трифторида бора. № 1, 48.

Полистирол сверхштитый, синтез Фишера–Тропша, железо, рутений, осаждение в субкритической воде. № 5, 551.

Полиэтилен высокой плотности, пиролиз, алюмосиликатные материалы, никеля оксид, № 1, 3.

Пропаналь, циклотримеризация, 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан, катализатор лигносульфонатный кислотный. № 5, 523.

Пропилен, олигомеризация, никель, тиоэфиры, алюминийорганические соединения. № 6, 676.

Реакция автоколебательная каталитическая, каталитическое окисление, нелинейная динамика, пространственно-временные структуры, математическое моделирование, уравнения реакция–диффузия–конвекция. № 2, 224.

Реакция Гербе, этанол, дегидрирование, дегидратация, моделирование координационно ненасыщенных структур, смешанные оксиды, льюисовские кислотные центры, теория функционала плотности. № 4, 417.

Реакция Мицороки–Хека, катализ гомогенный, механизм, палладий, конкурирующие реакции. № 6, 637.

Реакция Сузуки, конкурирующие субстраты, палладий, сшитые ароматические полимеры, безлигандные катализаторы. № 4, 427.

Реакция Сузуки–Мияуры, катализ, машинное обучение, палладий, кинетика. № 3, 343.

Реакция Сузуки–Мияуры, палладий, гетерогенные катализаторы, лазерное электродиспергирование, кинетика, дифференциальная селективность, механизм. № 3, 356.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ВОПГ, родий, NO₂. № 1, 87.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, металлоорганический комплекс иридия, металлоорганический комплекс родия, одnocentровый катализатор, селективное гидрирование. № 2, 214.

Родий, ВОПГ, NO₂, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. № 1, 87.

Родия металлоорганический комплекс, иридия металлоорганический комплекс, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, одnocentровый катализатор, селективное гидрирование. № 2, 214.

Сажеобразование, пиролиз за ударными волнами, углеродные наночастицы, лазерная экстинкция, кинетическое моделирование. № 6, 609.

Серебро, медь, наночастицы, водород, адсорбция, катализ. № 2, 199.

Синтез Фишера–Тропша, кобальтовые катализаторы, оксид алюминия, гетерогенный катализ, активные центры. № 6, 595.

Синтез Фишера–Тропша, сверхштитый полистирол, железо, рутений, осаждение в субкритической воде. № 5, 551.

Синтез хлорорганический, хлорирование, оксихлорирование, гидрохлорирование, кинетика, катализаторы, прикладной гомогенный и гетерогенный катализ. № 3, 273.

Синтез-газ, конверсия в спирты, катализаторы молибден-сульфидные, моделирование, метод функционала плотности. № 4, 442.

Синтез-газ, паровая конверсия, автотермический риформинг, дизельное топливо, катализатор родиевый структурированный, платина. № 1, 78.

Тетрагидрофуран, метилолеат, окисление радикально-цепное, пероксильные радикалы, 6-амино-5-гидрокси-2,3-диметилпиримидин-4(3H)-он, константа скорости реакции,

индукционный период, стехиометрический коэффициент ингибирования. № 6, 629.

Тетрагидрофуран, окисление радикально-цепное, 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, 5-гидрокси-6-метилурацил, аскорбиновая кислота, эффективная константа скорости реакции, индукционный период. № 5, 576.

Триметилпентаны, алкилирование изобутана жидкофазное, механизм реакции, бутены, бутилтрифталаты, трифликовая кислота, первичные продукты. № 4, 485.

Фосфор, палладий, прямой синтез H_2O_2 , разложение, гидрирование, РФА, ПЭМ. № 2, 173.

Фотокатализ на полупроводниках, водород, TiO_2 , g- C_3N_4 . № 2, 137.

Фотокатализ, композиты металлокерамические, оксинитрид тантала, получение водорода, муравьиная кислота. № 2, 125.

Церия оксид, окислирование плазменно-электролитическое, окисление пероксидное, окисление аэробное, десульфуризация. № 3, 335.

Циклотримеризация пропаналя, 2,4,6-триэтил-1,3,5-триоксан, катализатор лигносульфонатный кислотный. № 5, 523.

Электродиспергирование лазерное, реакция Сузуки–Мияуры, палладий, гетерогенные катализаторы, кинетика, дифференциальная селективность, механизм. № 3, 356.

Эпоксидирование аллилхлорида, пероксид водорода, титансиликалит TS-1, алкены, эпихлоргидрин. № 5, 507.

Этанол, дегидрирование, дегидратация, реакция Гербе, моделирование координационно ненасыщенных структур, смешанные оксиды, льюисовские кислотные центры, теория функционала плотности. № 4, 417.

Этанол, конверсия в бутанол-1, модификатор, оксиды щелочно-земельных металлов, Pd, Cu, наночастицы, селективность. № 6, 646.

2-Этил-9,10-антрахинон, гидрирование, пероксид водорода, палладий, фосфор, РФА, ПЭМ. № 6, 659.

Этилен, олигомеризация, димеризация, никеля комплексы, бутен-1, гексен-1, α -дифенилфосфиноглицины. № 1, 12.

Эффекты размерные кинетические, аэрозоль, компьютерное моделирование, поликонденсация, молочная кислота. № 2, 107.