

ISSN 0453-8811

Том 64, Номер 4

Июль - Август 2023



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, Номер 4, 2023

Обзор

Катализаторы жидкофазного окисления пероксидом водорода органических соединений: гомогенные и межфазные системы

З. П. Пай, В. Н. Пармон, В. И. Бухтияров

347

Квантово-химическое исследование активации связи C—H в метане на оксидных и сульфидных кластерах Ni—Cu

П. С. Бандурист, Д. А. Пичугина

384

Дегидрирование метана и устойчивость к закоксуыванию поверхности Ni(111) анодов твердооксидных топливных элементов с различной степенью легирования Cu в соответствии с согласованной структурой DFT

Jie Yu, Xin Ding, Feng Yu Chen, Shu Qiu Hu, Wei Tian Yang, Cui Qiao, Xiu Min Chen, Wen Hui Ma

394

ZnO, нанесенный на вьетнамский монтмориллонит: получение, характеристика и увеличение фотокаталитической активности в деградации родамина Б

Tam Thi Bang Dao, Loan Thi Thu Ha, Do Trung Nguyen, Nhien Hon Le, Quoc Kien Luu, Truong Huu Nguyen, Chi-Nhan Ha-Thuc

396

Комплексы краун-эфиров с хлоридами щелочноземельных металлов — катализаторы распада гидропероксида изопропилбензола

Н. М. Нуруллина, Ю. Х. Усманова, Э. А. Каралин, Г. Г. Елиманова, Х. Э. Харлампи

398

Кинетика и механизм реакции окисления CO в CO₂ в каталитической системе PdBr₂—CuBr₂—ТГФ—H₂O

А. Ю. Путин, Е. А. Кацман, Л. Г. Брук

408

7-я Международная школа-конференция молодых ученых “Катализ: от науки к промышленности” (11–15 октября 2022 г., Томск, Россия)

MIL-100(Fe)/диатомит композиты для разложения фенола в реакции фото-Фентона

П. А. Мацкан, Е. В. Евдокимова, Г. В. Мамонтов

418

Различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы методом анализа фазовых траекторий

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

428

Окисление 5-гидроксиметилфурфурола на нанесенных палладиевых катализаторах

К. Л. Тимофеев, Д. П. Морилов, Т. С. Харламова

437

Платиновые катализаторы на основе смешанных оксидов церия—циркония для паровой конверсии СО: влияние состава носителя

А. М. Горлова, В. П. Пахарукова, О. А. Стонкус, В. Н. Рогожников, А. Ю. Гладкий, П. В. Снытников, Д. И. Потемкин

447

Платформа iOk для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта в изучении нанесенных катализаторов

А. В. Нартова, А. В. Матвеев, М. Ю. Машуков, В. А. Белоцерковский, Н. Н. Санькова, В. Ю. Кудинов, А. Г. Окунев

457

Модификация углеродного носителя катализаторов азотом путем обработки в NO

А. В. Нартова, А. А. Ананьина, С. В. Семиколенов, А. М. Дмитричков, Р. И. Квон, В. И. Бухтияров

466

Влияние состава и метода синтеза катализаторов на основе CoAl-гидроксидов
на их свойства в реакции гидрирования фурфурола

Е. О. Кобзарь, Л. Н. Степанова, Н. Н. Леонтьева, Т. И. Гуляева, М. В. Тренихин, А. В. Лавренов 474

Исследование процесса активации никель-оксидных катализаторов, модифицированных
кобальтом, церием, марганцем и цирконием

М. Д. Михненко, Т. Н. Афонасенко, В. А. Рогов, О. А. Булавченко 486

КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ГОМОГЕННЫЕ И МЕЖФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

© 2023 г. З. П. Пай^а, *, В. Н. Пармон^а, В. И. Бухтияров^а

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

*e-mail: zpai@catalysis.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

В обзоре проведен сравнительный анализ перспективных гомогенных металлокомплексных катализаторов и представлены результаты исследований по синтезу и установлению структурных характеристик эффективных катализаторов окисления органических соединений пероксидом водорода — $Q_3[PO_4[WO(O_2)_2]_4]$ (Q — четвертичный аммониевый катион) — с привлечением методов EXAFS, SAXS, ЯМР-, КР- и ИК-спектроскопии. Рассмотрены возможности применения в условиях межфазного катализа бифункциональных гомогенных пероксополиоксокомплексов металлов в сочетании с органическими катионами, имеющими кватернизированный азот, на примерах реакций окисления пероксидом водорода органических соединений различных классов с получением востребованных продуктов — алифатических и ароматических эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот, а также биологически активных соединений медицинского и агропромышленного назначения.

Ключевые слова: оксо- и пероксополиоксометаллаты, четвертичные аммониевые катионы, EXAFS, SAXS, ЯМР, КР и ИК-спектроскопия, гомогенный и межфазный катализ, жидкофазное окисление органических соединений, пероксид водорода

DOI: 10.31857/S0453881123040123, EDN: RRS HQB

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Реакции окисления в двухфазных жидких системах в условиях межфазного катализа

2. Структура и свойства пероксополиоксо-вольфрамовых комплексов в растворах

Сокращения и обозначения: EXAFS — рентгеновская абсорбционная спектроскопия тонкой структуры (Extended X-ray Absorption Fine Structure); MYP, SAXS — малоугловое рентгеновское рассеяние (Small Angle X-ray Scattering); ЯМР-спектроскопия — спектроскопия ядерного магнитного резонанса; КР-спектроскопия — спектроскопия комбинационного рассеяния; ИК-спектроскопия — инфракрасная спектроскопия; ТОС — тонкий органический синтез; МФК — межфазный катализ; ГПК — гетерополиоксокомплекс; ЧАС — четвертичная аммониевая соль; РРА — радиальное распределение атомов; DFT — теория функционала плотности (Density Functional Theory); ГХ-МС — газовая хромато-масс-спектрометрия; ФИДУК — *N*-(фосфометил)-иминодиуксусная кислота; ТОН — число оборотов катализатора (Turnover number); ТОФ — частота оборотов катализатора (Turnover frequency); ХС — химический сдвиг; КССВ — константа спин-спинового взаимодействия; п. п. — полоса поглощения; E_a — энергия активации; ДМФА — диметилформамид; ДМСО — диметилсульфоксид; м. д. — миллионная доля; ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография.

3. Синтез, бифункциональный характер и каталитическая активность пероксополиоксометаллатных комплексов в реакциях окисления органических субстратов пероксидом водорода

4. Окислительная трансформация продуктов нефтехимии

4.1. Окисление циклоалкенов

4.2. Окисление α -алкенов до карбоновых кислот

4.3. Окисление спиртов

4.4. Окисление α,β - и β,γ -ненасыщенных бициклических кетонов

4.5. Окисление третичных аминов

5. Окислительная функционализация природных соединений

5.1. Окисление бетулина и его ацетата

5.2. Окисление кумаринов

5.3. Окисление альдегидов и кетонов

5.4. Окисление ненасыщенных жирных кислот и их эфиров

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных направлений при создании новых подходов к синтезу сложных органических соединений является разработка экологически сбалансированных химических процессов.

Классические методы органической химии, применяемые в тонком органическом синтезе (ТОС) для реакций окисления или восстановления углеводов, как правило, сводятся к осуществлению реакций стехиометрического окисления/восстановления с помощью таких окислителей, как $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NaOCl_4 и др., или восстановителей LiAlH_4 , NaBH_4 и др. соответственно. В лучшем случае имеет место кислотно-основной катализ в присутствии бренстедовских (HNO_3 , H_2SO_4) или льюисовских (AlCl_3 , ZnCl_2) кислот. То есть в большинстве случаев используются соединения, неблагоприятные с точки зрения экологии. Это приводит, во-первых, к многостадийности процессов, а во-вторых, к образованию больших количеств отходов — сырьевой индекс (Е-фактор) существенно превышает 2, когда на 1 кг продукта образуется более 2 кг отходов. Уменьшение количества отходов при получении небольшого количества продукта в ТОС решается применением микроканальных систем, преимущества которых перед традиционным технологическим оборудованием в процессах органической химии широко освещаются в научной литературе и обзорах [1, 2].

При рассмотрении мало- и среднетоннажных производств ТОС (где Е-фактор находится в интервале 5–50) достойным внимания представляется дискуссия о перспективных направлениях развития органической химии [3, 4]. Авторы работы [3] подчеркивают, что наиболее интересные задачи будут поставлены в тех междисциплинарных областях, которые активно выходят в сферу практического применения. В продолжении дискуссии авторы [4] поднимают вопрос о возможности создания условий для развития современных высокотехнологичных малотоннажных химических производств получения органических соединений. Для прорыва в этом направлении наряду с чисто научными, технологическими и техническими проблемами органической химии необходимо решение ряда сопутствующих задач, одна из которых связана с сырьевым обеспечением производства продуктов ТОС. Наиболее очевидные пути обеспечения ТОС сырьем связаны с развитием современных высокотехнологичных малотоннажных химических производств глубокой переработки сырой нефти (в России она не

превышает 73%) и использованием возобновляемого сырья (масса древесной зелени в России оценивается в 3 млрд тонн, и только 30.4 млн тонн являются экономически доступными). При существующих технологиях до полезных продуктов перерабатывается только 30–50% биомассы в зависимости от региона страны.

Большинство процессов ТОС осуществляется в жидкой фазе, что продемонстрировано в ряде многочисленных обзоров, в том числе последних лет [5, 6], где проведен анализ современных тенденций развития методологии селективного органического синтеза с атомарной точностью. Экономии сырья, энергии, человеческих ресурсов позволяет обеспечить применение для этих целей катализаторов, и в первую очередь гомогенных на основе металлокомплексов, а именно полиоксометаллатов [7–15] и пероксополиоксометаллатов [16–28]. Один из недавних обзоров [15] посвящен рассмотрению гомогенных каталитических систем на основе полиоксометаллатов, а именно водных растворов Mo-V-P -гетерополиоксокислот (ГПК-х, где х — число атомов ванадия), впервые предложенных в Институте катализа СО РАН для осуществления окислительных реакций. Рассмотрены уникальные свойства и методы синтеза растворов ГПК-х, наиболее перспективные процессы, протекающие в их присутствии. Показаны возможности создания промышленных процессов, включая *one-pot* процессы на основе модифицированных (некеггиновских) растворов ГПК-х. Развитие исследований по использованию пероксополиоксометаллатных комплексов для окисления различных органических соединений пероксидом водорода в двухфазных жидких системах началось несколько позже, в 1980–90 гг., и интенсивно развивается по настоящее время [16, 17, 27, 28].

Известные преимущества гомогенных катализаторов — высокая селективность, проведение реакций в мягких условиях (при относительно невысоких температурах и давлениях), возможность применения одного катализатора для широкого спектра органических субстратов. В качестве основного недостатка гомогенных катализаторов для жидкофазных реакций называют трудности, связанные с отделением продукта от катализатора. Это не всегда справедливо, поскольку образующийся продукт может переходить в газообразную или твердую фазы, и тогда разделение продукта и катализатора не является проблемой.

Отметим, что для жидкофазных реакций замена гомогенного на гетерогенный металлокомплексный катализатор приводит к существенному снижению селективности процесса, обусловленного различными причинами, например,

гидродинамическими, когда затруднен доступ субстрата к поверхности катализатора. Кроме этого требуется учет диффузионных ограничений, стерических и геометрических факторов и т.п. [29]. Даже в случае использования наноструктурированных катализаторов возникают проблемы, связанные с их чувствительностью к изменениям в структуре субстрата, существенно влияющим на их активность и селективность. Таким образом, для каждого конкретного субстрата необходима разработка нового (индивидуального) катализатора, что экономически нецелесообразно.

Тем не менее, многих из вышеперечисленных проблем можно избежать, применяя метод межфазного катализа (МФК, *phase transfer catalysis*) и осуществляя реакции окисления в жидких двухфазных системах с использованием бифункциональных гомогенных металлокомплексных систем, обладающих каталитической активностью как в процессах окисления, так и межфазного переноса. К таким гомогенным системам относятся комплексы на основе пероксополиоксометаллатов, применяемые в сочетании с катализаторами межфазного переноса — четвертичными солями аммония. Они в условиях МФК позволяют осуществлять одностадийное окисление различных органических субстратов пероксидом водорода с получением востребованных импортозамещающих алифатических и ароматических эпоксидов, моно- и дикарбоновых кислот, а также биологически активных соединений медицинского и агропромышленного назначения.

В настоящем обзоре приведена информация о развитии исследований в данной области знаний, включающая основные результаты комплексных работ, проводимых в ИК СО РАН по синтезу и характеристике каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатных комплексов в растворах, а также данные об их каталитической активности в реакциях окислительной трансформации и функционализации различных органических субстратов.

1. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Для осуществления реакций окисления органических субстратов используются различные подходы и разработано множество методов. Один из таких подходов, сформировавшийся еще в середине прошлого века, связан с применением для этих целей катализаторов межфазного переноса в тех случаях, когда органический субстрат нерастворим в водной фазе, а окислитель нерастворим

(или плохо растворим) в органической фазе [30]. Один из первых наиболее показательных примеров использования межфазных катализаторов для окисления нерастворимых в воде субстратов описан в работе [31]. В качестве катализатора применяли четвертичную арсеновую соль — метилтрифениларсонийхлорид. При этом происходил обмен Cl-иона на анион перманганата (MnO_4^-) водного раствора перманганата калия и перенос этого аниона в хлороформенный раствор субстрата, где непосредственно осуществляется реакция окисления. В дальнейшем было показано, что реакция окисления α -алкенов — октена-1 и децена-1, проводимая с использованием водных растворов перманганата калия в присутствии каталитических количеств аммонийных солей галогенов, может протекать с образованием гептановой и нонановой кислот соответственно с высокими выходами (100–90%). Данный подход позволил развить базовые принципы межфазного катализа (МФК) в работах Ч. Старкса (C.M. Starks), М. Макоши (M. Makosza) и А. Брэндстрема (A. Brändström), которые долгое время основывались на модели Старкса [32, 33]. Каталитический цикл по Старксу для реакций, протекающих в двухфазной жидкой системе (органическая фаза/водная фаза), заключается в том, что катализатор межфазного переноса проходит через границу раздела фаз, выполняя челночные рейсы из одной фазы в другую и сохраняя способность к регенерации. В этой связи нельзя не согласиться с автором работы [34], указывающим на наиболее существенные недостатки и противоречия модели Старкса, которые инициировали появление новых вариантов механизма МФК. Автор [34] обращает внимание на то, что ониевые катионы в модели Старкса, совершая челночные рейсы и обеспечивая транспорт анионов через границу раздела фаз, вынуждены пересекать ее дважды, а это связано с большими энергетическими затратами. Отличие одного из альтернативных вариантов механизма МФК состоит в том, что катализатор не выходит из органической фазы, а обмен анионов происходит на границе раздела фаз. Применение этого метода МФК позволило заново открыть многие классические реакции с участием анионов, интенсифицировать и одновременно упростить самые разнообразные химические процессы.

Новый этап в развитии использования МФК в химическом синтезе связан с разработкой и созданием так называемых “зеленых” технологий, основанных на применении экологически благоприятных окислителей, что способствует достижению низких Е-факторов процессов и, следова-

тельно, минимизации затрат на очистку и утилизацию образующихся отходов. Таким образом, при организации жидкофазных окислительных процессов органического синтеза на первое место выходит применение в качестве окислителя пероксида водорода. Он может окислять органические соединения с атомной эффективностью 47% и с образованием только одного побочного продукта H_2O [27, 35]. В связи с этим пероксид водорода сопоставим по эффективности с экологически чистым окислителем кислородом, поскольку, хотя молекула O_2 и содержит два атома кислорода, на практике в большинстве процессов участвует один, а для активации второго атома требуются дополнительные реагенты и/или организация дополнительных стадий. Использование воздуха как самого дешевого источника кислорода зачастую связано с проведением реакций окисления под давлением, что влечет за собой удорожание применяемой аппаратуры. Пероксид водорода является недефицитным продуктом. Его мировое производство составляет около 2.4 млн тонн в год, и применяется он главным образом в качестве отбеливателя [27]. Кроме того, при необходимости его производство может быть организовано по месту потребления.

Оксометаллатные комплексы, преимущественно молибдена и вольфрама, успешно используются как катализаторы окисления различных органических субстратов водными растворами пероксида водорода в двухфазных системах (органическая/водная) достаточно давно. В 1959 г. Payne и Williams впервые предложили эпокси́дирование α,β -ненасыщенных кислот пероксидом водорода с применением вольфрамата натрия как каталитического предшественника [36]. С тех пор было разработано множество процессов окисления органических соединений с использованием в качестве окислителя 10–35% водных растворов H_2O_2 в присутствии пероксокомплексов вольфрама, формирующихся *in situ* в системах: H_2O_2 – H_3PO_4 – Na_2WO_4 (C. Venturello) [20–22, 37]; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ – H_2O_2 (Y. Ishii) [23–25, 38]; H_2O_2 – Na_2WO_4 – $\text{NH}_2\text{CH}_3\text{PO}_3\text{H}_2$ (R. Noyori, K. Sato) [27]. Авторами работ [20, 24, 27, 38] было высказано предположение, что при определенных условиях в реакционных смесях может образовываться достаточно стабильный в воде и органических растворителях анион $[\text{PW}_4\text{O}_{24}]^{3-}$, активный в реакциях эпокси́дирования органических соединений в присутствии катализатора межфазного переноса Aliquat 336® – метилтриоктиламмоний хлорида. Для установления строения этого катализатора в 1985

г. была синтезирована соль тетракис-(дипероксополиоксовольфрам)фосфата тетрагексиламмония (выход по отношению к четвертичному основанию составлял 80%), из которой путем перекристаллизации (дихлорэтан/диэтиловый эфир при -25°C) получены монокристаллы комплекса $[(\text{Hex}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, исследованные методом рентгеновской дифракции. Результатом работы стало определение кристаллографических параметров аниона: сингонии, группы симметрии, длины связей [21]. Несмотря на то что образец разлагался под действием рентгеновского излучения, данные рентгеновской дифракции с высокой вероятностью указывали на анион, строение которого приведено на схеме 1. Анион имеет C_2 -симметрию и состоит из PO_4 -тетраэдра, связанного через кислородные атомы с двумя пентагональными пирамидами $\text{W}(\text{O}_2)_2\text{O}_3$. Каждый атом вольфрама соединен с двумя пероксогруппами – одной не связанной (η^2) и второй связанной (η^2, η^1), которая расположена в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды [21, 27].

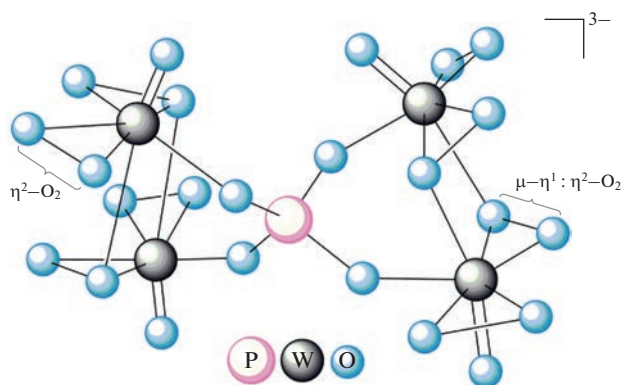


Схема 1. Структура аниона $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$, предложенная C. Venturello. Воспроизведено из работы [80] с разрешения Springer Nature.

C. Venturello отмечал [21], что катионные *n*-гексильные группы неупорядочены, и это, вместе с разложением кристаллов под воздействием рентгеновских лучей, уменьшает число наблюдаемых отражений и препятствует точной обработке. В той же работе указывалось, что полная структура рассматриваемого комплекса будет опубликована позже. К сожалению, дальнейших публикаций по дополнению структурных данных не последовало.

2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРОКСОПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ

Особенностью синтеза катализаторов на основе комплексов вольфрама, протекающего при

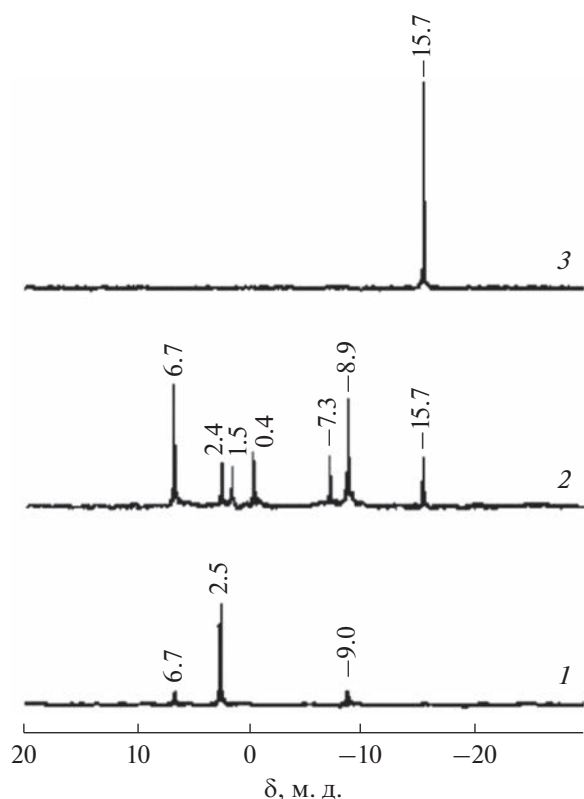


Рис. 1. Спектры ^{31}P ЯМР растворов, полученных экстракцией CHCl_3 водных систем, содержащих $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{O}_2 + [(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]\text{Cl}$. Условия синтеза: соотношение $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ составляет 200 (1), 30 (2) и 2 (3).

взаимодействию любого набора указанных выше предшественников с избытком пероксида водорода *in situ*, является образование смеси комплексов вольфрама, среди которых каталитической активностью в реакциях окисления в большей степени обладает комплекс, содержащий анион структуры Venturello – $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ [24, 27, 39]. Тетраядерную структуру подобных комплексов можно также предполагать исходя из данных для пероксокомплекса молибдена, представляющего собой кристаллохимический аналог вольфрама. Структурные данные для комплексного аниона $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ опубликованы в [40].

В связи с вышесказанным целью последующих исследований, выполненных в ИК СО РАН, в первую очередь стала разработка и оптимизация условий синтеза пероксокомплексов вольфрама, позволяющих вместо смеси различных комплексов вольфрама ($\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2-}$, $\{\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$ и $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), образующихся при взаимодействии предшественников с пероксидом водорода получать индивидуальные анионы, стабилизированные фосфором $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, в

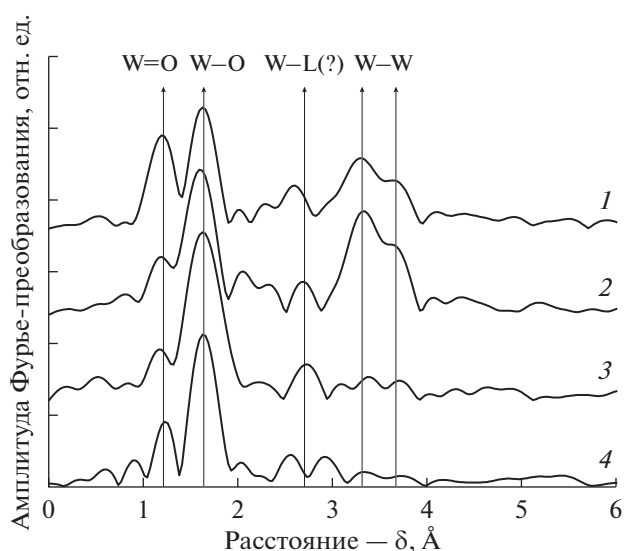


Рис. 2. Кривые ПРА вокруг вольфрама (W) *K*-края для образцов: 1 – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в твердой фазе; 2 – 0.17 М водный раствор $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; 3 – реакционная смесь (водный раствор $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ с добавлением 30% водного раствора пероксида водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] = 200$); 4 – фильтрат после выделения комплексной соли $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$.

сочетании с Q^+ – четвертичными аммониевыми катионами.

Исследования проводили с применением комплекса физико-химических методов, таких как EXAFS, ИК-, КР- и ^{31}P ЯМР-спектроскопия, позволивших установить *причинно-следственную связь* между условиями синтеза и строением катализатора. В результате методика синтеза пероксокомплексов вольфрама, когда в качестве предшественника использовали полиоксометаллат, а именно фосфорновольфрамовую гетерополиоксиду (ГПК) структуры Кеггина (Keggin) была оптимизирована в том, что касается условий и соотношений реагентов $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ГПК}]$ для получения в основном индивидуальных анионов $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$. На рис. 1 приведены ^{31}P ЯМР-спектры продуктов синтеза катализатора с различным соотношением $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ГПК}]$. Установлено, что при соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{ГПК}] = 200$ в спектре ^{31}P ЯМР регистрируется лишь один хорошо выделенный сигнал, при $\delta = -2.5$ м. д., соответствующий вольфраму в анионе $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ [41]. Тем не менее, несмотря на значительные успехи, достигнутые различными группами исследователей при изучении строения выделенных пероксокомплексов вольфрама, вопрос о строении катализатора именно в растворе, в условиях реакции окисления, оставался без ответа.

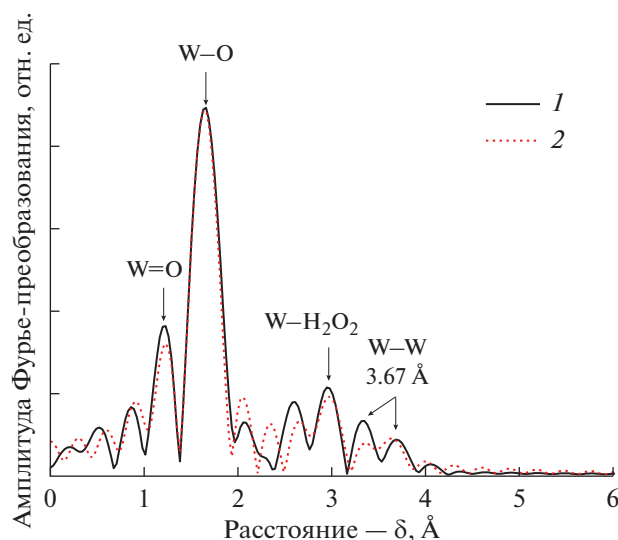


Рис. 3. Кривые РРА вокруг вольфрама для образца маточного раствора: 1 – экспериментальная кривая; 2 – расчетная кривая.

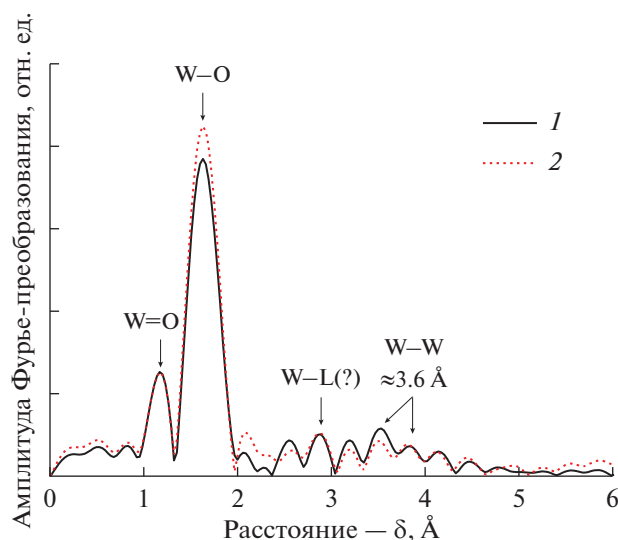


Рис. 4. Кривые РРА вокруг вольфрама в каталитическом комплексе $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$: 1 – в твердом виде; 2 – в виде раствора в CH_3CN .

В связи с вышесказанным, в работе [42] впервые была сделана попытка применения метода EXAFS в совокупности с методами КР- и ИК-спектроскопии с целью выяснения состояния (локальной структуры) пероксокомплексов вольфрама в реакционных растворах. Установлены формы существования и структурные характеристики основных полиоксо- и пероксополиоксокомплексов вольфрама, образующихся при взаимодействии водных растворов фосфорновольфрамовой гетерополикислоты и пероксида водорода.

Сопоставление кривых радиального распределения атомов (РРА) вокруг вольфрама в процессе приготовления индивидуального комплекса $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ (рис. 2) указывает на то, что при синтезе пероксокомплекса с использованием в качестве предшественника $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ происходят два основных типа изменений в структуре ГПК:

- уменьшается ядерность комплекса, который исходно является структурой W_{12} , при этом расстояние W–W практически не меняется, оставаясь равным $\sim 3.6 \text{ \AA}$;

- меняется симметрия кислородного окружения вольфрама.

Во всех случаях в окружении вольфрама имеется один кислород, соединенный с вольфрамом двойной связью. На рис. 2 максимум, соответствующий группе W=O, приходится на $1.2\text{--}1.3 \text{ \AA}$. Кроме того, отмечена группа W–O (с расстоянием $1.64\text{--}1.74 \text{ \AA}$). Обе эти группы представлены на кривых РРА хорошо выраженными пиками. Од-

нако максимумы в области $1.9\text{--}2.0 \text{ \AA}$ сливаются в один пик в силу недостаточной разрешающей способности метода.

Было выявлено, что в растворе после удаления комплекса $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ остается двухъядерный анион $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Из элементов, наблюдаемых методом EXAFS, в этом растворе присутствуют только вольфрам и кислород. Интерпретацию спектра проводили исходя из этого факта. Полученный в результате моделирования набор координационных сфер с межатомными расстояниями и координационными числами соответствует структуре двухъядерного аниона $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (рис. 3). Это согласуется с данными более ранней нашей работы [41], где при синтезе комплекса $(\text{CetPy})_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ из маточного раствора путем добавления избытка KCl была выделена соль, ИК-спектр которой характеризует комплексную соль $\text{K}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ согласно [43, 44].

При изучении структуры выделенного комплекса $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ было установлено, что кривые РРА для твердого комплекса и его раствора в ацетонитриле (рис. 4) полностью совпадают. Это свидетельствует о сохранении структуры комплексного аниона в растворе. Кроме того, сравнение кривых радиального распределения атомов, полученных из спектров EXAFS свежеприготовленного и выдержанного в течение $\sim 10 \text{ ч}$ растворов комплекса, позволяет сделать вывод, что заметного изменения кислородного

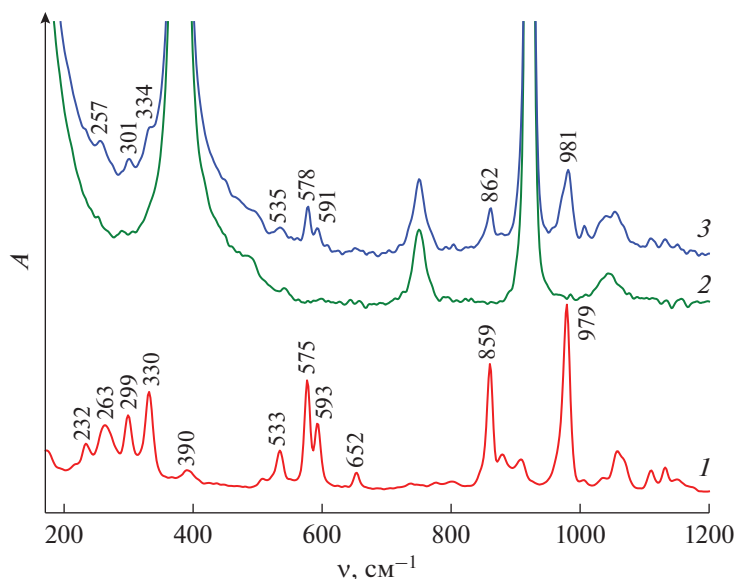


Рис. 5. КР-спектры твердого комплекса $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ (1), CH_3CN (2) и 0.1 М раствора комплекса $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в ацетонитриле (3).

окружения вольфрама в течение этого времени не наблюдается.

В результате исследований по установлению структуры выделенного комплекса $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ исходя только из данных EXAFS можно утверждать, что основой данного комплекса являются двухъядерные группировки $\{[WO(O_2)]_2(\eta^1, \eta^2-O_2)_2\}$. Однако нельзя однозначно установить, что эти фрагменты координируются на атоме фосфора с образованием четырехъядерного аниона. Последнее было подтверждено благодаря привлечению метода КР-спектроскопии. Согласно работе [40] КР-спектры различных пероксокомплексов заметно отличаются. На рис. 5 показаны спектры выделенного комплекса $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ — в твердом виде и растворенного в ацетонитриле. Зарегистрированный спектр совпадает со спектрами комплекса с четырехъядерной структурой, приведенными в [21].

В ИК-спектре комплекса, КР-спектр которого идентичен зарегистрированному, наблюдаются полосы поглощения 1085, 1052 и 1038 cm^{-1} , относящиеся к $\nu_{as}(PO_4)$ -колебаниям [45]. Положение и количество этих полос указывает на то, что комплекс содержит фрагмент $\{PO_4\}$, и его симметрия ниже C_{3v} , что согласуется со структурой аниона $(\mu_4-PO_4)\{[WO(O_2)]_4(\eta^1, \eta^2-O_2)_4\}^{3-}$, предложенной в [21]. Стоит отметить, что КР-спектр ацетонитрила не мешает наблюдать большинство линий, относящихся к колебаниям комплекса

$[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. Положение линий, их относительные интенсивности, а также их количество в КР-спектре раствора этого комплекса в ацетонитриле практически совпадают с параметрами спектра в твердом состоянии. Сдвиги частот не превышают 5 cm^{-1} , что можно объяснить различием в межмолекулярных взаимодействиях в твердой фазе и в растворе ацетонитрила. Из сказанного следует, что тетраядерная структура пероксокомплекса $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ сохраняется в растворе ацетонитрила.

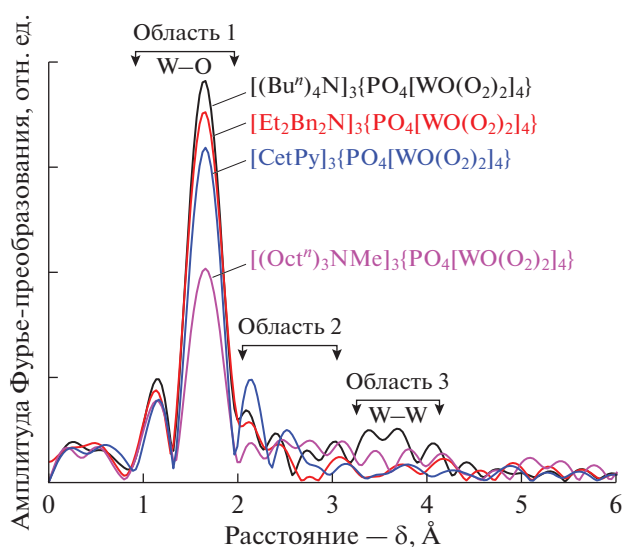


Рис. 6. Кривые РРА ближнего окружения вольфрама в комплексах с разными катионами (твердая фаза).

В работах [41, 45] были проведены исследования активности каталитических систем на основе пероксокомплексов молибдена и вольфрама и установлено, что их активность зависит от длины и структуры цепи четвертичного аммониевого катиона. Для комплексов вольфрама она уменьшается в ряду: $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\} > [(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\} > [(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$. Такие выводы были сделаны при тестировании формирующихся комплексов *in situ* при проведении реакций окисления циклоалкенов с получением эпоксидов [41] и дикарбоновых кислот [45]. В связи с этим в работе [46] выполнено более детальное изучение структурных отличий пероксокомплексов с различными катионами в твердом состоянии. Исследования пероксополикомплексов вольфрама, содержащих четвертичные аммониевые катионы, методом EXAFS показали, что при замене органического катиона происходит изменение структуры аниона $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$. Наибольшие структурные изменения в ряду $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, $[\text{Et}_2\text{Bn}_2\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ наблюдаются у последнего комплекса (рис. 6).

Из кривых радиального распределения атомов (РРА) вокруг атомов вольфрама для твердых комплексов с различными катионами (рис. 6) ясно видны различия в областях межатомных расстояний 2.2–3.2 (область 2) и 3.5–4.3 Å (область 3). Они могут быть обусловлены как истинными различиями структуры комплексов, так и методическими особенностями EXAFS-спектроскопии, а именно наличием эффектов многократного рассеяния вторичных фотоэлектронов [47]. Эти эффекты сильно зависят от точной геометрии комплекса, и наблюдаемые различия могли бы быть связаны с изменением геометрии расположения катионов относительно центрального аниона $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, а не структуры аниона.

Для проверки степени вклада эффектов многократного рассеяния в данные EXAFS было проведено моделирование спектра EXAFS для димерного комплекса вольфрама $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_2[\text{HPW}_2\text{O}_{14}]$ с известной структурой, который является биядерным фрагментом $\{[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2(\mu, \eta^2-\text{O}_2)_2\}$ исследуемого комплекса. Геометрию координации катиона в указанном димере можно считать близкой к координации катиона в исследуемом тетрамере. Такое моделирование с использованием комплекса программ FEFF-7 [48] показало, что многократное рассеяние, зависящее от геометрии комплекса, никак не влияет на вид спектра [46]. Согласно данным колебательной спектроскопии [49, 50] наблюдаемые изменения структуры связаны с уменьшением прочности связи $\text{W}=\text{O}$, сопровождающимся увеличением прочности связей $\text{W}-\text{O}$, антибатных связей $\text{W}=\text{O}$, и связей ато-

мов вольфрама с катионами, по-видимому, за счет каких-то специфических связей, например, водородных.

Для выяснения вероятности образования таких связей в работе [51] проведены дополнительные исследования комплексов, содержащих одинаковый катион, но разные анионы. Были выбраны комплексы $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, частоты $\nu(\text{W}=\text{O})$ колебаний которых довольно сильно отличаются, и соответствующие им хлориды: $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}$ и $[\text{CetPy}]\text{Cl}$. Оказалось, частоты валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -групп наиболее сильно зависят от природы аниона. Для КР-спектров катиона, входящего в состав комплекса $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, природа аниона, прежде всего, влияет на относительные интенсивности полос $\nu(\text{C}-\text{H})$ колебаний и незначительно воздействует на их частоты (сдвиги частот не превышают $1-2 \text{ см}^{-1}$). Поэтому было высказано предположение, что, вероятно, взаимодействие анион–катион в данном случае в основном меняет конформацию катиона, что проявляется в изменениях относительных интенсивностей, а не длины $\text{C}-\text{H}$ -связей.

Однако для катиона, входящего в состав комплекса $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, замена $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ на Cl^- приводит к заметному (9 см^{-1}) сдвигу частоты валентного колебания $\text{C}-\text{H}$ пиридинового кольца. Возможно, что в этом случае имеет место специфическое взаимодействие между протонами пиридинового кольца и фрагментами $\nu(\text{W}=\text{O})$ аниона.

Для получения дополнительной аргументации о возможности такого взаимодействия были проведены исследования [51] методом DFT (Density Functional Theory) соединений $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}$ и $[\text{CetPy}]\text{Cl}$. Неэмперический квантово-химический расчет геометрии и колебательных спектров был выполнен с помощью Gaussian-98 [52] в приближении теории функционала плотности (DF) B3LYP. Применяли стандартный набор базисных функций 6-31(d, p). Для присвоения частот использовали оригинальную программу, разработанную в лаборатории квантовой химии ИК СО РАН [53]. Выполненные исследования показали, что оба катиона представляют собой слабые CH -кислоты и способны образовывать водородные связи с основаниями, которыми могут выступать как анионы Cl^- в хлоридах (связи $\text{CH}\cdots\text{Cl}$), так и пероксокомплексы вольфрама (связи $\text{CH}\cdots\text{O}=\text{W}$) (рис. 7). Также, согласно расчетам, катион $[\text{CetPy}]^+$ является более сильной кислотой, чем катион $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$. Следует отметить, что вследствие простоты модели расчет предсказывает существенные, более сильные взаимодействия катион–анион, чем наблюдаются в эксперименте. Тем не менее, сдвиг частоты валентного $\nu(\text{CH})$ -колебания пиридинового кольца катиона $[\text{CetPy}]^+$ в ко-

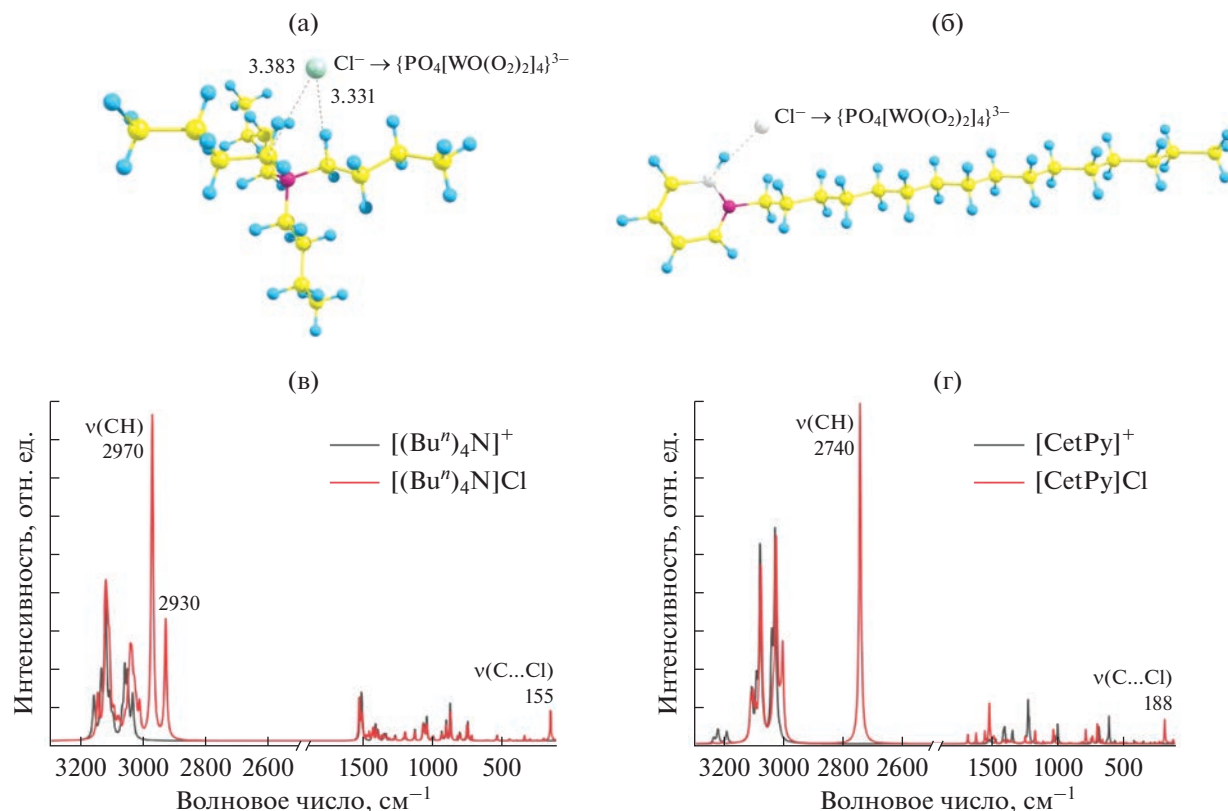


Рис. 7. Оптимизированная методом DFT геометрия структуры соединений $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}^-$ (а) и $[\text{CetPy}]\text{Cl}^-$ (б); рассчитанные по методу DFT колебательные спектры соединений $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]\text{Cl}^-$ и $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ (в), $[\text{CetPy}]\text{Cl}^-$ и $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ (г). Части (в), (г) воспроизведены из работы [51] с разрешения Elsevier.

лебательных спектрах при изменении природы аниона с Cl^- на $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, а, следовательно, и его основности, можно объяснить образованием водородной связи, характер которой предсказывают DFT-расчеты.

Завершая данный раздел обзора, хотелось бы обратить внимание на следующее. Несмотря на достаточно обширную информацию по изучению координационной сферы атомов W и типах химических связей, образующихся в пероксополиоксвольфраматфосфатных комплексных анионах, которые позволяют утверждать, что для них наиболее вероятна четырехъядерная структура $(\mu_4\text{-PO}_4)\{\text{WO}(\text{O}_2)_4(\eta^1, \eta^2\text{-O}_2)_4\}^{3-}$, остается открытым вопрос о размерах и форме всего комплекса состава $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ в растворах. В связи с вышесказанным в одной из последних наших работ [54] были проведены исследования комплекса $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ [42, 46] с привлечением метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР, SAXS) для изучения образцов комплекса, растворенных в толуоле. Этот метод позволяет получить информацию о форме и размерах частиц вне зависимости от типа агрегатного состояния образца, и, таким образом, может быть при-

менем для анализа растворов полиоксо- и пероксополиоксвольфраматфосфатов.

Результаты исследований, во-первых, подтвердили данные работ [42, 45] о том, что структура гетерополиоксиды $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ в водном растворе после добавления 30% раствора H_2O_2 разрушается, и в растворе присутствует преимущественно анион $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$. Во-вторых, была сделана оценка размера вольфрамсодержащего аниона, который составил примерно 5.5 Å. И наконец, в-третьих, показано, что в зависимости от природы растворителя пероксополиоксвольфраматный комплекс $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ может образовывать агрегаты, состоящие из нескольких десятков молекул исходного комплекса.

На рис. 8 приведены изображения структур $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ и $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ с характерными размерами для сравнения с данными МУРР. Размеры комплексов указаны из данных EXAFS-спектроскопии по межатомным расстояниям W—O и W—W соответственно [42, 46]. Таким образом, наблюдается хорошее согласие между размерами структур.

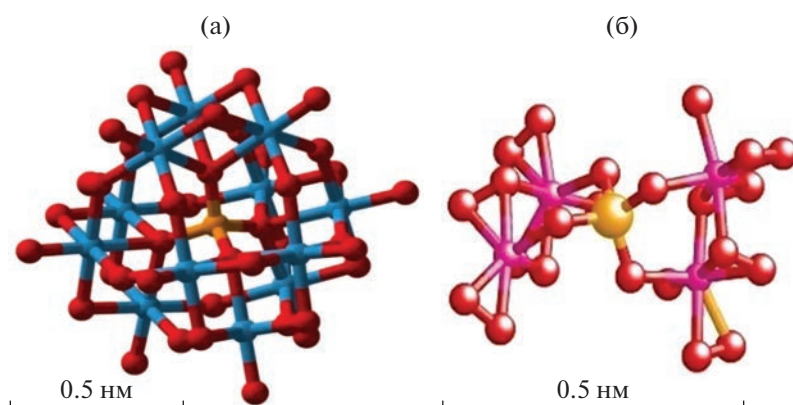


Рис. 8. Изображения структуры анионов $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (а) и $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ (б). Воспроизведено из работы [54] с разрешения Springer Nature.

Известно, что выбор органического растворителя для реакций окисления органических субстратов может существенно влиять как на активность катализатора, так и на селективность реакции, поэтому в работе [55] методом МУРР были продолжены исследования растворов пероксополиоксо(вольфрамо)фосфата(3-) в комбинации с другим катионом — метилтри-*n*-октиламмонием состава $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ с использованием различных органических растворителей (табл. 1).

Из полученных данных видно, что изученные растворители делятся на две группы: к первой относятся гептан, циклогексан и диэтиловый эфир,

а ко второй — все остальные. В случае применения растворителей из первой группы в растворах наблюдается формирование достаточно крупных агрегатов. Данные МУРР для них хорошо описываются полидисперсным распределением с использованием форм-фактора гауссовой цепи [56]. На рис. 9 показаны схематическая модель гауссовой цепи и распределения частиц по размерам в зависимости от выбранного растворителя.

Из анализа данных МУРР был сделан вывод, что комплекс $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в растворителях второй группы присутствует в виде отдельных молекул и не образует агрегатов, а наблюдаемые для используемых растворителей от-

Таблица 1. Параметры растворителей и первичные структурные данные для комплекса $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в исследованных растворах образцов (воспроизведено из работы [55] с разрешения Springer Nature)

№ п/п	Растворитель для комплекса $[Me(Oct^n)_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	Плотность ⁴ , $e^-/\text{\AA}^3$	R_G , $\text{\AA}$	$D_{\max}$, $\text{\AA}$
1	Гептан ¹	0.238	14.6 ± 0.6	70 ± 10
2	Циклогексан ¹	0.268	7.0 ± 0.5	40 ± 7
3	Диэтиловый эфир ¹	0.244	11.6 ± 0.6	60 ± 10
4	Декалин ¹	0.304	4.5 ± 0.3	13.0 ± 1.0
5	Тетрахлорметан ¹	0.462	3.8 ± 0.2	11.0 ± 0.9
6	Толуол ¹	0.283	4.4 ± 0.3	12.2 ± 1.0
7	Хлороформ ¹	0.434	3.2 ± 0.2	10.2 ± 0.8
8	ДМФА ²	0.311	3.8 ± 0.3	11.0 ± 0.9
9	Ацетонитрил ²	0.254	4.4 ± 0.3	14.0 ± 1.1
10	ДМСО ²	0.356	3.2 ± 0.2	10.0 ± 0.8
11	Нитробензол ²	0.376	2.0 ± 0.5	6.4 ± 2.5
12	Этанол ³	0.275	4.4 ± 0.2	14.0 ± 1.1
13	Метанол ³	0.268	4.2 ± 0.3	13.0 ± 1.0

¹Неполярный растворитель; ²полярный апротонный растворитель; ³полярный протонный растворитель; ⁴плотность воды для сравнения в данных единицах равна $0.334 e^-/\text{\AA}^3$. Примечание: R_G — радиус инерции, $D_{\max}$ — максимальный размер частицы, ДМФА — диметилформамид, ДМСО — диметилсульфоксид.

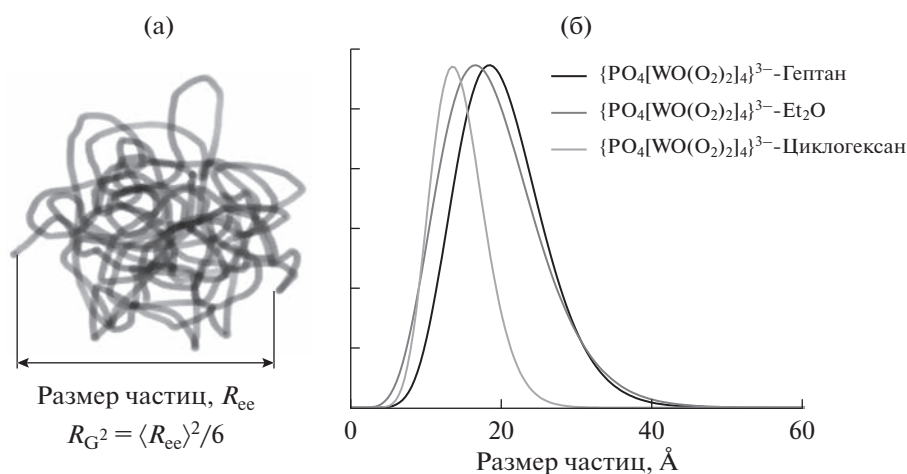


Рис. 9. Схематичное изображение гауссовой цепи и соотношение для среднего квадрата расстояния между концами цепи (R_{ee}) и ее радиусом инерции (R_G) (а); объемные распределения агрегированных частиц по размерам в различных растворителях (б). Воспроизведено из работы [55] с разрешения Springer Nature.

клонения в размерах комплекса в первую очередь связаны с разной контрастирующей способностью и во вторую — с индивидуальными особенностями сольватации комплекса растворителем. На основании зависимости между величинами D_{max} и R_G для комплекса $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ в различных органических растворителях были предложены модели геометрических тел, которые могут в первом приближении являться моделями исходной структуры комплекса (табл. 2). Как видно из полученных данных, структура исходного комплекса $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ не описывается компактной, сплюснутой либо вытянутой однородной частицей, но хорошо соответствует неоднородной частице (системе гомоцентрических сфер разной плотности). Следует отметить, что данная модель не единственно возможная, но, тем не менее, она дает некоторое представление о структуре рассматриваемого комплекса.

Кроме того, была учтена различная контрастирующая способность растворителей и с помощью уравнения Штурмана [56] оценен истинный размер комплекса $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ (равный 14.5 ± 1.2 Å), структура которого описывается в рамках модели ядро—оболочка с плотным ядром (вольфрамсодержащий анион) и рыхлой

оболочкой (четвертичный аммониевый катион). Также в первом приближении можно заключить, что катионы расположены вокруг вольфрамсодержащего аниона симметрично.

Кроме этого, показано также, что:

1) в растворах гептана, циклогексана и диэтилового эфира пероксополиоксокомплекс $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ образует агрегаты, которые описываются форм-фактором гауссовой цепи и имеют размеры до 4 нм;

2) для систем $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ —декалин и $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ —нитробензол, несмотря на отсутствие агрегации, наблюдаются некоторые структурные отличия, свидетельствующие о специфическом взаимодействии комплекса с растворителем;

3) в случае всех остальных исследованных растворителей комплекс присутствует в растворе в виде индивидуальных молекул.

Однако для подтверждения факта образования агломератов и наличия специфических взаимодействий требуется проведение дополнительных более детальных исследований в этом направлении, включающих расширение спектра рассматриваемых комплексов.

Таблица 2. Соотношение максимального размера и радиуса инерции для частиц разной формы (воспроизведено из работы [55] с разрешения Springer Nature)

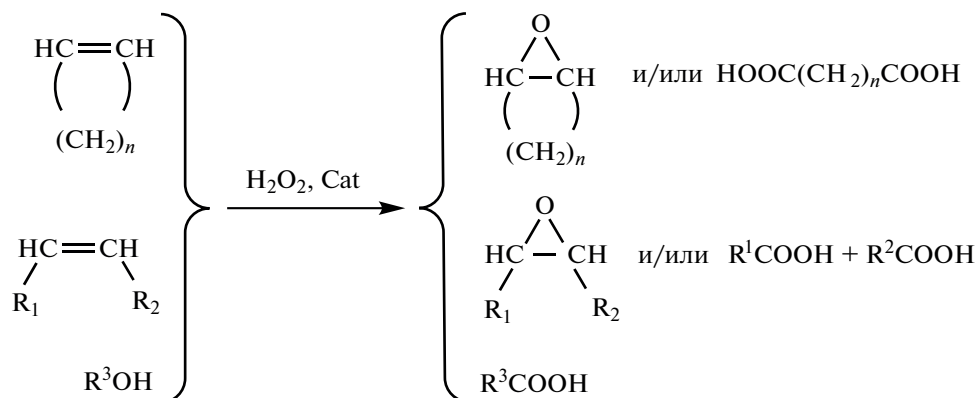
Модели	Однородный шар	Тонкий диск	Длинный стержень	Гомоцентрические сферы разной плотности*	Экспериментальные данные (среднее значение)
D_{max}/R_G	2.58	2.83	3.46	3.07	3.07 ± 0.21

* Модель представляет собой систему из двух гомоцентрических сфер разной плотности. Радиус внутренней сферы равен 46% от радиуса внешней. Плотность внутренней сферы относится к плотности внешней сферы как 7 : 1.

3. СИНТЕЗ, БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСОПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Как указывалось выше, при осуществлении реакции окисления в жидких двухфазных системах с использованием гомогенных металлокомплексных катализаторов состава $Q_3\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}$ или $Q_2[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$, обладающих свойствами

катализаторов окисления и катализаторов межфазного переноса, появляется возможность разработки нового эффективного подхода к синтезу ряда практически ценных алифатических и ароматических эпоксидов, а также монокарбоновых ($RCOOH$) и дикарбоновых ($HOOC(CH_2)_nCOOH$) кислот путем прямого окисления пероксидом водорода различных органических субстратов (схема 2). В этом случае роль катализатора окисления выполняет комплексный анион, а роль катализатора межфазного переноса — четвертичный аммониевый катион.



Cat — $Q_3\{PO_4[MO(O_2)_2]_4\}$, $Q_3\{HPO_4[MO(O_2)_2]_4\}$, $Q_2[M_2O_3(O_2)_4]$,
 $Q_2[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$ и др.,
 где $Q = [Bu_4]^+$, $[MeOct_3N]^+$, $[CetPy]^+$ и т.п.
 М — Мо, W и др.

Схема 2. Схема окисления органических субстратов.

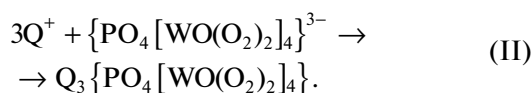
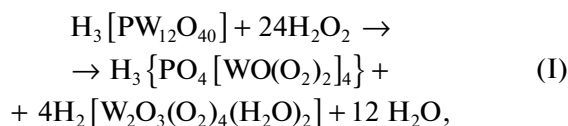
С учетом ситуации, сложившейся в начале развития данного направления, в нашей работе [41] на примере реакции эпоксицирования пероксидом водорода (30% раствор) циклогексена при 65°C был проведен скрининг гетерополикислот (ГПК) состава $H_3PW_{12-x}Mo_xO_{40}$ ($x = 0-12$) в комбинации с катализатором межфазного переноса — *N*-гексадецилпиперидинием, являющихся предшественниками активных пероксокомплексных систем. Все предшественники добавляли непосредственно в реакционную смесь, содержащую субстрат и окислитель. Было установлено, что каталитическая активность зависит от состава ГПК и уменьшается в ряду: $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PW_9Mo_3O_{40} > H_3PW_6Mo_6O_{40} > H_3PW_3Mo_9O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40}$. Данная закономерность опровергает сделанные ранее заключения в работах [57, 58], в которых был отмечен синергический эффект в реакции окисления алкенов с образованием диальдегидов в присутствии смешанных молибдовольфрамowych ГПК. Существование такого эффекта авторы связывали с несколькими причинами: во-первых, с возрастанием кислотности раствора при переходе от $H_3PMo_{12}O_{40}$ к

$H_3PW_{12}O_{40}$; во-вторых, с предположением, что смешанные молибдовольфрамowych ГПК, введенные непосредственно в реакционную среду, легче образуют пероксокомплексы. Экспериментальные результаты, полученные в наших работах, указывают на его отсутствие [41, 45]. Причина несоответствия, вероятно, может заключаться в существенных различиях в методиках проведения экспериментов. Увеличение каталитической активности пероксокомплексов при переходе от $H_3PMo_{12}O_{40}$ к $H_3PW_{12}O_{40}$, по-видимому, главным образом, обусловлено различием электроотрицательности элементов [59].

В целом результаты [41, 45] совпадают с мнением большинства исследователей, работающих в этой области. Наибольшую каталитическую активность в жидкофазных реакциях окисления органических соединений пероксидом водорода проявляют гомогенные катализаторы, содержащие комплексный анион состава $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. Это убедительно было показано также, например, в работе [60], где был проведен скрининг каталитических комплексов на основе полиоксометаллат-

ных анионов $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (Keggin), $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ (Dawson), $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{6-}$ (Preyssle) и пероксо-аниона Venturello — $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ — в сочетании с катионом диаллилкарбинолбензиламмонием (diallyl carbinol benzyl ammonium) в реакции окисления метилфенилсульфида. Катализатор на основе иона $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ был более активен — окисление сульфида пероксидом водорода с 98% конверсией субстрата протекало за 30 мин, тогда как в случае комплексов на основе полиоксвольфрамовых Dawson и Preyssler для достижения 74 и 77% конверсии соответственно необходимо было 24 ч. К такому же выводу мы пришли при тестировании каталитических комплексов на основе полиоксвольфрамата структуры Keggin и Venturello в сочетании с катионом $[(Oct^n)_3NMe]^+$ в реакции окисления пероксидом водорода *N*-(фосфонометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) до ее *N*-оксида [61]. Поэтому отработка методик [45] получения катализатора была направлена на синтез комплексов, содержащих именно этот анион, с использованием различных предшественников — $H_3PW_{12}O_{40}$, или $H_2WO_4 + H_3PO_4$ и четвертичных аммониевых солей (ЧАС) фтора, хлора и брома. Полагали, что при таком подходе можно получить ряд преимуществ относительно каталитических систем Venturello—Ishii, главными недостатками которых, препятствующими их промышленному внедрению, называют применение хлоруглеродов в качестве растворителей [62] и использование катализаторов межфазного переноса, содержащих галоид-ионы [27]. В отличие от методики формирования комплексов *in situ*, при предварительном синтезе, в первую очередь, можно получить катализатор жидкофазного окисления, содержащий только наиболее активный анион $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, а во-вторых, в реакционной смеси исключается присутствие галоид-ионов, которые вносятся с четвертичными аммониевыми солями.

Учитывая результаты исследований, полученные в работах [41, 45] с использованием разных предшественников для синтеза целевых комплексных соединений вольфрама $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, мы пришли к выводу, что наиболее удобными и наименее трудоемкими являются способы, которые базируются на реакциях (I) и (II) с применением в качестве предшественника коммерчески доступного полиоксометалата — фосфорновольфрамовой гетерополиоксидной кислоты 12-ряда структуры Кеггина:



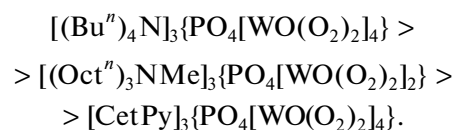
В дальнейшем были разработаны модифицированные методики синтеза в зависимости от предшественников и свойств вводимых катионов *Q* [27, 63–65]. С целью повышения выхода наиболее активного комплекса, содержащего $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, была разработана и оптимизирована методика синтеза, описанная в работе [55], предусматривающая дополнительное введение фосфора из расчета 1 моль *P* на 4 моля *W* в виде раствора фосфорной кислоты. Ниже приведены полосы поглощения (п. п.), характерные для комплексов, содержащих анион тетра(оксодипероксвольфрамо)фосфата^{3–}, синтезированных с использованием в качестве предшественников $H_2[PW_{12}O_{40}]$, H_2O_2 и аммониевой соли хлора или фтора.

В ИК-спектре комплексного соединения $[(Bu^n)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ наблюдаются п. п. иона PO_4^{3-} (1085, 1052, 1038 (плечо) cm^{-1}), двойной связи $W=O$ (971 cm^{-1}), связи $O-O$ (856, 845 cm^{-1}) и антисимметричных и симметричных колебаний $W-O-O$ (590, 521 cm^{-1}), а также другие п. п. при 722, 736, 651, 577, 550 cm^{-1} , связанные с поглощением катиона.

В ИК-спектре соединения $[CetPy]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ присутствуют п. п. иона PO_4^{3-} (1088, 1061, 1038 (плечо) cm^{-1}), двойной связи $W=O$ (988, 961 cm^{-1}), связи $O-O$ (856, 844 cm^{-1}) и антисимметричных и симметричных колебаний $W-O-O$ (591, 526 cm^{-1}), а также другие п. п. при 722, 650, 571, 548 cm^{-1} , характеризующие катион.

Полосы поглощения соответствуют аниону состава $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ и хорошо согласуются как с нашими ранее полученными [41, 45], так и с литературными данными [20, 21, 23, 24].

Отметим, что в ряду предварительно синтезированных и выделенных комплексов, наиболее часто используемых для двухфазного окисления органических соединений, более стабильным во времени является тетра(оксодипероксвольфрамо)фосфат-тетра-*n*-бутиламмоний, который можно хранить при комнатной температуре в течение месяца. Изменения в ИК-спектре тетра(оксодипероксвольфрамо)фосфат-метил-три-*n*-октиламмония обнаруживаются через трое суток. Менее устойчив комплекс тетра(оксодипероксвольфрамо)фосфат-*N*-гексадецилпиридиний, который сохраняется только в течение суток. Таким образом, ряд устойчивости синтезированных комплексов будет представлять следующую последовательность:



Более длительное хранение возможно в виде растворов с применением органических растворителей.

Следует обратить внимание на одну особенность, связанную с использованием для синтезов катализаторов четвертичных аммонийных солей брома. В ходе отработки методик получения $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ на основе соединений вольфрама с применением для этих целей четвертичных солей брома (QBr) мы обнаружили, что синтез комплексов протекает необычным образом, а в ИК-спектрах кристаллических веществ, образовавшихся при осаждении пероксокомплекса солями QBr, отсутствуют полосы поглощения, характерные для пероксо-групп [45]. Как было установлено, Br-ион способствует деструкции пероксокомплексов даже при добавлении его к уже синтезированным комплексам. В случае самосборки катализатора *in situ*, когда Br-ион вносится в реакционную смесь в виде четвертичной аммонийной соли (QBr), скорость реакции окисления увеличивается. Это позволяет с высокой вероятностью предполагать, что активным окислителем может являться гипобромит (HOBr), об-

разующийся в результате окисления бромид-иона пероксидом водорода. Аналогичная картина наблюдалась и для пероксокомплексов анионов $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$, не содержащих фосфор [45].

Для трактовки механизма каталитической реакции окисления, осуществляемой в двухфазной системе, с учетом работ Sheldon R.A. с сотр. [66–68] и продолжающихся дискуссий по поводу структуры активных окисляющих частиц, участвующих в процессе окисления пероксидом водорода органических субстратов, уточним (схема 3), что при пероксометаллатном механизме степень окисления иона металла остается неизменной, и в отсутствие H_2O_2 не происходит стехиометрического окисления. При протекании реакции по оксометаллатному пути степень окисления металла меняется, и в отсутствие H_2O_2 , когда катализатор находится в окисленной форме, имеет место стехиометрическое окисление.

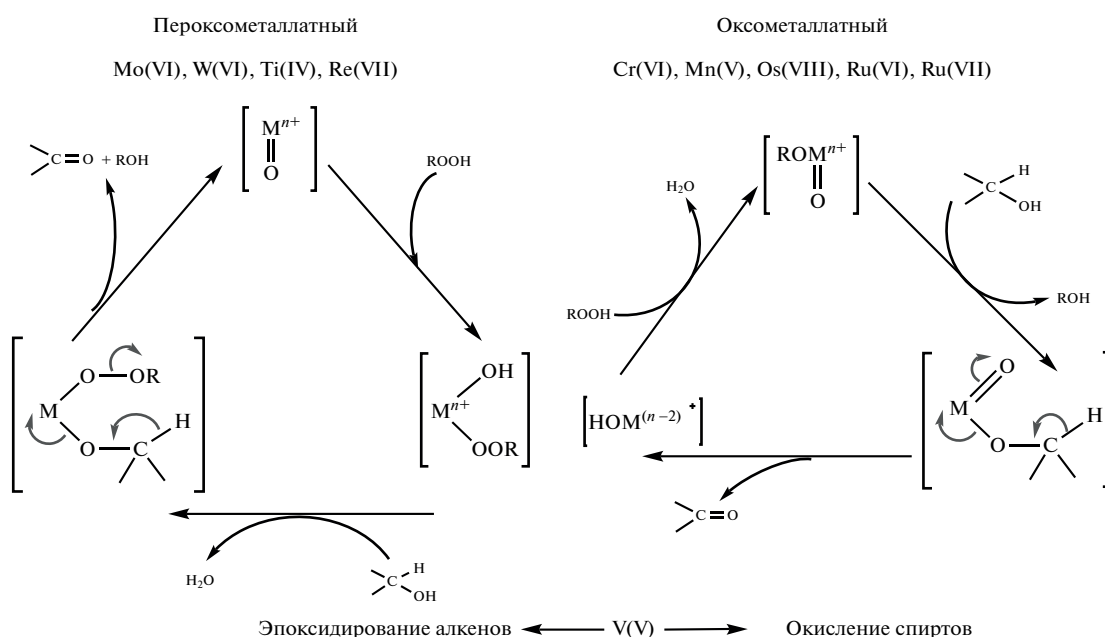


Схема 3. Схемы механизмов реакций окисления органических субстратов.

Кроме этого, следует иметь в виду, что для переходных металлов [66]:

- являющихся относительно слабыми окислителями, например, Mo(VI), W(VI), Ti(IV), Re(VII), характерен пероксометаллатный механизм;
- являющихся сильными окислителями в высших степенях окисления, например, Cr(VI), Mn(V), Os(VIII), Ru(VI), Ru(VII), наблюдается оксометаллатный механизм;
- ванадий(V) может катализировать реакцию окисления в зависимости от субстрата как по пероксометаллатному (например, эпоксидиро-

вание алкенов), так и по оксометаллатному (окисление спиртов) механизму.

Учитывая вышеуказанные аспекты осуществления двухфазного (органическая/водная) окисления пероксидом водорода органических субстратов, имеющих ненасыщенные двойные связи C=C или C=O, в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе вольфрама, в условиях самосборки пероксополиоксокомплексов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $Q_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$ можно предположить следующую схему (схема 4) осуществления реакций окисления.

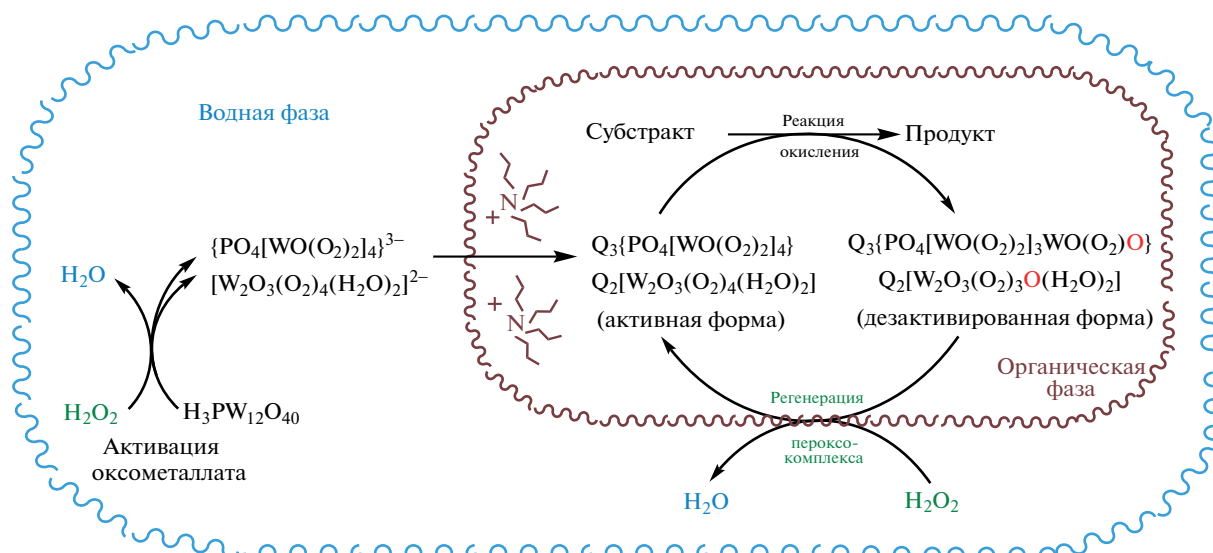


Схема 4. Общая схема механизма проведения реакций окисления в присутствии каталитических комплексов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $Q_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$.

В водной фазе за счет взаимодействия H_2O_2 с гетерополиоксидом ($H_3P_{12}WO_{40}$) образуются активные пероксокомплексы, которые захватываются ионами Q^+ , в данном случае $[(Bu^m)_4N]^+$, и переносятся в органическую фазу. Реакции окисления предпочтительно проходят в органической фазе через транспорт кислорода от пероксоком-

плекса к субстрату. Последующая регенерация пероксокомплекса пероксидом водорода протекает на границе раздела фаз.

Если для реакции используется предварительно синтезированный наиболее активный каталитический комплекс состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, то она может идти по схеме 5.

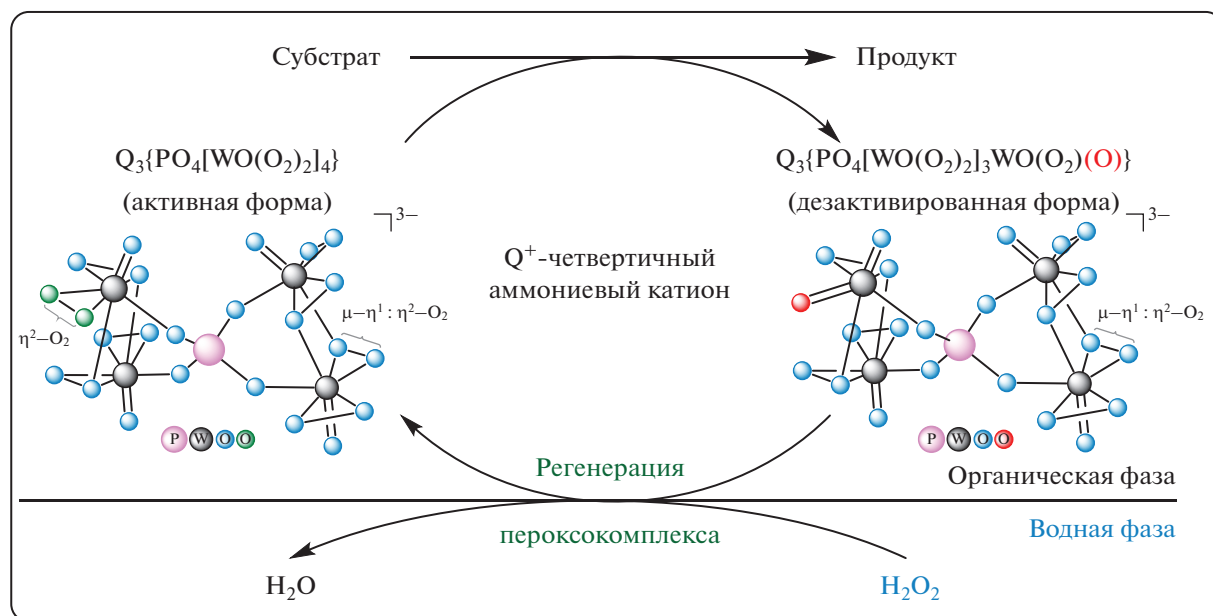
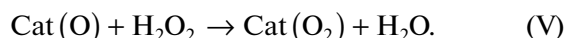
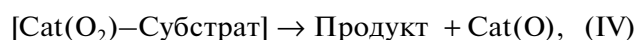


Схема 5. Общая схема механизма окисления органических субстратов в присутствии комплекса пероксополиоксо(вольфрамо)фосфата(3-) в сочетании с четвертичными аммониевыми катионами.

Липофильный катион Q^+ , выполняя роль катализатора межфазного переноса, удерживает

комплексный анион $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ в органической фазе. При этом можно выделить следующие

щие стадии: взаимодействие катализатора и субстрата (III), приводящее к образованию комплекса $[\text{Cat}(\text{O}_2)\text{—Субстрат}]$, где $\text{Cat}(\text{O}_2)$ содержит активные пероксогруппы ($\eta^2\text{—O}_2$); последующее образование **Продукта** и неактивной оксо-формы катализатора (CatO), содержащего W=O -группы (IV); регенерация катализатора (V), представляющая собой взаимодействие оксо-формы катализатора с пероксидом водорода и приводящее к получению активной пероксо-формы катализатора ($\text{Cat}(\text{O}_2)$).



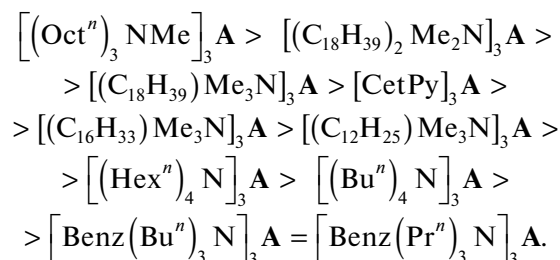
Таким образом, непосредственно реакция окисления субстрата протекает в органической фазе через транспорт кислорода от пероксокомплекса к субстрату. Последующая стадия — регенерация комплексного аниона пероксидом водорода — происходит на границе раздела фаз (органическая/водная).

Предлагаемая трактовка наиболее вероятна для большинства реакций окисления с получением эпоксидов и/или карбоновых кислот и является энергетически более выгодной, так как исключает стадию активации полиоксометаллатного аниона $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ пероксидом водорода [41] и образование менее активного пероксокомплекса $\text{Q}_2[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Как было показано в разделе 2, данные спектроскопии в сочетании с результатами DFT-расчетов свидетельствуют о выраженном воздействии катиона (Q^+) на структуру анионных пероксокомплексов $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$. В связи с этим были проведены исследования по изучению влияния этих тонких структурных изменений на каталитическую активность пероксокомплексов в двухфазной реакции окисления различных органических соединений пероксидом водорода. Сравнение активности синтезированных и охарактеризованных катализаторов было сделано на примере реакции эпоксидирования циклооктена [51]. Циклооктен часто применяется в качестве модельного субстрата для тестирования гомогенных катализаторов в реакциях окисления. Результаты скрининга приведены в табл. 3, где представлены величины начальных скоростей реакции (W_0) образования эпоксида циклооктена и его выходы при использовании различных каталитических систем. Начальную скорость реакции W_0 определяли по тангенсу угла наклона касательной на начальном участке кривой зависимо-

сти концентрации эпоксида циклооктена (C) от времени реакции (τ), когда изменением начальных концентраций реагентов можно пренебречь, считая их постоянными.

Как видно из табл. 3, наибольшую активность в реакции эпоксидирования проявили катализаторы, содержащие длинные алкильные заместители, а также металлокомплекс с цетилпиридиновым катионом (**10**). Для этой реакции ряд активности испытанных каталитических систем будет выглядеть следующим образом:



Интересная закономерность наблюдается в ряду каталитических комплексов **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, где кватернизованный атом азота катиона содержит только алкильные заместители. Так, при замене додецила (**1**) на гексадецил (**2**) скорость реакции и выход продукта повышаются примерно в два раза, и по мере увеличения цепи еще на два атома углерода скорость реакции продолжает расти. Скорость реакции и выход продукта резко возрастают при использовании катализаторов **4** и **5**, катионы которых содержат две октадодецильные и три октильные группы соответственно. Между тем, согласно результатам ИК-спектроскопии и EXAFS (раздел 2), структуры анионов в этих катализаторах существенно не различаются для образцов в твердой фазе. Однако приведенные в табл. 3 данные по активности хорошо согласуются с результатами EXAFS в растворе, что свидетельствует о снижении симметрии ближнего окружения вольфрама. Наблюдаемый эффект сильнее всего выражен для комплекса **1** и ослабевает при переходе к комплексу **4** с более объемным катионом.

Аналогичный эффект увеличения каталитической активности проявляется при удлинении четырех алкильных групп (комплекс **6** с $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$) на два атома углерода (комплекс **7** с $[(\text{Hex}^n)_4\text{N}]^+$). Кроме того, следует отметить два выявленных факта для реакции эпоксидирования циклооктена. Катализаторы с катионами, содержащими бензильные группы (**8**, **9**), характеризовались низкой активностью в отношении данного субстрата. Сравнение каталитических систем **10** и **2** показало, что их активности, оцениваемые как по скорости реакции, так и по выходу продукта, были близки. На основании этих двух подтвержден-

Таблица 3. Сравнение активности катализаторов в реакции эпоксирирования циклооктена* (напечатано из работы [51] с разрешения Elsevier)

№ п/п	Катализатор	$W_0 \times 10^2$, моль л ⁻¹ мин ⁻¹	Выход эпоксида, % ($\tau = 2$ ч)	TON**
1	$[(C_{12}H_{25})Me_3N]_3A$	2.07	35.9	359
2	$[(C_{16}H_{33})Me_3N]_3A$	4.73	66.0	660
3	$[(C_{18}H_{39})Me_3N]_3A$	8.37	74.8	748
4	$[(C_{18}H_{39})_2Me_2N]_3A$	11.06	84.1	841
5	$[(Oct'')_3NMe]_3A$	14.95	99.0	990
6	$[(Bu'')_4N]_3A$	0.41	3.9	39
7	$[(Hex'')_4N]_3A$	0.86	11.1	111
8	$[Benz(Pr'')_3N]_3A$	0.31	2.00	20
9	$[Benz(Bu'')_3N]_3A$	0.31	3.10	31
10	$[CetPy]_3A$	5.53	70.3	703

* Условия: $[Cat]/[Sub]/[H_2O_2] = 1/1000/2000$, $T = 40^\circ C$, $n = 1200$ об./мин. ** A — комплексный анион состава $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$. *** TON — количество молей продукта/количество молей катализатора.

ных фактов можно сделать следующие предварительные заключения:

— во-первых, наличие нескольких длинноцепочечных алкильных заместителей у атома азота положительно влияет на активность катализатора;

— во-вторых, катализатор **2**, синтезированный из менее дорогих и более доступных прекурсоров может проявлять высокую активность, сравнимую с таковой более дорогого металлокомплекса **10**, содержащего катион цетилпиридиния.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ

Разработка новых подходов и способов глубокой переработки углеводородного нефтехимического сырья для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью и полупродуктов для тонкого органического синтеза является актуальным направлением и входит в число приоритетных задач.

Наши данные, а также результаты других исследователей, касающиеся каталитического окисления пероксидом водорода таких органических соединений, как цикло-алкены, альфа-алкены и спирты, получаемых при переработке нефтехимического сырья, приведены в табл. 4.

4.1. Окисление циклоалкенов

Окисление циклоалкенов пероксидом водорода с образованием эпоксидов идет при температурах 60–65°C с достижением высоких выходов целевых продуктов (см. раздел 3). Для синтеза дикарбоновых кислот требуются более высокие температуры (80–95°C), и реакции с наибольшей вероятностью протекают с первоначальным образованием эпоксида (**II**, **V**, **VIII**) и последующим разрывом оксиранового кольца (схема 6). На такой механизм реакции указывает факт наличия следовых количеств эпоксида в реакционной смеси (органическая фаза) при малых временах реакций. При использовании в качестве катализатора комплекса $[(Bu'')_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ или $[(Oct'')_3NMe]_3PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ при 80°C уже через 2.5 ч выходы адипиновой (гександиовой) кислоты достигают 76–82% при 85%-ной конверсии циклогексена [42, 45, 69]. Повышение температуры до 90–92°C позволяет увеличить выход адипиновой кислоты до 96–98% (табл. 4, пример 1). Это значение превышает выход, указанный в работе [24] (87% за 6.0 ч), где катализатор формировался *in situ* (табл. 4, пример 3).

Таблица 4. Каталитическое окисление органических субстратов 30–35% раствором H_2O_2 до карбоновых кислот

№ п/п	Субстрат	Катализатор или предшественник	[Sub] [Cat]	[Ox] [Sub]	T , °C	τ , ч	Кислота	Выход кислоты, %	Источник
Окисление циклоалкенов									
1	Циклогексен (I)	$[(Bu'')_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	200.0	4.0	92	2.5	Гександиовая (адипиновая) (III)	96–98	[42]
2		$Na_2WO_4 + H_2O_2 + [(Oct'')_3NMe]HSO_4$	100.0	4.0–4.4	75–90	8.0		90	[71]
3		$(Cet'')_3PyCl + H_3PW_{12}O_{40} + H_2O_2$	50.0	4.0	82–83 ^a	24.0		70	[24]
4	Циклооктен (IV)	$[(Bu'')_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	200.0	3.0	90	3.0	Октандиовая (пробковая) (VI)	85–87	[42]
5		$[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	83.3	5.5 ^b	85	7.0		24	[70]
6	1-Метил-циклогексен		100.0	3.5 ^b	85	6.0	6-Оксоегептановая	85	[70]
7		$(Cet'')_3PyCl + H_3PW_{12}O_{40} + H_2O_2$	50.0	4.0	82–83 ^a	24.0		90	[24]
8	ϵ -Капролактон (IX)	$H_7[P(W_2O_7)_6] + H_2O_2$	225.5 ^b	8.0 ^г	97	11.0	Гександиовая (адипиновая) (III)	91	[69]
Окисление α -алкенов									
9	1-Октен (XI)	$[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	200.0	6.0	90	5.0	<i>n</i> -Гептановая (энантовая) (XIV)	97	[72]
10			100.0	5.5 ^b	85	6.0		80	[70]
11	1-Децен (XI)		200.0	6.0	90	5.0	<i>n</i> -Нонановая (пеларгоновая) (XIV)	90	[72]
12			83.0	5.5 ^b	85	6.0		80	[70]
13	1-Додецен (XIV)		200.0	6.0	90	5.0	Ундекановая (ундециловая) (XIV)	86	[72]
Окисление спиртов									
14	Октанол-1 (XV)	$[(Bu'')_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	500.0	2.0	93	3.0	<i>n</i> -Октановая (каприловая) (XVI)	60–65	[42]
15		$[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	200.0	2.0	90	3.0		80	[45]
16		$Na_2WO_4 + HCl + [Cet'')NMe_3]Br + H_2O_2$	689.5	2.2	90	12.0		86	[73]
17	Фенилметанол (бензиловый спирт) (XVII)	$[(Bu'')_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	500.0	3.0	90	4.0	Бензолкарбоновая (бензойная) (XVIII)	82–85	[42]
18			500.0	2.5 ^г	90	3.0		98–99	[42]
19		$[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	200.0	5.0	90	3.0		98	[45]
20			200.0	3.0 ^b	90	3.0		85 ^а	[74]

^aРеакцию проводили с использованием органического растворителя *t*-BuOH при температуре его кипения. ^bИспользовали 40%-ный раствор H_2O_2 . ^вПоказано соотношение [Sub]/[$H_7PW_{12}O_{42}$]. ^гДозировка раствора H_2O_2 осуществлялась в несколько приемов с сохранением соотношения [H₂O₂]/[Sub]. ^дПродукт содержит примеси тяжелых материалов.

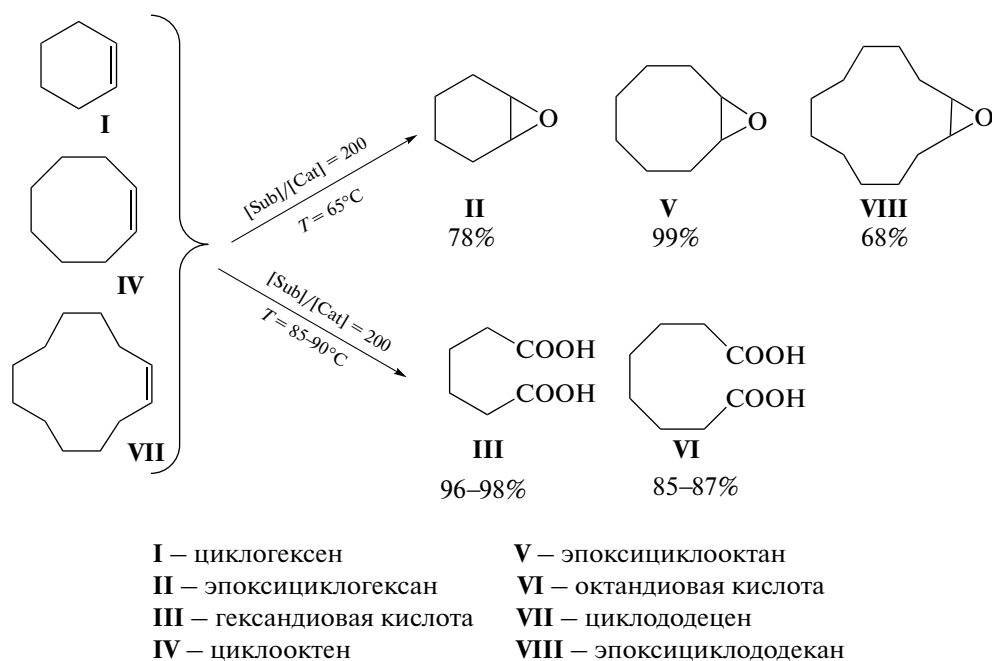


Схема 6. Схема каталитического окисления циклических алкенов пероксидом водорода в присутствии катализатора $\text{Cat} = \text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, где $\text{Q}^+ = [(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$, $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$, $[(\text{Cet}^n)\text{Py}]^+$.

При окислении циклооктена (IV) в тех же условиях выход пробковой (октандиовой) кислоты может составлять 85–87% [42]. Это значительно превышает заявленный в работе [70] выход на уровне 24% (табл. 4, пример 5). Наблюдаемые различия в значениях выхода целевого продукта могут быть связаны с использованием разных катализаторов межфазного переноса, с завышенными концентрациями катализатора и окислителя (H_2O_2) в реакционной смеси [70], а также с длительностью проведения реакции.

Окисление производных циклоалкенов на примере реакции окисления 1-метилциклогексена в работах [24, 70] также протекало с хорошим выходом (до 90%) кетокислоты (табл. 4, примеры 6, 7).

Отметим, что при использовании наиболее распространенного в настоящее время метода получения адипиновой кислоты путем окисления кислородом воздуха смеси циклогексанона и циклогексанола образуется ряд побочных продуктов окисления (в том числе ϵ -капролактон), которые в процессе доокисления азотной кислотой дают дополнительное количество адипиновой кислоты. В этой связи в работе [69] было показано, что окисление ϵ -капролактона пероксидом водорода может протекать с высоким выходом (табл. 4, пример 8). ϵ -Капролактон (IX) подвергали гидролизу при температуре 75–97°C до 6-гидроксикапроновой кислоты (X) с последующим окислением в присутствии смеси пероксидных комплексов вольфрама, образующихся *in situ* из $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ (схема 7).

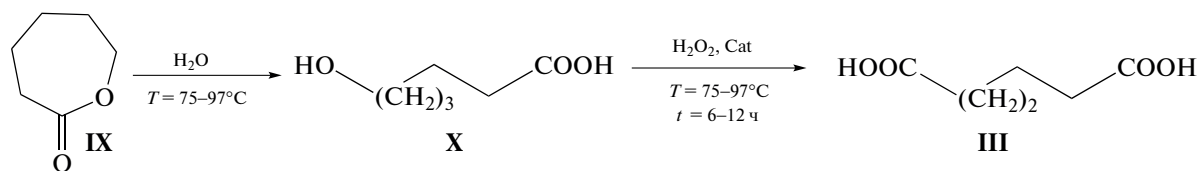


Схема 7. Схема каталитического окисления ϵ -капролактона пероксидом водорода.

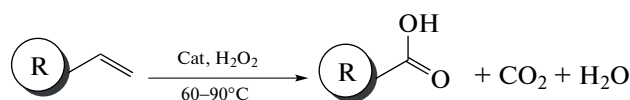
4.2. Окисление α -алкенов до карбоновых кислот

Наиболее распространенные промышленные процессы получения монокарбоновых кислот ба-

зируются на способах переработки алкенов путем карбоксилирования — присоединения молекул монооксида углерода и воды по двойной связи ал-

кенов. Наилучшие результаты при синтезе карбоновых кислот таким путем показали фосфиновые комплексы Rh и Pd при давлении до 80 атм и температуре до 200°C [75, 76]. Известны процессы, когда реакции гидрокарбоксилирования алкенов осуществляется при 90–120°C и повышенном давлении CO (до 125 атм) в присутствии катализаторов на основе карбониллов Ni или Co. Например, $\text{Co}(\text{CO})_8$, модифицированный пиридином, в среде органического растворителя [77], а также процессы окисления алканов кислородом воздуха или озono-кислородной смесью при 105–120°C в присутствии солей марганца [78, 79]. Однако большинство указанных способов производства монокарбоновых кислот не лишены недостатков, таких как низкие выходы целевых карбоновых

кислот (менее 50%) и недостаточная чистота продукта, большой объем сточных вод (до 8 м³ на 1 т продукта), загрязненных Na_2SO_4 и низкомолекулярными органическими кислотами. В связи с этим актуальным является разработка новых подходов к синтезу алифатических монокарбоновых кислот. Учитывая, что α -алкены являются дешевыми крупнотоннажными продуктами нефтехимии, получаемыми при высокотемпературной олигомеризации этилена, в наших работах [64, 72, 80] были проведены исследования по изучению реакций окисления α -алкенов (C_8 , C_{10} и C_{12}) в двухфазной жидкой системе 30% раствором пероксида водорода в присутствии металлокомплексных катализаторов $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ (схема 8).



Cat: $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, Q: $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]^+$, $[(\text{Cet}^n)\text{Py}]^+$, $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]^+$.

R: $n\text{-Me}(\text{CH}_2)_m$, $m = 5, 7, 9$.

Схема 8. Схема каталитического окисления α -алкенов пероксидом водорода.

Согласно результатам скрининга каталитических комплексов наиболее высокие выходы *n*-гептановой, *n*-нонановой и *n*-ундекановой кислот были получены при использовании каталитических комплексов $[(\text{Cet}^n)\text{Py}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и

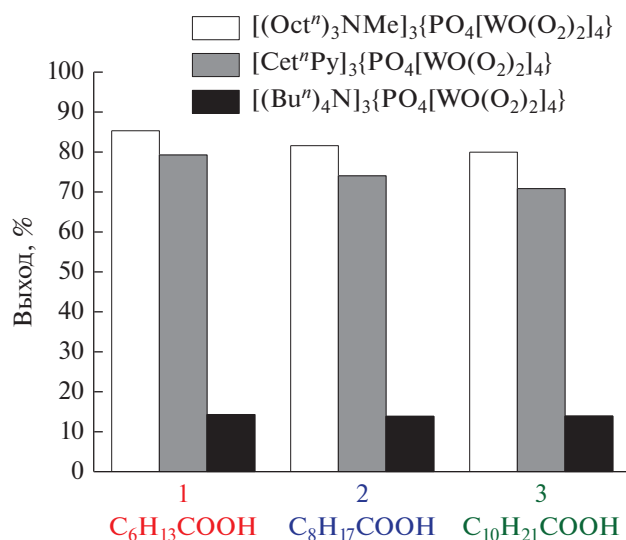


Рис. 10. Диаграммы сравнения выходов карбоновых кислот $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ (1), $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ (2) и $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$ (3) в зависимости от типа катализатора. Условия: $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 250$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 5$, 80°C.

$[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, выходы карбоновых кислот в присутствии комплекса $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ имели более низкие значения (рис. 10). Эти данные указывают на то, что липофильность катализатора межфазного переноса существенно влияет на его распределение между органической и водной фазами. Найденный ряд активности каталитических комплексов в реакциях окисления α -алкенов хорошо согласуется с последовательностью логарифмов констант экстракции, определенных экспериментально, для четвертичных аммониевых солей брома в системах вода–органический растворитель [81], а также подтверждает ранее полученные результаты при окислении пероксидом водорода циклоалкенов [45].

Анализируя представленные на рис. 11–13 данные из наших работ по изучению реакций окисления α -алкенов, можно видеть, что кривые зависимостей выхода карбоновых кислот от времени имели S-образный характер [64, 72, 80]. Отметим, что при снижении температуры продолжительность индукционного периода увеличивалась (рис. 12). Наблюдаемый индукционный период может свидетельствовать о том, что, во-первых, реакции получения карбоновых кислот ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{COOH}$) протекают по схожему механизму, а во-вторых, имеет

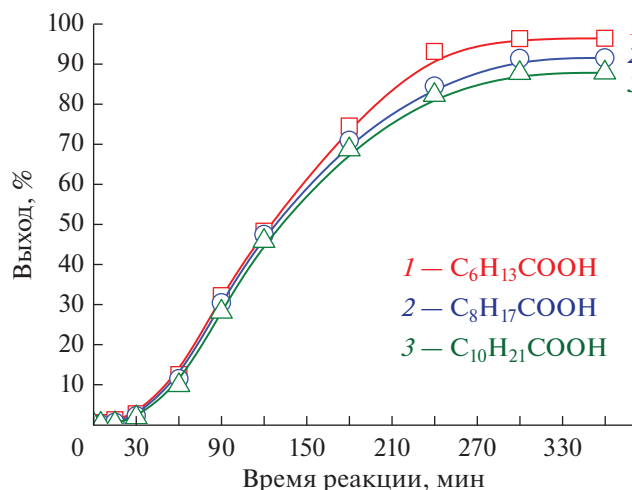


Рис. 11. Зависимость выхода карбоновых кислот от времени реакции. Условия: Cat = $[(\text{Oct})_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 200$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 6$, 90°C .

место формирование промежуточных соединений, стадия накопления которых лимитирует процесс образования карбоновых кислот в целом.

С целью подтверждения этого факта были проведены эксперименты по окислению октена-1 с привлечением хромато-масс-спектрометрического (ГХ-МС) метода для анализа реакционной смеси. Было обнаружено наличие 1,2-октандиола, максимальное содержание которого (выход 8.6–9.8%) фиксировался в реакционной смеси на 30–90 мин реакции (рис. 13). В дальнейшем его концентрация падала, а выход целевой гептановой кислоты возрастал.

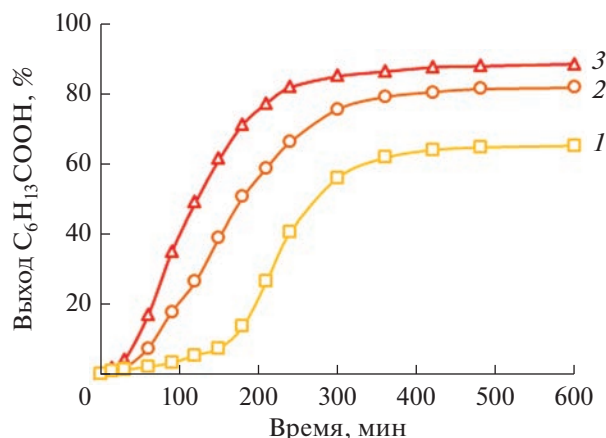


Рис. 12. Зависимости выхода гептановой кислоты от времени реакции при температуре 85 (1), 90 (2) и 95°C (3). Условия: $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 250$, $[\text{Ox}]/[\text{Sub}] = 6$. Воспроизведено из работы [80] с разрешения Springer Nature.

Наряду с этим при осуществлении реакции окисления октена-1 в аналогичных условиях, но при 60°C , методом ГХ-МС в реакционной смеси был обнаружен 1,2-эпоксидоктан. Образование эпоксида уже отмечалось как в более ранних наших исследованиях, так и работах других авторов [82, 83]. Таким образом, при каталитическом окислении пероксидом водорода непредельных органических соединений первичным продуктом окисления является соответствующий эпоксид. Учитывая данные факты, можно предположить, что окисление α -алкенов (XI) до монокарбоновых кислот (XIV) протекает по схеме 9 с первоначальным образованием 1,2-эпоксидоктана (XII), а затем 1,2-октандиола (XIII).

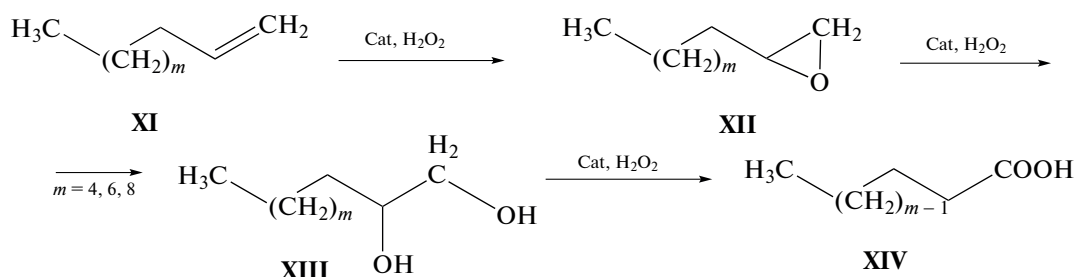


Схема 9. Схема реакции получения монокарбоновых кислот из α -алкенов.

В целом проведенные исследования реакций окисления α -алкенов (октен-1, децен-1, додецен-1) 30%-ным раствором пероксида водорода в двухфазной системе с использованием металлокомплексных катализаторов на основе полиоксопероксо-

вольфраматных комплексов $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, содержащих органический катион (Q), показали:

— возможность получения монокарбоновых кислот (*n*-гептановой, *n*-нонановой, *n*-ундекановой) с высокими выходами (97, 90, 86% соответ-

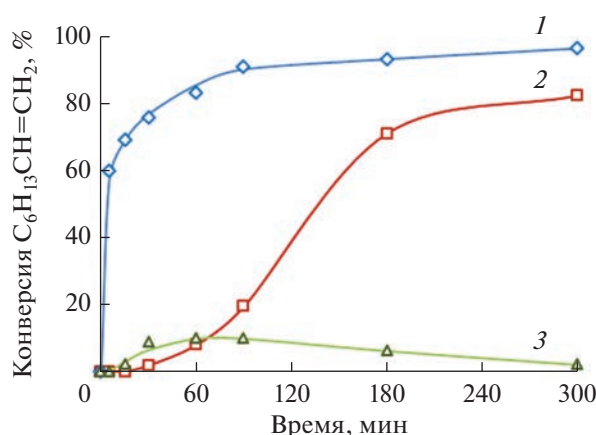


Рис. 13. Зависимости конверсии октана-1 (1) и выходов гептановой кислоты (2) и 1,2-октандиола (3) от времени реакции. Условия: [Sub]/[Cat] = 250, [Ox]/[Sub] = 9, 90°C. Воспроизведено из работы [80] с разрешения Springer Nature.

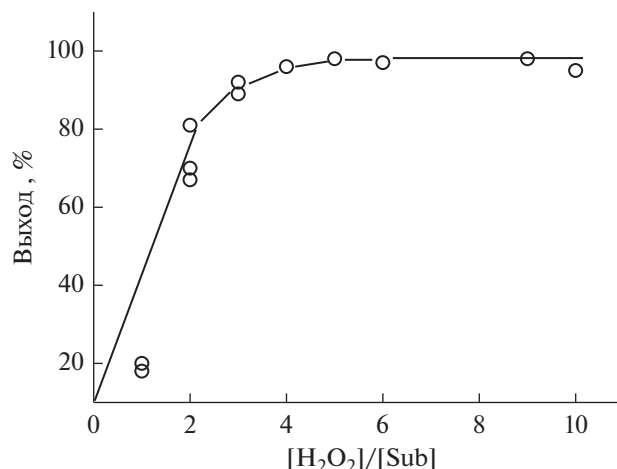


Рис. 14. Зависимость выхода бензойной кислоты от мольного соотношения [H₂O₂]/[Sub] в реакции окисления бензилового спирта. Условия: катализатор – [(Octⁿ)₃NMe]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, [Sub]/[Cat] = 500, T = 90°C, 3 ч.

ственно) при температурах ниже 100°C, при атмосферном давлении, в одну стадию и без применения органических растворителей;

– испытанные комплексы [CetⁿPy]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} и [(Octⁿ)₃NMeN]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} имеют сопоставимую каталитическую активность в реакциях окисления указанных α-алкенов; количество окислителя близко к стехиометрическому и его избыток не должен превышать 10–12%; для получения высоких выходов целевых продуктов в реакционной среде необходимо обеспечить оптимальную концентрацию катализатора, при которой 50 ≤ [Sub]/[Cat] ≤ 250.

4.3. Окисление спиртов

Окисление линейных спиртов пероксидом водорода проводили на примере реакции окисления октанола-1 (XV) (схема 10) в присутствии Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, где Q – [(Buⁿ)₄N]⁺ или [(Octⁿ)₃NMe]⁺ (табл. 4, примеры 14, 15). Продemonстрировано, что при температуре 90°C и соотношении [Sub]/[Cat] = 200 через 3 ч можно достичь 80%-ного выхода *n*-октановой кислоты (XVI) против 86%-ного, указанного в работе [73], но полученного через 12 ч.

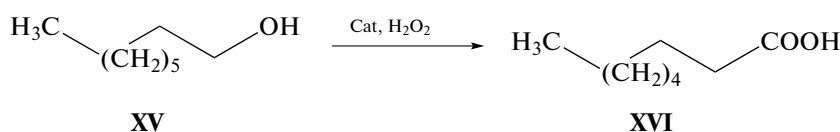


Схема 10. Схема реакции получения монокарбоновых кислот.

При окислении бензилового спирта (XVII) при 83°C был достигнут выход бензойной кислоты (XVIII) на уровне 98–99% (против 85% при 90°C в работе [74]) за счет более тщательного подбора оптимального соотношения [H₂O₂]/[Sub] = 3. Не-

смотря на то, что в соответствии со стехиометрией реакции (схема 11) данное соотношение равно 2, для более полного протекания процесса окисления необходим избыток H₂O₂.

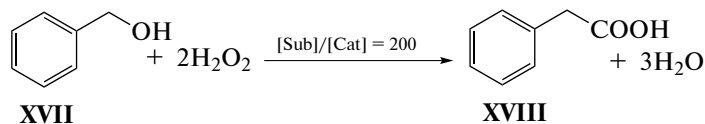


Схема 11. Схема реакции получения бензойной кислоты.

Характер зависимости выхода бензойной кислоты от $[H_2O_2]/[Sub]$, представленной на рис. 14, указывает на наличие переходного участка в области величин соотношений от 1.8 до 3.0. В связи с этим предлагаемый в работе [84] прием дозирования раствора пероксида водорода (тремя равными порциями в течение реакции) в реакционную смесь, по-видимому, является оправданным. В этом случае исключается или, по крайней мере, сводится к минимуму протекание реакции разложения H_2O_2 , следовательно, можно ожидать, что величина соотношения $[H_2O_2]/[Sub]$ будет близка к стехиометрическому значению.

Таким образом, проведенные исследования с целью создания предпосылок фундаментального характера для разработки эффективных подходов к получению ди- и монокарбоновых кислот могут быть интересны для разработки каталитических процессов глубокой переработки углеводородного нефтехимического сырья, протекающих в мягких условиях, в одну стадию и без применения органических растворителей.

4.4. Окисление α,β - и β,γ -ненасыщенных бициклических кетонов

В работах [85, 86] исследована возможность окисления α,β - и β,γ -ненасыщенных бициклических кетонов, которые образуются в качестве побочных продуктов на стадии жидкофазного каталитического окисления циклогексана (**XIX**) кислородом воздуха в известных промышленных процессах получения капролактама, адипиновой кислоты и др. Наряду с основным продуктом **XX** в результате протекания реакции димеризации циклогексанона образуются α,β - и β,γ -ненасыщенные циклические кетоны (схема 12): 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанон (**XXI**) и 2-циклогексиден-1-циклогексанон (**XXII**), входящие в состав светлой фракции, получаемой путем перегонки X-масла под вакуумом [87]. Количество таких побочных продуктов составляет от 80 до 100 кг на 1 т переработанного сырья — циклогексана (**XIX**). Кетон **XXI** термодинамически неустойчив и при $150^\circ C$ изомеризуется в **XXII**. Так как реакция изомеризации равновесная, в обычных условиях будет иметь место смесь изомеров в отношении 90 и 10% соответственно [87].

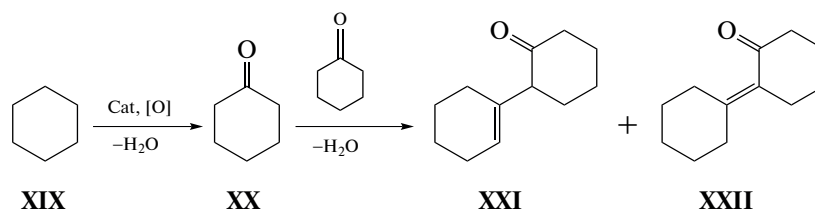


Схема 12. Схема образования циклических кетонов в результате реакции димеризации циклогексанона.

Рассматриваемый подход каталитического окисления пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе циклических кетонов (**XXI**, **XXII**), имеющих ненасыщенные $C=C$ -связи (схема 13),

может позволить получать такие эпоксиды, как 2-(7-оксабицикло[4.1.0]гепт-1-ил)циклогексанон (**XXIII**) и 13-оксадиспиро[5.0.5]тридекан-1-он (**XXIV**) [86].

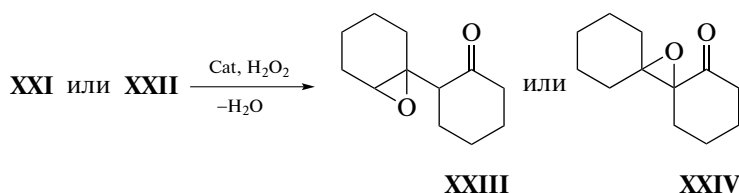


Схема 13. Схема образования эпоксидов при каталитическом окислении кетонов.

Реакции окисления пероксидом водорода α,β - и β,γ -ненасыщенных циклических кетонов осуществляли при атмосферном давлении, температурах 55 – $65^\circ C$ и низких концентрациях катализатора ($[Sub]/[Cat] = 200$) с использованием 1,2-дихлорэтана в качестве органического растворителя.

Из двух испытанных каталитических комплексов $[(Bu^u)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ и $[Cet^uPy]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ наибольшую активность проявил последний, в присутствии которого удалось получить эпоксид **XXIV** с выходом 45% при конверсии исходных веществ **XXI** и **XXII** равной 90 и 55% соответственно.

Учитывая то, что эпоксид **XXIII** по окончании окисления при 90%-ной конверсии кетона **XXI** в реакционной смеси не обнаружен, а методом ГХ-МС установлено образование 2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фурана и карбоновых кислот, в частности циклопентанкарбоновой кислоты, содержащейся в смеси продуктов в количестве от 8 до 12%, было предположено два наиболее вероятных сценария: 1) образовавшийся эпоксид **XXIII** подвергается деструкции вследствие окислительного расщепления по двойной С=С-связи с образованием карбоновых кислот; 2) имеет место ряд последовательных, в том числе каталитических, превращений кетона **XXI** с появлением соединений, содержащих фурановый цикл.

В пользу первого сценария говорит факт обнаружения в реакционной смеси карбоновых кислот, однако их наличие в продуктах реакции повышает кислотность реакционной массы, что мо-

жет в свою очередь провоцировать реакцию разложения оксиранового кольца. В итоге это способно привести к формированию производных дибензофурана. Образование соединений, содержащих фурановый цикл, наблюдалось в [88], где 2-циклогексилиден-1-циклогексанон (**XXIV**) в очень кислой среде превращался в 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фуран. В работе [89] описан механизм реакции циклической дегидратации эпоксида 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанона (**XXIII**) с появлением 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фурана [90].

Для образования эпоксида **XXIV** из кетона **XXII** с участием кислорода пероксодгрупп катализатора можно предложить схему механизма протекания реакции в органической фазе, приведенную ниже (схема 14), а регенерация катализатора осуществляется пероксидом водорода на границе раздела фаз (органическая–водная).

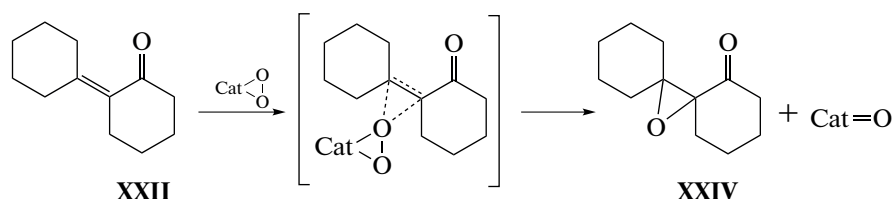


Схема 14. Схема механизма образования 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-она (**XXIV**).

Таким образом, с использованием метода межфазного катализа в двухфазных жидких системах показана возможность получения полезных и востребованных продуктов из отходов производства капролактама – “светлой фракции” X-масел: эпоксидов, производных дибензофурана и карбоновых кислот. При этом в присутствии гомогенного бифункционального катализатора состава $[\text{Cat}^n\text{Pu}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ окисление пероксидом водорода 2-циклогексилиден-1-циклогексанона протекает с образованием эпоксида – 13-оксадиспиро[5.0.5.1]тридекан-1-она, а окисление 2-(1-циклогексенил)-1-циклогексанона приводит к 1,2,3,4,6,7,8,9-октагидродибензо[*b,d*]фурану и циклопентанкарбоновой кислоте, которая находит применение как стимулятор роста растений.

4.5. Окисление третичных аминов

Химия аминов, безусловно, занимает важное место в тонком органическом синтезе (ТОС), особенно в практических приложениях. Амины, как правило, достаточно стабильные вещества и в реакции окислительной деструкции не вступают, поэтому проводят их так называемую “активацию”, представляющую собой стадию окисления аминов до соответствующих оксидов – физиоло-

гически активных соединений [91]. В связи с этим одним из интенсивно развивающихся направлений в области ТОС является химия *N*-оксидов третичных аминов. Это обусловлено не только высокой физиологической активностью *N*-оксидов [92], но и их синтетическим потенциалом, а именно способностью вступать в ряд важных реакций, таких как Полоновского [93, 94], Бокельхайда [95], Коупа [96], С-функционализации ароматических *N*-оксидов [97], сигматропных перегруппировок [98] и внутримолекулярного окисления [99], а также выступать в роли катализаторов асимметрических реакций [100].

Высокая лабильность третичных аминов, особенно в случае алифатических соединений, обуславливает необходимость проведения синтезов при температурах ниже 40°C и с применением мягких окислителей – органических или неорганических пероксидов [101–103]. Важно отметить, что наиболее экологически благоприятными подходами к синтезу *N*-оксидов являются каталитические методы, основанные на использовании в качестве окислителя пероксида водорода, а в качестве катализаторов – Р–Мо–W-полиоксометаллаты или соли вольфрама/молибдена, которые в водных растворах H_2O_2 способны образо-

вывать пероксополиоксокомплексы металлов. Такой подход реализуется в процессе получения одного из самых распространенных гербицидов – глифосата, где каталитическое окисление *N*-(фосфнометил)-иминодиуксусной кислоты (ФИДУК) до соответствующего *N*-оксида пероксидом водорода осуществляют в присутствии растворимых в воде соединений вольфрама и/или молибдена [104]. Тем не менее этот процесс имеет существенные недостатки: большие времена реакции (до 2 ч) для достижения практически значимых выходов *N*-оксида ФИДУК; загрязнение целевого продукта вследствие невозможности отделения катализатора [105].

В связи с этим в ИК СО РАН были проведены комплексные исследования [61, 106–113] с целью выяснения возможности решения указанных выше проблем путем применения метода межфазного катализа для осуществления реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе (водная–органическая) с использованием бифункциональных катализаторов на основе комплексов вольфрама состава $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – четвертичный аммониевый катион.

Первоначально было установлено, что наилучший результат в каталитической реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до *N*-оксида среди бифункциональных комплексов вольфрама демонстрируют тетраядерные вольфрамсодержащие пероксокомплексы, из которых наиболее активен

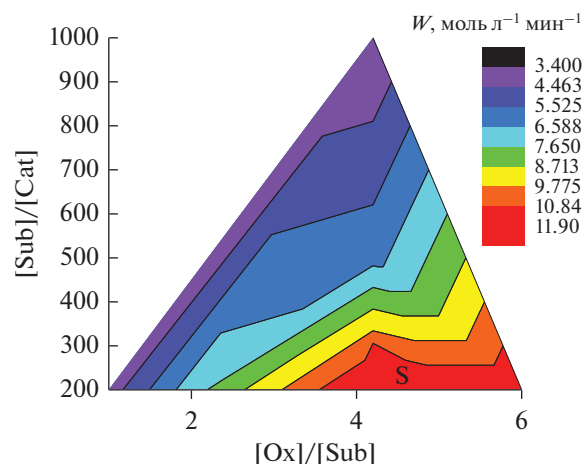


Рис. 15. Зависимость скорости реакции W от соотношений $[Sub]/[Cat]$ и $[Ox]/[Sub]$. Условия: $[ФИДУК] = 0.050$ М, $T = 70^\circ\text{C}$, $n = 1000$ об./мин.

комплекс, содержащий катион (метил)-три-*n*-(октил)аммония – $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ [61]. Поэтому в работе [110] было проведено изучение формальной кинетики реакции каталитического окисления ФИДУК (XXV) пероксидом водорода в условиях межфазного катализа с использованием 30% водного раствора H_2O_2 (схема 15). Пероксид водорода и исходный субстрат – ФИДУК – находились в водной фазе, а катализатор (Cat) – полиоксопероксокомплекс вольфрама $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ – в органической фазе (толуоле).

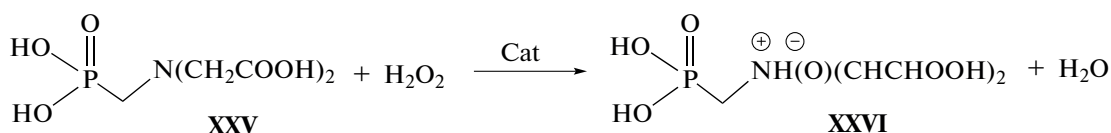


Схема 15. Схема реакции образования *N*-оксида ФИДУК (XXVI).

При исследовании зависимостей скорости реакции (W^1) от концентраций катализатора и окислителя было установлено, что при соотношениях $[ФИДУК]/[Cat] > 250$ порядок по катализатору первый, а при соотношении меньше 250 – нулевой; при соотношениях $[H_2O_2]/[ФИДУК] < 4$ порядок по окислителю первый, а при превышении этого значения – нулевой. Последующее исследование температурной зависимости проводили в области S (рис. 15), где скорость реакции W уже не зависит от концентраций окислителя и

катализатора. В этих условиях наблюдается первый порядок по субстрату [106, 110].

В результате было установлено, что с понижением температуры с 70 до 40°C значения констант скорости реакции уменьшаются. Полученная линейная зависимость в аррениусовских координатах позволила определить значения энергии активации ($E_a = -R[\Delta \ln k / \Delta(T^{-1})] = 37 \pm 3$ кДж/моль) и предэкспоненциального множителя $A = \exp(11.4) = 8.9 \times 10^5$ мин $^{-1}$. В этом случае для области S (рис. 15) выражение для скорости реакции преобразуется к следующему виду: $W = 8.9 \times 10^5 \times [ФИДУК] \exp(-39000/RT)$, моль л $^{-1}$ мин $^{-1}$.

¹ Скорость реакции (W) определяли по величине тангенса угла наклона касательной кривой образования *N*-оксида ФИДУК.

Рассчитанные значения $\text{TON} = [\text{моль}_{\text{прод}}]/[\text{моль}_{\text{кат}}]$ и $\text{TOF} = \text{TON}/\text{ч}$, наблюдаемые при соотношениях $[\text{Cat}]/[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2500/5000$ и практически количественном выходе *N*-оксида ФИДУК (98%), составляют около 2500 и 2300 соответственно.

Полученные результаты показали, что эта реакция может протекать только в присутствии катализатора и имеет сложный механизм. Роль пероксокомплекса вольфрама $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ в данном случае заключается в переносе кислорода от окислителя (пероксида водорода) к субстрату *N*-(фосфометил)-иминодиуксусной кислоте (XXV, схема 15).

Установленные кинетические закономерности влияния различных параметров на исследованный процесс позволяют сделать вывод, что для наиболее эффективного образования *N*-оксида ФИДУК (XXVI) (без образования нежелательных побочных продуктов) реакция окисления XXV пероксидом водорода должна осуществляться в присутствии катализатора $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ с 4-кратным избытком H_2O_2 при соотношении $[\text{ФИДУК}]/[\text{Cat}] \leq 280$ и температуре не выше 70°C .

В заключение следует отметить, что полученные данные указывают на принципиальные отличия в механизме каталитического окисления ФИДУК пероксидом водорода в двухфазной жидкой системе по сравнению с ранее рассматриваемыми реакциями, например, окислением пероксидом водорода различных углеводородов, имеющих ненасыщенные углерод-углеродные связи. Когда субстрат и катализатор находятся в органической фазе, а окислитель — пероксид водорода — в водной фазе, реакция окисления субстрата протекает в органической фазе, а регенерация каталитического комплекса осуществляется на границе раздела фаз (см. раздел 3).

В рассматриваемом случае субстрат (ФИДУК) и окислитель (H_2O_2) находятся в водной фазе, а каталитический комплекс — в органической фазе, поэтому на данном этапе исследований мы полагаем, что взаимодействие катализатора с ФИДУК осуществляется на границе раздела фаз, как и стадия его регенерации пероксидом водорода (схема 16). Более глубокое изучение механизма каталитической реакции окисления ФИДУК до *N*-оксида является предметом дальнейших исследований.

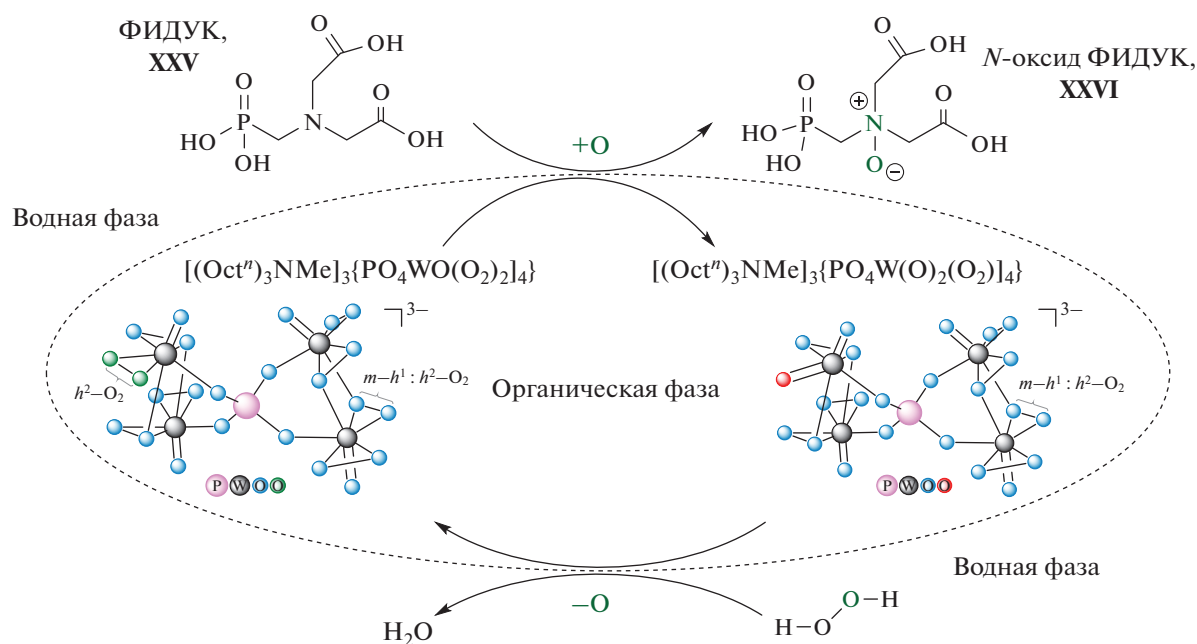


Схема 16. Предполагаемая схема механизма каталитического окисления ФИДУК (XXV) до *N*-оксида ФИДУК (XXVI).

5. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Эффективность рассматриваемых металлокомплексных катализаторов $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$

делает их привлекательными для применения в реакциях окислительной функционализации лабильных природных соединений, в частности терпенов, кумаринов, фурфурола, ненасыщенных жирных кислот, а также их производных с

получением веществ с направленной биологической активностью или их предшественников.

5.1. Окисление бетулина и его ацетата

К числу наиболее доступных тритерпенов относится пентациклический тритерпеноид — бетулин, который содержится в значительных количествах (до 30–40 мас. %) во внешней коре березы (бересте) [114, 115]. Экстракты бересты, основной компонент которых — бетулин, первоначально применяли как антисептическое средство [116]. Впоследствии было установлено, что бетулин и его производные обладают ранозаживляющей, гипохолестеринемической, противовоспалительной, желчегонной, гепатопротекторной активностью и противоопухолевым действием [117]. В связи с этим развитие новых подходов к синтетическим превращениям тритерпиноидов с участием катализаторов являются актуальным, особенно для медицинской химии.

В работе [118] была изучена возможность реализации метода межфазного катализа в двухфазных системах для окисления бетулина и его диацетата в их эпоксипроизводные.

Тритерпеноид — бетулин — представляет собой кристаллическое соединение, нерастворимое в воде и малорастворимое в большинстве несмешивающихся с водой органических растворителях. Удовлетворительную концентрацию бетулина в органической фазе при температурах выше 70°C удается получить только при использовании хлоруглеводородородных растворителей. В реакциях окисления бетулина были применены каталитические системы $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где в качестве катализаторов межфазного переноса использовали катионы (Q^+): $[(Bu^m)_4N]^+$, $[(Oct^m)_3NMe]^+$ или $[CetPy]^+$. Наиболее эффективной каталитической системой окисления бетулина в трихлорэтилене при температуре 70°C и соотношениях $[Sub]/[Cat] = 30$ и $[H_2O_2]/[Sub] = 18$ является $[(Oct^m)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. Использование

данной каталитической системы обеспечивало 100% конверсию бетулина, тогда как в присутствии *N*-гексадецилпиридиния превращение бетулина происходило лишь на 80%, а с тетра-*n*-бутиламмонием конверсия была не выше 50%. Кроме того, было обнаружено, что при низкой концентрации катализатора и окислителя даже при температуре 90°C конверсия не превышала 70%. Увеличение соотношения $[H_2O_2]/[Sub]$ от 1.5 до 18 и увеличение концентрации катализатора позволило повысить степень превращения бетулина до 100%, но не приводило к росту селективности реакции. Во всех случаях в результате образовывалась смесь нескольких продуктов окисления, ни один из которых не преобладал в реакционной смеси. Лучший результат по выходу эпоксида бетулина (около 30%) достигнут при 70°C, высокой концентрации катализатора ($[Sub]/[Cat] = 30$) и применении трихлорэтилена в качестве органического растворителя.

Отсутствие селективности в изучаемой реакции, по-видимому, вызвано наличием в молекуле бетулина (XXVII) по крайней мере трех наиболее вероятных положений для окислительной функционализации, поэтому для изучения условий окисления ненасыщенной углерод-углеродной связи в качестве субстрата был использован диацетат бетулина, полученный непосредственно из коры березы новым способом, основанным на интеграции стадий выделения бетулина из бетулин-суберинового комплекса коры и его ацилирования при кипячении измельченной бересты в уксусной кислоте [119].

Окисление диацетата бетулина проводили в растворе хлороформа с использованием 35% водного раствора H_2O_2 при температуре 65°C в присутствии тетракис(оксодипероксвольфрамо)фосфат-метилтри-*n*-октиламмония. Было установлено, что 98% конверсия диацетата бетулина (XXVIII) достигается через 4 ч ведения реакции. При этом в качестве продукта реакции с селективностью 90% образуется эпоксид диацетата бетулина (XXIX) по схеме 17.

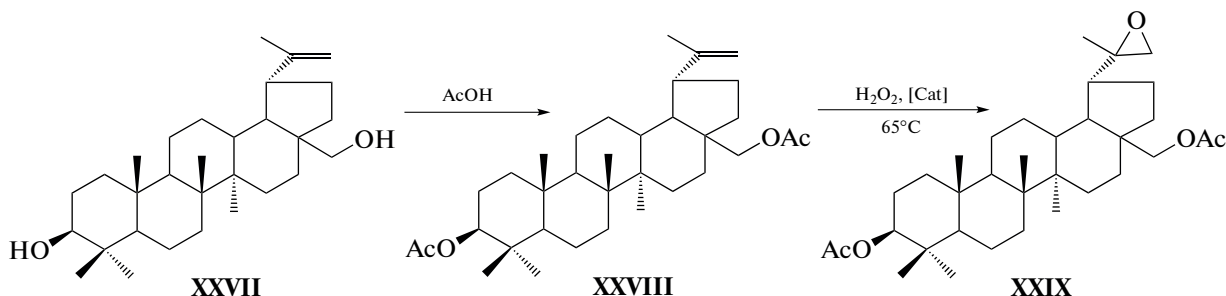


Схема 17. Схема получения эпоксида диацетата бетулина.

Продукт был выделен из реакционной смеси, перекристаллизован из этанола и идентифицирован методом ЯМР-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР продукта реакции окисления при 2.55 и 2.69 м. д. находятся два дублета ($J = 9.2$ Гц), величины химического сдвига (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) соответствуют сигналам протонов терминальной эпоксигруппы. В спектре ^{13}C ЯМР продукта реакции присутствуют синглетный и триплетный сигналы, ХС которых (56.92 и 59.87 м. д.) характерны для атомов углерода эпоксидной группы [118].

Таким образом, в исследованных условиях реакция окисления диацетата бетулина осуществляется путем эпоксидирования терминальной двойной связи, при этом высокая конверсия субстрата достигается при соотношениях $[\text{Sub}]/[\text{Cat}] = 100$ и $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 10$. Образование эпоксида диацетата бетулина происходит за 6 ч при 60°C с конверсией 98% и селективностью 90%.

5.2. Окисление кумаринов

В работе [46] проверку каталитической активности пероксокомплексов состава $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ проводили на примере реакций окисления пеуцеданина (2-изопропил-3-метокси-7*H*-фууро[3,2-*g*][1]бензопиран-7-он), кото-

рый относится к классу кумаринов, продуцируемых высшими растениями и грибами, а также получаемых синтетическим путем. Они могут служить биологически активными соединениями медицинской направленности и поэтому постоянно находятся в сфере внимания исследователей. Известно [120–124], что модификация фуранового цикла пеуцеданина может приводить к образованию ряда производных, обладающих противовирусной (ВИЧ) и противоопухолевой активностью в отношении различных типов опухолей.

Реакцию окисления пеуцеданина (XXX) 35%-ным водным раствором пероксида водорода ($[\text{Sub}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.5$) осуществляли в растворе хлороформа при температуре кипения растворителя в присутствии 1.2 мол. % катализатора. Установлено, что из двух испытанных комплексов, $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и $[\text{CetPy}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, наибольшую активность показал катализатор, содержащий катион цетилпиридиния. В его присутствии через 1 ч ведения реакции конверсия пеуцеданина (XXX) составила 100%. Выделенный продукт (XXXII) (селективность 95%) представляет собой по данным ЯМР-спектроскопии 2-гидроксиореозелон², который, наиболее вероятно, является продуктом превращения промежуточного неустойчивого эпоксида (схема 18).

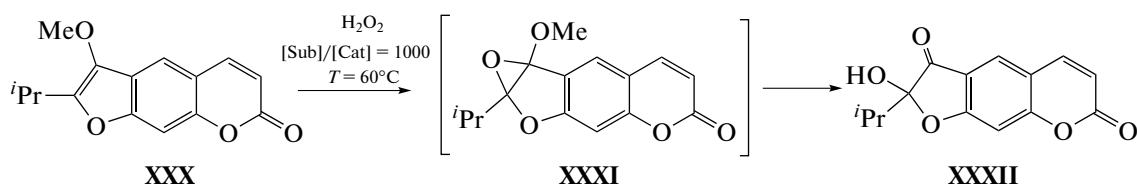


Схема 18. Схема каталитического окисления пеуцеданина.

Таким образом, применение синтезированного комплекса тетра(оксодипероксвольфрамо)-фосфата *N*-гексадецилпиридиния в качестве катализатора для реакции окисления пероксидом водорода пеуцеданина (XXX) позволяет получать в одну стадию кетоспирт, 2-гидроксиореозелон (XXXII), потенциально интересное соединение медицинского назначения. Результат хорошо согласуется с полученными в работе [120] данными.

5.3. Окисление альдегидов и кетонов

Одним из наиболее популярных объектов исследований, получаемых из биомассы растительного сырья, является фурфурол, который не толь-

ко широко используется при изготовлении более сорока наименований различных смол, высококачественных моторных масел, теплоизоляционных материалов, присадок к авиационному топливу и др., но и востребован как сырье для ТОС, в том числе для разработки новых способов синтеза дикарбоновых кислот. В работах [125, 126] показана возможность применения гомогенных оксометаллатных катализаторов для осуществления реакции окисления фурфурола кислородом в двухфазной водно-органической системе. Авторы отмечают, что в оптимизированных условиях (110°C , 20 атм, органический растворитель) в присутствии фосформолибденовой гетерополиокислоты ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) может быть получен вы-

² 2-Гидроксиореозелон (2-гидрокси-2-(1-метилэтил)-7*H*-фууро[3,2-*g*][1]бензопиран-3,7-дион). Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д.): 0.80 д, 0.98 д (6 H, 2CH_3 , $J = 6.8$ Гц), 2.11 септет (1 H, $J = 6.8$ Гц), 3.89 с (OH), 6.37 д (1 H, $\text{HC}=\text{CH}$, $J = 9.6$ Гц), 7.13 с (1 H, $\text{C}=\text{CH}$), 7.98 д (1 H, $\text{HC}=\text{CH}$, $J = 9.6$ Гц), 8.05 (1 H, $\text{C}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ_{C} , м. д.): 15.35 к, 1578 к (2CH_3), 33.50 д ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 99.97 д ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 109.02 с ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 113.73 д ($\text{HC}=\text{CH}-\text{CO}$), 114.18 с ($\text{CH}=\text{C}-\text{CO}$), 117.49 с ($\text{OH}-\text{C}-\text{Pr}^t$), 125.35 д ($\text{C}=\text{CH}-\text{C}$), 144.13 д ($\text{C}-\text{CH}=\text{CH}$), 159.41 с ($\text{CO}-\text{O}$), 162.42 с ($\text{CH}=\text{C}-\text{O}$), 171.27 с ($\text{CH}=\text{C}-\text{O}$), 198.03 с ($\text{HOC}-\text{CO}-\text{C}$).

ход малеиновой кислоты 34.5% при конверсии фурфурола 50.4%. В случае использования в качестве катализатора $\text{H}_3\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ (90°C, 10 атм, растворитель — ацетонитрил с добавлением уксусной кислоты) возможно достижение суммарного выхода 64% для малеинового ангидрида и малеиновой кислоты.

Имеется ряд работ по изучению кинетики реакций окисления фурфурола пероксидом водорода с применением твердотельных катализаторов. Среди них можно выделить исследования [127–129] проф. Д.Ю. Мурзина с сотр., в которых применены методы математического моделирования с последующим сопоставлением теоретических и экспериментальных результатов. В работах рассмотрены сценарии окисления фурфурола в режимах периодического и полупериодического реакторов с использованием разных катализаторов: пористого поли(этилен-трансплант-полистирола) с функциональными сульфоновыми кислотными группами (Smorex-101) [127]; сульфатированного циркония [128]; микро-мезопористых алюмосиликатов на основе ZSM-5 [129]. Лучший результат был получен в присутствии волокнистого полимера Smorex-101. Высокая селективность и хороший выход янтарной кислоты достигались при 80°C и соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Sub}] = 4$. Отмечается, что в полунепрерывном режиме реактора выход янтарной кислоты может достигать 80%. Кроме этого, было обнаружено, что присут-

ствие фурфурола значительно ингибирует побочные реакции и повышает эффективность использования пероксида водорода.

В нашей работе [69] тестирование катализаторов $[(\text{Bu}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, $[(\text{Hex}^n)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и $[(\text{Oct}^n)_3\text{NMe}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ проводили на примере реакции окисления 2(5Н)-фуранона (XXXIII) пероксидом водорода. Лактон 2(5Н)-фуранон, содержащий в кольце группу $-(\text{CO})\text{O}-$, является первичным продуктом окисления фурфурола, получаемого из различных сельскохозяйственных отходов, в том числе кукурузных початков, свекловичного жома, отрубей зерновых культур, древесных опилок и пр. [130]. Соединение XXXIII можно получать окислением фурфурола пероксидом водорода в условиях автокатализа накапливающимися кислотами или в присутствии гомогенных катализаторов на основе солей V, Nb, Mo или Cr [126].

На схеме 19 показаны два возможных пути окисления соединения XXXIII пероксидом водорода: 1) автокатализ накапливающимися кислотами — превращение изомера (XXXIV) 2(3Н)-фуранона в янтарную кислоту (XXXVII) — описанный в работах [131, 132]; 2) каталитический, в присутствии комплексов вольфрама состава $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ с образованием 2,3-дигидроксиянтарной (винной) кислоты (XL).

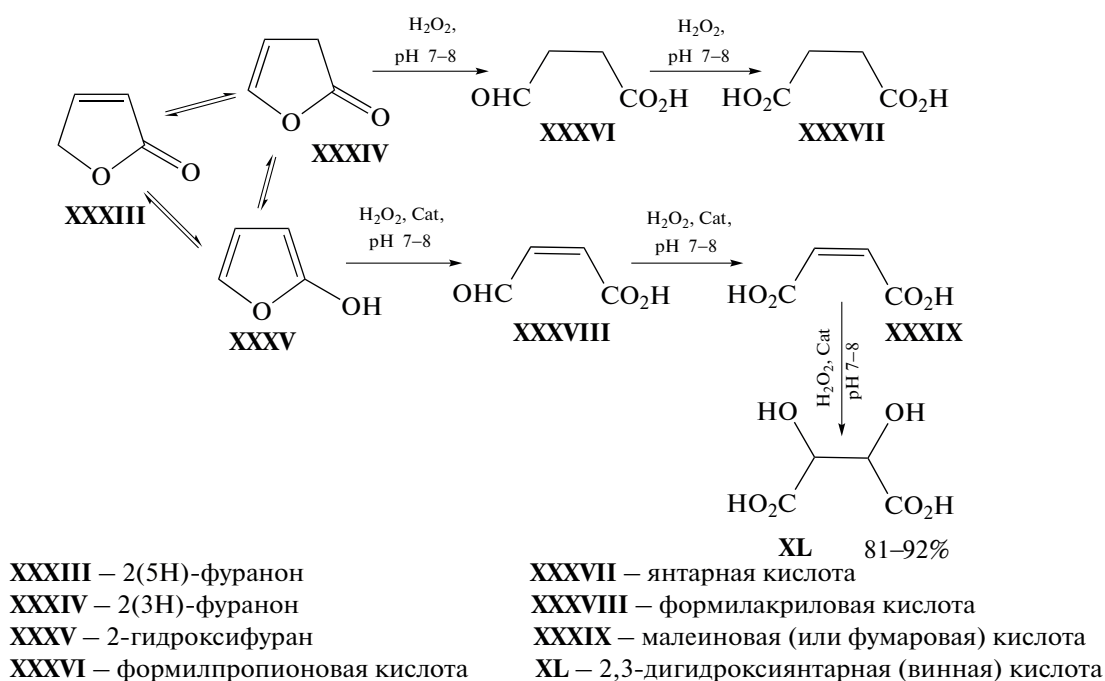


Схема 19. Окисление 2(5Н)-фуранона (XXXIII) пероксидом водорода в присутствии катализатора $\text{Cat} = \text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$.

Каталитическую реакцию окисления 2(5Н)-фуранона (XXXIII) проводили при температуре 60°C и соотношении [Sub]/[Cat] = 1000 в течение 30 мин с использованием органического растворителя 1,2-дихлорэтана. Применение растворителя связано с низкой растворимостью указанных выше катализаторов в 2(5Н)-фураноне. Выходы 2,3-дигидроксиянтарной кислоты (XL), рассчитанные на основе данных ВЭЖХ, в присутствии этих каталитических комплексов доходили до 81–92%. Установлено, что практически полная конверсия субстрата достигалась за времена реакции 0.5–1.0 ч.

Авторами работы [69] было высказано предположение о том, что, наиболее вероятно, в присутствии катализаторов на основе пероксокомплексов вольфрама реакция идет через превращение изомера (XXXV) 2-гидроксифурана в малеиновую (или фумаровую) кислоту (XXXIX) аналогично схеме, изложенной в работах [132], с последующим ее гидроксилированием до 2,3-дигидроксиянтарной кислоты (XL) [133].

Следует также обратить внимание на следующее. Выбор указанной авторами работы [134] температуры образования янтарной кислоты (20–25°C) в случае автокаталитического окисления 2(5Н)-фуранона обусловлен тем, что ее повышение ведет к более глубокому окислению субстрата с образованием CO₂ и H₂O.

При проведении реакции в присутствии катализаторов Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} при 60°C глубокое окисление протекает в значительно меньшей степени, поэтому удается достичь высокого выхода 2,3-дигидроксиянтарной кислоты, однако после 30 мин ведения реакции и при наличии большого избытка пероксида водорода в реакционной смеси обнаруживается щавелевая кислота.

Отметим, что 2,3-дигидроксиянтарная кислота и ее соли находят применение в пищевой (добавка Е334 – регулятор pH и антиоксидант) и текстильной промышленности (краситель для тканей и закрепитель цвета), в органическом синтезе, аналитической химии и медицине (определение альдегидов и сахара) [135, 136].

5.4. Окисление ненасыщенных жирных кислот и их эфиров

В рамках проблемы использования компонентов, извлекаемых из возобновляемого сырья, рассматриваемые бифункциональные каталитические системы применяли для окисления жирных ненасыщенных кислот и их производных [137, 138]. Ненасыщенные жирные кислоты, выделяемые в достаточных количествах из хвойных, листовых, ландшафтных и культивируемых растений,

являются альтернативой нефтехимическому сырью и могут служить исходными матрицами и строительными блоками в синтезе сложных органических соединений, в том числе оптически активных, а также биоразлагаемых полимеров [139–141].

Один из источников ненасыщенных жирных кислот – талловые масла, образующиеся в процессе переработки древесины. Талловые масла представляют собой ценный источник получения смоляных кислот (канифоли), но наряду со смоляными кислотами в них содержатся свободные ненасыщенные жирные кислоты (до 40%): олеиновая, линолевая, линоленовая. Среди этих кислот доля олеиновой (*цис*-9-октадеценовой) (XLI) кислоты близка к 80% [142, 143].

По результатам исследований [138, 144–148], проведенных с целью выяснения оптимальных условий окисления пероксидом водорода в двухфазной системе *цис*-9-октадеценовой кислоты в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксовольфраматных комплексов, можно сделать следующий общий вывод. Наибольшей активностью из ряда испытанных каталитических комплексов [(Buⁿ)₄N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, [CetPy]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, [(Octⁿ)₃NMe]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄} обладает последний – тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат метилтри-*n*-октиламмония как в реакции эпоксицирования, так и в реакции окислительного расщепления C=C-связи.

Оптимизация условий эпоксицирования олеиновой кислоты (XLI) показала:

– лучший результат наблюдается при соотношении [Cat]/[Sub]/[H₂O₂] = 1/1000/2000 в температурном диапазоне 50–60°C, когда реакция протекает за 6 ч с конверсией 95%, при этом итоговая реакционная смесь содержит до 90% *цис*-9,10-эпоксиоктадекановой кислоты (XLII) и около 5% продуктов олигомеризации и гидролиза оксирановой группы (схема 20);

– реакцию можно проводить без использования органического растворителя, так как были получены одинаковые результаты при протекании реакции в хлороформе, в 1,2-дихлорэтано и без растворителя.

– осуществление реакции в отсутствие катализатора при прочих равных условиях может привести лишь к 5% выходу эпоксида XLII наряду с образованием в значительных количествах высокомолекулярных продуктов пероксидного окисления [137, 138].

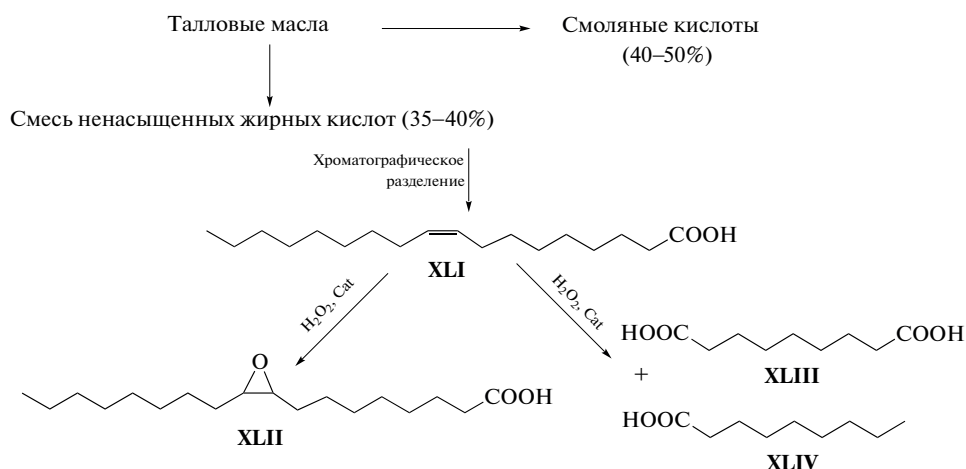


Схема 20. Схема каталитического окисления пероксидом водорода олеиновой кислоты (XLI).

Наиболее активный катализатор $[(Oct^n)_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ был протестирован в реакции окислительного расщепления XLI 35% раствором пероксида водорода. Было обнаружено, что для достижения высоких значений конверсии (95%) и селективности (95–96%) необходимо повышение температуры до 85°C и увеличение концентрации катализатора не менее чем в два раза. В результате образуются азелаиновая (1,7 гептандикарбоновая) (XLIII) и пеларгоновая (*n*-нонановая) (XLIV) кислоты (схема 20).

Еще одним перспективным объектом для окислительной функционализации природных соединений с целью получения предшественников медицинских препаратов является (9Z,12R)-12-гидроксиоктадец-9-еновая (рицинолевая)

кислота (XLV). Благодаря своей доступности (содержится в триглицеридах касторового масла) и асимметрического (R)-центра в 12 положении она представляет собой перспективный синтон для производства хиральных полифункциональных соединений (схема 21). На основе рицинолевой кислоты синтезированы соединения, обладающие противоопухолевой, противовирусной, противоязвенной и противодиабетической активностью [139].

Рицинолевая кислота (XLV) в условиях реакции окислительного расщепления с 84%-ной селективностью превращается в кислоты XLIII и 3-гидроксинонановую (XLVII), наряду с которыми также образуется около 4% 12-гидрокси-9,10-эпоксидоктадекановой кислоты (XLVI).

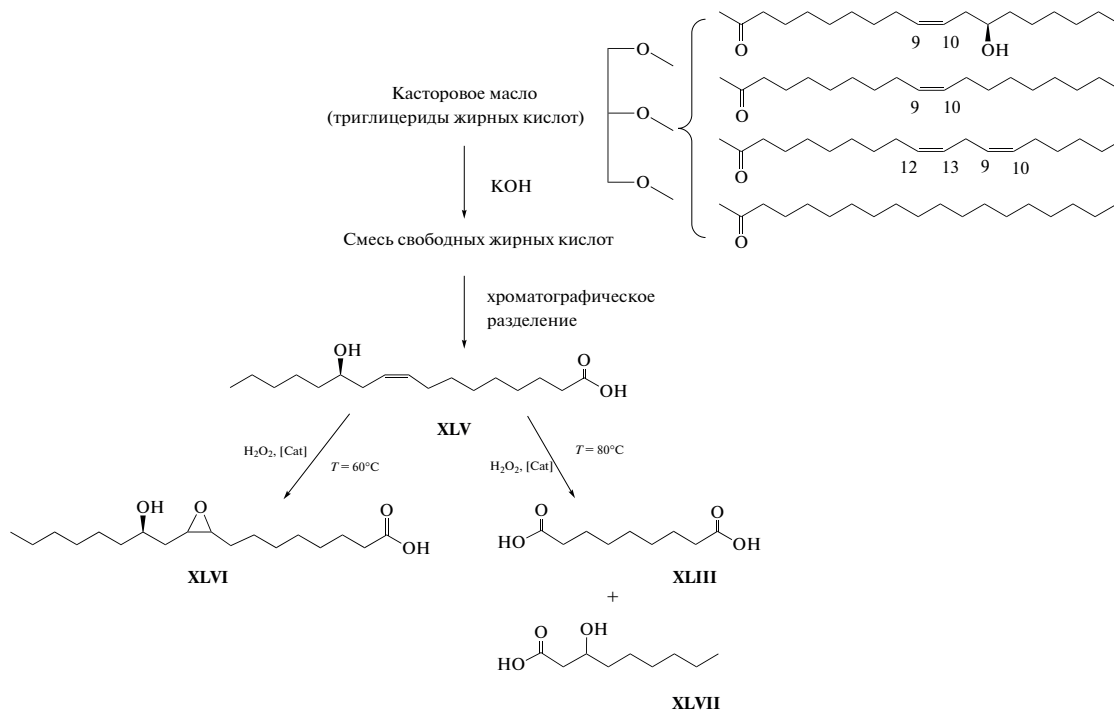


Схема 21. Схема каталитического окисления пероксидом водорода рицинолевой кислоты (XLV).

Найденные оптимальные условия для эпокси-дирования олеиновой кислоты (**XLI**) были применены для эпоксидирования рицинолевой кислоты, а также метиловых эфиров олеиновой и рицинолевой кислот, и были достигнуты довольно хорошие результаты. Так, при соотношении $[Cat]/[Sub]/[H_2O_2] = 1/1000/2000$ и температуре $60^\circ C$, в отсутствие органического растворителя (роль органической фазы выполняет субстрат), в присутствии катализатора $[(Oct'')_3NMe]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ был получен эпоксид рицинолевой кислоты (**XLVI**) с 84% селективностью при 93% конверсии субстрата.

Наиболее детально была изучена формальная кинетика эпоксидирования метилового эфира олеиновой кислоты. Показано, что скорость реакции окисления зависит от концентраций катализатора, окислителя и субстрата, а установленные порядки по каждому из указанных компонентов первые. Рассчитанное значение энергии активации для температурного интервала $40-60^\circ C$ составило 47 ± 3 кДж/моль [147, 148]. Величина кажущейся энергии активации сопоставима со значением $E_a = 51-53$ кДж/моль, приведенным в работе [149], где эпоксидирование метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла проводили пероксидом водорода при $50^\circ C$ в присутствии фосфониевых солей в комбинации с фосфорновольфрамовой кислотой.

Таким образом, при осуществлении пероксидного окисления в двухфазной жидкой системе (органическая/водная) реакции окислительного расщепления ненасыщенных жирных кислот (олеиновой и рицинолевой) и их метиловых эфиров протекают с высокими значениями конверсий, близкими к 100%, и селективностью на уровне 84–96% при повышении температуры до $80-85^\circ C$ и увеличении концентрации катализатора в два раза [137, 138, 145–148] относительно количеств, необходимых для эпоксидирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал демонстрирует возможность решения широкого круга фундаментальных и прикладных задач, связанных с тонким органическим синтезом. В своих исследованиях мы предлагаем стратегию проведения реакций окисления органических соединений в двухфазных жидких системах путем интегрирования приемов межфазного и гомогенного катализа. Для этих целей используются высокоэффективные катализаторы, состоящие из двух функциональных компонентов — пероксополиоксометаллокомплексного аниона и органического катиона, имеющего кватернизованный

азот. Благодаря особенностям комплексов, основанным на специфической структуре, они являются уникальной платформой для доставки кислорода к субстрату в ходе реакций окисления. Интеграция межфазного и гомогенного катализа дает новые возможности управления окислительными реакциями в двухфазных жидких системах для широкого круга органических соединений, позволяя:

- уменьшить количество стадий синтеза;
- осуществлять реакции в мягких условиях при $T \leq 100^\circ C$ и атмосферном давлении;
- отказаться от использования дополнительных органических растворителей, когда роль органической фазы может выполнять субстрат;
- легко отделять катализатор, когда он и продукт находятся в разных жидких фазах, либо когда получаемый продукт переходит в твердую или газообразную фазы;
- упростить технологии процессов в целом (снижение капитальных затрат, уменьшение отходов производства и др.).

Приведенные во второй части обзора примеры окислительной трансформации продуктов нефтехимии и окислительной функционализации природных соединений, выделенных из возобновляемого сырья, подтверждают, что такой подход является стратегически верным и может рассматриваться как многообещающая альтернатива применению только твердотельных или гомогенных катализаторов.

Мы считаем, что представленные результаты исследований будут важным дополнением для динамического развития единой концепции, объединяющей гомогенно-межфазный и гетерогенный катализ, а также будут способствовать разработке новых каталитических способов получения востребованных продуктов глубокой переработки углеводородного сырья.

Пока настоящая статья готовилась к публикации, в научной литературе вышел отличный обзор [150], в котором анализируется роль химии в развитии промышленности в мире и ситуация в российской химической промышленности с учетом целей, поставленных в Стратегии научно-технологического развития РФ (СНТР РФ). Авторы подчеркивают, что, несмотря на существенные успехи в области производства крупнотоннажной химической продукции (первых переделов), удельный вес средне- и малотоннажной химии, в том числе ТОС, в общем объеме химиче-

ского производства мал. Анализируя ряд проблем, препятствующих развитию технологий получения продуктов с высокой добавленной стоимостью, авторы указывают на то, что опережающее развитие возможно за счет использования российского научно-исследовательского потенциала. Отмечено, что Минпромторг РФ поддерживает проекты создания средне- и малотоннажных химических производств в соответствии с планом реализации мероприятий по импортозамещению (Приказ Минпромторга № 2025 от 29 мая 2018 г.) и высказывают предположение, что еще ряд приоритетных проектов по производству ключевых продуктов для смежных отраслей экономики будет утвержден в ближайшее время.

В связи с этим хочется надеяться, что рассмотренные подходы и разработанные методы для получения импортозамещающих продуктов малотоннажной химии могут быть востребованы в различных отраслях российской промышленности и внесут вклад в их устойчивое развитие.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

В работу вошли материалы, полученные при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) проекты: № 01-03-32862, № 04-03-32425, № 09-03-00395а, № 12-03-00173а, № 16-03-00127а, № 16-29-10691офи, № 19-03-00202а; Госзадания РАН и ФАНО, проект V.44.2.8; Отделения химии и наук о новых материалах РАН, проекты: № 4.6.3, № 5.7.3; Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проекты: № АААА-А17-1170417100081-1, № ААА-А21-121011390007-7.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБУН “ФИЦ “Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН” П.В. Бердниковой и Н.В. Селивановой за помощь в организации подготовки материала и графического оформления обзора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pennemann H., Watts P., Haswell S.J., Hessel V., Löwe H. // *Org. Proc. Res. Dev.* 2004. V. 8. № 3. P. 422.
2. Макашкин Л.Л., Пай З.П., Пармон В.Н. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. № 2. С. 139. (Makarshin L.L., Pai Z.P., Parmon V.N. // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 2. P. 139.)
3. Белецкая И.П., Анаников В.П. // *Журн. органической химии.* 2015. Т. 51. № 2. С. 159. (Beletskaya I.P., Ananikov V.P. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. № 2. P. 145.)
4. Пармон В.Н., Адонин Н.Ю. // *Журн. органической химии.* 2015. Т. 51. № 5. С. 767. (Parmon V.N., Adonin N.Yu. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. V. 51. № 5. P. 753.)
5. Анаников В.П., Хемчян Л.Л., Иванова Ю.В., Бухтияров В.И., Сорокин А.М., Просвиринов И.П., Вацадзе С.З., Медведько А.В., Нуриев В.Н., Дильман А.Д., Левин В.В., Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Лихолобов В.А., и др. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 10. С. 885. (Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., Bukhtiyarov V.I., Sorokin A.M., Prosvirin I.P., Vatsadze S.Z., Medved'ko A.V., Nuriev V.N., Dilman A.D., Levin V.V., Koptug I.V., Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Likhobolov V.A. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. № 10. P. 885.)
6. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никольшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В. и др. // *Успехи химии.* 2019. Т. 88. № 5. С. 425. (Politsanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Y.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Y.V. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 5. P. 425.)
7. Wang S.-S., Yang G.-Y. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 11. P. 4893.
8. Pope M.T. Polyoxo Anions: Synthesis and Structure / In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.* Washington: Georgetown University, 2013. P. 44.
9. Heravi M., Bamoharram F. Heteropolyacids as Highly Efficient and Green Catalysts Applied in Organic Transformations. Elsevier, 2022. P. 388.
10. Althikrallah H., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 4. P. 2287.
11. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Пармон В.Н. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1994. № 7. С. 1208.
12. Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 2. С. 135. (Zhizhina E.G., Gogin L.L., Rodikova Y.A., Bukhtiyarov V.I. // *Kinet. Catal.* 2021. V. 62. № 2. P. 197.)
13. Hill C.L. // In: *Polyoxometalates: Reactivity, In Comprehensive Coordination Chemistry II: Transition Metal Groups 3–6.* New York: Elsevier Science, 2004. V. 4. P. 679.
14. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 6. С. 814.
15. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 1. С. 75. (Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 1. P. 69.)
16. Gao Y., Julião D., Silva D.F., de Castro B., Zhao J., Balula S.S. // *Mol. Cat.* 2021. V. 505. P. 111515.
17. Julião D., Gomes A.C., Cunha-Silva L., Valença R., Ribeiro J.C., Pillinger M., de Castro B., Gonçalves I.S.,

- Balula S.S.* // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. P. 117154.
18. *Santos I.C.M.S., Balula S.S., Simões M.M.Q., Cunha-Silva L., M. Graca P.M.S., Neves, de Castro B., Cavaleiro A.M.V., Cavaleiro J.A.S.* // Catal. Today. 2013. V. 203. P. 87.
 19. *Santos I.C.M.S., Almeida Paz F.A., Simões M.M.Q., Neves M.G.P.M.S., Cavaleiro J.A.S., Klinowski J., Cavaleiro A.M.V.* // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 351. № 2. P. 166.
 20. *Venturello C., Alneri E., Ricci M.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3831.
 21. *Venturello C., D'Aloisio R., Bart J.C.J., Ricci M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1985. V. 32. P. 107.
 22. *Venturello C., Ricci M.* // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1599.
 23. *Matoba Y., Inoue H., Akagi J., Okabayashi T., Ishii Y., Ogawa M.* // Synth. Commun. 1984. V. 14. P. 865.
 24. *Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M.* // J. Org. Chem. 1988. V. 53. № 15. P. 3587.
 25. *Sakaguchi S., Nishiyama Y., Ishii Y.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61. P. 5307.
 26. *Kozhevnikov I.V.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 171.
 27. *Noyori R., Aoki M., Sato K.* // Chem. Commun. 2003. № 16. P. 1977.
 28. *Amini M., Haghdoust M.M., Bagherzadeh M.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 268. P. 83.
 29. *Юфим С.С.* Механизм межфазного катализа. М.: Изд-во Наука, 1984. 264 с.
 30. *Яновская Л.А., Юфим С.С.* Органический синтез в двухфазных системах. М.: Изд-во Химия, 1982. 184 с.
 31. *Gibson N.A., Hosking J.N.* // Aust. J. Chem. 1965. V. 18. № 1. P. 123.
 32. *Starks C.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 1. P. 195.
 33. Межфазный катализ: Химия, катализаторы и применение. Под ред. Ч.М. Старкс. М.: Изд-во Химия, 1991. 157 с.
 34. *Островский В.А.* // Соросовский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 11. С. 30.
 35. *Sheldon R.A.* // Chem. Ind. 1992. P. 903.
 36. *Payne G.B., Williams P.H.* // J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 54.
 37. *Bregeault J.-M., Vennat M., Salles L., Piquemal J.-Y., Mahha Y., Briot E., Bakala P.C., Atlamsani A., Thouvenot R.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 250. P. 177.
 38. *Duncan D.C., Chambers R.C., Hecht E., Hill C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 2. P. 681.
 39. *Venturello C., D'Aloisio R.* // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 1553.
 40. *Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Robert F., Chottard G., Thouvenot R., Ledon H., Bregeault J.M.* // New. J. Chem. 1993. V. 17. № 5. P. 367.
 41. *Timofeeva M.N., Pai Z.P., Tolstikov A.G., Kustova G.N., Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Brylyakov K.P., Shangina A.B., Utkin V.A.* // Russ. Chem. Bull. 2003. V. 52. № 2. P. 480.
 42. *Pai Z.P., Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Kanazhevskiy V.V., Prikhod'ko I.Yu., Chesalov Yu.A.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 332. № 1–2. P. 122.
 43. *Aubry C., Chottard G., Platzner N., Bregeault J.-M., Thouvenot R., Chauveau F., Huet C., Ledon H.* // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 23. P. 4409.
 44. *Вольнов И.И.* Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама. М.: Изд-во Наука, 1989. 176 с.
 45. *Пай З.П., Толстиков А.Г., Бердникова П.В., Кустова Г.Н., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В., Шангина А.Б., Костровский В.Г.* // Изв. АН, сер. хим. 2005. № 8. С. 1794.
 46. *Kochubey D.I., Berdnikova P.V., Pai Z.P., Chesalov Yu.A., Kanazhevskiy V.V., Khlebnikova T.B.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 366. P. 341.
 47. *Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Kochubey D.I., Vorontsov I.I., Bubnov Y.N.* // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362. № 1. P. 149.
 48. *Rehr J.J., Ankudinov A.L.* // Radiat. Phys. Chem. 2004. V. 70. № 1–3. P. 453.
 49. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Изд-во Наука, 1974. 231 с.
 50. *Кочубей Д.И.* EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: Изд-во Наука, 1992. 145 с.
 51. *Pai Z.P., Chesalov Yu.A., Berdnikova P.V., Uslamin E.A., Yushchenko D.Yu., Uchenova Yu.V., Khlebnikova T.B., Baltakhinov V.P., Kochubey D.I., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 604. P. 117786.
 52. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A. Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C. et al.* Gaussian 98 (Revision A.1x). Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2001.
 53. *Baltakhinov V.P., Yurchenko E.N., Podosenin A.V.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 158. № 1. P. 399.
 54. *Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Тузиков Ф.В., Пай З.П.* // Журн. структурной химии. 2020. Т. 61. № 10. С. 1652. (*Larichev Yu.V., Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Tuzikov F.V., Pai Z.P.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 10. P. 1568.)
 55. *Ларичев Ю.В., Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П.* // Журн. структурной химии. 2022. Т. 63. № 8. С. 95215. (*Larichev Y.V., Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Pai Z.P.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 8. P. 1215.)
 56. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Изд-во Наука, 1986. 279 с. (*Svergun D.I., Feigin L.A.* Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. New-York: Plenum Press, 1987. 335 p.)
 57. *Furukawa H., Nakamura T., Inagaki H., Nishikawa E., Imai C., Misono M.* // Chem. Lett. 1988. V. 17. № 5. P. 877.
 58. *Lee K.-Y., Itoh K., Hashimoto M., Mizuno N., Misono M.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 82. P. 583.
 59. *Valentin C.D., Gisdakis P., Yudanov I.V., Rosch N.* // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 10. P. 2996.
 60. *Jahier C., Mal S.S., Al-Oweini R., Kortz U., Nlate S.* // Polyhedron. 2013. V. 57. P. 57.

61. *Pai Z.P., Yushchenko D.Y., Khlebnikova T.B., Parmon V.N.* // Catal. Commun. 2015. V. 71. P. 102.
62. *Espenson J.H., Zhu Z., Zauche T.H.* // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 4. P. 1191.
63. *Пай З.П., Пармон В.Н., Бескопыльный А.М., Бердникова П.В., Тучапская Д.П.* Патент РФ № 2335341, 2008.
64. *Пармон В.Н., Пай З.П., Оленева П.В., Бердникова П.В., Малышева Л.В.* Патент РФ № 2554000, 2015.
65. *Бухтияров В.И., Пай З.П., Тучапская Д.П., Селиванова Н.В., Клименко А.С., Бердникова П.В., Тертишников И.В.* Патент РФ № 2697582, 2019.
66. *Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Dijkstra A.* // Catal. Today. 2000. V. 57. № 1–2. P. 157.
67. *Sheldon R.A.* // Chemtech. 1991. V. 21. № 9. P. 566.
68. *Sheldon R.A.* // Top. Curr. Chem. 1993. V. 164. P. 21.
69. *Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П.* // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 344. (*Selivanova N.V., Berdnikova P.V., Pai Z.P.* // Catal. Indust. 2021. V. 13. № 2. P. 111.)
70. *Antonelli E., D'Aloisio R., Fiorani T., Venturello C.* // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 21. P. 7190.
71. *Sato K., Aoki M., Noyori R.* // Science. 1998. V. 281. № 5383. P. 1646.
72. *Pai Z.P., Selivanova N.V., Oleneva P.V., Berdnikova P.V., Beskopylnyi A.M.* // Catal. Commun. 2017. V. 88. P. 45.
73. *Guo M.-L.* // Green Chem. 2004. V. 6. № 6. P. 271.
74. *Venturello C.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 20. P. 5924.
75. *Mrowca J.J.* Patent US № 3906015, 1975.
76. *Mrowca J.J.* Patent US № 4257973, 1981.
77. *Лакеев С.Н., Карчевский С.Г., Майданова И.О., Алексашев В.И.* // Сб. матер. межрегиональной научно-практич. конф. “Инновационные процессы в области образования, науки и производства”. Нижнекамск. 2004. URL: <http://chem-teq.ru/articles/olefin.html>
78. *Razumovskii S.D., Zaikov G.E.* // Russ. Chem. Rev. 1980. V. 49. № 12. P. 1163.
79. *Глянц И.Р., Береснев В.В., Петухов А.А., Клочков В.В.* // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. № 5. С. 1179.
80. *Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Оленева П.В., Пай З.П.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 6. С. 455. (*Berdnikova P.V., Selivanova N.V., Oleneva P.V., Pai Z.P.* // Catal. Indust. 2018. V. 10. № 2. P. 105.)
81. *Xue J., Wang A., Yin H., Wang J., Zhang D., Chen W., Yu L., Jiang T.* // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. № 2. P. 288.
82. *Chen J., Hua L., Zhu W., Zhang R., Guo L., Chen C., Gan H., Song B., Hou Zh.* // Catal. Commun. 2014. V. 47. P. 18.
83. *Poli E., Bion N., Barrault J., Casciato S., Dubois V., Pouilloux Y., Clacens J.-M.* // Catal. Today. 2010. V. 157. № 1–4. P. 371.
84. *Bi Y.L., Zhou M.J., Hu H.Y., Wei Ch.P., Li W.X., Zhen K.J.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 72. № 1. P. 73.
85. *Пай З.П., Бердникова П.В., Носиков А.А., Хлебников Б.М.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 4. С. 421.
86. *Пай З.П., Бердникова П.В., Носиков А.А.* // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 12. С. 2022.
87. *Красных Е.Л., Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Тихонова И.А.* // Химическая промышленность. 2002. Т. 6. С. 53.
88. *Светозарский С.В., Феллер К.Л., Самитов Ю.Ю., Зильберман Е.Н., Разуваев Г.А.* // Изв. АН. СССР, сер. хим. 1964. № 1. С. 121.
89. *Creese M.W., Smisson E.E.* // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 1. P. 169.
90. *Катаев В.Е. Исследования Б.А. Арбузова в области изомеризации и стереохимии бициклических монотерпенов.* Казань: Изд-во КГУ, 2003. С. 205.
91. *Jia D., Wang L., Li C., Wang X.* // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 327. № 5. P. 1.
92. *Mfuh A.M., Larionov O.V.* // Curr. Med. Chem. 2015. V. 22. № 24. P. 2819.
93. *Bur S.K.* // Comprehensive Organic Synthesis II. Elsevier. 2014. V. 6. P. 755.
94. *Do Pham D.D., Kelso G.F., Yanga Y., Hearn M.T.W.* // Green Chem. 2014. V. 16. № 3. P. 1399.
95. *Massaro A., Mordini A., Mingardi A., Klein J., Andreotti D.* // Eur. J. Org. Chem. 2011. V. 2011. № 2. P. 271.
96. *Ellis G.L., O'Neil I.A., Ramos V.E., Cleator E., Kalindjian S.B., Chorlton A.P., Tapolczay D.J.* // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 10. P. 1683.
97. *Larionov O.V., Stephens D., Mfuh A., Chavez G.* // Org. Lett. 2014. V. 16. № 3. P. 864.
98. *Commandeur C., Commandeur M., Bathany K., Kauffmann B., Edmunds A.J.F., Maienfisch P., Ghosez L.* // Tetrahedron. 2011. V. 67. № 51. P. 9899.
99. *Cui L., Peng Y., Zhang L.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 24. P. 8394.
100. *Oh K., Li J.-Y., Ryu J.* // Org. Biomol. Chem. 2010. V. 8. № 13. P. 3015.
101. *Bull J.A., Mousseau J.J., Pelletier G., Charette A.B.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 5. P. 2642.
102. *Yan G., Borah A.J., Yang M.* // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. № 11–12. P. 2375.
103. *Cai X., Sha M., Guo Ch., Pan R.M.* // Asian J. Chem. 2012. V. 24. № 9. P. 3781.
104. *Tian J., Shi H., Li X., Yinc Y., Chen L.* // Green Chem. 2012. V. 14. № 7. P. 1990.
105. *Fields D.L.* Patent US № 5023369, 1991.
106. *Ющенко Д.Ю.* Каталитическое окисление N-замещенных аминфосфорных кислот пероксидом водорода в жидкофазных системах с образованием глифосата. Дис. ... к.х.н., Новосибирск, 2021.
107. *Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 283. (*Yushchenko D.Y., Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2021. V. 62. № 3. P. 331.)
108. *Yushchenko D.Y., Malysheva L.V., Baranova S.S., Khlebnikova T.B., Pai Z.P.* // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 11. P. 961.

109. Пай З.П., Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пармон В.Н. Патент РФ № 2618629, 2017.
110. Yushchenko D.Y., Pai Z.P., Khlebnikova T.B. // Catal. Lett. 2021. V. 152. P. 2025.
111. Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П. // Наука и технологии Сибири. 2022. Т. 5. С. 89.
112. Ющенко Д.Ю., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Баранова С.С. Патент РФ № 2775230, 2022.
113. Хлебникова Т.Б., Конев В.Н., Яковлева Е.Ю., Ющенко Д.Ю., Пай З.П. Патент РФ № 2753453, 2021.
114. Achrem-Achremowicz J., Janeczko Z. // Wiadomosci Chemiczne. 2003. V. 57. № 3–4. P. 223.
115. Кислицын А.Н. // Химия древесины. 1994. № 3. С. 3.
116. Sheth K., Bianchi E., Wiedhope R., Gole J.R. // J. Pharm. Sci. 1973. V. 62. № 1. P. 139.
117. Толстиков Г.А., Флехтер О.Б., Шульц Э.Э., Балтина Л.А., Толстиков А.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 1. С. 1.
118. Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Кузнецов Б.Н., Матцат Ю.В., Кузнецова С.А., Бердникова П.В., Скворцова Г.П. // Журн. Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2008. Т. 1. № 3. С. 277.
119. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Редькина Е.С., Соколенко В.А., Скворцова Г.П. Патент РФ № 2324700, 2008.
120. Osadchii S.A., Shul'ts E.E., Shakirov M.M., Tolstikov G.A. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2006. V. 55. № 2. P. 375.
121. Шульц Э.Э., Петрова Т.Н., Шакиров М.М., Черняк Е.И., Покровский Л.М., Нехорошев С.А., Толстиков Г.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 4. С. 683.
122. Ito C., Itoigawa M., Mishina Y., Filho V.C., Enjo F., Tokuda H., Hishino H., Furukawa H. // J. Nat. Prod. 2003. V. 66. № 3. P. 368.
123. Guilet D., Helesbeux J.J., Seraphin D., Sevenet T., Richomme P., Bruneton J. // J. Nat. Prod. 2001. V. 64. № 5. P. 563.
124. Appendino G., Bianchi F., Bader A., Campagnuolo C., Fattorusso E., Taglialatela Scafati O., Blanco Molina M., Macho A., Fiebich B.L. // J. Nat. Prod. 2004. V. 67. № 4. P. 532.
125. Guo H., Yin G. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 35. P. 17516.
126. Lan J., Lin J., Chen Z., Yin G. // ACS Catal. 2015. V. 5. № 4. P. 2035.
127. Saleem F., Muller P., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu., Salmi T. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2017. V. 92. № 9. P. 2206.
128. Murzin D.Yu., Bertrand E., Tolvanen P., Devyatkov S., Rahkila J., Eranen K., Warna J., Salmi T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 30. P. 13516.
129. Shcherban N.D., Barakov R.Yu., Sergiienko S.A., Eranen K., Warna J., Murzin D.Yu. // Catal. Lett. 2022. V. 152. № 10. P. 2920.
130. Бадовская Л.А., Латашко В.М., Посконин В.В., Грунская Е.П., Тюхтенева З.И., Рудакова С.Г., Пестунова С.А., Саркисян А.В. // Химия гетероциклических соединений. 2002. № 9. С. 1194.
131. Бадовская Л.А., Посконин В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 2. С. 172.
132. Пономаренко Р.И. Реакции в системе фурфурол–пероксид водорода при регулируемых значениях рН. Дис. ... к.х.н., Краснодар, 2003.
133. Nguyen B.T., Wiskur Sh.L., Anslyyn E.V. // Org. Lett. 2004. V. 6. № 15. P. 2499.
134. Пономаренко Р.И., Бадовская Л.А., Латашко В.М. // Химия гетероциклических соединений. 2002. № 9. С. 1204.
135. Kassaian J.-M. Tartaric Acid / Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2002.
136. Большая российская энциклопедия. URL: <https://bigenc.ru/chemistry/text/1914990>
137. Pai Z.P., Khlebnikova T.B., Mattsat Y.V., Parmon V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. № 1. P. 1.
138. Khlebnikova T.B., Pai Z.P., Fedoseeva L.A., Mattsat Y.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. V. 98. № 1. P. 9.
139. Belousov A.S., Esipovich A.L., Kanakov E.A., Otopkova K.V. // Sustain. Energy Fuels. 2021. V. 5. № 18. P. 4512.
140. Cerone M., Smith T.K. // Front. Nutrit. 2021. V. 8. P. 570401.
141. Meng Y., Taddeo F., Freitas Aguilera A., Cai X., Russo V., Tolvanen P., Leveneur S. // Catalysts. 2021. V. 11. № 7. P. 765.
142. John G., Nagarajan S., Kumar Vemula P., Silverman J.R., Pillaid C.K.S. // Prog. Polym. Sci. 2019. V. 92. P. 158.
143. Афанасьев Н.И., Макаревич Н.А., Селиванова Н.В., Селянина С.Б., Тельтевская С.Е., Труфанова М.В. // Инновации. 2003. № 4. С. 67.
144. Пай З.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 3. С. 267.
145. Пай З.П., Пармон В.Н. / Сб. научных трудов Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Минск: Изд. дом Белорусская наука, 2008. С. 346.
146. Пай З.П., Кочубей Д.И., Пармон В.Н. / Сб. научных трудов Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Минск: Изд. дом Белорусская наука, 2011. С. 423.
147. Uslamin E.A., Khlebnikova T.B., Mattsat Y.V., Pai Z.P. / 22nd European Biomass Conference and Exhibition. Hamburg, Germany, 2014.
148. Ющенко Д.Ю., Пай З.П., Ученкова Ю.В., Хлебникова Т.Б. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 3. С. 298.
149. Musik M., Janus E., Pelech R., Salacinski L. // Catalysts. 2021. V. 11. № 9. P. 1058.
150. Егоров М.П., Максимов А.Л., Музафаров А.М., Нуфантьев Н.Э., Цивадзе А.Ю. // Вестник РАН. 2022. Т. 92. № 2. С. 103.

Catalysts for Liquid-Phase Oxidation of Organic Compounds by Hydrogen Peroxide: Homogeneous and Phase-Transfer Systems

Z. P. Pai¹, *, V. N. Parmon¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Ac. Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

The review presents a comparative analysis of promising homogeneous metal complex catalysts and presents the results of studies on the synthesis and determination of the structural characteristics of effective catalysts for the oxidation of organic compounds with hydrogen peroxide – $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ (Q is a quaternary ammonium cation) – using methods EXAFS, SAXS, NMR, Raman and IR spectroscopy. The possibilities of using bifunctional homogeneous peroxopolyoxo complexes of metals in combination with organic cations having quaternized nitrogen under the conditions of interfacial catalysis are considered, using examples of reactions of oxidation of various classes of organic compounds with hydrogen peroxide to obtain popular products – aliphatic and aromatic epoxides, mono- and dicarboxylic acids, as well as biologically active compounds for medical and agro-industrial purposes.

Keywords: oxo- and peroxopolyoxometalates, quaternary ammonium cations, EXAFS, SAXS, NMR, Raman and IR spectroscopy, homogeneous and phase-transfer catalysis, liquid-phase oxidation of organic compounds, hydrogen peroxide

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ СВЯЗИ С–Н В МЕТАНЕ НА ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ КЛАСТЕРАХ Ni–Cu

© 2023 г. П. С. Бандурист^a, *, Д. А. Пичугина^a

^aФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: banduristpavel@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

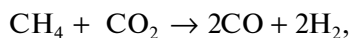
Методом функционала плотности PBE проведено моделирование разрыва связи С–Н в метане на Ni–Cu-кластерах, обогащенных медью, как первой стадии каталитической углекислотной конверсии метана. В качестве моделей катализаторов рассмотрены наноразмерные кластеры NiCu₁₁S₆(PH₃)₈, NiCu₁₁S₆, NiCu₁₁O₆(PH₃)₈, NiCu₁₁O₆. Рассчитана энергия связи метана с кластерами и определена энергия активации стадии CH₄^{*} → CH₃^{*} + H^{*}. На основании полученных данных установлено, что каталитическая система NiCu₁₁O₆ является наиболее перспективной для активации CH₄ как в кинетическом (энергия активации равна 99 кДж/моль), так и в термодинамическом отношении (изменение энергии стадии равно –29 кДж/моль). С целью оценки стабильности кластера NiCu₁₁O₆ к зауглероживанию проведено моделирование адсорбции СН с последующей диссоциацией (CH^{*} → C^{*} + H^{*}). Рассчитанное значение энергии активации данной стадии достаточно высокое, 159 кДж/моль.

Ключевые слова: кластеры меди, никель, биметаллические кластеры, DFT, DRM, активация метана, энергия активации

DOI: 10.31857/S0453881123040019, **EDN:** RQLTWX

1. ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых эффективных гетерогенных катализаторов активации метана представляет актуальную задачу в связи с необходимостью преобразования метана в ценные химические продукты [1, 2]. Одним из перспективных процессов использования метана в химической промышленности является каталитическая углекислотная конверсия метана (DRM) [3–9]:



представляющая в настоящий момент практический интерес с экологической и энергетической точек зрения. С одной стороны, осуществление DRM позволяет снизить концентрацию парниковых газов путем утилизации CO₂ [10, 11] и одновременно получить водород. С другой стороны, образующаяся смесь CO и H₂ может быть использована

в качестве сырья для синтеза метанола [12, 13], процесса Фишера–Тропша [14] и для других важных промышленных химических реакций.

Известно, что благородные металлы Rh, Ru, Ir, Pt, Pd обладают каталитической активностью в DRM [15–19], но высокая стоимость затрудняет их масштабное применение в промышленности. Наиболее перспективной альтернативной системой являются катализаторы на основе никеля [17, 18]. Однако при значительной исходной активности Ni происходит ее снижение вследствие закоксовывания поверхности катализатора [20–23]. Один из возможных способов решения данной проблемы – использование биметаллических никелевых катализаторов [24–31]. Промотеры могут блокировать центры Ni, ответственные за образование кокса [32], изменять электронное состояние Ni [33] и образовывать новый тип биметаллических структур [34]. В частности, введение Co или Sn в состав никелевого катализатора значительно увеличило его стабильность при сохранении начальной активности [24, 25]. Добавление Fe к восстановленному никелевому катализатору, нанесенному на Al₂O₃, способствовало возраста-

Сокращения и обозначения: DRM – углекислотная конверсия метана; PBE – функционал Perdew–Burke–Ernzerhof; PCA – рентгеноструктурный анализ; IRC – метод внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate); I – предреакционный комплекс или интермедиат; TS – переходное состояние; P – продукт.

нию конверсии CH_4 и CO_2 [26]. Кроме того, соотношение H_2/CO на $\text{Ni—Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ было выше, чем на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. В свою очередь, добавление Ru к никелевому катализатору привело к улучшению его характеристик, в частности, к росту активности и стабильности [27]. Добавление родия к $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ модифицирует окружение никеля, изменяя электронные свойства, подавляет коксообразование, способствует восстановлению никеля и предотвращает спекание частиц [28]. Адопирование никеля платиной увеличивает его восстанавливаемость и приводит к сокращению индукционного периода [29]. Возможно и снижение активности биметаллического катализатора. Например, более стабильные Mo—Ni -системы проявляют меньшую начальную активность, чем Ni [30]. Таким образом, введение в состав никелевого катализатора другого металла позволяет менять его характеристики.

Среди известных биметаллических систем DRM некоторые преимущества есть у Ni—Cu . В частности, медь имеет низкую стоимость и обладает каталитической активностью в ряде реакций с участием CO и CO_2 [35]. Кроме того, тип и параметры ГЦК кристаллической решетки меди и никеля схожи ($3.615 \text{ \AA}$ для Cu и $3.524 \text{ \AA}$ для Ni [31]), что способствует образованию стабильных фаз Ni—Cu , проявляющих активность в реакции DRM и высокую устойчивость к закоксовыванию [31, 36–54].

Проведенные квантово-химические исследования механизма DRM на Ni—Cu -кластерах и поверхностях [31, 36–41] позволили на молекулярном уровне понять причины увеличения стабильности катализатора в отношении закоксовывания. По данным расчета наличие меди повышает как активационный барьер диффузии CH^* на центры дальнейшего разрыва связи C—H [36], так и активационный барьер образования кокса [31, 37–40]:



При этом снижаются барьер окисления C^* частицами O^* и OH^* [38, 41] и энергия адсорбции C^* [40, 42]. Все эти кинетические и термодинамические факторы способствуют устойчивости Ni—Cu -катализатора к закоксовыванию.

Экспериментальные исследования активности и стабильности Ni—Cu -систем в DRM показали, что их свойства зависят от соотношения Ni/Cu [31, 42–52] и способа приготовления [53, 54]. Так как медь обладает более низкой поверхностной энергией [50], ее концентрация на поверхности катализатора будет избыточной. Следовательно, можно ожидать, что активные центры Ni—Cu -катализаторов обогащены медью. Тем не менее, полное понимание строения активных центров биметаллических катализаторов на основе меди и

никеля в DRM и механизма процесса на молекулярном уровне пока не достигнуто [55].

Важной стадией DRM является диссоциативная активация метана. Многочисленные научные исследования были посвящены изучению механизма активации связи C—H для направленного создания гетерогенных и гомогенных катализаторов; основные результаты представлены в обзоре [1]. Принято выделять три типа механизмов активации связи C—H в метане: метатезис σ -связи, электрофильная активация и окислительное присоединение. Теоретические расчеты показали, что образование адсорбированного комплекса σ -типа между Льюисовскими кислотными парами и метаном способствует разрыву связи C—H по гетеролитическому типу. Интересным примером найденной корреляции между энергетическим барьером разрыва связи C—H в метане и кислотностью активного центра является теоретическая работа [56], в которой в качестве тестовой молекулы для оценки кислотности центра был использован пиррол.

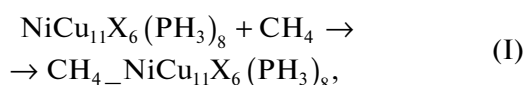
В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования активации связи C—H в CH_4 как ключевой стадии DRM, проходящей на сульфидных и оксидных кластерах $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$). В качестве основной модели рассмотрен биметаллический аналог кластера меди состава $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, экспериментально полученный и охарактеризованный методом рентгеноструктурного анализа (PCA) как $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PR}_2\text{R}')_8$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Ph}$) [57, 58]. Подобные частицы, содержащие органические лиганды, могут образовываться на поверхности носителя при использовании соответствующих прекурсоров и проявлять каталитическую активность [59]. Также проведено исследование влияния химического состава кластера на активацию связи C—H в метане. Кроме того, на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ проведено моделирование адсорбции частицы CH с последующей диссоциацией по реакции $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ с целью определения устойчивости кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ к зауглероживанию.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию структуры биметаллических кластеров Ni—Cu и их комплексов с CH_4 проводили методом функционала плотности с функционалом PBE [60] с применением полноэлектронного скалярно-релятивистского базисного набора [61]. Для большой компоненты биспинора использовали оптимизированный по энергии расширенный базисный набор гауссового типа triple- ξ quality (Λ -базис), для малой компоненты — соответствующий кинетически сбалансированный базисный набор: Ni [21s16p11d5f/6s5p3d1f], Cu [21s16p11d5f/6s5p3d1f],

S [15s1p3d/4s3p1d], P [15s1p3d/4s3p1d], H [6s2p/2s1p], O [10s7p3d/3s2p1d], C [10s7p3d/3s2p1d].

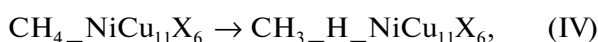
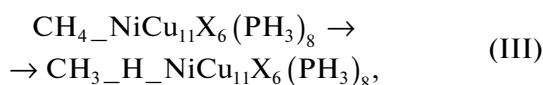
Для стадий активации метана на биметаллических кластерах (X = S, O):



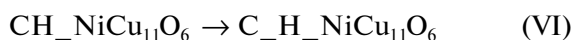
были рассчитаны изменения энергии с учетом нулевых колебаний по следующей формуле:

$$\Delta E = E(\text{CH}_4\text{--NiCu}_{11}\text{X}_6) - E(\text{NiCu}_{11}\text{X}_6) - E(\text{CH}_4).$$

Для стадии разрыва связи C–H в метане на биметаллических кластерах (X = S, O):



а также для стадии адсорбции частицы CH на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ и ее диссоциации:



также были вычислены изменения энергии по аналогичной формуле. Энергии активации для реакций (III), (IV) и (VI) определены на основе энергии найденных переходных состояний с учетом энергии нулевых колебаний, рассчитанной в гармоническом приближении. Поиск переходных состояний проводили по алгоритму Берни [62], структура переходных состояний подтверждена методом внутренней координаты реакции (IRC). Расчеты выполнены в программе PRIRODA [63].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Оптимизация структуры биметаллических кластеров Ni–Cu

На рис. 1 представлены оптимизированные структуры биметаллических кластеров, изученных в качестве моделей катализаторов DRM. Структура кластеров была оптимизирована в дублетном электронном состоянии без ограничений симметрии. Для сульфидного кластера $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ возможно два расположения атома никеля: атом Ni, связанный с лигандом, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}1$, и атом Ni, имеющий более низкое координационное число и находящийся на грани кластера, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}2$. Расчет энергии показал, что $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}1$ стабильнее на 18 кДж/моль. Для оксидного кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$ также возможно существование двух изомеров, причем первый изомер стабильнее, чем второй, на 29 кДж/моль. Стоит отме-

Таблица 1. Рассчитанные значения изменения энергии (ΔE) в стадиях (I) и (III) и энергия активации (E_a) разрыва связи C–H в метане на кластерах, содержащих фосфиновые лиганды $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$, в стадии (III)

X	Стадия (I)	Стадия (III)	
	ΔE , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	E_a , кДж/моль
S_1	–3	117	123
S_2	–3	110	134
O_1	–4	99	146
O_2	–3	89	134

тить значительное искажение структуры оксидных биметаллических кластеров по сравнению с сульфидными.

3.2. Разрыв связи C–H в метане на $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6$ (X = S, O)

Проведено моделирование диссоциации метана, включающее стадию активации CH_4 и разрыв связи C–H с последующим образованием CH_3^* и H^* , на биметаллических кластерах $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, в состав которых входят фосфиновые лиганды. Расчеты приведены для синглетного электронного состояния. Так как в целом полученные энергетические профили имеют схожий вид, изменение энергии и структуры участников реакции представлены на рис. 2 на примере $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8\text{--}1$; кинетические (E_a) и термодинамические параметры (ΔE) приведены в табл. 1. На основе проведенного расчета можно сделать вывод, что в присутствии лиганда сначала наблюдается образование слабосвязанного комплекса с метаном. Дальнейший разрыв связи C–H имеет высокие активационные барьеры, более 120 кДж/моль для всех изученных кластеров. Кроме того, термодинамически этот процесс невыгоден. Следовательно, присутствие лигандов на поверхности биметаллического кластера будет негативно сказываться на первой стадии диссоциации метана.

При получении гетерогенных катализаторов методами пропитки поверхности раствором, содержащим биметаллические комплексы кластеров, стабилизированных фосфиновыми лигандами, проводится последующая термическая обработка. После нее на поверхности носителя останутся кластеры без лигандов. В нашем случае это $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Оптимизированные структуры кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ представлены на рис. 1. В силу симметрии кластера $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ для атома никеля имеется единственная неэквивалентная позиция. Для $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ были рассчитаны структуры и энергии всех возможных

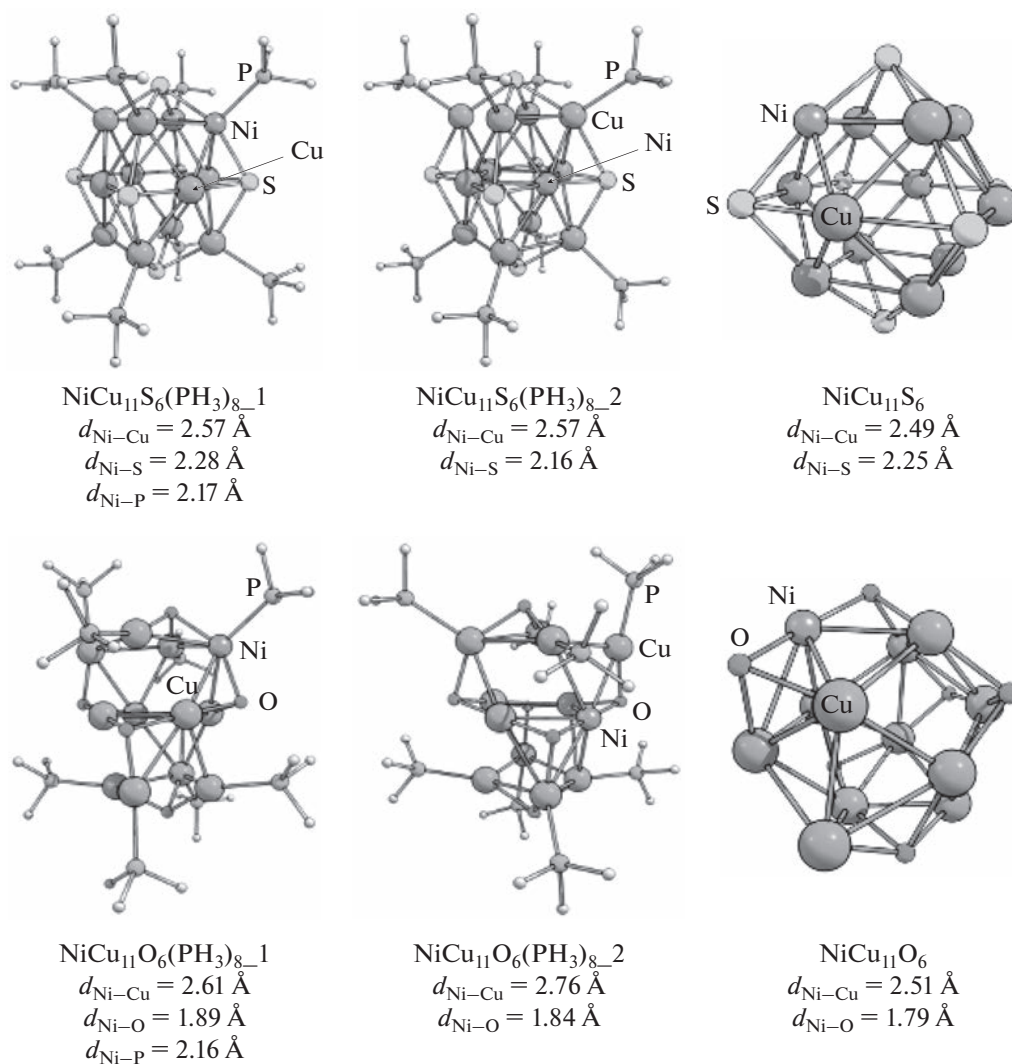
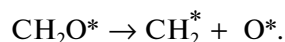
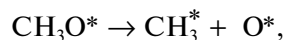
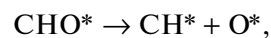
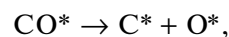


Рис. 1. Оптимизированные структуры биметаллических кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{X}_6$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) и основные межатомные расстояния.

изомеров (всего 5). На рис. 1 приведен наиболее стабильный изомер.

Результат моделирования диссоциации CH_4 на вышеуказанных кластерах показан на рис. 3 в виде энергетической диаграммы. На первой стадии, так же как и для кластеров, содержащих лиганды, образуется слабосвязанный комплекс с метаном, причем метан координируется по никелю симметрично посредством двух атомов Н: расстояния Н–Ni составляют 1.97 и 3.1 Å для $\text{CH}_4\text{--NiCu}_{11}\text{S}_6$ и $\text{CH}_4\text{--NiCu}_{11}\text{O}_6$ соответственно. Разрыв связи С–Н на $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ требует преодоления высокого энергетического барьера (210 кДж/моль), причем реакция обратима. А для $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ энергия активации разрыва связи С–Н существенно снижается до 99 кДж/моль, при этом реакция становится энергетически выгодной за счет образования ОН-группы с мостиковой координацией по ато-

мам Cu и Ni. Возвращение кислорода в состав активного центра может проходить по любой из стадий углекислотной конверсии:



Интересным представляется сравнение активности $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ с таковой для $\text{Ni}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_6$, содержащего два атома никеля с непосредственным контактом Ni–Ni. По данным расчета энергия активации разрыва связи С–Н на нем чуть меньше и составляет 82 кДж/моль. Таким образом, класте-

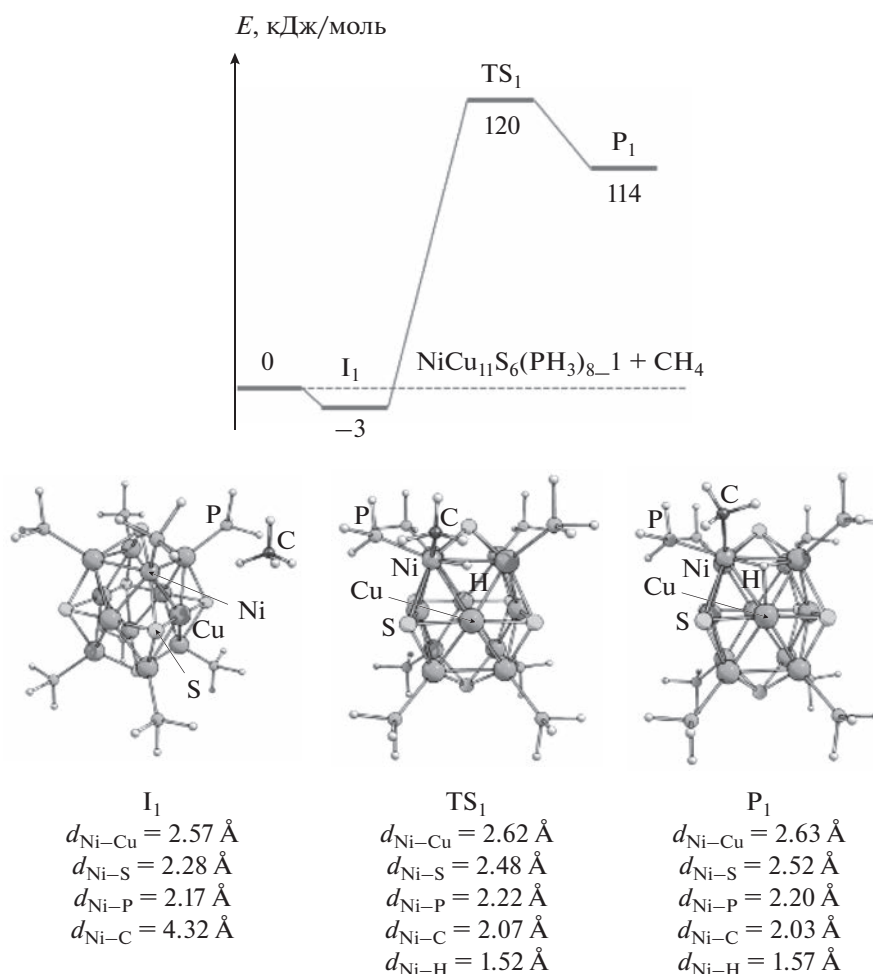


Рис. 2. Изменение относительной энергии при разрыве связи C–H в метане на $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8-1$, структуры участников реакции и основные межатомные расстояния.

ры $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ и $\text{Ni}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_6$ будут активны в диссоциации связи C–H в метане. Полученное значение активационного барьера находится на нижней границе интервала энергий активаций (от 100 до 140 кДж/моль), которые были рассчитаны в других работах для разрыва связи C–H в метане на биметаллических поверхностях и кластерах Ni–Cu [31, 37, 38, 40, 64].

Таким образом, проведенные расчеты позволяют сделать следующий вывод: из всех рассмотренных биметаллических Ni–Cu-кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ является перспективной системой для активации CH_4 с точки зрения наименьшего энергетического барьера разрыва связи C–H (99 кДж/моль), а также в термодинамическом отношении (только на этом кластере процесс идет с понижением энергии). Мы предполагаем, что основной центр принимает H^+ и стабилизирует продукт. Реакция в данном случае проходит по гетеролитическому механизму. Данная оксидная биметаллическая система может иметь определенные дальнейшие

каталитические перспективы в реакциях с участием метана, в частности, в реакции DRM.

3.3. Разрыв связи C–H в CH^* на $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$

Как отмечалось во введении, важным свойством катализатора углекислотной конверсии метана является устойчивость к образованию карбидов и кокса на поверхности (зауглероживанию). Эти нежелательные процессы определяются, в частности, энергией активации стадии $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$: чем она выше, тем более стабилен катализатор. Имеет значение и энергия связи углерода с поверхностью катализатора: чем она меньше, тем устойчивее катализатор к зауглероживанию.

С целью оценки стабильности $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ проведено моделирование процесса диссоциации CH^* на C^* и H^* . Рассмотрено 11 изомеров комплекса $\text{CH-NiCu}_{11}\text{O}_6$, различающихся координацией CH^* . Наиболее выгодное трехцентровое связывание CH^* происходит на атомах меди ($E_{\text{alc}} =$

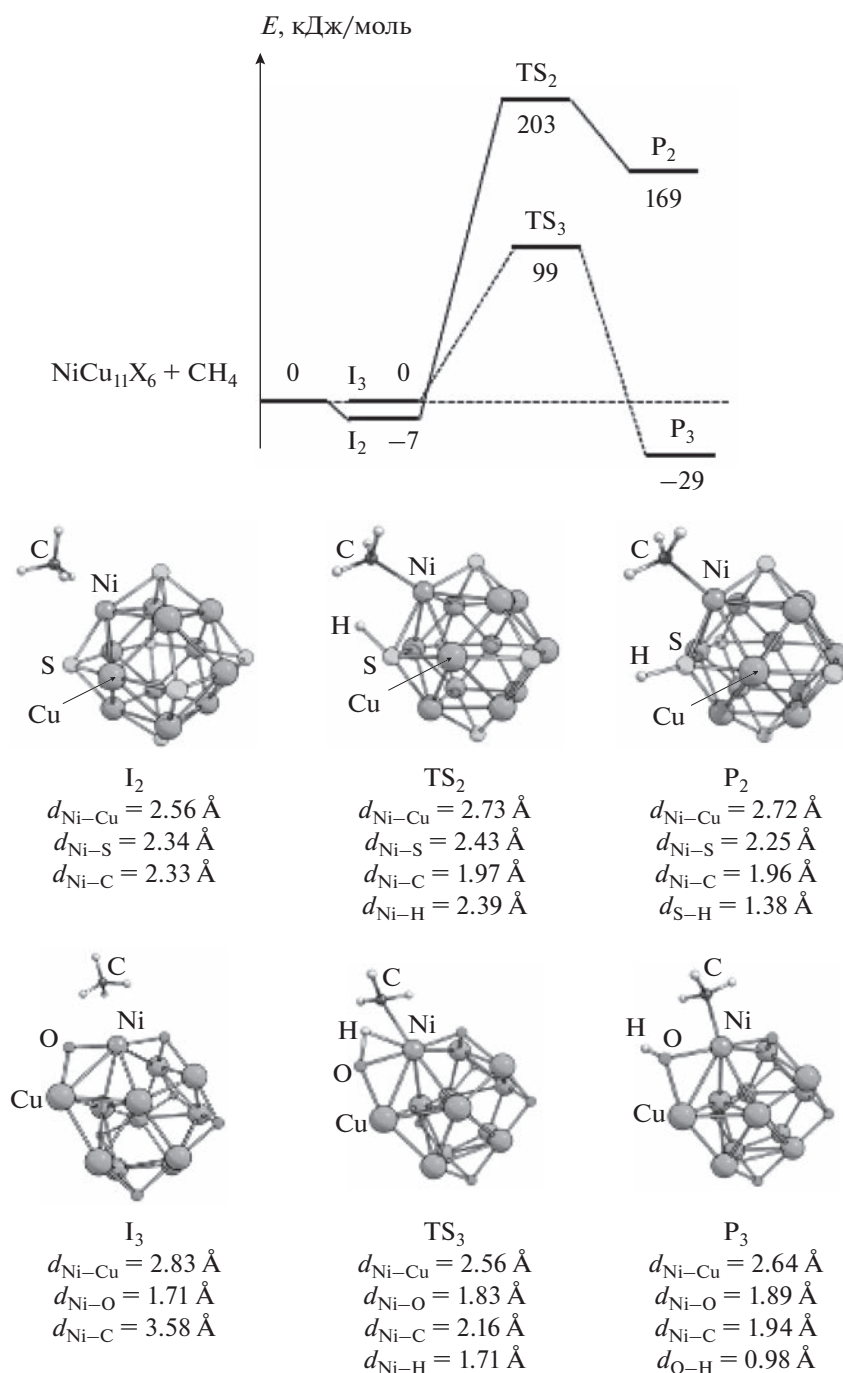


Рис. 3. Изменение относительной энергии при разрыве связи С–Н в метане на $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$ (сплошная линия) и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (пунктирная линия), структуры участников реакции и основные межатомные расстояния.

= 665 кДж/моль), координация CH^* при участии атома никеля менее выгодна на 161 кДж/моль. Полученное значение энергии адсорбции находится на верхней границе интервала значений (от 500 до 650 кДж/моль), которые были рассчитаны в других работах для адсорбции CH на биметаллических поверхностях и кластерах Ni-Cu [37–40, 65].

На основании результатов моделирования адсорбции CH на $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ выбран наиболее энергетически стабильный комплекс $\text{CH-NiCu}_{11}\text{O}_6$ ($E_{\text{адс}} = 665$ кДж/моль) и проведено моделирование диссоциации частицы CH^* на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что активационный барьер диссоциации CH^* составляет

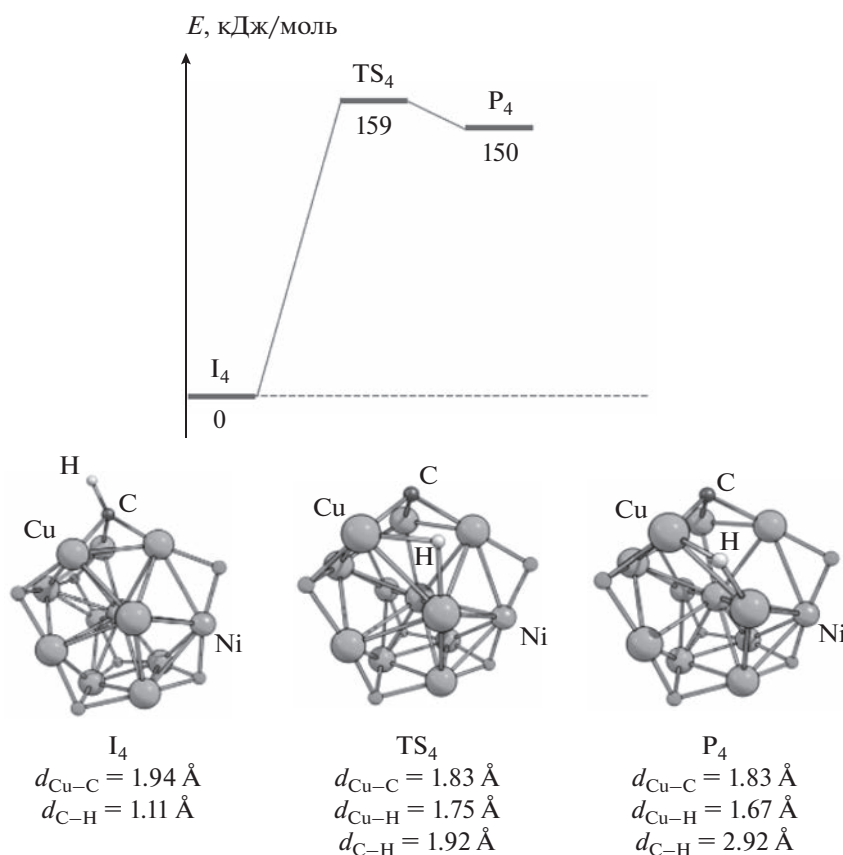


Рис. 4. Энергетический профиль диссоциации частицы CH^* на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ (триплетный путь), структуры участников реакции и основные межатомные расстояния.

159 кДж/моль, что согласуется с данными, рассчитанными в других работах [31, 38–40] для биметаллических поверхностей $\text{Ni}-\text{Cu}$, которые находятся в интервале от 130 до 180 кДж/моль. Полученный результат свидетельствует о стабильности кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Кроме того, стадия $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ невыгодна термодинамически. Стоит отметить, что последующая миграция H^* к мостиковому кислороду или к OH -фрагменту будет стабилизировать образующуюся частицу C^* . Для установления этого факта требуются дополнительные квантово-химические расчеты.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом функционала плотности РВЕ было проведено моделирование разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в метане на кластерах $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$. Кроме того, на кластере $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ выполнено моделирование адсорбции частицы CH с последующей диссоциацией по реакции $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ с целью определения устойчивости кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ к зауглероживанию. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

Для биметаллических кластеров $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ и $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$ возможно два расположения атома никеля: атом Ni , связанный с лигандом, и атом Ni , не имеющей подобной связи. Расчет энергии показал, что и для сульфидного, и для оксидного кластеров более устойчивы те изомеры, где атом Ni связан с фосфиновым лигандом (на 18 и 29 кДж/моль соответственно). Также стоит отметить значительное искажение структуры оксидных биметаллических кластеров по сравнению с сульфидными.

Установлено, что наиболее перспективной системой для разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ в метане является $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ ввиду наименьшего энергетического барьера (99 кДж/моль), а также по причине того, что только на этом кластере для данного процесса изменение энергии реакции имеет отрицательное значение.

Для стадии $\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$ на $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ энергетический барьер диссоциации CH^* имеет достаточно высокое значение и составляет 159 кДж/моль, что говорит об устойчивости кластера $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ к закоксуыванию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olivos-Suarez A.I., Szécsényi Á., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J.* // *ACS Catal.* 2016. V. 6. P. 2965. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00428>
2. *Franz R., Uslamin E.A., Pidko E.A.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 584. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.002>
3. *Wang L., Wang F.* // *Energy Fuels.* 2022. V. 36. P. 5594. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01007>
4. *Wittich K., Krämer M., Bottke N., Schunk S.A.* // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. P. 2130. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
5. *de Medeiros F.G.M., Lopes F.W.B., de Vasconcelos B.R.* // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 363. <https://doi.org/10.3390/catal12040363>
6. *le Saché E., Reina T.R.* // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2022. V. 89. P. 100970. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970>
7. *Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2018. V. 43. P. 15030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>
8. *Parsapur R.K., Chatterjee S., Huang K.-W.* // *ACS Energy Lett.* 2020. V. 5. P. 2881. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c01635>
9. Садыков В.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Боброва Л.Н., Еремеев Н.Ф., Арапова М.В., Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 588. (*Sadykov V.A., Simonov M.N., Bepalko Y.N., Bobrova L.N., Eremeev N.F., Arapova M.V., Smal' E.A., Mesentseva N.V., Pavlova S.N.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 5. P. 582. <https://doi.org/10.1134/S0023158419050082> <https://doi.org/10.1134/S0453881119050095>
10. *Song Y., Ozdemir E., Ramesh S., Adishev A., Subramanian S., Harale A., Albuali M., Fadhel B.A., Jamal A., Moon D., Choi S.H., Yavuz C.T.* // *Science.* V. 367. 2020. P. 777. <https://doi.org/10.1126/science.aav2412>
11. *Le Saché E., Pastor-Perez L., Watson D., Sepulveda-Escribano A., Reina T.R.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 236. P. 458. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.051>
12. Волнина Э.А., Кипнис М.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 107. [https://doi.org/10.1134/S0023158420010115](https://doi.org/(Volnina E.A., Kipnis M.A. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 1. P. 119. https://doi.org/10.1134/S0023158420010115) https://doi.org/10.31857/S045388112001013X) <https://doi.org/10.31857/S045388112001013X>
13. *Álvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A.V., Wezendonk T.A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 9804. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
14. *Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynski M.L.* // *Biofuels Eng.* 2017. V. 2. P. 11. <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>
15. *Pakhare D., Spivey J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7813. <https://doi.org/10.1039/C3CS60395D>
16. *Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Yan Z.F.* // *J. Nat. Gas. Chem.* 2006. V. 15. P. 327. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60014-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60014-0)
17. *Barama S., Dupeyrat-Batiot C., Capron M., Bordes-Richard E., Bakhti-Mohammed O.* // *Catal. Today.* 2009. V. 141. P. 385. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.06.025>
18. *Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 170. P. 177. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00048-9)
19. *Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2006. V. 31. P. 555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>
20. *Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 2570. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
21. *Abdulrasheed A., Jalil A.A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H.U., Shahul Hamid M.Y.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 108. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>
22. *Goula M.A., Charisiou N.D., Siakavelas G., Tzounis L., Tsiaoussis I., Panagiotopoulou P., Goula G., Yentekakis I.V.* // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. V. 42. P. 13724. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.196>
23. *Zhang W.D., Liu B.S., Tian Y.L.* // *Catal. Comm.* 2007. V. 8. P. 661. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.08.020>
24. *Yu X., Zhang F., Chu W.* // *RSC Adv.* 2016 V. 6. P. 70537. <https://doi.org/10.1039/C6RA12335J>
25. *le Saché E., Johnson S., Pastor-Perez L., Horri B.A., Reina T.R.* // *Energies.* 2019. V. 12. P. 1007. <https://doi.org/10.3390/en12061007>
26. *Song Z., Wang Q., Guo C., Li S., Yan W., Jiao W., Qiu L., Yan X., Li R.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 17250. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01204>
27. *Crisafulli C., Scire S., Maggiore R., Minicò S., Galvagno S.* // *Catal. Lett.* 1999. V. 59. P. 21. <https://doi.org/10.1023/A:1019031412713>
28. *García-Diéguez M., Pieta I.S., Herrera M.C., Larrubia M.A., Alemany L.J.* // *Catal. Today.* 2011. V. 172. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.012>
29. *Mahoney E.G., Pusel J.M., Stagg-Williams S.M., Faraji S.* // *J. CO₂ Util.* 2014. V. 6. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.01.003>
30. *Huang T., Huang W., Huang J., Ji P.* // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. P. 1868. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.002>
31. *Chatla A., Ghouri M.M., El Hassan O.W., Mohamed N., Prakash A.V., Elbashir N.O.* // *Appl. Catal. A: Gen.*

2020. V. 602. P. 117699.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117699>
32. Franz R., Pinto D., Uslamin E.A., Urakawa A., Pidko E.A. // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. P. 5034.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202101080>
 33. Franz R., Kühlewind T., Shterk G., Abou-Hamad E., Parastaev A., Uslamin E., Hensen E.J.M., Kapteijn F., Gascon J., Pidko E.A. // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. P. 3965.
<https://doi.org/10.1039/D0CY00817F>
 34. Zhang X., Vajglova Z., Mäki-Arvela P., Peurla M., Palonen H., Murzin D.Yu., Tungatarova S.A., Baizhuanova T.S., Aubakirov Y.A. // *ChemistrySelect*. 2021. V. 6. P. 3424.
<https://doi.org/10.1002/slct.202100686>
 35. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 3722.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>
 36. Wang M., Fu Z., Yang Z. // *Phys. Lett. A*. 2013. V. 377. P. 2189.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.05.054>
 37. An W., Zeng X.C., Turner C.H. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 174702.
<https://doi.org/10.1063/1.3254383>
 38. Omran A., Yoon S.H., Khan M., Ghouri M., Chatla A., Elbashir N. // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 1043.
<https://doi.org/10.3390/catal10091043>
 39. Qiu H., Ran J., Niu J., Guo F., Ou Z. // *Mol. Catal.* 2021. V. 502. P. 111360.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111360>
 40. Liu H., Zhang R., Yan R., Li J., Wang B., Xie K. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 8177.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.05.017>
 41. Zhang R., Guo X., Wang B., Ling L. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 14135.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03868>
 42. Xiao Z., Hou F., Zhang J., Zheng Q., Xu J., Pan L., Wang L., Zou J., Zhang X., Li G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. P. 48838.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c14918>
 43. Lee J.-H., Lee E.-G., Joo O.-S., Jung K.-D. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 269. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.035>
 44. Chen H.-W., Wang C.-Y., Yu C.-H., Tseng L.-T., Liao P.-H. // *Catal. Today*. 2004. V. 97. P. 173.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.067>
 45. Wu T., Cai W., Zhang P., Song X., Gao L. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 23976.
<https://doi.org/10.1039/c3ra43203c>
 46. Li B., Xu Z., Jing F., Luo S., Wang N., Chu W. // *J. Energy Chem.* 2016. V. 25. P. 1078.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.11.001>
 47. Nataj S.M.M., Alavi S.M., Mazloom G. // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. P. 1475.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.002>
 48. Song K., Lu M., Xu S., Chen C., Zhan Y., Li D., Au C., Jiang L., Tomishige K. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 239. P. 324.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.023>
 49. Rezaei R., Moradi G., Sharifnia S. // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 6689.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00692>
 50. Yang Y., Lin Y.-A., Yan X., Chen F., Shen Q., Zhang L., Yan N. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. P. 8894.
<https://doi.org/10.1021/acs.aem.9b01923>
 51. Han K., Wang S., Liu Q., Wang F. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. P. 5340.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00673>
 52. Han K., Wang S., Hu N., Shi W., Wang F. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. P. 23487.
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c03757>
 53. Rahemi N., Haghighi M., Babaluo A.A., Allahyari S., Jafari M.F. // *Energy Convers. Manag.* 2014. V. 84. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.016>
 54. Wu T., Zhang Q., Cai W., Zhang P., Song X., Sun Z., Gao L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 503. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.012>
 55. Bian Z., Das S., Wai M.H., Hongmanorom P., Kawi S. // *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. P. 3117.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201700529>
 56. Kolganov A.A., Gabrienko A.A., Chernyshov I.Yu., Stepanov A.G., Pidko E.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 6492.
<https://doi.org/10.1039/D1CP05854A>
 57. Dehnen S., Schläfer A., Fenske D., Ahlrichs R. // *Angew. Chem.* 1994. V. 106. P. 786.
<https://doi.org/10.1002/ange.19941060713>
 58. Dehnen S., Fenske D., Deveson A.C. // *J. Clust. Sci.* 1996. V. 7. P. 351.
<https://doi.org/10.1007/BF01171188>
 59. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 1114. (Pichugina D.A., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F. // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. P. 1114.)
<https://doi.org/10.1070/RCR4493>
 60. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
 61. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.046>
 62. Schlegel H.B. // *J. Comput. Chem.* 1982. V. 3. P. 214.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540030212>
 63. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. № 3. С. 804. (Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. // *Russ. Chem. Bull.* 2005. № 3. P. 820.)
 64. Chen T., Fang L., Luo W., Meng Y., Xue J., Xia S., Ni Z. // *Chem. J. Chin. Univ.* 2019. V. 40. P. 2135.
<https://doi.org/10.7503/cjcu20190267>
 65. Zhang L., Meng Y., Yang J., Shen H., Yang C., Xie B., Xia S. // *Fuel*. 2021. V. 303. P. 121263.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121263>

Quantum-Chemical Study of C–H Bond Activation in Methane on Ni–Cu Oxide and Sulphide Clusters

P. S. Bandurist^{1, *} and D. A. Pichugina¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Leninskiye Gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: banduristpavel@gmail.com*

Density functional theory (DFT) (PBE) was used for modeling of C–H bond breaking in methane on Ni–Cu clusters enriched in copper as the first stage of catalytic dry reforming of methane. Nanosized clusters $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{S}_6$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ are considered as catalyst models. The binding energy for methane with clusters was calculated and the activation energy of the $\text{CH}_4^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{H}^*$ step was determined. Based on the data obtained, it was found that the $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ catalytic system is the most promising for CH_4 activation both in kinetic (activation energy is 99 kJ/mol) and thermodynamic (step energy change is –29 kJ/mol) aspects. To assess the stability of the $\text{NiCu}_{11}\text{O}_6$ cluster towards coke formation, CH adsorption followed by dissociation ($\text{CH}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{H}^*$) was modeled. The calculated value of the activation energy of this step is rather high, 159 kJ/mol.

Keywords: copper clusters, nickel, bimetallic clusters, DFT, DRM, methane activation, activation energy

УДК 544.431

ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНА И УСТОЙЧИВОСТЬ К ЗАКОКСОВЫВАНИЮ ПОВЕРХНОСТИ Ni(111) АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛЕГИРОВАНИЯ Cu В СООТВЕТСТВИИ С СОГЛАСОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ DFT

© 2023 г. Xin Ding^{a, b}, Jie Yu^{a, b, *}, Feng Yu Chen^{a, b}, Shu Qiu Hu^{a, b}, Wei Tian Yang^{a, b},
Cui Qiao^{a, b}, Xiu Min Chen^{a, b}, Wen Hui Ma^{a, b, c}

^aFaculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Yunnan Kunming, 650093 China

^bThe Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Yunnan Province,
Yunnan Kunming, 650093 China

^cSchool of Science and Technology, Pu'er University, Yunnan Puer, 665000 China

*e-mail: kgyujie@kust.edu.cn

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 13.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

Отложение углерода на анодах на основе никеля является ключевой проблемой для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), использующих углеводородное топливо. Одним из решений является легирование другими элементами. В настоящей работе методом DFT были проведены систематические исследования процессов последовательного дегидрирования CH_4 , образования и удаления углерода с поверхности Ni(111), легированной различным количеством Cu. Легирующие концентрации Cu на поверхности Ni были 0, 1/9, 4/9, 5/9, 8/9 и 1 м.л Ni(111), то есть Ni(111), NiCu₁, NiCu₄, NiCu₅, NiCu₈ и Cu₉. Энергии адсорбции и центры адсорбции важных веществ были определены расчетным путем. Кроме того, в работе обсуждаются кинетика и термодинамика основных реакций и возможные пути удаления углерода. Предыдущие исследования показали, что введение меди ослабляет взаимодействие между поверхностью на основе никеля и адсорбатом, тем самым повышая активность различных частиц на поверхности катализаторов на основе никеля. Во-вторых, крекинг метана на поверхности на основе никеля происходит путем $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}$, а пути на остальных пяти поверхностях такие же. Обнаружено, что добавление Cu может ослаблять адсорбцию C, ингибировать активность дегидрирования CH_4 и способствовать связыванию C с промежуточной средой на поверхности на основе Ni, тем самым улучшая сопротивляемость к отложению углерода. Наконец, на основе расчетов DFT подробно обсуждаются несколько потенциальных путей удаления углерода, и сделан вывод, что проблема удаления углерода на анодах ТОТЭ должна быть сосредоточена на окислении CH, предотвращая прямой крекинг.

Ключевые слова: DFT, Ni легированный Cu, устойчивость к зауглероживанию, дегидрирование CH_4 , ТОТЭ

DOI: 10.31857/S0453881123040159, **EDN:** RSLVSO

¹ Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” в № 4-2023 г.

Methane Dehydrogenation and Coking Resistance on Ni(111) Surfaces of SOFC Anodes with Different Cu Doping Ratios under a Consistent DFT Framework

Xin Ding^{1, 2}, Jie Yu^{1, 2, *}, Feng Yu Chen^{1, 2}, Shu Qiu Hu^{1, 2}, Wei Tian Yang^{1, 2}, Cui Qiao^{1, 2}, Xiu Min Chen^{1, 2}, and Wen Hui Ma^{1, 2, 3}

¹*Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Yunnan Kunming, 650093 China*

²*The Key Laboratory of Vacuum Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Yunnan Province, Yunnan Kunming, 650093 China*

³*School of Science and Technology, Pu'er University, Yunnan Puer, 665000 China*

**e-mail: kgyujie@kust.edu.cn*

Carbon deposition on nickel-based anodes is a key problem for solid oxide fuel cells (SOFCs) using hydrocarbon fuels. One of the solutions is doping with other elements. In this work, DFT calculations were used to systematically study the processes of continuous CH₄ dehydrogenation, carbon formation, and carbon elimination on Ni(111) surfaces doped with different amounts of Cu. The Cu doping concentrations on the Ni surface are set as 0, 1/9, 4/9, 5/9, 8/9, and 1 ml, namely Ni(111), NiCu₁, NiCu₄, NiCu₅, NiCu₈, and Cu₉. The adsorption energies and adsorption sites of the important substances were obtained by calculation. In addition, the kinetics and thermodynamics of the main reactions and potential carbon removal pathways are discussed. Prior studies have shown that the introduction of Cu weakens the interaction between the Ni-based surface and the adsorbent, thereby enhancing the activity of various species on the surface of Ni-based catalysts. Second, the methane cracking path on the Ni-based surface is CH₄ → CH₃ → CH₂ → CH, and the paths on the other five surfaces are the same. We found that the addition of Cu can weaken the adsorption of C, inhibit the activity of CH₄ dehydrogenation, and promote the binding of C to the intermediate medium on the Ni-based surface, thus improving the ability of carbon deposition resistance. Finally, based on our DFT calculations, several potential carbon removal pathways are discussed in detail, and it is believed that the problem of carbon removal on SOFC anodes should focus on the oxidation of CH while preventing its direct cracking.

Keywords: DFT, Cu-doped Ni, Anti-coking, CH₄ dehydrogenation, SOFC

УДК 544.478

ZnO, НАНЕСЕННЫЙ НА ВЬЕТНАМСКИЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И УВЕЛИЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ДЕГРАДАЦИИ РОДАМИНА Б

© 2023 г. Tam Thi Bang Dao^{a, c, *}, Loan Thi Thu Ha^{a, c}, Do Trung Nguyen^{a, c}, Nhien Hon Le^{a, c},
Quoc Kien Luu^{a, c}, Truong Huu Nguyen^{b, c}, Chi-Nhan Ha-Thuc^{a, c, **}

^a*Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, VNU-HCM,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, 700000 Viet Nam*

^b*Laboratory of Advanced Materials, University of Science, VNU-HCM,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, 700000 Viet Nam*

^c*Vietnam National University – Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, 700000 Viet Nam*

^{*}*e-mail: dtbtam@hcmus.edu.vn*

^{**}*e-mail: htcnhan@hcmus.edu.vn*

Поступила в редакцию 19.11.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

В настоящей работе химическими методами с использованием нитрата цинка и альгината натрия в качестве прекурсора и стабилизатора соответственно получен нанокompозитный материал – монтмориллонит/ZnO (MMT/ZnO). Синтезированные фотокатализаторы использованы для разложения родамина Б (RhB) в сточных водах производства красителей. Состав, морфология поверхности и структура полученных фотокатализаторов изучены методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), растровой электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции (РФА). Промежуточные продукты разложения RhB идентифицировали с помощью жидкостной хроматографии-масс-спектрометрии. Результаты показывают, что наночастицы оксида цинка с гексагональной структурой вюрцита прикреплены к слоям монтмориллонита в соответствии со столбчатой структурой монтмориллонита. Эффективность разложения 10 ppm RhB в присутствии 0.1 г/л MMT/ZnO под действием УФ-излучения С в течение 210 мин достигает 95.5%. Увеличение фотокаталитической активности MMT/ZnO оценивали при варьировании различных рабочих параметров, таких как источник света, pH раствора, содержание катализатора, исходная концентрация раствора и неорганические поглотители. В настоящей работе кратко обсуждается также механизм фотокаталитической деградации RhB на MMT/ZnO.

Ключевые слова: фотокатализатор, УФ-излучение С, наночастицы ZnO, MMT/ZnO, родамин Б

DOI: 10.31857/S0453881123040020, **EDN:** RQMLSB

¹ Полная версия статьи опубликована в “Kinetics and Catalysis” в № 4-2023 г.

Vietnamese Montmorillonite Supported ZnO: Preparation, Characterization and Photocatalytic Enhancement in Degradation of Rhodamine B

Tam Thi Bang Dao^{1, 3, *}, Loan Thi Thu Ha^{1, 3}, Do Trung Nguyen^{1, 3}, Nhien Hon Le^{1, 3},
Quoc Kien Luu^{1, 3}, Truong Huu Nguyen^{2, 3}, and Chi-Nhan Ha-Thuc^{1, 3, **}

¹Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, VNU-HCM,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, 700000 Viet Nam

²Laboratory of Advanced Materials, University of Science, VNU-HCM,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, 700000 Viet Nam

³Vietnam National University – Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, 700000 Viet Nam

*e-mail: dtbtam@hcmus.edu.vn

**e-mail: htcnhan@hcmus.edu.vn

In this paper, montmorillonite/ZnO (MMT/ZnO) nanocomposite materials are prepared through chemical method with zinc nitrate and sodium alginate as precursors and stabilizers, respectively. Synthesized photocatalysts are used to degrade rhodamine B (RhB) in dye wastewater. The characteristics of photocatalysts in composition, surface morphology and structure are studied by using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). The intermediates after decomposition are identified by liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS). The results reveal that zinc oxide nanoparticles (ZnO_{NP}) with hexagonal wurtzite structure are successfully attached to montmorillonite layers according to the pillar-montmorillonite structure. The degradation efficiency of 10 ppm RhB in the presence of 0.1g/L MMT/ZnO under UVC irradiation for 210 min reaches 95.5%. The photocatalytic enhancement of MMT for ZnO is evaluated with different operational parameters such as excitation source, solution pH, catalyst content, initial solution concentration and inorganic scavengers. The mechanism of the photocatalytic degradation of RhB by MMT/ZnO is briefly discussed in this study.

Keywords: photocatalyst, UVC irradiation, ZnO nanoparticles, MMT/ZnO, rhodamine B

УДК 661.729:542.97

КОМПЛЕКСЫ КРАУН-ЭФИРОВ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ – КАТАЛИЗАТОРЫ РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

© 2023 г. Н. М. Нуруллина^а, *, Ю. Х. Усманова^а, Э. А. Каралин^а,
Г. Г. Елиманова^а, Х. Э. Харлампиди^а

^аФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: nyryllina@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 29.01.2023 г.

Принята к публикации 13.03.2023 г.

Экспериментально получены кинетические и термодинамические параметры процесса распада гидропероксида изопропилбензола в хлорбензоле в присутствии комплексов дибензо-18-краун-6 эфира (ДБК) с CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 . Каталитическая активность соединений щелочноземельных металлов уменьшается в ряду $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$. Кинетически установлено образование промежуточных интермедиатов в системе металлокомплекс–гидропероксид. $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$ формирует наиболее прочные и упорядоченные структуры с гидропероксидом изопропилбензола, которые распадаются с наибольшими скоростями. С помощью квантово-химического моделирования подтверждено образование промежуточных интермедиатов.

Ключевые слова: дибензо-18-краун-6 эфир, гидропероксид изопропилбензола, каталитическое разложение, квантово-химическое моделирование, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0453881123040111, **EDN:** RRJVXD

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окисление углеводородов молекулярным кислородом – один из наиболее простых и перспективных путей получения ценных кислородосодержащих соединений (гидропероксидов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эпоксидов) [1]. Окислительные превращения углеводородов лежат в основе методов синтеза различных химических продуктов (стирола и оксида пропилена [2], фенола и ацетона [3, 4], терефталевой кислоты [5] и др.).

Современные промышленные процессы окисления алкилароматических углеводородов идут с достаточно высокой селективностью по гидропероксиду (85–90%) при конверсии углеводородов 10–30% [6], однако требуют для своего осуществления относительно жестких условий. Так, например, окисление этилбензола в гидропероксид кислородом воздуха проводят при 140–145°C и давлении 0.4 МПа [7]; окисление изопропилбен-

зола – при 110–130°C и давлении 0.3–0.4 МПа [8]; селективное окисление ксилола возможно при 200°C, давлении 1.5 МПа в присутствии Mn- и Co-катализаторов [9].

Стоит отметить, что поиск и создание новых катализаторов селективного окисления алкилароматических углеводородов для синтеза первичных продуктов реакции (гидропероксидов) ведется весьма активно в связи с возрастающей потребностью в образующихся из них соединениях. Одним из таких соединений является фенол, промежуточная и самая сложная стадия получения которого – окисление изопропилбензола в гидропероксид (кумольная технология). Окисление изопропилбензола – типичный свободнорадикальный процесс, и в отсутствие иницирующих агентов зарождение цепей происходит медленно (в течение 4–6 ч). Кроме того, при повышенных температурах происходит частичное разложение гидропероксида, и селективность процесса снижается [8]. Поэтому поиск новых катализаторов, позволяющих проводить данный процесс окисления при низких температурах с высокими значениями селективности и конверсии, является весьма актуальным.

Сокращения и обозначения: ДБК – дибензо-18-краун-6 эфир; ГПИПБ – гидропероксид изопропилбензола; РВЕРВЕ – обобщенный градиентный функционал Пердью–Берка–Эрнцхоффа; SCRf – самосогласованная модель реактивного поля; E_a – энергия активации.

Одни из самых активных катализаторов для гомогенного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов — соединения переходных металлов Fe, Co, Ni, Mn, Cu [10–17]. Реакции жидкофазного каталитического окисления органических веществ в присутствии большинства соединений переходных металлов протекают по радикально-цепному механизму [18, 19]. При этом катализатор может принимать участие во всех элементарных стадиях окисления — разветвлении, продолжении и обрыве цепи. Повышение скорости каталитической реакции по сравнению с некаталитической связано главным образом с увеличением скорости разветвления цепи за счет радикального разложения гидропероксидов соединениями переходных металлов [20]. Однако, несмотря на высокую каталитическую активность, соединения переходных металлов не нашли применения в промышленных процессах [10–17, 21, 22]: ускоряя окисление алкилароматических углеводородов в целевые продукты (гидропероксиды), соединения переходных металлов вызывают их заметное разложение с образованием множества побочных химических соединений [18].

Соединения непереходных металлов — достаточно эффективные катализаторы и гомогенного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов [23–26]. Неоспоримым преимуществом является их доступность, простота способов получения, хорошая растворимость в углеводородах. Соединения непереходных металлов позволяют проводить окисление алкилароматических углеводородов в соответствующие гидропероксиды при атмосферном давлении в условиях невысоких температур [24, 25], что повышает селективность процесса по гидропероксиду на глубоких стадиях превращения. В развившемся процессе окисления соединения непереходных металлов, разлагая небольшую часть гидропероксида, заметно ускоряют стадию роста цепи [23, 24, 26]. Распаду гидропероксида, как правило, предшествует его активация в интермедиате соединение металла–гидропероксид [23–27].

В качестве гомогенных катализаторов окисления гидропероксидов применяются карбоксилаты [23–25, 27], нафтенаты [26], стеараты [28] непереходных металлов и др. Наши исследования показали, что 2-этилгексаноаты Zn, Cd, Hg обнаруживают высокую эффективность в реакции жидкофазного окисления изопропилбензола [23–25, 27, 29].

Несмотря на большое количество работ по окислению изопропилбензола, каталитическим системам на основе щелочноземельных металлов не уделялось должного внимания. Отсутствие интереса к данным соединениям связано, скорее всего, с тем, что они не способны к валентным превращениям, и, вероятно, их каталитическая

активность будет заметно ниже, чем у переходных металлов [18].

В связи с этим мы решили провести экспериментальное исследование определения каталитических свойств соединений щелочноземельных металлов в реакции разложения гидропероксида изопропилбензола (стадии, во многом определяющей эффективность окисления в целом).

Известно, что лигандное окружение оказывает значительное влияние на каталитические свойства соединений непереходных металлов [30]. Необходимость сравнить каталитическую активность различных металлов в идентичных условиях и связать ее с атомными свойствами металлов привела нас к поиску лиганда, придающего растворимость и одинаково подходящего для всех металлов подгруппы кальция. Для щелочноземельных металлов таковым оказался ди-бензо-18-краун-6 эфир (ДБК), главным преимуществом которого является способность перевода нерастворимых в органической среде солей в раствор [31, 32].

В настоящей работе представлены результаты исследования каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола в присутствии комплексов краун-эфира дибензо-18-краун-6 с хлоридами кальция (CaCl_2), стронция (SrCl_2), бария (BaCl_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитический распад гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ) во избежание уноса растворителя (хлорбензола) изучали ампульным методом [32] при $[\text{ГПИПБ}]_0 = 0.1\text{--}2.5$ моль/л, $[\text{Cat}]_0 = (0.5\text{--}7) \times 10^{-3}$ моль/л в температурном интервале $90\text{--}130^\circ\text{C}$. За концентрацией гидропероксида следили йодометрически. Гидропероксид изопропилбензола очищали через натриевую соль [33]. Концентрация очищенного ГПИПБ составляла 6.98 моль/л (99.8%). Хлорбензол очищали кислотнo-щелочным методом [34].

Комплексы дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами кальция, стронция, бария синтезировали по методике [35] взаимодействием спиртовых растворов хлоридов металлов и раствора ДБК в ацетоне при температуре $70\text{--}75^\circ\text{C}$ в течение 1–1.5 ч. Полученные соединения промывали спиртом. После удаления растворителя металлокомплексы представляли собой мелкокристаллические вещества белого цвета. Молекулярная масса комплексов $\text{MCl}_2\cdot\text{ДБК}$, установленная криоскопически, составила (найденo/вычислено), г/моль: Ca — 482.98/471.38, Sr — 527.55/519.13, Ba — 571.61/568.64.

Продукты распада ГПИПБ анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000.2” (Россия),

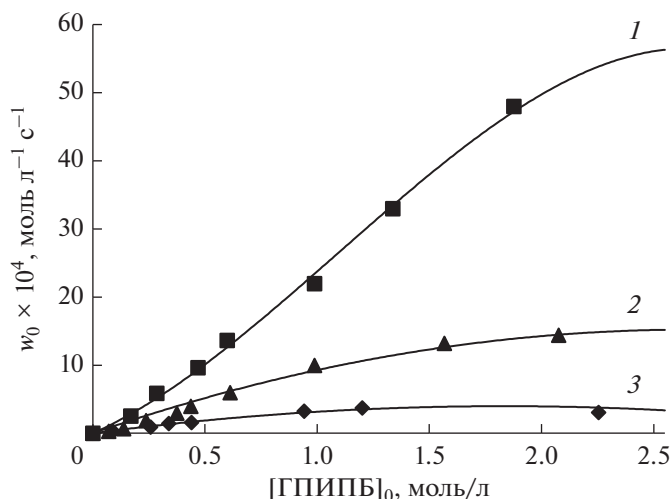


Рис. 1. Зависимость начальной скорости распада гидропероксида изопропилбензола от концентрации ГПИПБ в присутствии различных катализаторов: 1 — $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$; 2 — $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$; 3 — $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$. Условия: $[\text{Cat}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 130^\circ\text{C}$.

снабженном капиллярной колонкой SolGel-Wax ($60 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$), в диапазоне температур $30\text{--}260/280^\circ\text{C}$, полярная фаза.

Квантово-химические расчеты, на основе результатов которых оценивалась возможность образования промежуточного интермедиата гидропероксид— $\text{MCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, проводили с помощью программных пакетов Priroda [36, 37] и Gaussian 16, Revision B.01 [38] с использованием метода теории функционала плотности [39]. Для описания атомных орбиталей применяли базисный набор 6-31G(d,p). Для оптимизации структур промежуточных интермедиатов и молекул, участвующих в их образовании, расчета равновесных частот колебаний использовали обобщенный градиентный функционал Пердю—Берка—Эрнцхоффа (РВЕРБЕ). Учет эффекта сольватации осуществляли в рамках модели самосогласованного реактивного поля (SCRF).

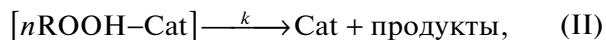
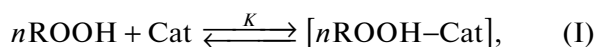
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые краун-эфирные катализаторы проявляют активность в реакциях гомогенного распада гидропероксида изопропилбензола. На рис. 1 представлены зависимости начальной скорости распада ГПИПБ (w_0) от исходной концентрации гидропероксида для различных катализаторов. Важно отметить, что наибольшей каталитической активностью, значительно превышающей активность остальных соединений, обладает $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$ (кривая 1), наименьшей — $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$ (кривая 3).

Порядок реакций по катализатору для рассматриваемых систем из линейности зависимостей в координатах $\ln(w_0) - \ln([\text{Cat}]_0)$ определен

как близкий к первому ($n = 1.13$; 0.85 и 0.96 для кальциевого, стронциевого и бариевого катализаторов соответственно).

Реакции гидропероксида с катализатором предшествует комплексообразование:



где k — константа скорости распада образующегося комплекса гидропероксид—катализатор; K — константа равновесия образования комплекса; n — число молекул гидропероксида, связанных в комплекс.

Скорость каталитического разложения ГПИПБ описывается уравнением типа Михаэлиса—Ментен:

$$w_0 = kK[\text{Cat}] \frac{[\text{ГПИПБ}]_0^n}{1 + K[\text{ГПИПБ}]_0^n}. \quad (1)$$

Отметим, что скорость разложения в зависимости от концентрации гидропероксида описывается гиперболическим законом и стремится к предельному значению. При высоких концентрациях ГПИПБ весь катализатор связан в комплексе с гидропероксидом, реакция имеет первый порядок по катализатору и нулевой по гидропероксиду. Т.е. $K[\text{ROOH}]_0 \gg 1$, и величина скорости $w_0 = w_{\text{max}} = k[\text{Cat}]_0$, т.е. перестает зависеть от $[\text{ROOH}]_0$. Вид кривых скорости распада ГПИПБ от его начальной концентрации (“с запределиванием”) является кинетическим признаком образования промежуточного интермедиата гидропероксид—катализатор [40].

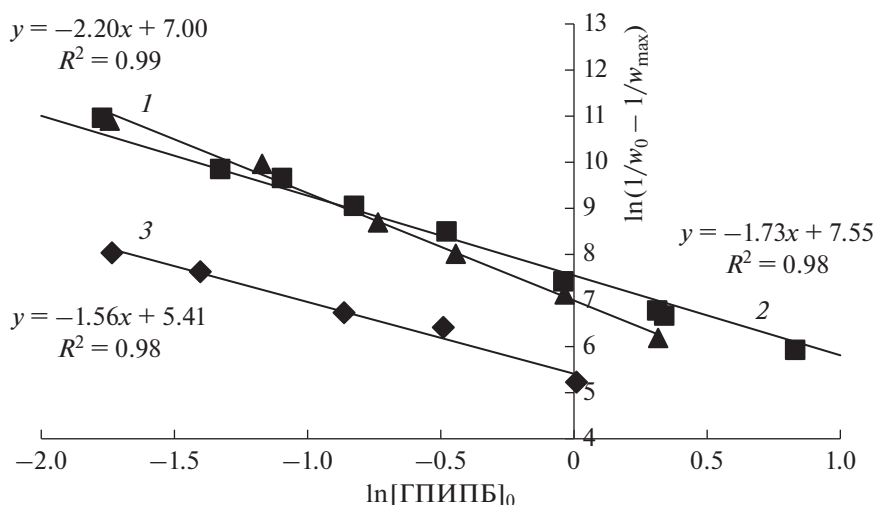


Рис. 2. К определению стехиометрии комплекса n ГПИПБ–Cat: 1 – $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, 2 – $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, 3 – $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$. Условия: $[\text{MCl}_2 \cdot \text{ДБК}]_0 = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 110^\circ\text{C}$.

Состав и структура промежуточного интермедиата зависят от свойств и строения молекул реагента и катализатора. Известно, что для комплексов, содержащих катионы металлов II группы (кальций, стронций и барий), где лигандом выступает 18–24-членный краун-эфир, характерна стехиометрия 1 : 1 ($\text{L} \cdot \text{M}^{2+}$) [41]. Причем наибольшая прочность металлсодержащих комплексов краун-эфиров наблюдается при условии, когда размер частиц, входящих во внутреннюю полость краун-эфира, не превышает ее размера.

Ионы кальция, стронция, бария близки по своим размерам ($d_{\text{M}^{2+}} = 2.08, 2.40$ и 2.66 Å соответственно) к диаметру полости краун-эфира ДБК ($d_{\text{п}} = 2.6\text{--}3.2$ Å). Следовательно, ионы металлов M^{2+} могут размещаться внутри полиэфирного кольца, не образуя структур “сэндвичного” типа ($\text{L}_2 \cdot \text{M}^{2+}$). Отсутствие комплексов состава $\text{L}_2 \cdot \text{M}^{2+}$ в синтезированных нами катализаторах установлено методом криоскопии.

Формирование комплексов с участием краун-эфиров должно быть облегчено возможностью образования многочисленных водородных связей с атомами кислорода короны ДБК и координационных связей с центральным атомом металла. При взаимодействии молекул органических гидропероксидов и металлсодержащих краун-эфирных катализаторов возможно возникновение нескольких типов комплексов различной конфигурации. Для определения числа молекул гидропероксида ROOH , образующих промежуточный интермедиат с молекулой катализатора, мы использовали известное уравнение (2) [32]:

$$\ln\left(\frac{1}{w_0} - \frac{1}{w_{\max}}\right) = \ln\left(\frac{1}{K w_{\max}}\right) - n \ln[\text{ROOH}]_0, \quad (2)$$

где w_0 — начальная скорость распада гидропероксида изопропилбензола; $w_{\max} = k \times [\text{Cat}]_0$ — экспериментально полученное максимальное значение скорости реакции распада ГПИПБ.

Исходя из строения краун-эфиров, можно ожидать связывания до шести молекул гидропероксида с одной молекулой катализатора. Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что в образовании промежуточного интермедиата формально участвуют лишь 2 молекулы ГПИПБ. Из тангенсов углов наклона полученных прямых в логарифмических координатах $\ln(1/w_0 - 1/w_{\max}) - \ln([\text{ROOH}]_0)$ найдено, что порядок реакции по ГПИПБ для комплексов ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$) варьируется в диапазоне $n = 1.56\text{--}2.20$ (рис. 2). Данный факт свидетельствует об образовании промежуточных структур ГПИПБ с катализатором различного состава $\text{ROOH} - \text{Cat} = 1 : 1$; $2 : 1$ и $3 : 1$.

Вполне вероятно, процессу комплексообразования препятствует ряд факторов, среди которых можно отметить большие размеры центрального иона металла, координирующегося с атомами кислорода краун-эфира, и относительно объемистую пространственную структуру молекул гидропероксида.

В табл. 1 приведены кинетические и термодинамические характеристики образования и распада промежуточных интермедиатов $2\text{ГПИПБ} - \text{Cat}$. Совершенно очевидно, что природа металла оказывает влияние на свойства и эффективность катализаторов. Для всех краун-эфирных катализаторов формирование промежуточного интермедиата — процесс экзотермический ($\Delta H < 0$). Причем, чем больше величина ΔH , тем более прочные межмолекулярные связи образуются. Таким образом,

Таблица 1. Кинетические и термодинамические параметры комплексообразования в системе 2ГПИПБ–Cat

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$K, \text{л}^2/\text{моль}^2$	$k, \text{с}^{-1}$	$A_0, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S, \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
$\text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	110	6.08	0.05	5.44×10^{15}	125	74.28	179.78
	120	2.47	0.10				
	130	1.92	0.34				
$\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$	100	4.91	0.39	2.52×10^8	63	117.98	300.44
	110	4.06	0.50				
	130	0.33	1.71				
$\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	110	3.20	0.06	9.47×10^7	67	92.02	230.96
	120	1.35	0.09				
	130	0.76	0.18				

если считать энтальпию мерой прочности комплекса n ГПИПБ–катализатор, интермедиат состава 2ГПИПБ– $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$ является самой прочной структурой. Эта система обладает также максимальной отрицательной величиной изменения энтропии образования комплекса, что свидетельствует о формировании наиболее упорядоченной структуры. Возникающие межмолекулярные связи влияют на прочность молекулы ГПИПБ: чем прочнее такая межмолекулярная связь, тем существенней должна разрыхляться связь О–О в молекуле гидропероксида, тем самым облегчая ее гомолиз [29].

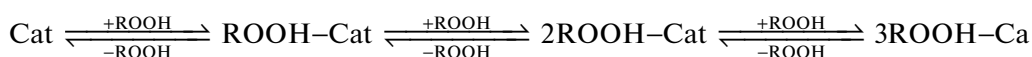
Очевидно, что комплекс 2ГПИПБ– $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$, характеризующийся максимальной прочностью, распадается с наибольшими скоростями. Распад ГПИПБ в присутствии бариевого катализатора протекает с наименьшими скоростями несмотря на низкий энергетический барьер реакции. Значения величины энергии активации E_a являются кажущимися ввиду сложности механизма каталитического разложения ГПИПБ в жидкой среде: распад и формирование промежуточного комплекса могут протекать одновременно. Стоит отметить, что энтальпия образования промежуточного интермедиата в случае $\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$ невысока, комплексообразование протекает невыражено, вследствие чего каталитический эффект оказывается намного слабее, чем в присутствии стронциевого и кальциевого катализаторов. Подобное поведение $\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$ обусловлено, вероятно, большим размером ионного радиуса, вследствие чего перекрываются центры межмолекулярного связывания. Ион бария обладает самым слабым поляризующим действием среди рассматриваемых ионов металлов и, как следствие, самой малой

плотностью положительного заряда. Известно, что стабильность хелатных комплексонатов падает в ряду $\text{Ca}–\text{Sr}–\text{Ba}$, как и комплексообразующая способность [42]. Данный факт косвенно подтверждает различную прочность образующихся интермедиатов и достигаемые скорости процесса.

Таким образом, параметры промежуточного комплексообразования при каталитическом разложении ГПИПБ изменяются немонотонно в ряду $\text{Ca}–\text{Sr}–\text{Ba}$. В данном ряду металлургические свойства усиливаются, следовательно, можно было ожидать подобного увеличения каталитической активности, однако наименьшей каталитической активностью обладает бариевый катализатор. Немонотонность изменения характеристик, вероятно, связана с особенностями поведения иона бария, который из-за слабого поляризующего действия по своим свойствам оказывается ближе к щелочным металлам.

Отметим, что для всех рассматриваемых катализаторов энергия активации распада гидропероксида изопропилбензола значительно меньше прочности связи О–О в молекуле ГПИПБ (165 кДж/моль) [19]. Этот факт, а также увеличение скорости распада при введении ионов металлов разной природы, является еще одним свидетельством координации ГПИПБ с металлом.

Процесс комплексообразования достаточно сложен и состоит из нескольких элементарных актов. В реакционной среде прослеживается цепь реакций формирования и распада интермедиатов, состоящих из молекул катализатора и реагента различной стехиометрии, которую в общем виде можно выразить следующей схемой (без учета продуктов) (схема 1):

**Схема 1.** Комплексообразование в системе ГПИПБ–катализатор.

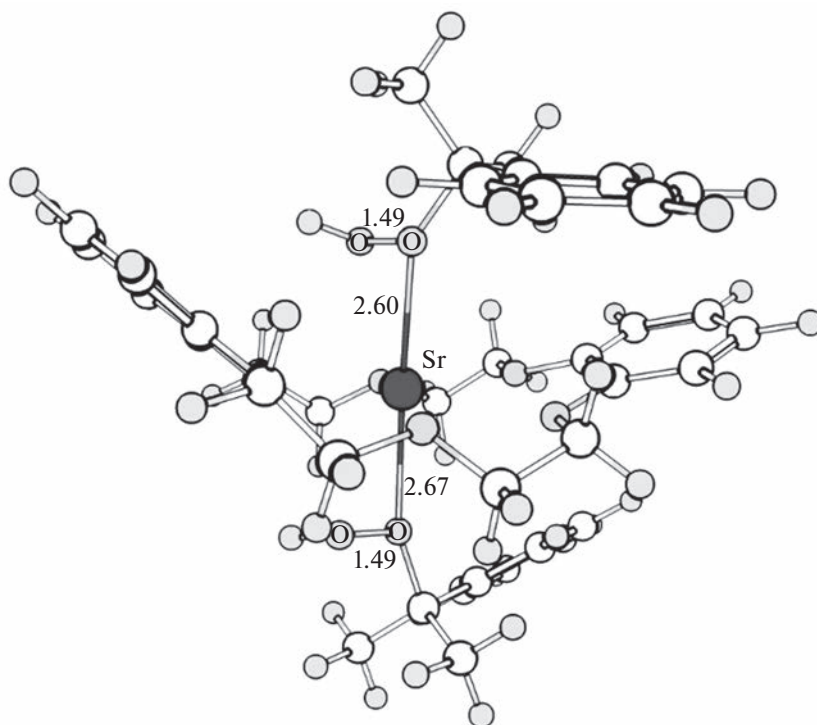


Рис. 3. Оптимизированная структура комплекса состава $2\text{ROOH-Sr}^{2+}\cdot\text{ДБК}$.

Как видно, одновременно распадаются сразу несколько комплексов различной стехиометрии, что, в свою очередь, приводит к высоким наблюдаемым значениям константы скорости распада и заниженным энергиям активации. Следовательно, константа равновесия и константа скорости распада комплекса описывают сложный суммарный процесс комплексообразования и распада и являются эффективными величинами [26].

Анализируя возможные механизмы взаимодействия реагента и катализатора, на следующем этапе мы провели квантово-химическое исследование реакций каталитического распада гидропероксида изопропилбензола под действием металлосодержащих краун-эфирных катализаторов с целью оценки термодинамической возможности существования структур различного строения и состава. В ходе проведения квантово-химических расчетов были оптимизированы структуры молекул ГПИПБ и катализаторов. На основании анализа структур этих соединений нами были предложены и смоделированы структуры промежуточных интермедиатов катализатор-гидропероксид [30]. На рис. 3 представлена оптимальная конформация интермедиата с участием ГПИПБ и стронциевого катализатора, аналогичные структуры получены для $2\text{ROOH-Ca}^{2+}\cdot\text{ДБК}$ и $2\text{ROOH-Ba}^{2+}\cdot\text{ДБК}$. Направленность неподеленных электронных пар атомов кислорода в краун-эфире и разветвленность молекулы ГПИПБ ведут к потенциальной

вероятности связывания краун-эфирного кольца с несколькими молекулами ГПИПБ. При этом стоит учесть возможность влияния стерических факторов ввиду размеров молекулы гидропероксида изопропилбензола. Интересно отметить, что молекулы гидропероксида через свои гидроксильные атомы кислорода непосредственно связываются с атомом металла, не формируя дополнительных водородных связей и циклических структур. Причем молекулы ГПИПБ располагаются в интермедиате по разные стороны полиэфирного кольца. Известно, что дибензо-18-краун-6 эфир удерживает в водородносвязанном комплексе несколько молекул ROOH [31]. Следовательно, введение иона металла во внутреннюю полость краун-эфира в силу больших размеров центрального иона и разветвленности молекулы ГПИПБ создает стерические препятствия для образования водородных связей гидропероксида с кислородными атомами краун-эфира.

Результаты теоретического и экспериментального исследования подтверждают, что изучаемые катализаторы способны удерживать одновременно 2 или 3 объемистых молекулы гидропероксида независимо от того, находятся ли эти молекулы по одну сторону краун-эфирного кольца, либо по разные. Этот факт может свидетельствовать о наличии и “открытости” центров образования межмолекулярных связей в подобных комплексах с обеих сторон относительно полиэфир-

Таблица 2. Энтальпия ступенчатого образования комплексов

Стадия	Энтальпия ступенчатого образования комплексов, кДж/моль			
	катализатор			
	ДБК	CaCl ₂ ·ДБК	SrCl ₂ ·ДБК	BaCl ₂ ·ДБК
ROOH + Cat $\rightleftharpoons$ [ROOH–Cat]	–47.30	–103.40	–175.78	–154.98
ROOH + ROOH–Cat $\rightleftharpoons$ [2ROOH–Cat]	–48.86	–34.56	–39.99	–53.61
ROOH + 2ROOH–Cat $\rightleftharpoons$ [3ROOH–Cat]	–37.23	–60.32	–86.10	–112.32

Таблица 3. Значения зарядов на ионах металлов и длины связей в оптимизированных комплексах 2ГПИПБ–M²⁺·ДБК

Катализатор	Заряд на ионе металла в катализаторе M ²⁺ ·ДБК, а. е.	Заряд на ионе металла в интермедиате 2ГПИПБ–M ²⁺ ·ДБК, а. е.	Длина связей M ²⁺ –O _{ROOH} , Å
Ca	0.57	0.25	2.4–2.6
Sr	0.69	0.40	2.60–2.67
Ba	0.75	0.38	2.8

ного кольца. При расчете системы, включающей 4 молекулы ГПИПБ, не удалось получить оптимизированную структуру промежуточного интермедиата (минимума энергии обнаружено не было), что можно объяснить стерическим фактором: объемистые молекулы гидропероксида перекрывают центры связывания.

Оптимизированные структуры исходных реагентов, катализаторов, промежуточных интермедиатов и рассчитанные значения энтальпии образования промежуточных интермедиатов позволяют судить о термодинамической возможности образования комплексов *n*ROOH–Cat (табл. 2). По данным квантово-химических расчетов для всех катализаторов изменение энтальпии при формировании промежуточного комплекса отрицательное, что согласуется с экспериментальными данными. Величина свободной энергии Гиббса образования промежуточных интермедиатов различной структуры для всех краун-эфирных катализаторов отрицательна, что также указывает на термодинамическую возможность реакции комплексообразования [43].

Оценивая данные изменения зарядов на атомах и ионах в молекулах исследуемых соединений, можем отметить, что на всех атомах кислорода краун-эфирного кольца фиксируется увеличение заряда [43]. Этот факт свидетельствует о перераспределении электронной плотности, тогда как заряд группы OOH в молекуле гидропероксида уменьшается [43]. Анализ оптимизированных структур показывает, что образуются межмолекулярные связи с двумя атомами кислорода “короны”, изменения зарядов на которых в несколько раз значительнее, чем на остальных,

что также подтверждает взаимодействие компонентов реакционной смеси.

При образовании промежуточного интермедиата заряд на ионе металла уменьшается практически вдвое (табл. 3), следовательно, происходит перераспределение электронной плотности при формировании новых связей между данным ионом и алкилароматическим реагентом.

Максимальным относительным положительным показателем характеризуется ион бария (0.75 а. е.): чем больше атомный радиус, тем сложнее удерживать электроны на внешнем уровне, следовательно, заряд рассредоточен, и заряды на ионах в системе M²⁺·ДБК возрастают от кальция к барии.

Наибольшая величина заряда иона M²⁺ в интермедиате 2ГПИПБ–Sr²⁺·ДБК и наименьшая длина связи M²⁺–O_{ROOH} свидетельствуют о большей прочности данного соединения по сравнению с Ca и Ba.

Таким образом, перераспределение электронной плотности в системах гидропероксид–катализатор может являться свидетельством межмолекулярного взаимодействия, при котором формируются связи M–O_{ГПИПБ}.

Поскольку распад гидропероксида изопропилбензола протекает в жидкой фазе, необходимо оценить роль растворителя как активного участника химического процесса. Известно, что в хорошо сольватирующих растворителях преобладают отдельные сольватированные ионы [44]. В менее полярных растворителях все более значительной становится доля контактных ионных пар и ассоциированных агрегатов. В случае краун-эфирных комплексов всегда возможен кон-

Таблица 4. Свободная энергия Гиббса стадии образования комплексов $2\text{ROOH} + \text{Cat} \rightleftharpoons [2\text{ROOH}-\text{Cat}]$ в газовой фазе и в растворителе

Катализатор	ΔG_{298}^0 системы в газовой фазе, кДж/моль	ΔG_{298}^0 системы в хлорбензоле, кДж/моль
$\text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	–180.6	–173.7
$\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$	–123.4	–116.8
$\text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$	–125.9	–119.3

такт катиона металла с анионом через открытые поверхности краун-эфирного цикла. Однако при использовании объемистых краун-эфирных лигандов, охватывающих катион металла, прямое взаимодействие катион–анион слабое или вообще отсутствует (“лиганд–сольватированный катион”) [44].

При применении краун-эфиров никогда не образуются полностью несольватированные, так называемые “обнаженные” анионы, которые могут существовать лишь в отсутствие каких-либо взаимодействующих с ними частиц, например, в газовой фазе [45]. В малополярных растворителях (хлорбензол) анионы слабо сольватированы и значительно отличаются от своих сольватированных аналогов: вследствие меньшего размера они несут больший эффективный заряд и не имеют сольватной оболочки. Такие анионы уже подготовлены к вступлению в реакцию: они активированы.

“Активация” хлорид-анионов в хлорбензоле вполне вероятна. Однако необходимо подчеркнуть, что, как и в нашем случае, она легко подавляется присутствующей в реакционной среде даже в следовых количествах водой в результате сольватации анионов и соответствующего снижения их реакционной способности [46]. В свою очередь, экспериментально установленные константы скорости распада ГПИПБ комплексами хлоридов кальция, стронция, бария с ДБК в среде хлорбензола значительно различаются (табл. 1), что свидетельствует в пользу катионного механизма реакции.

Принимая во внимание эффект сольватации, в рамках проведенного исследования нами были получены значения ΔG_s сольватации компонентов реакционной смеси и найдено изменение свободной энергии Гиббса с учетом сольватации молекул в хлорбензоле. На основе ΔG_s сольватации компонентов реакционной смеси было проведено сравнение значений ΔG_{298}^0 стадии образования комплексов $\text{ROOH}-\text{Cat}$ в газовой фазе и в хлорбензоле (табл. 4). Как видно, растворитель не оказывает существенного влияния на ход основных стадий процесса распада гидропероксида.

Так, расхождение значений термодинамического потенциала комплексообразования в газовой фазе и в хлорбензоле для металлсодержащих систем составляет не более 5.5%. Значения рассчитанной свободной энергии Гиббса исследуемых катализаторов изменяются на 2–3% с учетом сольватации молекул в хлорбензоле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании анализа полученных двумя различными способами (экспериментальным и теоретическим) данных можно отметить, что образование промежуточных интермедиатов $n\text{ГПИПБ}-\text{M}^{2+}\cdot\text{ДБК}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) возможно и энергетически выгодно. Оба метода подтверждают каталитические свойства исследуемых соединений: каталитическая активность соединений щелочноземельных металлов уменьшается в ряду $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{CaCl}_2\cdot\text{ДБК} > \text{BaCl}_2\cdot\text{ДБК}$. Установлено, что в интермедиатах $2\text{ГПИПБ}-\text{M}^{2+}\cdot\text{ДБК}$ формируется связь металла с кислородом гидропероксида.

Определены кинетические и термодинамические параметры образования и распада промежуточного интермедиата $\text{ГПИПБ}-\text{MCl}_2\cdot\text{ДБК}$: в ряду $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$ данные характеристики изменяются немонотонно. $\text{SrCl}_2\cdot\text{ДБК}$ образует наиболее прочные и упорядоченные структуры интермедиатов с гидропероксидом изопропилбензола, которые распадаются с наибольшими скоростями. Соединения бария вследствие слабого поляризующего действия иона металла обладают наименьшей каталитической активностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания № 075-01261-22-00 от 28.12.2021 г. (научный проект “Катализ в нефтепереработке и нефтехимии”).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hammerich O. Oxidation of Hydrocarbons. Organic Electrochemistry, Fifth Edition, 2015. P. 891–916.
2. Seo T., Tsuji J. U.S. Patent №. 6646139 B2. 2003.
3. Hock H., Lang S. // Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1944. V. 77. P. 257.
4. Weber M., Daldrup J.B.G., Weber M. Noncatalyzed radical chain oxidation: Cumene hydroperoxide /In: Liquid phase aerobic oxidation catalysis, Eds: Sh.S. Stahl, P.L. Alsters. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 429 p.

5. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Винокуров В.А. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 609.
6. Новые процессы органического синтеза. Под ред. С.П. Черных. М.: Химия, 1989. 400 с.
7. Гумерова Э.Р., Ефанова Э.А., Муртазин Н.Ф. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 18. С. 95.
8. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
9. Tomas R.A.F., Bordado J.C.M., Gomes J.F.P. // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7421.
10. Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 3. С. 227.
11. Gutmann B., Elsner P., Roberge D. // ACS Catal. 2013. V. 3. № 12. P. 2669.
12. Turovskij N., Raksha E., Berestneva Y., Eresko A. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. 121371.
13. Zhang M., Wang L., Ji H., Wu B., Zeng X. // Catal. Commun. 2021. V. 149. 106218.
14. Nowacka A., Briantais P., Prestipino C., Xamena F. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 8. P. 7708.
15. Nowacka A., Vismara R., Mercuri G., Moroni M., Palomino M., Domasevitch K.V., Nicola C.D., Pettinari C., Giambastiani G., Xamena F., Galli S. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 12. P. 8161.
16. Wang F., Jia Sh., Li D., Yu B., Zhang L., Liu Y., Han X., Zhang R., Wu S. // Mater. Lett. 2016. V. 164. P. 72.
17. Kuznetsova N.I., Babushkin D.E., Zudin V.N., Koscheeva O.S., Kuznetsova L.I. // Catal. Commun. 2021. V. 149. 106218.
18. Denisov E.T., Afanas'ev I.B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 1024 p.
19. Плисс Е.М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций. Ярославль: ЯрГУ, 2015, 312 с.
20. Скибида И.П. // Успехи химии. 1985. Вып. 9. С. 1487.
21. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J.A. // Cent. Eur. J. Chem. 2004. № 12. P. 1176.
22. Sereda G., Rajpara V. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. P. 3417.
23. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 405. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Petrol. Chem. 2009. V. 49. № 5. P. 385.)
24. Харлампики Х.Э., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Усманова Ю.Х. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 328. (Kharlampidi K.E., Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Usmanova Y.K. // Kinet. Catal. 2018. V. 59. № 3. С. 328.)
25. Ulitin N.V., Kharlampidi Kh.E., Tereshchenko K.A., Novikov N.A., Shiyan D.A., Nurmurodov T.Sh., Nurullina N.M., Ziyatdinov N.N., Miroshkin N.P. // Mol. Catal. 2021. V. 515. 111886.
26. Stojanova L.F., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Oxid. Comm. 2000. V. 23. № 2. P. 187.
27. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Novikov N.A., Nurmurodov T.Sh., Shiyan D.A., Nurullina N.M., Kharlampidi Kh.E., Tuntseva S.N., Stoyanov O.V. // App. Catal. A: Gen. 2022. V. 636. 118584.
28. Perkel A.L., Voronina S.G., Borkina G.G. // Rus. Chem. Bull., Int. Edd. 2018. V. 67. P. 1747.
29. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 5. С. 695. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh.E. // Kinet. Catal. 2007. V. 48. № 5. P. 649.)
30. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Усманова Ю.Х., Маслий А.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 776. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Usmanova Y.K., Masliy A.N., Kharlampidi K.E. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 796.)
31. Харлампики Х.Э., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Анисимова В.И., Суворова И.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 191. (Kharlampidi K.E., Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Anisimova V.I., Suvorova I.A. // Petrol. Chem. 2016. V. 56. № 2. С. 171.)
32. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э., Анисимова В.И., Суворова И.А. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 441. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi K.E., Anisimova V.I., Suvorova I.A. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 4. P. 434.)
33. Беляев В.А., Немцов М.С. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 3855.
34. Цепалов В.Ф., Шляпников В.Я. // Доклады АН СССР. 1959. Т. 124. № 4. С. 883.
35. Раевский О.А., Ярков А.В., Зубарева В.Е., Соловьев В.П., Завельский В.О., Батыр Д.Г. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2760.
36. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2000. 97 с.
37. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
38. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G. et al. Gaussian 16. Revision B.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2016.
39. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
40. Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 702. (Nurullina N.M., Batyrshin N.N., Kharlampidi K.E., Anisimova V.I., Suvorova I.A. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 6. P. 662.)
41. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. 363 с. (Hiraoka M. Crown compounds: their characteristics and applications. Elsevier Science Ltd, 1982. 275 p.)
42. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. II: учебник. М.: Изд-во МГУ, 1994. 624 с.
43. Усманова Ю.Х. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, Казан. нац. иссл. технол. ун-т, 2021. 156 с.
44. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с. (Burger. K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents: Experimental Methods for Their Investigation. Budapest: Akademiai Kiado, 1983.)

45. Вебер Э., Фёгтле Ф., Хильгенфельд Р., Зэнгер В., Крам Д.Дж., Трублад К.М., Блазиус Э., Янсен К.-П., Такаги М., Уэно К., Сникай С., Келлог Р., Манабе О., Зигер Х., Мюллер В.М., Гютише Ч.Д. Химия комплексов “гость–хозяин”. Синтез, структуры и применения. Москва: Мир, 1988. 511 с. (Host Guest Complex Chemistry macrocycles: Synthesis, Structures, Applications. Eds: F. Vögtle, E. Weber. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.)
46. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 485 с.

Crown Ether Complexes with Alkaline Earth Metal Chlorides – Catalysts for the Decomposition of Isopropylbenzene Hydroperoxide

N. M. Nurullina¹, *, Yu. Kh. Usmanova¹, E. A. Karalin¹, G. G. Elimanova¹, and Kh. E. Kharlampidi¹

¹Kazan National Research Technological University, 68 K. Marx St., Kazan, 420015 Russia

*e-mail: nyryllina@mail.ru

Kinetic and thermodynamic parameters of the decomposition of isopropylbenzene hydroperoxide in chlorobenzene in the presence of dibenzo-18-crown-6 ether (DBK) complexes with CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 have been experimentally obtained. The catalytic activity of alkaline earth metal compounds decreases in the series $\text{SrCl}_2\cdot\text{DBK} > \text{CaCl}_2\cdot\text{DBK} > \text{BaCl}_2\cdot\text{DBK}$. The formation of intermediate intermediates in the metal–complex–hydroperoxide system has been kinetically established. $\text{SrCl}_2\cdot\text{DBK}$ forms the strongest and most ordered structures with isopropylbenzene hydroperoxide, which decay at the highest rates. The formation of intermediate intermediates has been confirmed using quantum chemical modeling.

Keywords: dibenzo-18-crown-6 ether, isopropylbenzene hydroperoxide, catalytic decomposition, quantum chemical modeling, complexation

УДК 544.43+544.47

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО в СО₂ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О

© 2023 г. А. Ю. Путин^а, *, Е. А. Кацман^а, Л. Г. Брук^а

^аФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: putin@mirea.ru

Поступила в редакцию 25.10.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Исследована кинетика реакции окисления СО в СО₂ в системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О вне сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена. Получена кинетическая модель и предложен механизм реакции. Установлено влияние реакции гидрокарбоксилирования алкенов на реакцию окисления СО в СО₂ в сопряженном процессе, который был изучен ранее.

Ключевые слова: сопряженный процесс, окисление СО в СО₂, кинетическая модель, гидридный комплекс палладия, бромидные комплексы палладия(II), бромидные комплексы меди, гидрокарбоксилирование циклогексена

DOI: 10.31857/S0453881123040135, EDN: RRZVAO

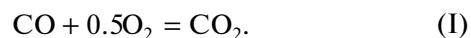
ВВЕДЕНИЕ

История изучения сопряженных процессов восходит ко второй половине XIX в., когда было замечено, что в некоторых случаях между протекающими реакциями существует не очевидная взаимосвязь — одна реакция не идет в отсутствие другой. Значительный вклад в развитие теории сопряженных реакций внес российский исследователь Н.А. Шилов, издавший в 1905 г. диссертацию “О сопряженных реакциях окисления” (М.: Типография Мамонтова, 1905 г., 304 с.). В этой работе были обобщены данные о взаимозависимости различных реакций окисления и сформулирован основной принцип такой взаимосвязи, определявшейся промежуточным продуктом, образующимся в первичной (базовой) реакции и участвующим во вторичной реакции. При этом новое стехиометрическое уравнение сопряженного процесса уже не имеет термодинамических и, как правило, кинетических ограничений [1, 2].

Теория сопряженных реакций может быть использована для разработки новых процессов и каталитических систем с целью синтеза нужных продуктов в мягких условиях с приемлемыми показателями [1, 2]. На основе данных о вероятных механизмах формирования целевых продуктов необходимо найти новый путь получения ключе-

вого интермедиата или катализатора, участвующего в последовательности стадий образования конечных продуктов из доступного сырья [3–6].

Одна из наиболее часто используемых базовых реакций — окисление монооксида углерода (реакция (I)), которая может служить источником различных интермедиатов, участвующих в процессах разного типа [2, 3]:



В частности, реакция (I) является базовой для сопряжения с реакцией гидрокарбоксилирования циклогексена (II), в ходе которой образуется циклогексанкарбоновая кислота:



Сопряженный процесс (реакции (I), (II)) протекает в каталитической системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О при атмосферном давлении и температуре 30°C [7, 8]. Исследована кинетика и предложен его механизм (схема 1) [8], основная идея которого заключается в том, что в результате реакции окисления СО образуется гидридный комплекс палладия, являющийся катализатором гидрокарбоксилирования циклогексена. Этот гидридный комплекс представляет собой ключевой интермедиат, ответственный за сопряжение окисления СО и гидрокарбоксилирования циклогексена. Целью настоящего исследования было уточнение механизма окисления СО в указанной выше системе.

Сокращения и обозначения: ТГФ — тетрагидрофуран; TSA — толуолсульфокислота; НХ — галоидоводород.

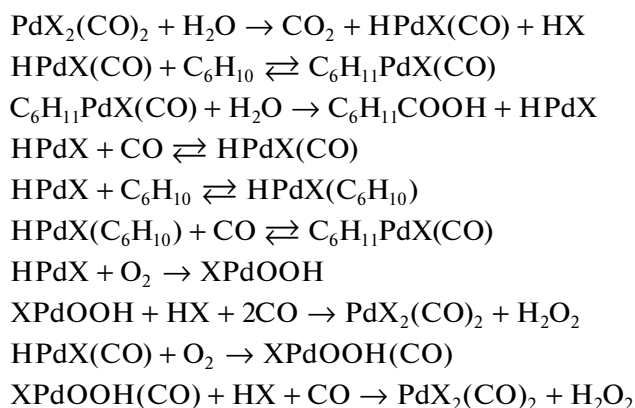


Схема 1. Механизм сопряженного процесса гидрокарбоксилирования [8].

Ранее кинетику и механизм гомогенного окисления монооксида углерода в каталитических системах на основе комплексов палладия исследовали в водных растворах [9–17] и в водно-органических системах [4, 5, 18, 19]. Практически общепринятыми ключевыми интермедиатами этого процесса считаются карбонильные комплексы палладия и гидросикарбонильные σ -металлоорганические соединения, содержащие группу $-\text{PdCOOH}$.

Для достижения указанной цели в каталитической системе $\text{PdBr}_2-\text{CuBr}_2-\text{TGF}-\text{H}_2\text{O}$ изучена кинетика реакции окисления монооксида углерода вне сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена (в отсутствие циклогексена). Результаты данного исследования позволяют сравнить кинетические закономерности реакции (I) вне сопряженного процесса с таковыми в сопряжении с реакцией (II) [8] и оценить влияние реакции гидрокарбоксилирования циклогексена (II) (и других алкенов) на реакцию окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические эксперименты проводили в проточном по газу, термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием газовой и жидкой фаз. Варьирование объема каталитического раствора в отдельных экспериментах позволило подтвердить протекание процесса в кинетической области. Состав газовой фазы анализировали методом газовой хроматографии [5] на приборе ЛХМ-8МД (“Хроматограф”, Россия).

Скорость образования диоксида углерода рассчитывали на основании результатов анализа состава газа на выходе из реактора после установления стационарного режима процесса по следующей формуле (1):

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{v C_{\text{CO}_2}}{22.4 V_{\text{кат}}}, \quad (1)$$

где v – объемный поток газа на выходе из реактора при н. у., л/ч; C_{CO_2} – объемная доля CO_2 в газе; 22.4 – молярный объем при н. у., л/моль; $V_{\text{кат}}$ – объем каталитического раствора, л; R_{CO_2} – скорость образования CO_2 , моль $\text{л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

Исследование зависимости скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 проводили, заменяя часть одного реагента в газовой смеси инертном (N_2) при постоянном парциальном давлении второго реагента.

Используя авторский пакет программ “Кинетика” Е.А. Кацмана и А.С. Беренблума [20], выполняли обработку кинетических данных с учетом парциальных давлений CO и O_2 в выходящей из реактора смеси после установления стационарного режима.

С применением указанного пакета программ рассчитывали среднеквадратичные относительные погрешности описания результатов экспериментов (2) для количественной оценки степени совпадения расчетных и экспериментальных данных для каждой модели:

$$\sigma = \sigma_3 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_{i3} - R_{ip}}{R_{i3} \sigma_{i3}} \right)^2}, \quad (2)$$

где σ – среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента моделью (%); σ_3 – погрешность результатов эксперимента (10%); R_{i3} , R_{ip} – экспериментальные и расчетные значения скоростей образования CO_2 соответственно; N – число опытов.

При $R_{i3} \leq 0.05$ абсолютная погрешность определения экспериментальной величины скорости образования $\text{CO}_2 - R_{i3} \sigma_{i3}$ – задается в виде постоянного значения ($0.05 \times 0.1 = 0.005$), т.е. $R_{i3} = \pm 0.005$. При $R_{i3} > 0.05$ погрешность рассчитывается как $0.1 R_{i3}$, т.е. как постоянная относительная погрешность 10%.

Если полученная среднеквадратичная относительная погрешность описания результатов эксперимента рассматриваемой моделью не превышает или равна погрешности измерений эксперимента (10%), считаем, что данная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Выбор условий для исследования кинетики реакции окисления СО в СО₂

Изучение кинетики сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена проводили при концентрации бромид палладия(II) 0.005 моль/л, концентрации бромид меди(II) 0.015 моль/л, концентрации воды 0.6 моль/л [8]. Поэтому мы планировали исследовать законо-

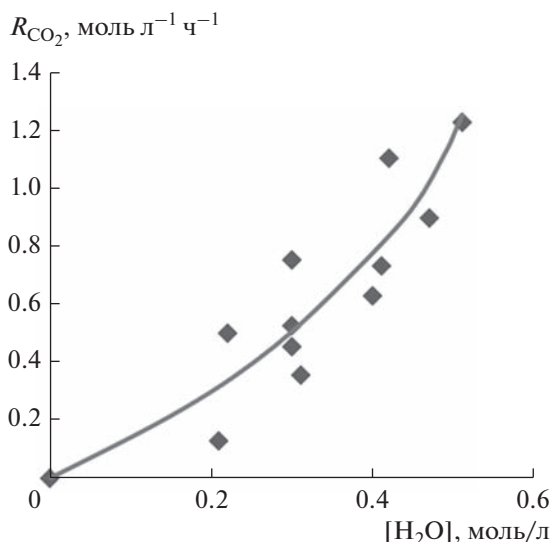


Рис. 1. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации H_2O . Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, исходное отношение $\text{CO} : \text{O}_2 \approx 1 : 1$.

мерности реакции окисления монооксида углерода в вышеприведенных условиях. Опыты по определению влияния концентрации воды на скорость образования CO_2 , выполненные в диапазоне $[\text{H}_2\text{O}] < 0.6$ моль/л, показали, что в этих условиях результаты плохо воспроизводились, а полученные величины R_{CO_2} имели большие значения (рис. 1), что неблагоприятно для исследования кинетики из-за большой вероятности воздействия диффузионных факторов. Поэтому эксперименты с использованием воды в концентрации $[\text{H}_2\text{O}] > 0.6$ моль/л не проводили.

Для улучшения воспроизводимости результатов следующим этапом было снижение $[\text{PdBr}_2]$ до 0.002 моль/л в каталитической системе. Так как в ходе предыдущих опытов наблюдали большой унос тетрагидрофурана, в исследуемую систему ввели γ -бутиролактон (10 об. %) для уменьшения летучести растворителя. При изучении влияния $[\text{H}_2\text{O}]$ на R_{CO_2} в системе $\text{PdBr}_2\text{—CuBr}_2\text{—ТГФ—H}_2\text{O}$ при $[\text{PdBr}_2] = 0.002$ моль/л, $[\text{CuBr}_2] = 0.015$ моль/л, добавлении γ -бутиролактона (10 об. %) обнаружено (рис. 2), что при концентрации воды свыше ~ 0.35 моль/л также получается довольно большой разброс экспериментальных точек. Поэтому исследование кинетики реакции в данной системе осуществляли при $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.3 \text{ M}$.

Таким образом, для изучения кинетических закономерностей реакции окисления CO в CO_2 были выбраны следующие условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.002 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.3 \text{ M}$. Объем каталитического раствора составлял 10 мл (9 мл тетрагидрофурана, 1 мл γ -бутиролактона).

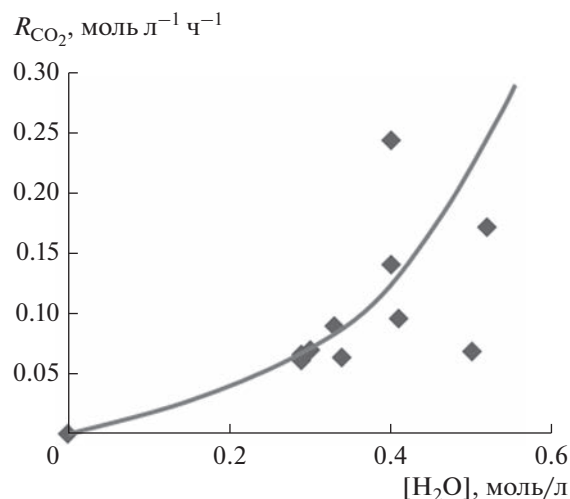


Рис. 2. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации H_2O . Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.002 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, исходное отношение объемов $\text{CO} : \text{O}_2 \approx 1 : 1$.

Изучение влияния концентрации кислоты на скорость образования CO_2

Так как рассматриваемые гипотезы о механизме окисления монооксида углерода обычно предполагают гетеролитическое расщепление молекулы H_2O с выделением H^+ , то возникает необходимость исследования влияния концентраций различных сильных протонных кислот. Изучение воздействия кислотности среды на протекание сопряженного процесса, которое проводили при помощи добавок серной кислоты и толуолсульфокислоты, показало, что скорости образования диоксида углерода и циклогексанкарбоновой кислоты в ходе сопряженного процесса гидрокарбоксилирования циклогексена практически не зависят от добавки этих кислот [8].

Для решения вопроса о роли кислот в изучаемом процессе использовали добавки толуолсульфокислоты (TSA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности реакции окисления CO в CO_2

Скорость образования диоксида углерода возрастает с увеличением парциальных давлений и монооксида углерода, и кислорода (рис. 3, 4).

Добавление TSA в исследуемую систему (увеличение $[\text{H}^+]$) незначительно изменяет скорость образования CO_2 (рис. 5).

Выдвижение и дискриминация гипотез о механизме

Для построения адекватной кинетической модели и дискриминации гипотез о механизмах ре-

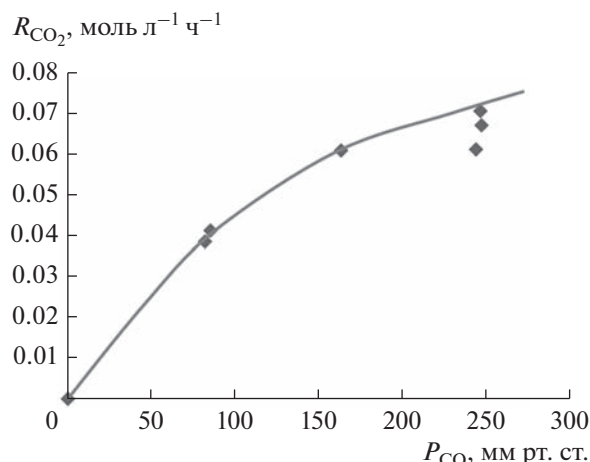


Рис. 3. Зависимость скорости образования СО₂ от парциального давления СО. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{O_2} ≈ 254 мм рт. ст.

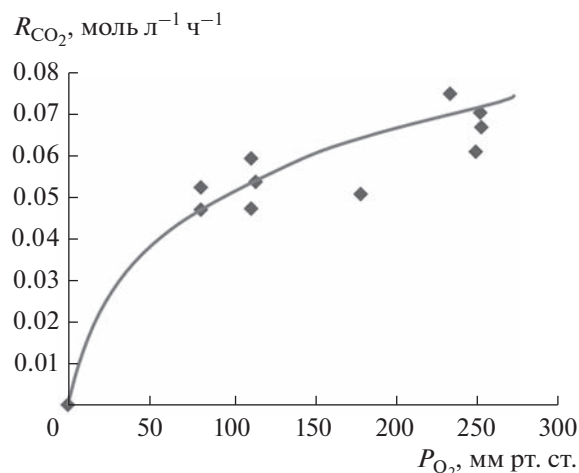


Рис. 4. Зависимость скорости образования СО₂ от парциального давления О₂. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{CO} ≈ 248 мм рт. ст.

акций использована информация о состоянии компонентов каталитической системы, полученная методами УФ- и ИК-спектроскопии. Ранее было показано, что в системе PdBr₂–LiBr–ТГФ при низкой концентрации бромида лития ([LiBr] ≈ 0.048 М) преобладают катионный комплекс PdBr⁺ и нейтральный комплекс PdBr₂ [21]. Данные об изменении распределения бромидных комплексов меди при варьировании концентрации бромида лития [7] указывают на то, что в системе CuBr₂–ТГФ преимущественно присутствует комплекс CuBr₂. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в исходной каталитической системе карбонилирования алкенов PdBr₂–CuBr₂–ТГФ в основном содержатся комплексы PdBr⁺, PdBr₂, CuBr₂. В реакционной системе в условиях сопряженного процесса гидрокарбоксилирования алкенов присутствует карбонильный комплекс Pd(II), предположительно, координирующий и алкен [7, 8]. Медь в этих условиях находится главным образом в виде соединений меди(I) [7, 8]. На основании литературных данных о возможных механизмах окисления монооксида углерода [4, 5, 22] сформулированы две основные гипотезы о механизме превращения СО в СО₂:

- 1) “раздельный” механизм, в котором О₂ непосредственно не участвует в образовании СО₂;
- 2) “слитный” механизм, в котором О₂ принимает непосредственное участие в распаде гидроксикарбонильных комплексов палладия с образованием СО₂.

Используя полученные спектральные данные [7, 8, 21], мы записали механизмы с участием соединений Pd(II). Так как скорость образования СО₂ практически не зависит от [Н⁺] (рис. 5), в

рассматриваемых механизмах предполагается, что галоидоводород (НХ) выделяется в необратимой стадии.

Роль бромида меди(II) заключается в улучшении растворимости бромида палладия в растворе, предотвращении образования палладиевой черни, уменьшении количества побочных продуктов [22]. Медь не включена в рассматриваемые механизмы, поскольку она, возможно, участвует в процессе, происходящем за лимитирующей стадией и в стадиях, не входящих в основной каталитический цикл.

“Раздельный” механизм. “Раздельный” механизм (схема 2) аналогичен хорошо изученному механизму окисления алкенов в близкой по со-

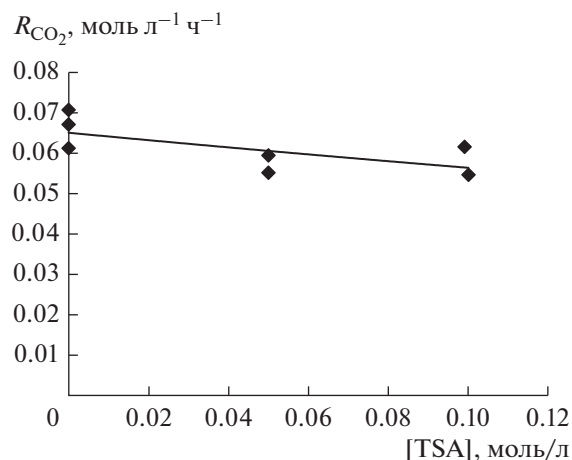


Рис. 5. Зависимость скорости образования СО₂ от [TSA]. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, исходное объемное соотношение СО : О₂ ≈ 1 : 1.

ставу полифункциональной системе [23, 24]. Функция палладия(II) заключается в окислении CO в CO₂, а функция меди(II) и кислорода – в регенерации активной формы палладия(II). В случае реализации этого механизма скорость процесса не должна зависеть от концентрации (парциального давления) кислорода (более сложные варианты этого механизма рассмотрены ниже).

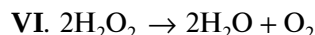
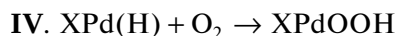
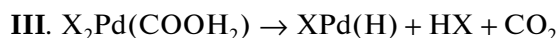
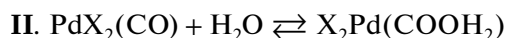
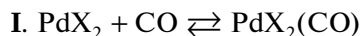


Схема 2. “Раздельный” механизм превращения CO в CO₂.

Введем следующие обозначения: $\text{PdX}_2(\text{CO}) \equiv \text{X}_1$, $\text{X}_2\text{Pd}(\text{COOH}_2) \equiv \text{X}_2$, $\text{XPd}(\text{H}) \equiv \text{X}_3$, $\text{XPdOOH} \equiv \text{X}_4$; K_1 , K_2 – константы равновесия стадий I и II соответственно; k_3 , k_4 , k_5 – константы скорости стадий III, IV, V соответственно.

Скорость образования CO₂ определяется скоростью лимитирующей стадии III (схема 2):

$$R_{\text{CO}_2} = w_3 = k_3 C_{\text{X}_2}. \quad (3)$$

С применением принципа квазистационарности по интермедиатам и принципа квазиравновесия для стадий I и II получены два кинетических уравнения.

Исходя из материального баланса по катализатору (уравнение (4)), в котором учтены свободная форма PdX₂ и все интермедиаты, кроме гидридного комплекса палладия (X₃),

$$[\text{PdX}_2]_{\Sigma} = [\text{PdX}_2] + C_{\text{X}_1} + C_{\text{X}_2} + C_{\text{X}_4}, \quad (4)$$

получено следующее выражение для скорости образования диоксида углерода (уравнение (5)):

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}}}{D}, \quad (5)$$

где

$$D = 1 + \left(K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} \right) P_{\text{CO}}.$$

Уравнение (5) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^H P_{\text{CO}}}{1 + k_2^H P_{\text{CO}}}, \quad (6)$$

где

$$k_1^H = k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^H = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

k_1^H и k_2^H – эффективные (наблюдаемые) константы.

Исходя из материального баланса по палладию (уравнение (7)), в которое включены свободная форма PdX₂ и все интермедиаты (включая гидридный комплекс палладия (X₃)), получено второе кинетическое уравнение (8).

$$[\text{PdX}_2]_{\Sigma} = [\text{PdX}_2] + C_{\text{X}_1} + C_{\text{X}_2} + C_{\text{X}_3} + C_{\text{X}_4}, \quad (7)$$

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{D}, \quad (8)$$

где

$$D = P_{\text{O}_2} + \left(K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} \right) \times \\ \times P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2} + k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 P_{\text{CO}}.$$

Уравнение (8) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2} + k_2^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2} + k_3^H P_{\text{CO}}}, \quad (9)$$

где

$$k_1^H = k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^H = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{k_3 k_4}{k_5 C_{\text{HX}}} K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$k_3^H = k_3 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1;$$

k_1^H, k_2^H, k_3^H – эффективные (наблюдаемые) константы.

Выведенные на основе “раздельного” механизма кинетические уравнения (6) и (9) использованы для обработки экспериментальных данных, определения расчетных зависимостей скорости образования CO₂ от парциальных давлений CO и O₂. Вычисленные значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента приведены в табл. 1.

Кинетическая модель № 1 (уравнение (6)) плохо соответствует экспериментальным данным. Результаты экспериментов свидетельствуют о существенном влиянии парциального давления кислорода на скорость образования диоксида углерода (рис. 4), но в соответствии с кинетической моделью (№ 1) скорость образования CO₂ не должна зависеть от указанного параметра, поэтому эту модель можно исключить из дальнейшего рассмотрения.

Кинетическая модель № 2 (уравнение (9)) удовлетворительно описывает экспериментальные данные, однако она получена при допущении о существенном вкладе гидридного комплекса палладия XPdH в материальный баланс по катализатору (7). Комплекс XPd(H) не содержит в исследуемой системе стабилизирующих лигандов и, по

Таблица 1. Значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента в случае “раздельного” механизма

Кинетическая модель	Уравнение	Десятичные логарифмы эффективных констант	Среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента
№ 1	(6)	$\lg(k_1^H) = -2.890 \pm 0.125$ $\lg(k_2^H) = -1.724 \pm 0.152$	14.2%
№ 2	(9)	$\lg(k_1^H) = -3.062 \pm 0.093$; $\lg(k_2^H) = -2.173 \pm 0.169$; $\lg(k_3^H) = -0.204 \pm 0.114$	9.43%

имеющимся данным, обладает высокой реакционной способностью. Невероятно, что в системе присутствует этот комплекс в таком количестве, которое способно внести существенный вклад в материальный баланс по палладию. Указанный комплекс не удавалось обнаружить в гомогенных системах гидрокарбоксилирования ацетилена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии даже в отсутствие кислорода [25]. Поэтому и эту модель можно исключить из числа реалистичных моделей изучаемой реакции.

“Слитный” механизм. Основанием для рассмотрения слитного механизма (схема 3) являются, в частности, данные, полученные при исследовании механизма низкотемпературного окисления СО на гетерогенном катализаторе PdCl₂–CuCl₂/Al₂O₃ [26, 27]. Было показано методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), что карбонильные комплексы палладия быстро распадаются с образованием СО₂ при контакте с кислородом. Медь(I), которая образуется в ходе процесса, возможно, активирует кислород [26, 27].

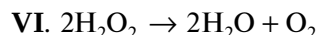
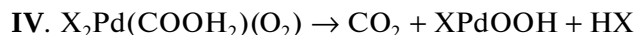
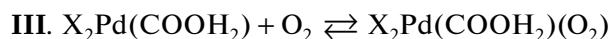
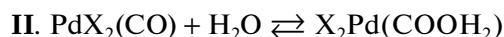
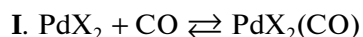


Схема 3. “Слитный” механизм превращения СО в СО₂.

Введем следующие обозначения: $\text{PdX}_2(\text{CO}) \equiv \text{X}_1$, $\text{X}_2\text{Pd}(\text{COOH}_2) \equiv \text{X}_2$, $\text{X}_2\text{Pd}(\text{COOH}_2)(\text{O}_2) \equiv \text{X}_3$; K_1 , K_2 , K_3 – константы равновесия стадий I, II, III соответственно; k_2 , k_{-2} , k_3 , k_{-3} , k_4 , k_5 – константы скорости соответствующих стадий.

Скорость образования СО₂ (уравнение (10)) определяется скоростью лимитирующей стадии IV (схема 3):

$$R_{\text{CO}_2} = w_4 = k_4 C_{\text{X}_3}. \quad (10)$$

Получены два кинетических уравнения с использованием принципа квазистационарности по интермедиатам и допущения о квазиравновесии стадий. Для вывода первого уравнения приняли квазиравновесной первую стадию (см. схема 3). Для вывода второго уравнения в рамках “слитного” механизма квазиравновесными приняты стадии I, II, III.

Уравнение материального баланса (11) выглядит следующим образом:

$$[\text{PdX}_2]_{\Sigma} = [\text{PdX}_2] + C_{\text{X}_1} + C_{\text{X}_2} + C_{\text{X}_3}. \quad (11)$$

Полученное при условии квазиравновесия первой стадии кинетическое уравнение (12) выглядит следующим образом:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_4 k_3 k_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{D}, \quad (12)$$

где

$$D = 1 + \left(\frac{k_4 k_3}{k_{-2}(k_{-3} + k_4)} \right) P_{\text{O}_2} + (K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}}) P_{\text{CO}} + \frac{K_1 k_3 k_4 + K_1 K_2 k_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(k_{-3} + k_4)} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}.$$

Уравнение (12) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{1 + k_2^H P_{\text{O}_2} + k_3^H P_{\text{CO}} + k_4^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}, \quad (13)$$

где

$$k_1^H = k_4 k_3 k_2 C_{\text{H}_2\text{O}} K_1 [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^H = \frac{k_4 k_3}{k_{-2}(k_{-3} + k_4)};$$

$$k_3^H = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$k_4^H = \frac{K_1 k_3 k_4 + K_1 K_2 k_3 C_{\text{H}_2\text{O}}}{(k_{-3} + k_4)};$$

Таблица 2. Значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента в случае “слитного” механизма

Кинетическая модель	Уравнение	Десятичные логарифмы эффективных констант	Среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента
№ 3	(13)	$\lg(k_1^H/k_3^H) = -2.859 \pm 0.100$ $\lg(k_2^H/k_3^H) = 0.204 \pm 0.114$ $\lg(k_4^H/k_3^H) = -1.969 \pm 0.172$	9.43%
№ 4	(15)	$\lg(k_1^H) = -5.350 \pm 0.078$; $\lg(k_2^H) = -10$; $\lg(k_3^H) = -4.284 \pm 0.115$	10.8%

$k_1^H, k_2^H, k_3^H, k_4^H$ — эффективные (наблюдаемые) константы.

Выведенное при условии квазиравновесия первых трех стадий кинетическое уравнение (14) выглядит следующим образом:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} [\text{PdX}_2]_{\Sigma} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{D}, \quad (14)$$

где

$$D = 1 + (K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}}) P_{\text{CO}} + K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}.$$

Уравнение (14) перепишем в следующем виде:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}{1 + k_2^H P_{\text{CO}} + k_3^H P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}}, \quad (15)$$

где

$$k_1^H = k_4 K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}} [\text{PdX}_2]_{\Sigma};$$

$$k_2^H = K_1 + K_1 K_2 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$k_3^H = K_1 K_2 K_3 C_{\text{H}_2\text{O}};$$

k_1^H, k_2^H, k_3^H — эффективные (наблюдаемые) константы.

Выведенные на основе “слитного” механизма кинетические уравнения (13 и 15) использованы для обработки экспериментальных данных, определения расчетных зависимостей скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 . Вычисленные значения десятичных логарифмов эффективных констант и среднеквадратичной погрешности описания результатов эксперимента указаны в табл. 2.

По кинетическому уравнению (13) (кинетическая модель № 3) получены расчетные зависимости скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 , которые представлены на рис. 6, 7. Точность определения эффективных

констант в указанной модели непосредственно оценить не удалось. Вычислены десятичные логарифмы отношений констант (табл. 2). Эта модель (кинетическая модель № 3) удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

По кинетическому уравнению (15) (кинетическая модель № 4) установлены расчетные зависимости скорости образования CO_2 от парциальных давлений CO и O_2 , которые приведены на рис. 8, 9. Среднеквадратичная погрешность описания результатов эксперимента этой моделью составляет 10.8% (табл. 2), что немного превышает погрешность эксперимента (10%). Эффективная константа k_2^H — незначимая величина (табл. 2).

Таким образом, в рамках “слитного” механизма из кинетических моделей № 3 и № 4 экспериментальные данные лучше описывает кинетическая модель № 3 (уравнение (13)). Поскольку мы

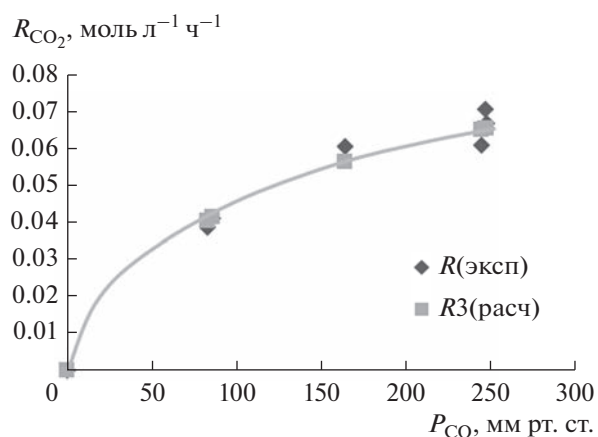


Рис. 6. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования CO_2 от парциального давления CO . Условия: $[\text{PdBr}_2] = 0.002 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0.3 \text{ M}$, $P_{\text{O}_2} \approx 254 \text{ мм рт. ст.}$ Кинетическая модель № 3.

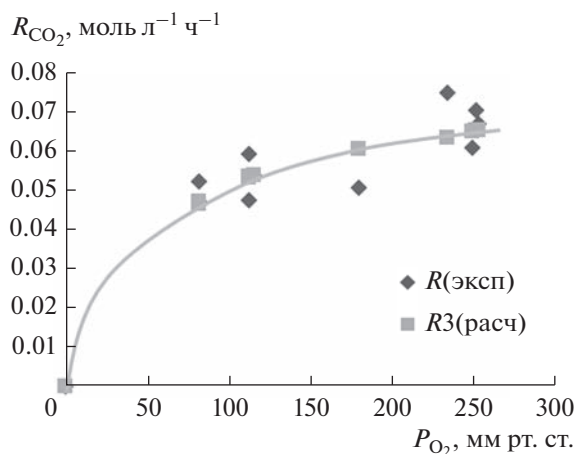


Рис. 7. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования СО₂ от парциального давления О₂. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{CO} ≈ 248 мм рт. ст. Кинетическая модель № 3.

отклонили модели, полученные на основе раздельного механизма по причинам, указанным выше, то можно сделать вывод о том, что реакция окисления СО в СО₂ вне сопряженного процесса гидрокарбоксилирования алкенов в основном протекает по “слитному” механизму (схема 3).

Влияние реакции гидрокарбоксилирования алкенов на реакцию окисления СО в СО₂

Добавление алкенов в реакционную систему сильно снижает скорость образования СО₂ (рис. 10, 11). Рассмотрим детально зависимость скорости образования СО₂ от времени при введении в реакционную систему этилена (рис. 11). Через 30 мин после начала подачи С₂Н₄ скорость образования СО₂ снизилась примерно в 5 раз. После прекращения подачи С₂Н₄ этот показатель увеличился и достиг практически того же значения, которое было до добавления алкена в систему. Следовательно, уменьшение скорости образования СО₂ при введении алкенов обусловлено появлением цикла гидрокарбоксилирования алкена и связыванием палладия в интермедиаты этого маршрута, а СО₂ преимущественно получается по другому маршруту, в котором О₂ непосредственно не участвует (схема 1) [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кинетических закономерностей реакции окисления СО в СО₂ в каталитической системе PdBr₂–CuBr₂–ТГФ–Н₂О в отсутствие алкенов показало, что скорость образования диоксида углерода зависит и от парциального давления мо-

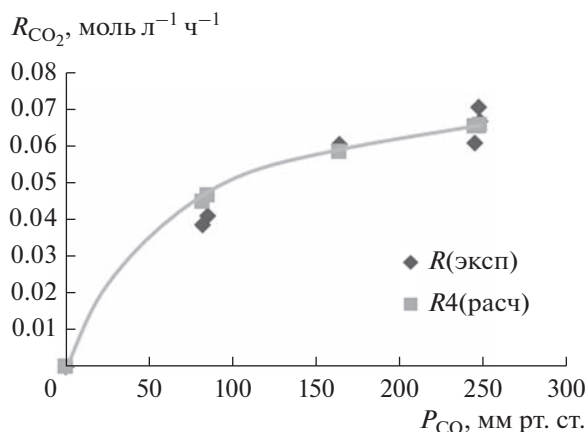


Рис. 8. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования СО₂ от парциального давления СО. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{O₂} ≈ 254 мм рт. ст. Кинетическая модель № 4.

ноксида углерода, и от парциального давления кислорода (рис. 3, 4). Установлено, что наиболее вероятным механизмом реакции окисления СО в СО₂ (вне сопряженного процесса) является “слитный” механизм (схема 3), в котором кислород непосредственно принимает участие в образовании диоксида углерода, т.е. при воздействии кислорода на гидроксикарбонильные комплексы палладия происходит их быстрый распад с выделением СО₂ (III и IV стадия слитного механизма). Этот вариант механизма предполагает переход кислорода, входящего в молекулу О₂, в гидропероксид палладия.

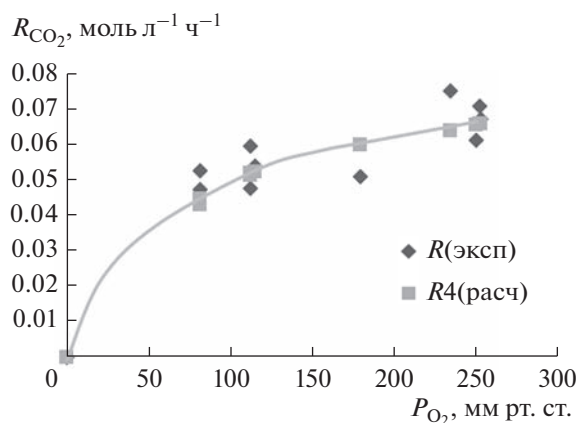


Рис. 9. Экспериментальная и расчетная зависимости скорости образования СО₂ от парциального давления О₂. Условия: [PdBr₂] = 0.002 М, [CuBr₂] = 0.015 М, [Н₂О] ≈ 0.3 М, P_{CO} ≈ 248 мм рт. ст. Кинетическая модель № 4.

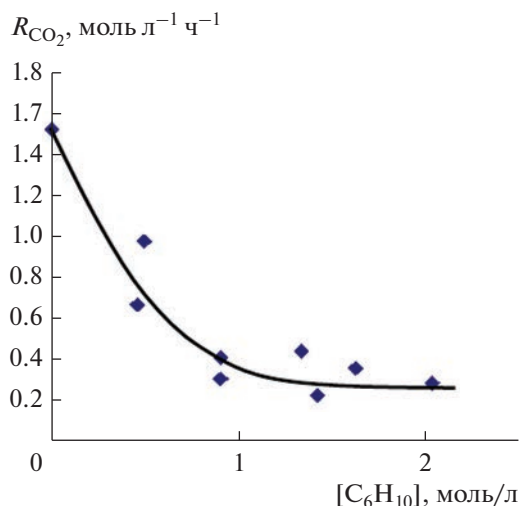


Рис. 10. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации циклогексена [8]. Условия: ТГФ, 30°C , $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.6 \text{ M}$, исходное соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 \approx 1 : 1$.

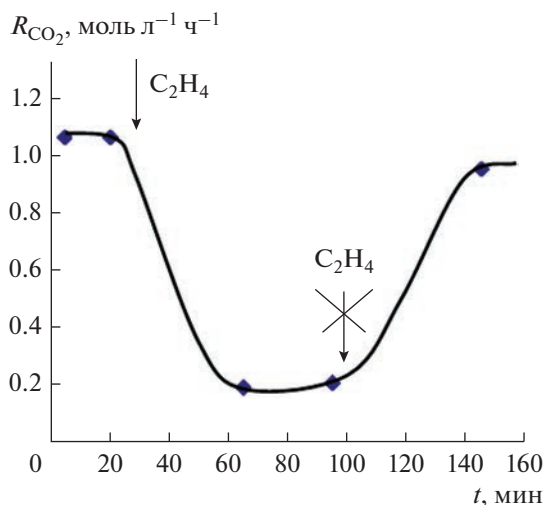


Рис. 11. Зависимость скорости образования CO_2 от концентрации этилена. Условия: ТГФ, 30°C , $[\text{PdBr}_2] = 0.005 \text{ M}$, $[\text{CuBr}_2] = 0.015 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = \text{M}$, исходное соотношение $\text{CO} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 \approx 1 : 1 : 1$.

Влияние реакции гидрокарбоксилирования алкенов на окисление CO обусловлено связыванием палладия алкеном в цикле гидрокарбоксилирования. Поэтому в сопряженном процессе образование CO_2 преимущественно протекает по другому маршруту, в котором O_2 непосредственно не участвует (схема 1) [8].

Необходимо отметить сходство механизма окисления CO в гомогенной системе с ранее изученным механизмом того же процесса в газовой фазе на катализаторе $\text{PdCl}_2\text{--CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [26, 27].

И в том, и в другом случае ключевую роль играют гидроксикарбонильные комплексы палладия, наблюдается высокий порядок по концентрации (парциальному давлению) воды и участие кислорода в распаде гидроксикарбонильных комплексов палладия. По нашему мнению, это свидетельствует о реализации аналогичных стадий и механизмов в случае гомогенного и гетерогенного катализа окисления CO с участием систем $\text{PdX}_2\text{--CuX}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: Академкнига, 2008. 918 с.
2. Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275. (Bruck L.G., Temkin O.N. // Kinet. Catal. 2016. V. 57. № 3. P. 277.)
3. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 103.
4. Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Вестн. МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 63.
5. Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С., Тимашова Е.А., Букина Е.Ю., Одинцов К.Ю., Ошанина И.В. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702. (Bruck L.G., Temkin O.N., Abdullaeva A.S., Timashova E.A., Bukina E.Yu., Odintsov K.Yu., Oshanina I.V. // Kinet. Catal. 2010. V. 51. № 5. P. 678.)
6. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Родионова А.С. // Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 1. С. 29. (Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Rodionova A.S. // Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. № 1. P. 29. (Russ., Eng.))
7. Путин А.Ю., Букина Е.Ю., Кацман Е.А., Трунилина К.В., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 480. (Putin A.Yu., Bukina E.Yu., Katsman E.A., Trunilina K.V., Oshanina I.V., Bruck L.G., Temkin O.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 3. P. 465.)
8. Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В., Закейм А.Ю., Кацман Е.А., Шишилов О.Н., Ахмадуллина Н.С., Ошанина И.В., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373. (Putin A.Yu., Bychkova E.Yu., Trunilina K.V., Zakgeim A.Y., Katsman E.A., Shishilov O.N., Oshanina I.V., Temkin O.N., Bruck L.G., Akhmadullina N.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 3. P. 359.)
9. Golodov V.A., Sheludiyakov Yu.L., Di R.I., Fokanov V.K. // Kinet. Catal. 1977. V. 18. № 1. P. 193.
10. Sheludiyakov Yu.L., Golodov V.A. // J. Mol. Catal. 1980. V. 7. № 3. P. 383.
11. Голодов В.А., Куksenko Е.Л., Танеева Г.В. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. С. 248.

12. Голодов В.А., Куксенко Е.Л., Танеева Г.В., Алексеев А.М., Геминова М.В. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 2. С. 268.
13. Грузинская Н.Г., Джумакаева Б.С., Голодов В.А. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 2. С. 211.
14. Шестакова В.С., Куперман А.Ф., Брайловский С.М., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 370.
15. Golodov V.A., Glubokovskikh N.G., Taneeva G.V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. № 1–2. P. 101.
16. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Шестакова В.С., Куперман А.Ф. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1146.
17. Golodov V.A., Jumaikava B.S. // J. Mol. Catal. 1986. V. 35. № 3. P. 309.
18. Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Темкин О.Н., Калия О.Л. // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 6. С. 76. (Oshanina I.V., Goloborod'ko S.I., Robinova E.A., Rusnak I.N., Nikiforov S.A., Prokhorov S.A., Temkin O.N., Kaliya O.L. // Fine Chem. Technol. 2019. V. 14. № 6. P. 76.)
19. Шамсиев Р.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 4. С. 647. (Shamsiev R.S. // Russ. Chem. Bull. V. 69. № 4. P. 647.)
20. Кацман Е.А., Беренблум А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение. Москва: МИТХТ им. Ломоносова, 2010.
21. Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 4. С. 654. (Putin A.Yu., Katsman E.A., Temkin O.N., Bruk L.G. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 4. P. 697.)
22. Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Ошанина И.В. // Вестн. МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.
23. Моисеев И.И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970. 242 с.
24. Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 595. (Temkin O.N. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. № 5. P. 663.)
25. Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Bruk L.G., Temkin O.N. // J. Mol. Catal. 1995. V. 104. P. 9.
26. Брук Л.Г., Устюгов А.В., Кацман Е.А., Исхакова Л.Д., Ошанина И.В., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 196. (Bruk L.G., Ustyugov A.V., Katsman E.A., Oshanina I.V., Temkin O.N., Iskhakova L.D., Tkachenko O.P., Kustov L.M. // Kinet. Catal. 2017. V. 58. № 2. P. 179.)
27. Bruk L., Titov D., Ustyugov A., Zubavichus Y., Chernikova V., Tkachenko O., Kustov L., Murzin V., Oshanina I., Temkin O. // Nanomaterials. 2018. V. 8. № 4. 217.

Kinetics and Mechanism of the CO Oxidation to CO₂ in the PdBr₂–CuBr₂–THF–H₂O Catalytic System

A. Yu. Putin¹*, E. A. Katsman¹, and L. G. Bruk¹

¹MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies),
86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

*e-mail: putin@mirea.ru

The kinetics of the CO oxidation to CO₂ in the PdBr₂–CuBr₂–THF–H₂O system was studied outside the coupled process of cyclohexene hydrocarboxylation. The kinetic model was obtained and the reaction mechanism was proposed. The influence of the hydrocarboxylation reaction of alkenes on the CO oxidation to CO₂ was established in the coupled process which has been previously studied.

Keywords: coupled process, CO oxidation to CO₂, kinetic model, palladium hydride complex, palladium(II) bromide complexes, copper bromide complexes, cyclohexene hydrocarboxylation

MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ ФОТО-ФЕНТОНА

© 2023 г. П. А. Мацкан^а, *, Е. В. Евдокимова^а, Г. В. Мамонтов^а

^аФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: pmackan2002@gmail.com

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Получены пористые композиты на основе металлоорганического каркаса MIL-100(Fe) и природного материала диатомита. Композиты характеризуются удельной поверхностью 322 и 441 м²/г и иерархической пористой структурой, представленной широкими порами исходного диатомита и узкими мезо- и микропорами сформированных частиц MIL-100(Fe). Изучено влияние подхода к синтезу на структуру композитов и каталитические свойства в реакции фотокаталитического разложения фенола. В композите, приготовленном с предварительной пропиткой диатомита раствором нитрата железа, частицы MIL-100(Fe) формируются в основном внутри пор диатомита. Образцы композитов проявляют каталитическую активность в разложении фенола в реакции фото-Фентона. Наибольшей активностью обладает образец, синтезированный без предварительной пропитки диатомита, для которого характерно формирование частиц MIL-100(Fe) преимущественно на внешней поверхности диатомита.

Ключевые слова: MIL-100(Fe), диатомит, иерархическая структура, гетерогенный фото-Фентон, фенол

DOI: 10.31857/S045388112304007X, **EDN:** RRBHNU

ВВЕДЕНИЕ

В сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, коксохимических и нефтехимических производств, предприятий фармацевтической, пластмассовой, деревообрабатывающей, лакокрасочной и целлюлозно-бумажной промышленности присутствуют фенолы, являющиеся высокотоксичными соединениями. Сброс вод, содержащих фенолы, в открытые водоемы может повлечь за собой печальные последствия, поэтому для очистки воды от фенолов применяют адсорбцию на активированных углях, экстракцию неполярными растворителями, очистку ионообменными смолами и другие подходы [1].

Один из наиболее эффективных способов очистки сточных вод — разложение загрязнителей

пероксидом водорода. Само по себе окисление органических соединений в присутствии H₂O₂ протекает медленно, однако добавление солей переходных металлов, обычно содержащих ионы железа, значительно ускоряет процесс. Такую реакцию называют реакцией Фентона. Преимущество использования реакции Фентона состоит в том, что данный метод является высокоэффективным для разложения органических соединений и малозатратным. Однако он не лишен недостатков — это гомогенный каталитический процесс и, следовательно, отделение катализатора от реакционной смеси затруднено, кроме того, ограничен диапазон pH, в котором каталитическая система будет устойчива и активна [2]. Применение гетерогенных катализаторов Фентона способствует устранению вышеуказанных проблем [3]. Дополнительное облучение полупроводниковых катализаторов светом запускает процесс фото-Фентона, за счет которого происходит ускорение разложения органических загрязнителей.

В качестве гетерогенного катализатора окисления фенола в реакции Фентона в настоящей работе используется металлоорганический координационный полимер (МОКП) — MIL-100(Fe), сформированный кластерами оксида железа и

Сокращения и обозначения: МОКП — металлоорганический координационный полимер; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; ТГ — термогравиметрия; ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия; РФА — рентгенофазовый анализ; БЭТ — метод Брунауэра–Эмметта–Теллера; $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная площадь поверхности; $S_{\text{микро}}$ — удельная площадь поверхности микропор, $S_{\text{внешн}}$ — удельная площадь внешней поверхности (без удельной поверхности микропор); $V_{\text{общ}}$ — общий объем пор; $V_{\text{микро}}$ — объем микропор.

тримезиновой кислотой [4]. Возможность участия MIL-100(Fe) в процессе фото-Фентона обусловлена наличием в структуре кластеров FeO_x , хорошо поглощающих видимый свет из-за склонности к генерации фотогенерированных электронов и дырок [5]. МОКП имеют большую площадь поверхности и, соответственно, высокую сорбционную способность. Однако микропористая структура МОКП накладывает ограничения на взаимодействие катализатора с крупными молекулами загрязнителей, в частности фенолов. Чтобы свести к минимуму диффузионные ограничения при адсорбции и катализе, в структуру МОКП добавляют мезопоры и макропоры, применяя различные подходы [6]. Одним из таких подходов является комбинирование МОКП с пористыми материалами для увеличения дисперсности МОКП [7].

В представленной работе в качестве такого пористого материала-подложки предлагается использовать диатомит. Диатомит – это природный оксиднокремниевый материал, образованный панцирями диатомовых водорослей, обладающий уникальной структурой, состоящей из широких мезо и макропор [8]. Из-за своей высокой доступности, низкой стоимости, экологической безопасности и вместе с тем уникальной развитой мезо-макропористой структуры диатомит широко применяется во многих областях: сельском хозяйстве [9], строительстве [10], фильтрации [11, 12], а также может служить основой для получения иерархических композитов [13–15], в частности при комбинировании с МОКП [16].

В связи с этим целью настоящей работы является создание иерархических пористых материалов на основе MIL-100(Fe) и диатомита, применение нового подхода к их синтезу путем предварительной пропитки диатомита раствором прекурсора, изучение структуры полученных образцов композитов, а также исследование каталитических свойств MIL-100(Fe) и композитов MIL-100(Fe)/диатомит в реакции фотокаталитического разложения фенола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Для синтеза образцов использовали диатомит (ООО “Квант”, Россия) с массовым содержанием оксида кремния ~90% и примесями Al (2.53 мас. %) и Fe (1.81 мас. %). В работе готовили композиты на основе диатомита без предварительной кислотной отмывки примесей железа из структуры диатомита, поскольку они не мешают при синтезе MIL-100(Fe), а напротив, выступают в качестве предшественника для формирования МОКП, как было показано в нашей предыдущей работе [17].

Для получения MIL-100(Fe) применяли растворы нитрата железа (III) (99+%, “Acros Orga-

nics”) и тримезиновой кислоты (BTC) (99%, Китай), взятые в мольном соотношении, как описано в методике [18]: $1\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 : 0.66\text{BTC} : 278\text{H}_2\text{O}$. Смесь компонентов перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего раствор помещали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 160°C в течение 12 ч. Образец промывали водой, затем спиртом, после сушили при 120°C в течение 12 ч.

Композиты синтезировали при следующих мольных соотношениях: $1\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 : 0.66\text{BTC} : 6\text{SiO}_2 : 278\text{H}_2\text{O}$. Первый композит готовили при формировании MIL-100(Fe) в присутствии диатомита (образец **MIL-100(Fe)-диатомит**). 10 г диатомита смешивали с девятиводным нитратом железа(III) (5.3 г), растворенным в 11 мл воды и тримезиновой кислоты (1.3 г). После чего получившуюся смесь помещали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 160°C в течении 12 ч.

Для лучшего встраивания MIL-100(Fe) в структуру диатомита формирование МОКП проводили непосредственно в порах диатомита. Для приготовления этого композита (образец **MIL-100(Fe)/диатомит**) 10 г диатомита предварительно пропитывали по влагоемкости раствором нитрата железа(III) (5.3 г), сушили при 70°C . К пропитанному диатомиту добавляли раствор тримезиновой кислоты (1.3 г в 11 мл дистиллированной воды), помещали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке при 160°C в течении 12 ч. Затем полученные композиты отмывали и сушили в тех же условиях, что и образец MIL-100(Fe).

Исследование катализаторов

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (“Micromeritics”, США) с подробным исследованием сорбции при малых относительных давлениях, начиная с относительного давления адсорбата $P/P_0 \approx 10^{-6}$. Перед анализом образцы дегазировали при 150°C в течение 5 ч. Удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали по методу БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в интервале относительных давлений 0.05–0.15. Распределение пор по размерам находили методами Хорвата–Кавазое (микропоры и узкие мезопоры) и Баррета–Джойнера–Халенда (широкие мезопоры). Общий объем пор ($V_{\text{общ}}$) вычисляли по величине адсорбции азота при $P/P_0 \approx 0.995$. Удельную поверхность и объем микропор определяли с помощью сравнительного метода t -plot.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с CuK_α -излучением ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в области углов

$2\theta = 10^\circ - 80^\circ$, а также с дополнительной съемкой в области углов $2\theta = 2^\circ - 16^\circ$.

Термическую стабильность образцов изучали методом синхронного термического анализа (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия) на анализаторе STA 449 F1 Jupiter ("NETZSCH", Германия). Образцы помещали в корундовый тигель и обрабатывали в атмосфере воздуха ($v_{\text{возд}} = 80$ мл/мин, $v_{\text{Ar}} = 20$ мл/мин) в температурном интервале от 25 до 750°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Химический состав поверхности образцов исследовали с применением ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием методом нарушенного полного отражения (НПВО) в основной области поглощения (400 до 4000 см^{-1}) на приборе Nicolet 6700 ("Thermo Fisher Scientific", США).

Морфологию поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе TM3000 ("Hitachi", Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме снятия зарядки с образца.

Каталитические свойства полученных образцов тестировали в реакции разложения фенола в водном растворе с пероксидом водорода в темноте и в присутствии видимого излучения (реакция фото-Фентона) при 25°C, атмосферном давлении и скорости перемешивания 700 об./мин. Перед каталитическим экспериментом к 50 мл раствора фенола с концентрацией 25 мг/л добавляли навеску катализатора и перемешивали на магнитной мешалке в темноте в течение 1 ч для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Величина навески катализатора MIL-100(Fe) составила 20 мг, MIL-100(Fe)-диатомит — 60 мг, MIL-100(Fe)/диатомит — 100 мг. При таких навесках количество MIL-100(Fe), принимающего участие в фотокаталитическом процессе, составляет ~20 мг для всех катализаторов. Затем при постоянном перемешивании приливали аликвоту водного раствора пероксида водорода и подвергали раствор облучению в течение 3 ч. С целью исследования влияния количества добавок пероксида водорода на степень разложения варьировали мольное соотношение фенол : перекись = 1 : 1, 1 : 3, 1 : 10, 1 : 100. В качестве источника излучения использовали лампу Mastercolor CDM T 70W/942 G12 ("PHILIPS"; 70 Вт; 0,98 А; световой поток — 6200 Лм) с диапазоном волн 340–800 нм. Кинетику расходования фенола изучали с помощью спектрофлуориметра CM2203 ("Solar", Беларусь) в диапазоне длин волн от 270 до 380 нм (полоса флуоресценции фенола при 300 нм) при длине волны возбуждения 280 нм, размер щели — 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исходных образцов

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На рис. 1а представлены изотермы адсорбции–десорбции азота для исходного диатомита и полученных образцов MIL-100(Fe) и композитов. Для диатомита наблюдается изотерма, характерная для мезо-макропористого образца с невысокими значениями удельной поверхности. Подъем изотермы в области относительных давлений 0.9–1.0 указывает на преобладание в структуре образца широких мезопор и макропор. Из распределения пор по размерам (рис. 1б) видно, что в структуре образца присутствуют поры диаметром 10–150 нм, кроме того, в нем могут быть и макропоры большего размера, которые не определяются методом низкотемпературной адсорбции азота.

На изотерме для MIL-100(Fe) наблюдается существенный рост величины адсорбции в области малых значений относительных давлений, есть небольшой подъем в области относительных давлений выше 0.9. Это указывает, что пористая структура MIL-100(Fe) в основном представлена микропорами и узкими мезопорами (рис. 1б), а также широкими мезо- и макропорами, образовавшимися между частицами MIL-100(Fe) [19].

Общий вид изотерм (рис. 1а) и распределений микропор по размерам (рис. 1б) для композитов близки с видом таковых для образца MIL-100(Fe), что подтверждает формирование на поверхности диатомита частиц MIL-100(Fe). Из распределения широких пор по размерам (рис. 1б) видно, что для композита MIL-100(Fe)-диатомит характерно увеличение доли широких пор, при этом кривая распределения пор повторяет таковую для образца MIL-100(Fe). Это указывает на формирование кристаллитов MIL-100(Fe) вне структуры диатомита с появлением соответствующего дополнительного количества широких пор между образовавшимися частицами. Для композита MIL-100(Fe)/диатомит, полученного с предварительным введением предшественника железа непосредственно в пористое пространство диатомита, наблюдается совпадение хода кривой распределения мезопор по размерам с кривой распределения для исходного диатомита. Это указывает, что частицы MIL-100(Fe) формируются не на внешней поверхности диатомита, а непосредственно внутри его пор.

В табл. 1 приведены текстурные характеристики образцов. Диатомит имеет удельную поверхность 31 $\text{м}^2/\text{г}$ и общий объем пор 0.05 $\text{см}^3/\text{г}$. Для образца MIL-100(Fe) отмечаются очень высокие значения удельной поверхности и объема пор: 1570 $\text{м}^2/\text{г}$ и 0.85 $\text{см}^3/\text{г}$, что характерно для МОКП. После формирования MIL-100(Fe) на поверхно-

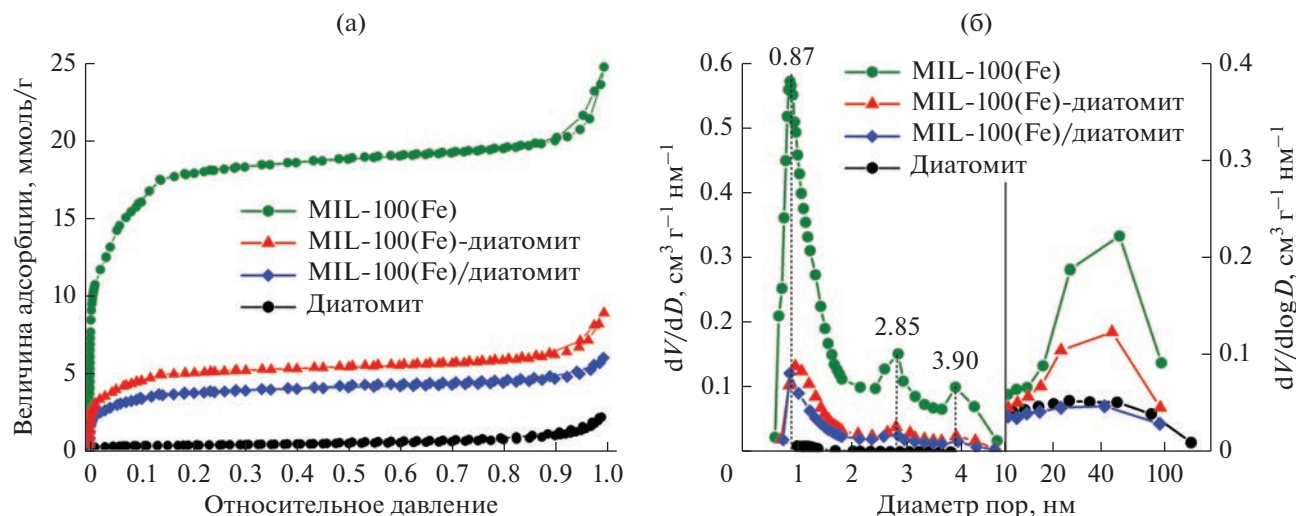


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (а) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (б) для диатомита, MIL-100(Fe) и композитов.

сти диатомита значения удельной поверхности и объема пор существенно увеличиваются, особенно это заметно для композита MIL-100(Fe)-диатомит ($S_{\text{БЭТ}} = 441 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{пор}} = 0.31 \text{ см}^3/\text{г}$). В случае композитов вклад микропор в общий объем пор и величину удельной поверхности гораздо меньше, чем для MIL-100(Fe), поскольку для них значителен вклад мезопор диатомита в общую пористую структуру.

Таким образом, на основании данных низкотемпературной адсорбции–десорбции азота можно сделать заключение, что в результате синтеза композитов происходит образование частиц MIL-100(Fe), однако их распределение на поверхности диатомита зависит от выбранного синтетического подхода: для первого композита частицы MIL-100(Fe) формируются преимущественно на внешней поверхности диатомита, в то время как для второго композита, полученного с предварительной пропиткой диатомита солями железа, ожидается образование частиц MIL-100(Fe) непосредственно в пористом пространстве диатомита. Композиты характеризуются иерархической пористой структурой, представленной микропорами и узкими мезопорами

сформированных частиц MIL-100(Fe), а также широкими мезо- и макропорами исходного диатомита и/или образованными в результате агрегации частиц MIL-100(Fe).

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (рис. 2). Рентгенограмма диатомита имеет широкое гало в области 2θ от 17° до 26° , относящееся к основной фазе диатомита – аморфному SiO_2 . Интенсивные рефлексы при $2\theta = 21^\circ$ и 27° соответствуют фазе кристаллического α -кварца. На дифрактограмме в области $2\theta = 2^\circ$ – 16° (рис. 2а) для образца MIL-100(Fe) наблюдаются рефлексы, характерные, согласно литературным данным [20], для металлорганического координационного полимера MIL-100(Fe), что подтверждает формирование структуры MIL-100(Fe).

На дифрактограммах композитов в области углов $2\theta = 16^\circ$ – 40° (рис. 2б) присутствуют рефлексы, относящиеся как к исходному диатомиту, так и к MIL-100(Fe). В области малых углов более надежно идентифицируются рефлексы, относящиеся к MIL-100(Fe), что указывает на формирование на поверхности диатомита кристаллитов со структурой MIL-100(Fe). Снижение интенсивно-

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{внешн}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
Диатомит	31	—	31	0.05	—
MIL-100(Fe)	1570	1499	71	0.85	0.61
MIL-100(Fe)-диатомит	441	393	47	0.31	0.16
MIL-100(Fe)/диатомит	322	288	34	0.21	0.12

Прочерки означают, что доля микропор в образце пренебрежимо мала.

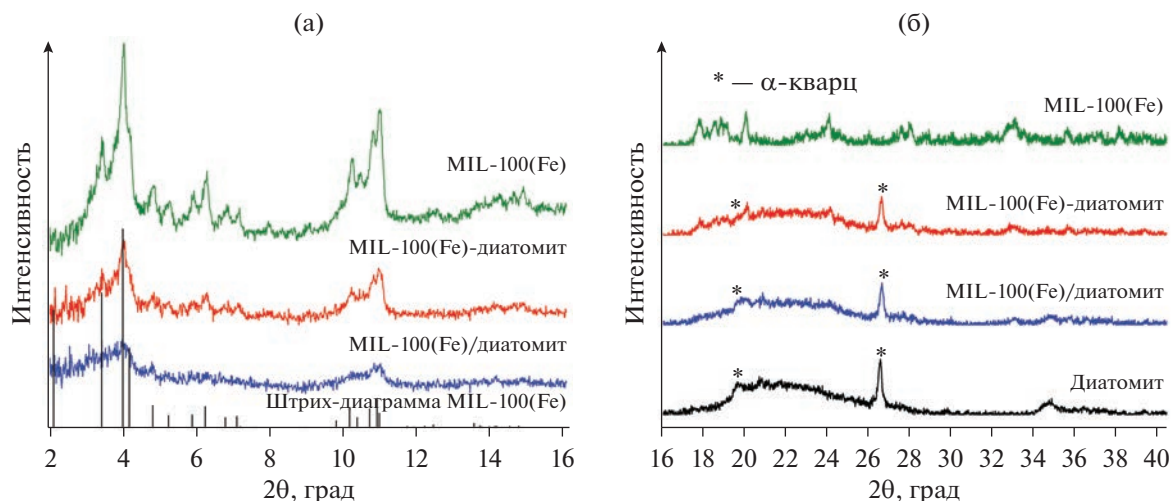


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов в области углов $2\theta = 2^\circ\text{--}16^\circ$ (а) и $16^\circ\text{--}40^\circ$ (б).

сти и уширение этих рефлексов для композитов говорит об образовании частиц MIL-100(Fe) меньшего размера. При этом на дифрактограмме в области углов $2\theta = 2^\circ\text{--}16^\circ$ (рис. 2а) интенсивность рефлексов образца MIL-100(Fe)-диатомит, соответствующих фазе MIL-100(Fe), выше, чем для MIL-100(Fe)/диатомит. Это может свидетельствовать о наличии более крупных кристаллитов MIL-100(Fe) в композите MIL-100(Fe)-диатомит, рост которых более вероятен на внешней поверхности диатомита, чем внутри его пор. Таким образом, в синтезированных композитах присутствует и диатомит, и сформированные частицы МОКП со структурой MIL-100(Fe). При этом метод нанесения определяет размер частиц MIL-100(Fe) в композитах. Предварительная пропитка позволяет получить на поверхности диатомита частицы MIL-100(Fe) меньшего размера.

На рис. 3 представлены ИК-спектры исследуемых образцов. В спектрах диатомита присутствуют полосы поглощения, отвечающие асимметричным колебаниям связей Si—O—Si (1078 см^{-1}) и валентным колебаниям Al—O—Si (806 см^{-1}), что согласуется с ИК-спектрами диатомита, приведенными в [21]. В спектре MIL-100(Fe) наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связи C=O в карбоксильных группах (1683 см^{-1}) и симметричным и асимметричным колебаниям группы —O—C—O (1451 см^{-1} и 1383 см^{-1}). Широкая полоса $\sim 3100\text{--}3645\text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями —ОН-группы физически адсорбированной воды, находящейся в порах MIL-100(Fe). Полосы при 763 см^{-1} и 707 см^{-1} представляют собой деформационные колебания C—H-связей бензольного кольца [22]. Наличие в ИК-спектрах композитов полос поглощения, характерных и для MIL-

100(Fe), и для диатомита подтверждает формирование МОКП на поверхности диатомита.

Термическую стабильность полученных образцов исследовали методом термогравиметрического анализа в окислительной среде (рис. 4). Для всех образцов отмечается потеря массы в области температур $50\text{--}150^\circ\text{C}$, связанная с удалением физически адсорбированной воды. В области $150\text{--}250^\circ\text{C}$ наблюдается экзотермический процесс удаления хемосорбированной воды. Ступени потери массы в области $300\text{--}450^\circ\text{C}$, характерные для всех образцов, отвечают экзотермическому процессу окислительного разложения органической составляющей MIL-100(Fe) до CO_2 и H_2O [23]. Это приводит к разрушению структуры МОКП до Fe_2O_3 (остаточная масса 30.19%). Для MIL-100(Fe)-диатомит и MIL-100(Fe)/диатомит из-за присутствия в структуре оксида кремния остаточная масса составляет 72.81 и 81.14% соответственно. Данные о потере массы в области $300\text{--}450^\circ\text{C}$ дают возможность рассчитать количество МОКП в образцах, которое в композитах MIL-100(Fe)-диатомит и MIL-100(Fe)/диатомит составляет ~ 31.12 и $\sim 23.42\%$ соответственно. Содержание железа в композитах — 8.50 и 5.74 мас. % соответственно. Таким образом, на основании данных синхронного термического анализа можно сделать заключение о том, что в структуре композита присутствуют частицы материала MIL-100(Fe) и полученные композиты устойчивы в окислительной среде до температуры $\sim 300^\circ\text{C}$.

На рис. 5 представлены СЭМ-изображения исследуемых образцов. Для диатомита (рис. 5а) наблюдаются остатки панцирей диатомовых водорослей: крупные обломки с сохранившейся пористой структурой, более мелкие фрагменты, а также небольшие кусочки, для которых слабо просматривается уникальность структуры. Со-

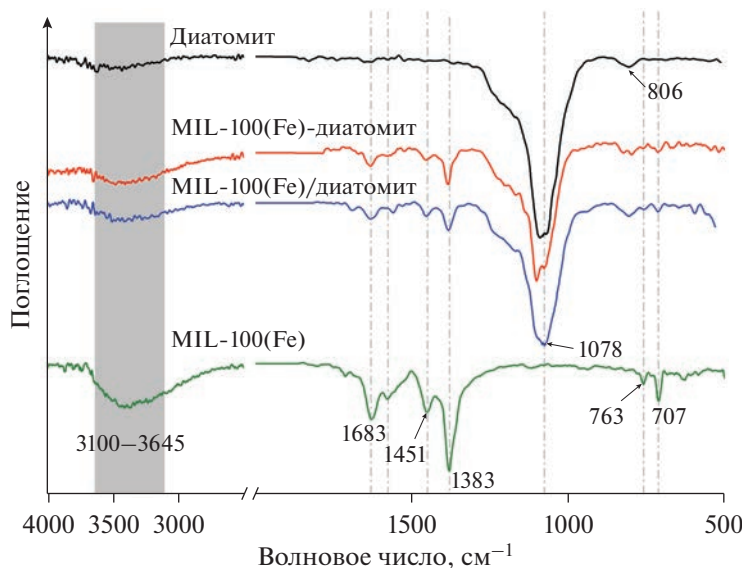


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых образцов.

гласно данным СЭМ, диатомит имеет мезо-макропористую структуру с пора́ми размером от 90 нм до 2 мкм. На СЭМ-изображении MIL-100(Fe) (рис. 5б) видны крупные частицы неправильной формы, представляющие собой агломераты, образованные посредством слипания частиц MIL-100(Fe).

Для композитов (рис. 5в, г) наблюдаются остатки панцирей диатомовых водорослей, что указывает на сохранение пористой структуры диатомита. Отсутствие крупных частиц неправильной формы, свойственных MIL-100(Fe) (как на рис. 5б), дает косвенное подтверждение, что MIL-100(Fe) относительно равномерно распределен по поверхности. Для композита MIL-100(Fe)-диатомит (рис. 5в) осколки раковин диа-

томита на СЭМ-снимках менее различимы, присутствуют частицы без выраженной структуры диатомита, которые могут быть отнесены к MIL-100(Fe), поскольку похожи на частицы на рис. 5б. Для композита MIL-100(Fe)/диатомит видны в значительном количестве частицы с выраженной структурой диатомита, мелких частиц с неопределенной формой меньше. Эти результаты согласуются с данными адсорбции азота и РФА о формировании более крупных частиц MIL-100(Fe) в структуре композита MIL-100(Fe)-диатомит, распределенных вне структуры диатомита, и об образовании частиц MIL-100(Fe) меньшего размера, находящихся непосредственно в порах диатомита.

Разложение фенола

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в реакции разложения фенола в водном растворе в присутствии пероксида водорода. За ходом реакции следили по изменению интенсивности спектра флуоресценции фенола при длине волны излучения 300 нм (рис. 6). На рис. 7а показаны кинетические кривые зависимости интенсивности флуоресценции фенола при варьировании условий. При добавлении пероксида водорода и освещении в течение 180 мин изменения концентрации фенола практически не происходит. Заметное разложение фенола наблюдается только после введения в систему пероксида водорода и MIL-100(Fe). Разложение от 15 до 20% происходит в системах фенол/H₂O₂/свет, фенол/MIL-100(Fe)/темнота и фенол/MIL-100(Fe)/свет. Из представленных данных видно, что реакция идет быстрее в присутствии света, что указывает на протекание процесса фото-Фентона.

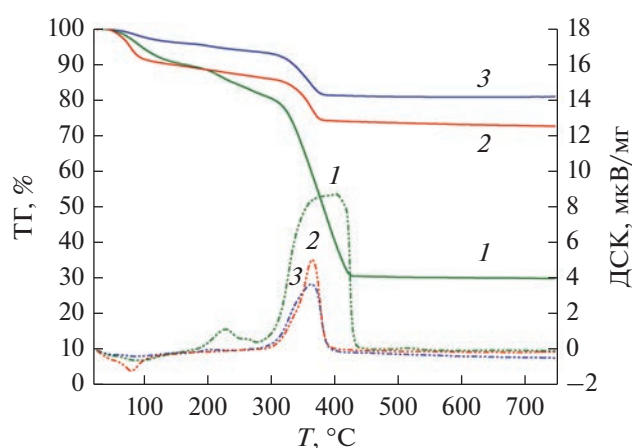


Рис. 4. Кривые ТГ (сплошные линии) и ДСК (пунктирные линии) для MIL-100(Fe) (1), MIL-100(Fe)-диатомит (2) и MIL-100(Fe)/диатомит (3).

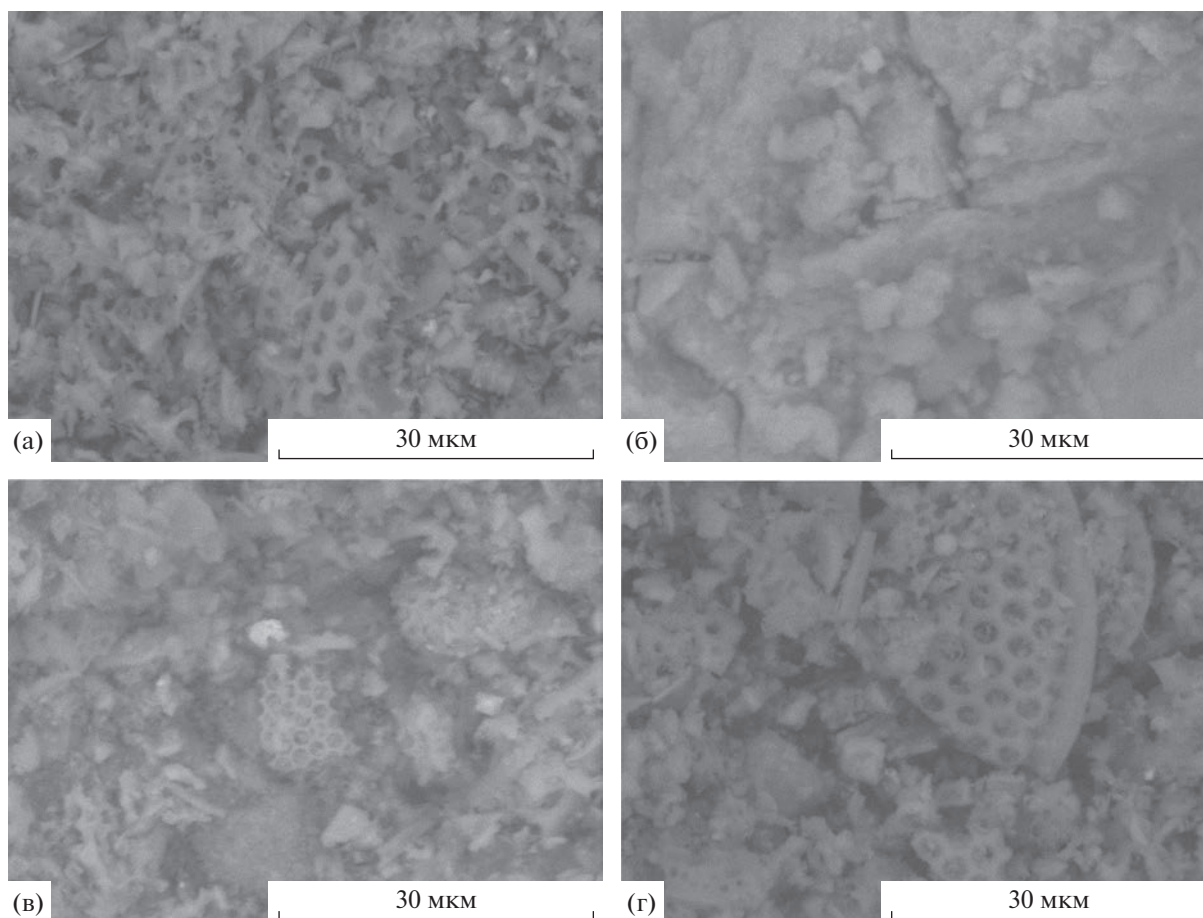
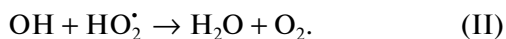
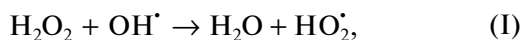


Рис. 5. СЭМ-изображения диатомита (а), MIL-100(Fe) (б), MIL-100(Fe)-диатомит (в), MIL-100(Fe)/диатомит (г).

На рис. 7б представлены кинетические кривые разложения фенола в присутствии MIL-100(Fe) при различных соотношениях фенол : H_2O_2 под воздействием видимого излучения. При соотношении фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$ и $1 : 3$ разложение фенола за 180 мин происходит на 50 и 90% соответственно. При соотношениях $1 : 10$ и $1 : 20$ фенол полностью разлагается за ~120 мин. Для реакции, протекающей при соотношении фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 100$, полное разложение достигается за 160 мин. Наблюдаемую зависимость можно связать с тем, что с увеличением концентрации пероксида водорода скорость разложения фенола возрастает. При большом избытке H_2O_2 (соотношение $1 : 100$) реакция замедляется за счет взаимодействия большого числа $\text{OH}^\bullet$ -радикалов с H_2O_2 с возникновением менее активных радикалов (реакции (I) и (II)) [24].



Предполагаемый механизм образования радикалов, участвующих в окислении фенола, представлен следующими реакциями:

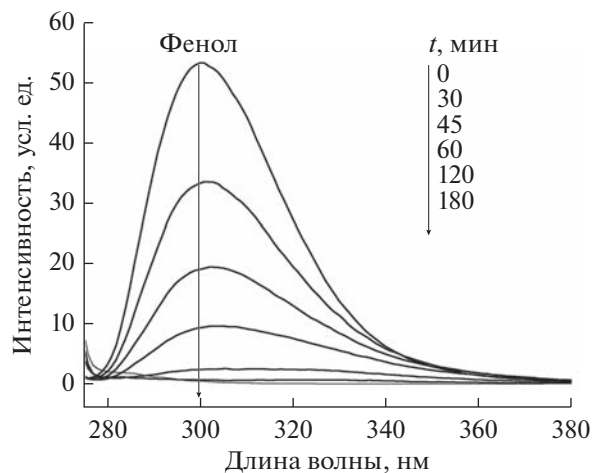


Рис. 6. Спектры флуоресценции фенола в присутствии MIL-100(Fe) под воздействием света при соотношении фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 10$.

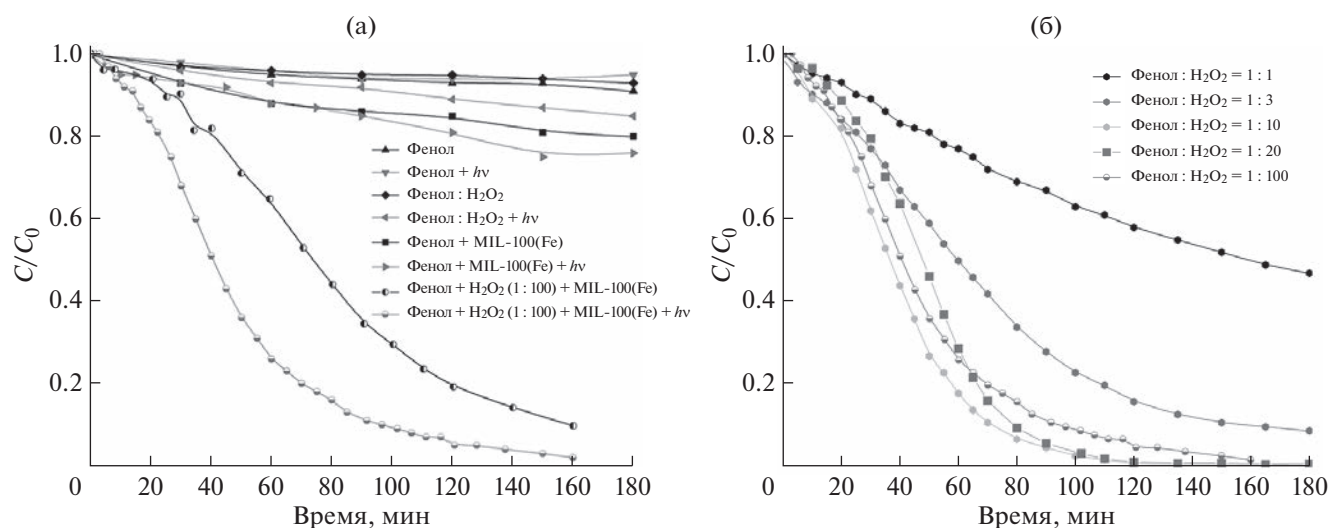
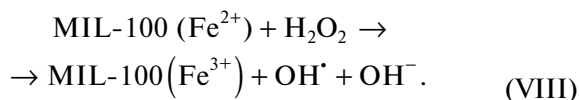
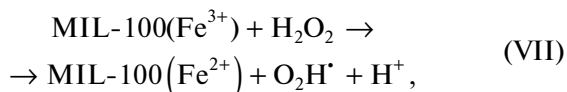
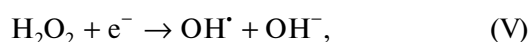


Рис. 7. Кинетические кривые, полученные в холостых опытах (а) и экспериментах с изменением соотношения фенол : H_2O_2 под воздействием видимого излучения (б) в реакции разложения фенола в присутствии MIL-100(Fe).



При облучении гетерогенного фотокатализатора происходит образование фотогенерированных электронов и дырок (реакции (III), (IV)). Электроны постепенно накапливаются на поверхности Fe-МОКП и активируют H_2O_2 и небольшое количество O_2 с появлением соответствующих радикалов (реакции (V), (VI)). Ионы железа на поверхности МОКП также могут напрямую активировать H_2O_2 с возникновением радикалов $\text{OH}^\bullet$ (реакции (VII), (VIII)). Образующиеся радикалы за счет высокого окислительного потенциала взаимодействуют с загрязнителем, разлагая его до продуктов окисления [2, 25–27].

Сравнение активности синтезированных катализаторов проводили в системе образец/фенол/ H_2O_2 /свет (рис. 8а). Использовали соотношение фенол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 100$, чтобы иметь возможность линеаризовать полученные кинетические кривые в координатах псевдопервого порядка (рис. 8б). Исходный диатомит характеризуется низкой активностью в исследуемой реакции: за

160 мин разложение фенола составляет ~50%, что обусловлено присутствием небольших количеств железа в его структуре. На всех кинетических кривых наблюдается индукционный период, варьирующийся в пределах от 15 до 50 мин. Согласно [28] железо на поверхности MIL-100(Fe) находится в состоянии Fe(III). Поэтому индукционный период связывают с переходом Fe(III) в состояние Fe(II), необходимое для дальнейшего протекания реакции (IV) [29–31].

Из значений констант, приведенных в табл. 2, видно, что композиты проявляют более высокую каталитическую активность в реакции фотокаталитического разложения фенола по сравнению с MIL-100(Fe). Так, для образца MIL-100(Fe)-диатомит константа скорости разложения фенола составляет 0.057 мин^{-1} , а для образца MIL-100(Fe)/диатомит $k = 0.036 \text{ мин}^{-1}$. Это может быть связано с высокодисперсным состоянием частиц MIL-100(Fe), сформированных на поверхности диатомита в композитах, а значит, с их высокой доступностью для каталитического процесса. Так как каталитические эксперименты проведены таким образом, чтобы количество железа в образцах было одинаковым, то отнесение константы скорости реакции к массе железа (величина k/m в табл. 2) является мерой, характеризующей доступность и активность Fe-содержащих центров катализаторов. Наибольшая активность наблюдается для катализатора MIL-100(Fe)-диатомит. Это может быть обусловлено формированием кристаллитов МОКП малого размера, а также их локализацией на внешней стороне диатомита, что делает соответствующие Fe-содержащие центры более доступными для реагентов за счет снижения диффузионных затруднений внутри микропористых кристаллитов МОКП [34].

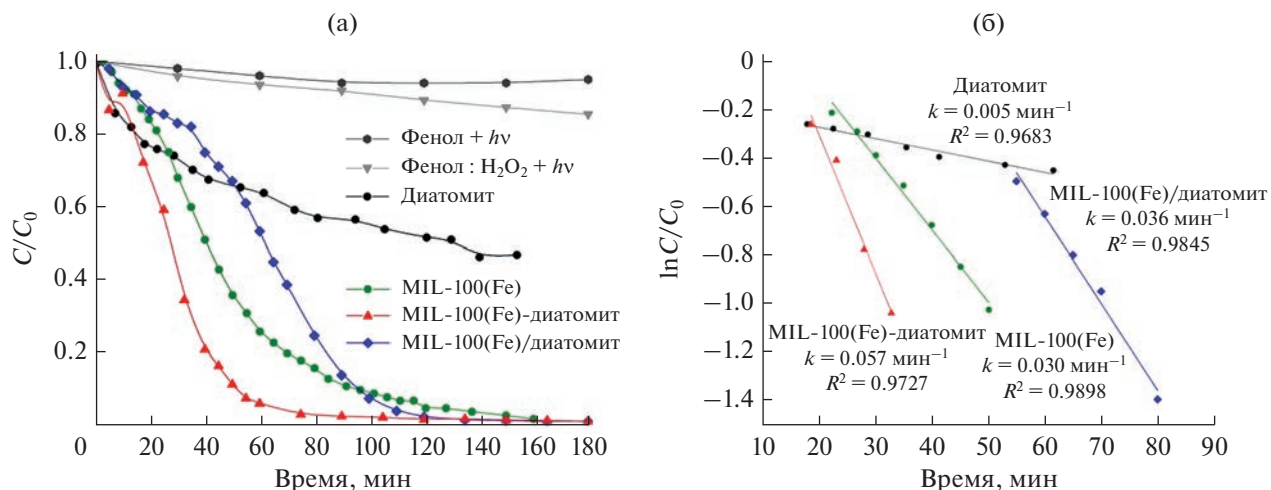


Рис. 8. Кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола при соотношении фенол : H_2O_2 = 1 : 100 (а) и результаты спрямления кинетических кривых в координатах реакции первого порядка (б).

Таблица 2. Каталитические свойства образцов

Образец	Соотношение фенол : H_2O_2	$m_{\text{кат}}$, мг	$t_{\text{разлож}}$, мин	k , мин^{-1}	k/m^* , $\text{мин}^{-1} \text{ г}^{-1}$	Ссылки на источники
Диатомит	1 : 100	20	—	0.005	—	Настоящая работа
MIL-100(Fe)	1 : 100	20	160	0.030	6.4	
MIL-100(Fe)/диатомит	1 : 100	100	120	0.036	6.3	
MIL-100(Fe)-диатомит	1 : 100	60	85	0.057	11.2	
PDI/MIL-88A	1 : 6	15	60	0.077	—	[32]
MIL-100(Fe)/ZnO	1 : 188	10	120	0.034	—	[33]

* k/m — константа скорости реакции, отнесенная к массе MIL-100(Fe). Прочерки означают отсутствие данных.

Полученные данные об активности использованных в настоящей работе катализаторов сопоставимы с данными для других образцов на основе МОКП, приведенными в табл. 2. Это подтверждает, что выбор композитов в качестве фотокатализаторов окисления фенола в присутствии пероксида водорода является оправданным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиты, приготовленные на основе диатомита и металлоорганического координационного полимера MIL-100(Fe), характеризуются иерархической макро-мезо-микропористой структурой. MIL-100(Fe) распределен как на внешней поверхности, так и внутри пор диатомита. Полученные образцы проявляют высокую активность в реакции разложения фенола в водных растворах как в темноте, так и на свету. При облучении светом разложение фенола протекает быстрее, что обусловлено вкладом фотокаталитических процессов. Активность синтезированных в настоящей работе образцов и уже известных фотокатализаторов меняется в пределах одного порядка. Наиболее активным является композит

MIL-100(Fe)-диатомит, представляющий собой смесь частиц диатомита и MIL-100(Fe). Его более высокая активность по сравнению с образцом массивного MIL-100(Fe) может быть связана в первую очередь с меньшим размером частиц МОКП за счет их стабилизации на поверхности диатомита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Лилию Александровну Селюнину (ТГУ, ХФ) за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Томской области в рамках научного проекта № 19-43-700008 p_a.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 160. № 2–3. P. 265.
2. Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreato R. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 209. P. 358.
3. Сашкина К.А., Семейкина В.С., Лабко В.С., Рудина Н.А., Пархомчук Е.В. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С. 676.
4. Nivetha R., Gothandapani K., Raghavan V., Jacob G., Sellappan R., Bhardwaj P., Pitchaimuthu S., Kannan A.N.M., Jeong S.K., Grace N. // ACS Omega. 2020. V. 5. № 30. P. 18941.
5. Wang S., Wang X. // Small. 2015. V. 11. № 26. P. 3097.
6. Cai G., Yan P., Zhang L., Zhou H.C., Jiang H.L. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 20. P. 12278.
7. Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 300. P. 110136.
8. Engh K.R. / In: Diatomite, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 1st ed., 2000.
9. Капранов В.Н., Камский А.В. // Плодородие. 2006. Т. 31. № 4. С. 12.
10. Yilmaz B., Ediz N. // Cem. Concr. Compos. 2008. V. 30. № 3. P. 202.
11. Franca S.C.A., Millqvist M.T., Luz A.B. Beneficiation of Brazilian diatomite for the filtration application industry // Mining Metall. Explor. 2003. V. 20. № 1. P. 42.
12. Ghobara M., Mohamed A., in Diatoms: Fundamentals and Applications Gordon R., Seckbach, J., Ed., Hoboken, 1st ed., New Jersey: Wiley and Salem, Massachusetts: Scrivener, 2019. P. 471.
13. Liu D., Gu J., Liu Q., Tan Y., Li Z., Zhang W., Su Y., Li W., Cui A., Gu C., Zhang D. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 8. P. 1229.
14. Zubkov A.V., Vyshegorodtseva E.V., Bugrova T.A., Mamontov G.V. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1611. № 1. P. 012040(1).
15. Мамонтов Г.В. Высокопористый материал на основе диатомита и способ его получения. Патент 2727393 РФ, 2020.
16. Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Мамонтов Г.В. // ЖФХ. 2022. V. 96. № 1. P. 107.
17. Vyshegorodtseva E.V., Matskan P.A., Mamontov G.V. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2301. № 1. P. 040018.
18. Seo Y., Yoon J.W., Lee J.S., Lee H., Hwang Y.K., Jun H., Horcajada P., Serre C., Chang S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 157. P. 137.
19. Атыкшева Л.Ф., Добрякова И.В., Иванова И.И., Князева Е.Е., Родионова Л.И. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1661. (Atyaksheva L.F., Dobryakova I.V., Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 10. P. 1924.)
20. Simon M.A., Anggraeni E., Soetaredjo F.E., Santoso S.P., Irawaty W., Thanh T.C., Hartono S.B., Yuliana M., Ismadji S. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
21. Uthappa U.T., Kigga M., Sriram G., Ajeya K.V., Jung H.Y., Neelgund G.M., Kurkuri M.D. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 288. P. 109572.
22. Nehra M., Dilbaghi N., Singhal N.K., Hassan A., Kim K., Kumar S. // Environ. Res. 2019. V. 169. P. 229.
23. Chen C., Li B., Zhou L., Xia Z., Feng N., Ding J., Wang L., Wan H., Guan G. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 27. P. 23060.
24. Herney-Ramirez J., Vicente M.A., Madeira L.M. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 98. № 1–2. P. 10.
25. Ameta R., Chohadia A.K., Jain A., Punjabi P.B. Fenton and photo-fenton processes / In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Eds. S.C. Ameta and R. Ameta, Cambridge, MA: Academic Press, 2018. P. 49.
26. Du C., Zhang Y., Zhang Z., Zhou L., Yu G., Wen X., Chi T., Wang G., Su Y., Deng F., Lv Y., Zhu H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 431. P. 133932.
27. Mohammadifard Z., Saboori R., Mirbagheri N.S., Sabbaghi S. // Environ. Pollut. 2019. V. 251. P. 783.
28. Lv H., Zhao H., Cao T., Qian L., Wang Y., Zhao G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 400. P. 81.
29. Wu K., Xie Y., Zhao J., Hidaka H. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 144. № 1. P. 77.
30. Luo M., Bowden D., Brimblecombe P. // Appl. Catal. B: Env. 2009. V. 85. № 3–4. P. 201.
31. Хелла К., Бахару К., Сади Ф. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 490.
32. Huang W., Shao H., Song M., Yang Z., Liao X. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 547. P. 149222.
33. Ahmad M., Chen S., Ye F., Quan X., Afzal S., Yu H., Zhao X. // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 245. P. 428.
34. Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Hwang Y.K., Seo Y.K., Corma A., Garcia H. // Dalton Transact. 2011. V. 40. № 40. P. 10719.

MIL-100(Fe)/Diatomite Composites for Photo-Fenton Degradation of Phenol

P. A. Matskan¹*, E. V. Evdokimova¹, and G. V. Mamontov¹¹Tomsk State University, 36, Lenin ave., Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: pmackan2002@gmail.com

Porous materials based on metal-organic framework MIL-100(Fe) and diatomite were synthesized. Composites possess specific surface area of 322 and 441 m²/g and hierarchical porous structure with broad pores of diatomite and narrow pores of MIL-100(Fe) particles. Influence of synthesis strategy on structure of materials and their catalytic properties in photocatalytic degradation of phenol was investigated. Composite obtained with preliminary wet impregnation of iron nitrate solution show predominant formation of MIL-100(Fe) particles inside the pores of diatomite. Materials demonstrate catalytic activity in phenol degradation by photo-Fenton process. Composite synthesized without preliminary wet impregnation displays highest catalytic activity with predominant formation of MIL-100(Fe) particles on external surface of diatomite.

Keywords: MIL-100(Fe), diatomite, hierarchical porous structure, heterogenous photo-Fenton, phenol

РАЗЛИЧИЕ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИЗА “БЕЗМЕДНОЙ” “БЕЗЛИГАНДНОЙ” РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ МЕТОДОМ АНАЛИЗА ФАЗОВЫХ ТРАЕКТОРИЙ

© 2023 г. Е. В. Ларина^а, А. А. Курохтина^а, Н. А. Лагода^а, Т. А. Григорьева^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 14.11.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 09.03.2023 г.

В работе представлены результаты сравнительного исследования закономерностей дифференциальной селективности “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы в условиях так называемой искусственной многomarшрутности, направленного на различение механизмов гомогенного и гетерогенного катализа. Применение различных количеств ряда растворимых и гетерогенных нерастворимых палладиевых предшественников катализатора приводило к одинаковым значениям величины дифференциальной селективности реакции по конкурирующим арилиодидам, конкурирующим арилацетиленам и продуктам их превращения. Наблюдаемые закономерности согласуются с протеканием реакции Соногаширы в растворе по механизму гомогенного катализа, в том числе в присутствии гетерогенных нерастворимых предшественников катализатора.

Ключевые слова: реакция Соногаширы, палладий, кинетика, дифференциальная селективность, механизм

DOI: 10.31857/S0453881123040068, **EDN:** RQZGXZ

ВВЕДЕНИЕ

Катализируемая соединениями палладия реакция кросс-сочетания арилгалогенидов с монозамещенными алкинами в присутствии сокатализатора на основе соединений меди, известная под названием реакции Соногаширы, представляет высокий интерес для современного тонкого органического синтеза как метод получения фармацевтических и биологически активных препаратов, а также исходных веществ для синтеза полимеров с заданными свойствами [1, 2]. Наиболее предпочтительными с экологической и экономической позиций для производства таких продуктов являются каталитические системы, не содержащие добавок соединений меди в качестве сокатализатора, и чувствительных к влаге и кислороду воздуха дорогостоящих органических лигандов, в первую очередь, фосфиновых, аминовых, карбеновых и др. [3–5] Очевидно, что направленная оптимизация экспериментальных протоколов синтеза целевых продуктов каталитического процесса невозможна без знаний о фундаментальных

закономерностях превращений катализатора в ходе протекания реакции. Для реакций кросс-сочетания арилгалогенидов, включая реакцию Соногаширы, на сегодняшний день общепринятой считается реализация модели так называемого “каталитического коктейля” (cocktail of catalysts) [6, 7], подразумевающей образование в ходе реакции вне зависимости от природы предшественника катализатора различных форм палладия, способных проявлять каталитическую активность — молекулярных комплексов в растворе, наноразмерных частиц в растворе и/или на поверхности носителя (при его наличии) и более крупных агрегатов с формированием металлической фазы (схема 1). Образование и взаимное превращение таких форм непосредственно в ходе каталитической реакции было многократно продемонстрировано различными физико-химическими методами (см., например, обзорные работы [8, 9]). Весьма вероятным в условиях реакции Соногаширы является обнаруженное в родственных реакциях кросс-сочетания изменение относительных вкладов различных форм палладия в общую конверсию субстратов при варьировании условий проведения процесса [9, 10]. С учетом

Сокращения и обозначения: ДМФА — *N,N*-диметилформамид; ДС — дифференциальная селективность.

перечисленных обстоятельств установление роли той или иной формы палладия в каталитических системах реакции Соногаширы представляет собой нетривиальную задачу и для формулировки надежных выводов требует использования методов исследования, результаты применения которых не подвержены влиянию взаимопревращений различных форм палладия в ходе катализа. В качестве такого подхода нами предлагается изучение закономерностей дифференциальной селективности (ДС) конкурентной реакции методом так называемых фазовых траекторий [10, 11]. Поскольку, в отличие от традиционно оценивае-

мой в кинетических исследованиях скорости реакции, величина ДС не зависит от концентрации каталитически активных соединений, а определяется исключительно их природой, постоянство или, напротив, изменение ДС однозначно указывает на соответственно сохранение или изменение этой природы. В настоящей работе описываются результаты изучения ДС по фазовым траекториям реакции Соногаширы, направленного на различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа при проведении процесса в “безмедных” “безлигандных” условиях.

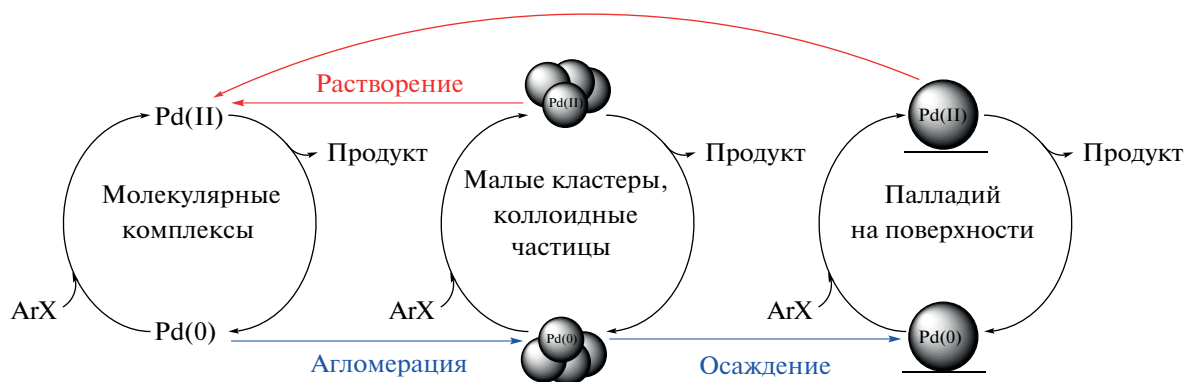


Схема 1. Превращения палладия в ходе реакций кросс-сочетания арилгалогенидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы. Отбираемые пробы реакционных смесей (100 мкл) экстрагировали 100 мкл смеси толуол/вода (1/1) и анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GC-MS QP-2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации — 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм × 0.25 мм × 30 м, газ-носитель — гелий) с программированным нагревом от 110 до 260°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Значения аналитических выходов продуктов вычисляли методом внутреннего стандарта (нафталин) с использованием экспериментальных и расчетных факторов отклика, определяемых по аутентичным образцам и путем решения систем уравнений материального баланса реакции, соответственно. Материальный ба-

ланс рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся арилацетиленов и арилиодидов и образовавшихся в результате реакции целевых продуктов — дизамещенных арилацетиленов **1** (выходы 27–66% от теоретически возможного), а также побочных 1,3-енинов **2** (выходы 2–11%) и 1,3-диенов **3** (15–60%, высокие выходы наблюдались в условиях, когда основная реакция образования дизамещенных арилацетиленов практически не протекала) (схемы 2 и 3). Образование 1,3-диенов типа **3** в количествах, превышающих стехиометрические по палладию, требует реокисления палладия, которое в условиях реакции, наиболее вероятно, происходит путем взаимодействия с присутствующим в реакторе кислородом воздуха. Проведение реакции в атмосфере аргона приводило к резкому снижению выходов продуктов окисления до 3%, что примерно эквивалентно количеству палладия в реакции.

Использование факторов отклика, найденных экспериментально и расчетным путем, позволяло

описать материальный баланс веществ-участников реакции в каждой отобранной пробе. Отклонения от теоретического значения не превышали 5%.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент выполняли 3 раза. Математическую обработку кинетических данных и построение фазовых траекторий осуществляли с помощью средств программы “Microsoft Excel 2007” [12]. Для построения фазовых траекторий применяли полиномиальную аппроксимацию экспериментальных данных, позволяющую установить совпадение/несовпадение фазовых траекторий при варьировании условий проведения реакции.

Приготовление катализаторов

Для получения 4% Pd(0)/C к 20 мл толуола добавляли 1 г углеродного материала (“Сибунит” [13], фракция 0.2–0.25 мм) и ацетат палладия в количестве, соответствующем 4 мас. % (0.09 г). Перемешивали в течение 30 мин при температуре 90–99°C. Полноту адсорбции ацетата палладия углем контролировали по интенсивности поглощения в растворе при 300 нм. Для формирования на поверхности угля наноразмерных частиц металлического палладия к раствору добавляли 0.04 мл муравьиной кислоты и перемешивали еще 20 мин. Полученный катализатор отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Катализаторы Pd(0)/SiO₂ и Pd(II)/Al₂O₃ готовили аналогичным способом. При получении Pd(II)/Al₂O₃ стадия восстановления палладия муравьиной кислотой отсутствовала.

Каталитические эксперименты

Реакцию Соногаширы в условиях конкуренции пары арилиодидов проводили, смешивая в 3 мл ДМФА конкурирующие иодбензол и 4-иоданизол (по 1 ммоль каждого), фенилацетилен (1 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.6 ммоль). Приготовленный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий ацетат тетрабутиламмония в качестве основания (1.5 ммоль), а также палладиевый предшественник катализатора (0.005–0.03 ммоль). Далее начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 40°C масляную баню при перемешивании (480 об./мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Продолжительность реакции составляла 1–3 ч.

Реакцию Соногаширы в условиях конкуренции пары арилацетиленов проводили, смешивая в 3 мл ДМФА конкурирующие фенилацетилен и 4-этиниланизол (по 0.495 ммоль каждого), иодбензол (1 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (0.6 ммоль) растворяли при комнатной температуре. Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий ацетат тетрабутиламмония в качестве основания (1.5 ммоль), а также палладиевый предшественник катализатора (0.005–0.03 ммоль). Далее начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 40°C масляную баню при перемешивании (480 об./мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Продолжительность реакции составляла 1–3 ч.

Для установления влияния природы предшественника катализатора на дифференциальную селективность реакции Соногаширы в условиях конкуренции арилиодидов и арилацетиленов были использованы следующие палладиевые предшественники катализатора: Pd(OAc)₂, PdCl₂, Pd(acac)₂, Pd(0)/C, Pd(0)/SiO₂, Pd(II)/Al₂O₃. Эксперимент с добавкой HCOONa (0.24 ммоль) проводили при применении 0.02 ммоль Pd(OAc)₂ в качестве предшественника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерным результатом взаимопревращения различных потенциально активных форм палладия в каталитических системах реакции Соногаширы (схема 1) является нестационарность концентрации этих форм в ходе процесса. Сложный характер изменения относительных количеств растворенных и твердых форм палладия приводит к тому, что разными авторами публикуемых в соответствующей области научной литературы работ обосновываются две диаметрально противоположные точки зрения о протекании реакции Соногаширы с участием истинно растворенных молекулярных комплексов палладия по механизму гомогенного катализа [14–18] или на гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) частицах палладия по механизму гетерогенного катализа [19–24]. На наш взгляд, показателен тот факт, что сторонники обеих гипотез в качестве аргументов приводят результаты применения одних и тех же экспериментальных подходов к тестированию каталитических реакций на гомогенность-гетерогенность, включающих, например, исследование количества палла-

дия, переходящего в раствор при применении гетерогенных предшественников катализатора, анализ состояния такого катализатора до и после реакции, удаление гетерогенной фазы катализатора в ходе каталитического процесса с последующей оценкой каталитической активности (так называемое “горячее фильтрование”) и т.д. (подробный обзор методов приведен в обзорных работах [25, 26]). Очевидно, что результаты, полученные с помощью этих подходов к тестированию, однозначно указывая на взаимные превращения растворенных и нерастворенных форм палладия в ходе реакции, не позволяют сделать однозначных выводов об их вкладе в каталитическое превращение субстратов [27]. В качестве метода, результаты которого не подвержены влиянию таких взаимопревращений, нами предлагается проводить анализ ДС реакции по фазовым траекториям [11]. При этом оптимальной является оценка ДС реакции по продуктам превращения пары близких по свойствам конкурирующих субстратов, например, отличающихся природой удаленного от реакционного центра заместителя. В этом случае гипотеза об одинаковой природе каталитически активных соединений, активирующих конкурирующие субстраты, гораздо более обоснована в сравнении с ситуацией, когда для оценки ДС используются основные и побочные продукты превращения одного и того же субстрата [11]. В присутствии пары конкурирующих субстратов фазовая траектория представляет собой зависимость концентраций этих субстратов или выходов образующихся из них продуктов друг от друга. Наклон касательной к любой точке фазовой траектории в таком случае равен отношению скоростей превращения конкурирующих субстратов, которое однозначно характеризует величину ДС [11]. Таким образом, закономерности изменений фазовой траектории при направленном варьировании условий проведения реакции позволяют делать однозначные выводы о сохранении или изменении величины ДС.

Для различения случаев катализа гомогенной или гетерогенной формами палладия, сосуществующими в каталитической системе реакции Соногаширы, можно использовать сравнительное исследование ДС, выполняемое таким образом, чтобы варьирование параметров процесса приводило к изменению природы одних потенциально активных форм при сохранении других форм неизменными. Учитывая огромный массив экспериментальных данных о влиянии различных параметров катализируемых палладием реакций кросс-сочетания на превращения его растворенных и твердых форм [8, 17, 28–30], можно

обоснованно утверждать, что такому условию удовлетворяют эксперименты с варьированием природы и количества загружаемого в систему палладиевого предшественника катализатора. При проведении реакции в используемых нами “безлигандных” условиях, когда состав компонентов каталитической системы, являющихся источниками потенциальных лигандов для палладия, остается неизменным (“эндогенные” галогенид-ионы, образующиеся в результате конверсии исходного арилгалогенида, анионы основания, молекулы растворителя и ненасыщенных субстратов), состав молекулярных комплексов в растворе будет оставаться постоянным при применении в качестве предшественника катализатора набора солей Pd(II) или их замене на палладий, нанесенный на гетерогенную подложку. В то же время образование наноразмерной и более грубодисперсной фазы металлического палладия представляет собой нелинейный с точки зрения химической кинетики процесс (порядок скорости образования гетерогенных частиц по концентрации палладия больше единицы) [25, 29, 31]. Следовательно, изменение концентрации палладия в растворе с количеством загружаемого в реакционную систему прекурсора или его способности к растворению (при варьировании природы) обязательно скажется на размере и/или форме формирующихся частиц. Таким образом, при протекании катализа по истинно гомогенному механизму использование предшественника катализатора другой природы и в других количествах не приведет к изменению каталитически активных соединений и, соответственно, фазовая траектория реакции будет нечувствительной к природе и количеству предшественника. В том случае, если фазовые траектории реакции в экспериментах с варьированием природы и загрузки предшественника будут отличаться, это будет однозначным свидетельством значимого вклада гетерогенных форм палладия в общую конверсию субстратов.

Для реализации предлагаемого подхода нами была проведена серия экспериментов в условиях применения в реакции Соногаширы пары конкурирующих арилгалогенидов — иодбензола и 4-иоданизола (схема 2). В этих условиях помимо продуктов реакции сочетания арилгалогенидов с фенилацетиленом — дизамещенных ацетиленов **1a**, **1b** — наблюдалось образование 1,3-енинов **2a**, **2b**, ранее обнаруженное при использовании “безмедных” условий реакции Соногаширы [5], а также продукта окислительной димеризации фенилацетилена **3a** [32].

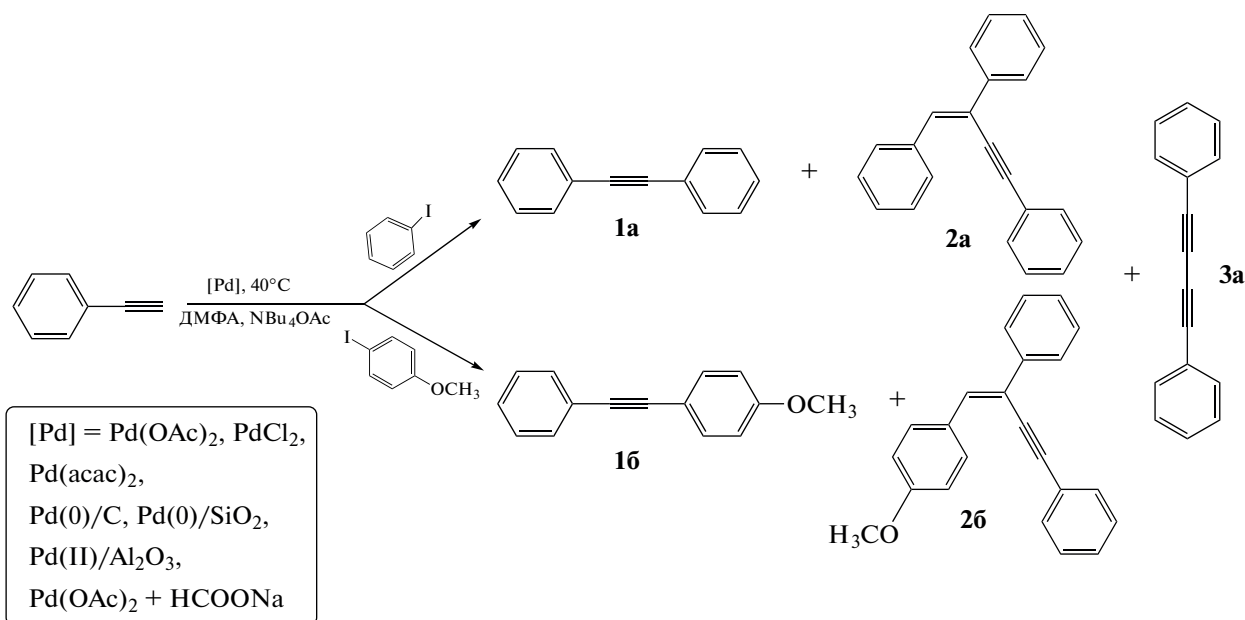


Схема 2. “Безмедная” “безлигандная” реакция Соногаширы в условиях конкуренции пары арилгалогенидов.

Еще одним дополнительным преимуществом исследований ДС по сравнению с каталитической активностью, значение которой в той или иной степени определяется большим набором стадий как внутри каталитического цикла образования целевого продукта, так и за его пределами, включая процессы формирования и дезактивации катализатора, является то, что величина ДС зависит от гораздо более ограниченного набора элементарных стадий, входящих в так называемый узел сопряжения конкурирующих реакций [33]. В предельном случае практически полной необратимости стадий каталитических циклов, в которых осуществляется конкуренция субстратов, ДС такого узла сопряжения определяется только необратимыми стадиями активации субстратов [11]. Выбор координат для построения фазовых траекторий позволяет исследовать различные узлы сопряжения реакции. Так, для оценки ДС по конкурирующим арилгалогенидам построение фазовых траекторий возможно в координатах их концентраций либо с использованием суммарных концентраций образующихся из каждого из конкурирующих арилиодидов толанов **1** и 1,3-енинов **2** ($[\mathbf{1a}] + [\mathbf{2a}] - ([\mathbf{16}] + [\mathbf{26}])$), схема 2). При этом расходование фенилацетилена в побочном образовании продукта **3** (схема 2) никак не скажется на значении ДС по конкурирующим арилгалогенидам, поскольку они не принимают участия в этом процессе.

Как следует из представленных на рис. 1а данных, в присутствии широкого набора растворимых (соли Pd(II)) и нанесенных на различные

подложки нерастворимых предшественников катализатора фазовые траектории в координатах концентраций конкурирующих арилгалогенидов совпадали, указывая на неизменность величины ДС. Аналогичные закономерности при варьировании указанных параметров наблюдались при построении фазовых траекторий с использованием суммарных концентраций образующихся из конкурирующих арилиодидов продуктов типа **1** и **2** (рис. 1б). При этом постоянство фазовых траекторий, построенных в различных координатах (рис. 1а, б), подтверждало адекватность гипотезы об отсутствии влияния побочных превращений фенилацетилена на ДС по конкурирующим арилгалогенидам. Необходимо отдельно отметить, что независимость величины ДС от природы применяемого предшественника отмечалась на фоне значительных колебаний каталитической активности и стабильности работы катализатора. Такой результат наглядно демонстрирует преимущество использования величины ДС в качестве надежного параметра, зависящего исключительно от природы каталитически активных соединений и не подверженного воздействию процессов превращения катализатора за пределами основного каталитического цикла, на которые, очевидно, способна влиять природа предшественника катализатора. Изменения в процессах формирования–дезактивации активного катализатора, определяющих его количество, естественно, приводят к колебаниям каталитической активности, но сохранению ДС в случае одинаковой природы активного катализатора (рис. 1а, б).

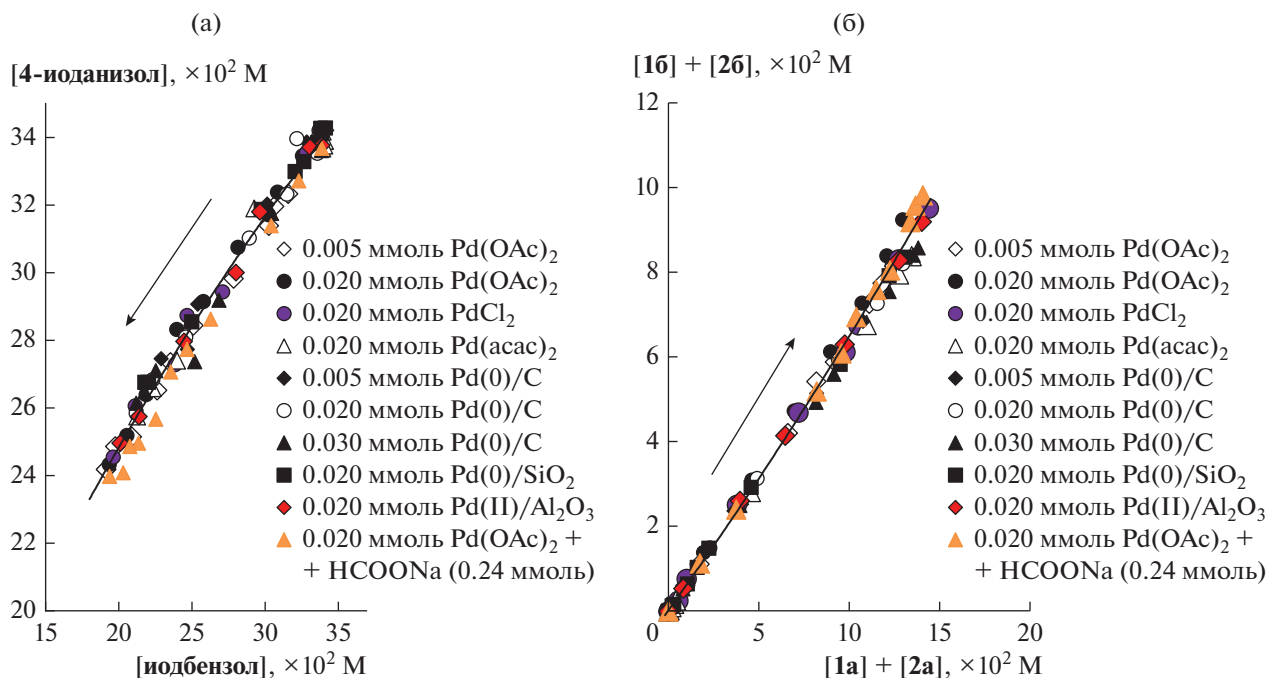


Рис. 1. Фазовые траектории реакции Соногаширы с фенилацетиленом (схема 2), построенные в координатах концентраций конкурирующих арилиодидов (а) и суммарных концентраций продуктов типа **1** и **2**, образующихся из каждого арилиодида (б), при варьировании природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора (стрелкой показано направление реакции).

Независимость ДС по конкурирующим арилгалогенидам от природы используемого предшественника катализатора (рис. 1) указывает на сохранение неизменной природы частиц, активирующих арилгалогениды, которыми, в соответствии с приведенными выше рассуждениями, в таком случае должны являться истинно растворенные молекулярные комплексы палладия. Необходимо отметить, что в ситуации совпадения фазовых траекторий в различных условиях проведения процесса необходимо исключить вероятность их “кажущегося” совпадения, способного проявляться вследствие низкой чувствительности величины ДС к изменению варьируемых параметров в совокупности с недостаточной точностью экспериментальных измерений [11, 34]. В этом случае крайне желательна оценка закономерностей ДС при расширении набора варьируемых параметров. Для решения такой задачи нами, кроме изменения природы предшественника катализатора, были проведены эксперименты при различных загрузках предшественников катализатора — растворимого $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и нанесенного нерастворимого $\text{Pd}(0)/\text{C}$. Построенные по концентрациям конкурирующих арилиодидов (рис. 1а) или образующихся из них продуктов (рис. 1б) фазовые траектории совпадали как между собой, так и с траекториями экспериментов с различными

палладиевыми прекурсорами, указывая на отсутствие чувствительности величины ДС не только к природе, но и количеству палладиевого предшественника катализатора.

Учитывая нелинейный характер процесса формирования наноразмерных и более крупных агрегатов палладия [29, 31], в качестве дополнительного параметра, оказывающего воздействие на строение таких гетерогенных форм при отсутствии влияния на состав молекулярных комплексов палладия в растворе, можно рассматривать введение в реакционную систему добавок соединений-восстановителей. Использование восстановителя приводит к увеличению количества комплексов нольвалентного палладия в растворе, что неизбежно скажется на размере и/или форме образующихся при агломерации таких комплексов гетерогенных частиц палладия. Обнаруженное нами совпадение величины ДС по конкурирующим арилгалогенидам в экспериментах с применением формиата натрия, проявляющего восстановительные свойства, и без него (рис. 1) вновь указывало на протекание реакции в растворе с участием истинно растворенных молекулярных комплексов палладия. Таким образом, совокупность экспериментальных данных о закономерностях ДС, полученных для “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы в условиях

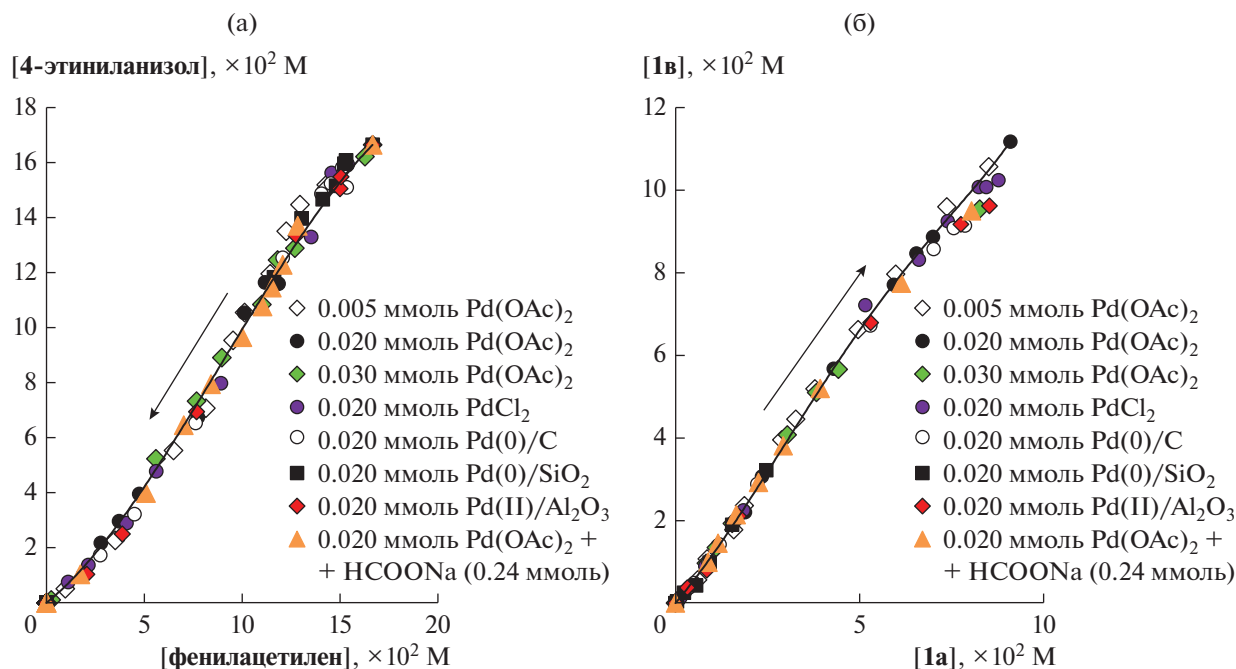


Рис. 2. Фазовые траектории реакции Соногаширы с иодбензолом (схема 3), построенные в координатах концентраций конкурирующих арилацетиленов (а) и концентраций образующихся из них дизамещенных ацетиленов типа **1** (б) при варьировании природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора (стрелкой показано направление реакции).

конкуренции пары арилиодидов, позволяет сделать заключение о реализации истинно гомогенного характера катализа, в том числе в присутствии гетерогенных предшественников катализатора.

Реакция Соногаширы позволяет осуществить конкурентные эксперименты иного типа, когда конкурирующими субстратами является пара арилацетиленов в реакции с общим для них арил-

галогенидом. При проведении реакции в таких условиях (схема 3) помимо целевых продуктов — дизамещенных ацетиленов **1a** и **1v** — образовывались продукты окислительной димеризации каждого из конкурирующих арилацетиленов, а также смешанного продукта окислительного сочетания двух арилацетиленов **3a–3v**, при этом появления значимых количеств 1,3-енинов не наблюдалось.

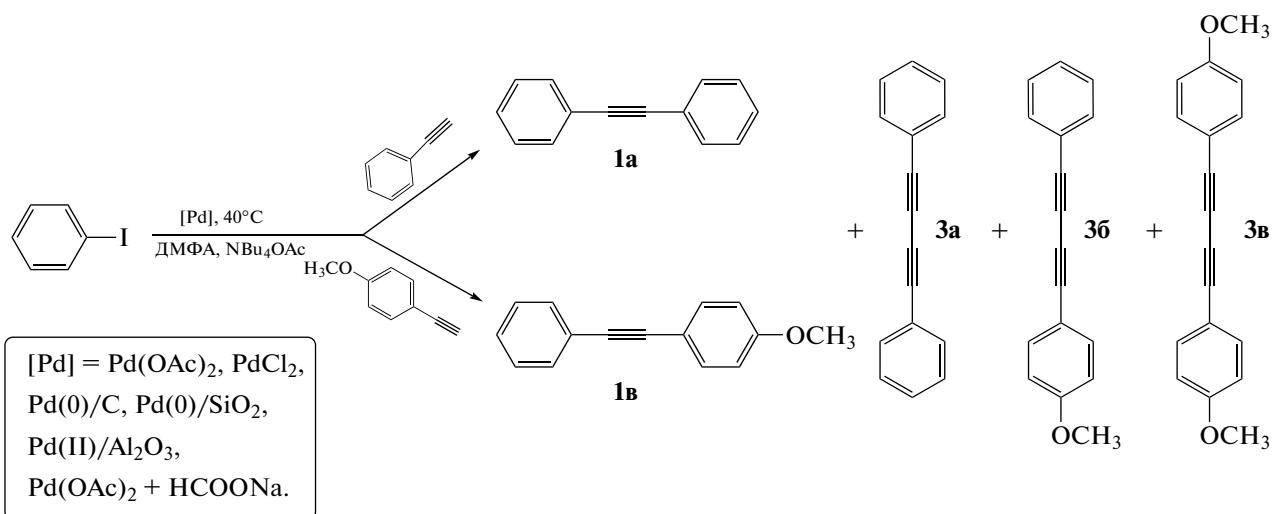


Схема 3. “Безмедная” “безлигандная” реакция Соногаширы в условиях конкуренции пары арилацетиленов.

Исследование закономерностей ДС в условиях конкуренции арилацетиленов можно рассматривать как возможность дополнительной экспериментальной проверки установленной в условиях конкуренции арилиодидов независимости величины ДС от природы и загрузки палладиевого предшественника катализатора, поскольку в случае протекания реакции в растворе для комплексов палладия, участвующих в превращении конкурирующих арилацетиленов, все приведенные выше рассуждения остаются справедливыми. Нами была выполнена серия выборочных экспериментов, которая, тем не менее, включала в себя весь набор параметров, варьирование которых проводилось в условиях конкуренции пары аригалогиенидов — использование ряда растворимых и нанесенных нерастворимых палладиевых предшественников катализатора, варьирование загрузки одного и того же предшественника, а также введение добавки соединения-восстановителя (формиата натрия). Фазовые траектории в координатах конкурирующих арилацетиленов (рис. 2а), а также образующихся из них дизамещенных ацетиленов (рис. 2б) совпадали для всех экспериментов такой серии, указывая на согласованность данных о закономерностях ДС в условиях конкуренции пары арилацетиленов с результатами, полученными в условиях конкуренции пары арилиодидов. Отсутствие влияния параметров, приводящих к изменению строения гетерогенных форм палладия, на ДС по конкурирующим арилацетиленам (рис. 2) говорит о протекании реакции с участием иной активной формы палладия, а именно истинно растворенных молекулярных комплексов.

Отметим, что использование фазовых траекторий по концентрациям не только конкурирующих арилацетиленов (рис. 2а), но и образующихся из них дизамещенных арилацетиленов без учета концентраций продуктов окислительной димеризации (рис. 2б), на наш взгляд, является справедливым для оценки величины ДС по конкурирующим арилацетиленам. Это следует из обусловленности величины ДС только свойствами элементарных стадий, входящих в соответствующий узел сопряжения. Несмотря на то, что различные каталитические циклы образования продуктов реакции Соногаширы — дизамещенных ацетиленов типа **1** — и продуктов окислительной димеризации типа **3** (схемы 2 и 3) формально имеют общие интермедиаты, а именно соединения Pd(0) [32, 35], такие интермедиаты не участвуют в стадии каталитического цикла реакции Соногаширы, в которой осуществляется конкуренция арилацетиленов. Следовательно, протекание побочной окислительной димеризации не

оказывает влияния на селективность—определяющие стадии образования дизамещенных ацетиленов по реакции Соногаширы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дискриминация гипотез о гомогенном или гетерогенном характере катализа “безмедной” “безлигандной” реакции Соногаширы проведена путем исследования закономерностей дифференциальной селективности в условиях, способных значительно повлиять на процессы взаимопревращения растворенных и твердых форм палладия, а именно при варьировании природы и количества палладиевого предшественника катализатора, а также введения добавок восстановителя в реакционную систему. Независимость величин ДС, оцениваемых по конкурирующим арилиодидам или конкурирующим арилацетиленам, при изменении указанных параметров, оказывающих влияние на строение гетерогенных (наноразмерных и более грубодисперсных) форм палладия, указывает на отсутствие значимого вклада таких форм в образование продуктов реакции Соногаширы. Полученные результаты согласуются с гипотезой протекания реакции в растворе по механизму гомогенного катализа с участием молекулярных комплексов палладия, состав которых при варьировании перечисленных параметров остается неизменным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-00137) 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. Rayadurgam J., Sana S., Sasikumar M., Gu Q. // *Org. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 2. P. 384.
2. Heravi M.M., Ghanbarian M., Ghalavand N., Nazari N. // *Curr. Org. Chem.* 2018. V. 22. № 14. P. 1420.
3. Martek B.A., Gazvoda M., Urankar D., Košmrlj J. // *Org. Lett.* 2020. V. 22. № 13. P. 4938.
4. Leyva-Pérez A., Oliver-Meseguer J., Rubio-Marqués P., Corma A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 44. P. 11554.
5. Djakovitch L., Rollet P. // *Adv. Synth. Catal.* 2004. V. 346. № 13–15. P. 1782.

6. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // *Organometallics*. 2012. V. 31. P. 1595.
7. 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.
8. Eremin D.B., Ananikov V.P. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 2.
9. Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249.
10. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. № 1. С. 86. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 84.)
11. 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.)
12. Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
13. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. // *Российский химический журнал*. Т. 62. № 1–2. С. 141. (*Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likhonobov V.A.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. P. 532.)
14. Mikhaylov V.N., Sorokoumov V.N., Liakhov D.M., Tskhovrebov A.G., Balova I.A. // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 4. P. 141.
15. Zhao X., Liu X., Zhu Y., Lu M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2015. V. 29. № 10. P. 674.
16. Genelot M., Dufaud V., Djakovitch L. // *Adv. Synth. Catal.* 2013. V. 355. P. 2604.
17. Thathagar M.B., Kooyman P.J., Boerleider R., Jansen E., Elsevier C.J., Rothenberg G. // *Adv. Synth. Catal.* 2005. V. 347. № 15. P. 1965.
18. Dubey P., Singh A.K. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. № 10. P. 2925.
19. Goncalves R.S.B., de Oliveira A.B.V., Sindra H.C., Arch-anjo B.S., Mendoza M.E., Carneiro L.S.A., Buarque C.D., Esteves P.M. // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. № 4. P. 743.
20. Ezugwu C.I., Mousavi B., Asraf A., Mehta A., Vardhan H., Verpoort F. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 7. P. 2050.
21. Kuchkina N.V., Sorokina S.A., Bykov A.V., Sulman M.G., Bronstein L.M., Shifrina Z.B. // *Nanomater.* 2021. V. 11. № 12. P. 3345.
22. Alapour S., Farahani M.D., Ramjugernath D., Koorbannally N.A., Friedrich H.B. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 15. P. 12697.
23. Gholinejad M., Esmailoghli H., Khosravi F., Sansano J.M. // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 963. P. 122295.
24. Karami K., Abedanzadeh S., Afroomand M., Hervés P., Bayat P. // *Catal. Lett.* in press.
25. Widegren J.A., Finke R.G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. P. 317.
26. Crabtree R.H. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 3. P. 1536.
27. 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.)
28. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. // *Inorg. Chem.* V. 46. P. 1876.
29. Schmidt A.F., al Halaiqa A., Smirnov V.V. // *Synlett*. 2006. V. 18. P. 2861.
30. Wussow K., Abram A., Köhler K. // *Catal. Commun.* 2022. V. 165. P. 106441.
31. Finke R.G., Ozkar S. // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 54.
32. Siemen P., Livingston R.C., Diederich F. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39. № 15. P. 2632.
33. Темкин О.Н. // *Кинетика и катализ*. 2012. Т. 53. С. 326. (*Temkin O.N.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. № 3. P. 313.)
34. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3439.
35. Bandini M., Luque R., Budarin V., Macquarrie D.J. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. № 41. P. 9860.

The Study of Catalysis Mechanism in “Copper- and Ligand-Free” Sonogashira Reaction Using the Analysis of Phase Trajectories

E. V. Larina¹, A. A. Kurokhtina¹, N. A. Lagoda¹, T. A. Grigoryeva¹, and A. F. Schmidt^{1,*}

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

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

The results are presented on the comparative studies of the differential selectivity patterns in “copper- and ligand-free” Sonogashira reaction under so-called artificial multiroutness aimed at the distinguishing between homogeneous and heterogeneous catalysis mechanisms. Using various amounts of soluble and insoluble heterogeneous catalyst precursors resulted in the same values of the differential selectivity of competing aryl iodides, of arylacetylenes, or of the reaction products. The observed patterns conform to the hypothesis about Sonogashira reaction proceeding through homogeneous catalysis mechanism even when heterogeneous insoluble catalyst precursors are used.

Keywords: Sonogashira reaction, palladium, kinetics, differential selectivity, mechanism

ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА НА НАНЕСЕННЫХ
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ© 2023 г. К. Л. Тимофеев^а, *, Д. П. Морилов^а, Т. С. Харламова^а^аФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: kvintkl@gmail.com

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Представлены результаты исследования катализаторов Pd/TiO₂ и Pd/ZrO₂, приготовленных методом пропитки с использованием разных условий термической обработки, в реакции окисления 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ). Катализаторы изучены методами РФА, РФС, низкотемпературной адсорбции азота и импульсной адсорбции СО. Каталитические исследования проводили в мягких условиях окисления 5-ГМФ: при температуре 80°C, давлении кислорода 5 атм и применении NaHCO₃ в качестве щелочного агента. Показано, что условия температурной обработки существенно влияют на формирование активного компонента в Pd/TiO₂ и Pd/ZrO₂ катализаторах, определяя его дисперсность и взаимодействие с носителем и, как следствие, каталитические свойства получаемых материалов.

Ключевые слова: окисление 5-гидроксиметилфурфурола, 2,5-фурандикарбоновая кислота, нанесенные палладиевые катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881123040147, **EDN:** RSFDKW

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой интерес вызывают исследования в области получения и применения биотоплив и продуктов переработки биомассы [1–3]. Одним из таких продуктов является 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), который представляет собой перспективный прекурсор для ряда продуктов [4–6], в частности 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК), которая может использоваться в различных областях, например, при синтезе полиэфиров как замена терефталевой кислоты, получаемой из нефти. Строение ФДКК — наличие ароматического кольца и жесткой структуры — делает ее также кандидатом для применения при производстве биотоплива, способного конкурировать с нефтяными топливами [7, 8].

Сокращения и обозначения: 5-ГМФ — 5-гидроксиметилфурфурол; ФДКК — 2,5-фурандикарбоновая кислота; ДФФ — 2,5-диформилфуран; ГМФКК — 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота; ФФКК — 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота; РФА — рентгенофазовый анализ; РФС — рентгенофлуоресцентная спектроскопия; ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография; БЭТ — метод Брунауэра—Эммета—Теллера; ВН — метод Баррета—Джойнера—Халенды; ОКР — область когерентного рассеяния; $S_{уд}$ — площадь удельной поверхности; V — суммарный удельный объем пор; W_{Pd} — содержание металла в образце; D — дисперсность; d — средний диаметр частиц палладия.

Каталитическое окисление 5-ГМФ — простой и эффективный способ получения ФДКК. Образование ФДКК при окислении 5-ГМФ идет через окисление гидроксильной группы 5-ГМФ до 2,5-диформилфурана (ДФФ) либо через окисление альдегидной группы с формированием 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты (ГМФКК) [9]. Оба интермедиата подвергаются дальнейшему окислению до 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (ФФКК), которая затем окисляется до конечного продукта — ФДКК (схема 1).

Для окисления 5-ГМФ использовали различные окислители (воздух, чистый кислород, пероксид водорода, перманганат калия), однако предпочтение отдается воздуху или чистому кислороду из-за их доступности, экологичности и относительно низкой цены. В качестве катализаторов окисления 5-ГМФ до ФДКК предложены различные гомогенные и гетерогенные системы, но наиболее исследуемыми остаются гетерогенные катализаторы на основе нанесенных благородных металлов (Au, Pd, Pt, Ag и др.) из-за хорошей стабильности, возможности повторного использования и регенерации [10–13]. Каталитические свойства таких систем сильно зависят от активной фазы, носителя и условий реакции. Так, для коллоидных наночастиц Pd, нанесенных на различные носители (TiO₂, ZrO₂/La₂O₃, γ -Al₂O₃ и

KF/Al₂O₃) [14], было показано, что более активными являются Pd/ZrO₂/La₂O₃ и Pd/KF/Al₂O₃-катализаторы, продемонстрировавшие выход ФДКК 90–91% с конверсией 5-ГМФ более 99% при 90°C, 1 бар O₂ и добавлении NaOH 0.5 ммоль/ч через 8 ч реакции, в то время как на Pd/TiO₂ и Pd/Al₂O₃-катализаторах в тех же условиях выход ФДКК составил 52 и 78% соответственно. В присутствии Au/ZrO₂, Au/CeO₂, Au/TiO₂ и Au/MgO, полученных методом нанесения–осаждения, при 100°C, давлении кислорода 10 бар и мольном отношении NaOH/5-ГМФ = 4 через 5 ч реакции выход ФДКК был равен 75, 46, 1 и 2% соответственно [15]. В случае образцов Au/TiO₂ и Au/CeO₂ [16], приготовленных нанесением коллоидных частиц, в схожих условиях эксперимента (70°C, давление кислорода 10 бар,

мольное отношение NaOH/5-ГМФ = 4, 4 ч реакции) селективность по ФДКК для Au/TiO₂ была заметно ниже (выход ФДКК – 22%) чем для Au/CeO₂ (выход ФДКК – 47%) при одинаковой 100%-ной конверсии 5-ГМФ, что обусловлено легкостью окислительно-восстановительного перехода Ce⁴⁺/Ce³⁺ и большей подвижностью кислорода в таком оксиде. Однако в случае биметаллических AuCu-катализаторов TiO₂ оказался более подходящим носителем – в присутствии Au₃Cu₁/TiO₂ выход ФДКК составлял 44% по сравнению с 22% для Au₃Cu₁/CeO₂. Для полученных восстановительным осаждением на гидротальките (ГТ) образцов Pd/ГТ и Au/ГТ выход ФДКК был равен 92 и 8% соответственно при 70°C, давлении кислорода 7 атм и мольном отношении NaOH/5-ГМФ = 2 = через 4 ч реакции [17].

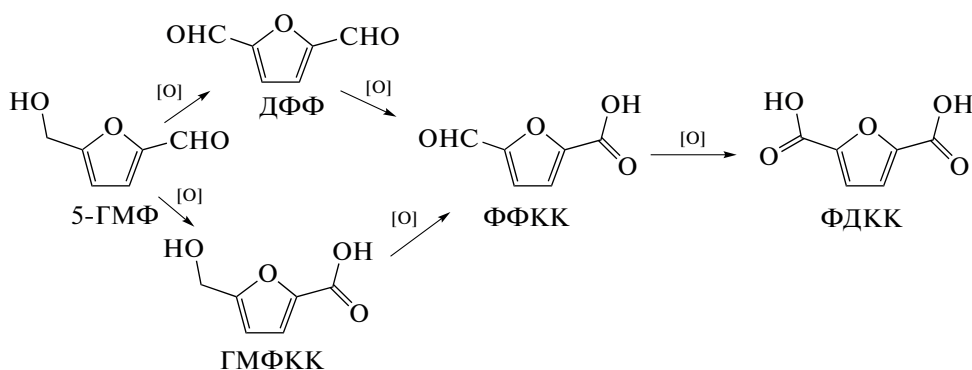


Схема 1. Схема реакции каталитического окисления 5-ГМФ.

Наблюдаемые различия для схожих по составу систем, приготовленных разными методами, свидетельствуют о влиянии способа и условий получения на состояние активного компонента в катализаторах. В литературе приводятся результаты исследований взаимосвязи между методом синтеза и каталитическими свойствами систем в окислении 5-ГМФ [18], однако работы, направленные на изучение эффекта, оказываемого способом приготовления (природа используемых предшественников активного компонента, условия термической обработки и т.д.) в рамках одного метода, практически отсутствуют. Целью настоящей работы является исследование влияния термической обработки нанесенных на оксидные носители палладиевых катализаторов, полученных методом пропитки, на их каталитические свойства в реакции окисления 5-ГМФ в ФДКК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов

Образцы катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости с использованием раствора PdCl₂ в HCl. Носителями служи-

ли ZrO₂, полученный термическим разложением нитрата циркония ZrO(NO₃)₂·2H₂O (“РЕА-ХИМ”, ч. д. а.) при 450°C, и TiO₂ (“Acros Organics”, ч. д. а.). Влагоемкость носителей определяли капельным методом по воде. Пропитанные образцы сушили при 150°C, затем восстанавливали в потоке 5% CO/He (20 мл/мин) при 300°C или прокалывали на воздухе при 450°C в течение 4 ч и далее восстанавливали в потоке 5% CO/He (20 мл/мин) при 300°C. Номинальное содержание Pd в образцах составило 2 мас. %.

Таким образом, было приготовлено 4 катализатора: 2%Pd/TiO₂(суш.), 2%Pd/ZrO₂(суш.), 2%Pd/TiO₂(пр.) и 2%Pd/ZrO₂(пр.), где (суш.) – образец, восстановленный после сушки; (пр.) – образец, восстановленный после сушки и прокалывания.

Методы исследования образцов

Образцы были исследованы комплексом методов. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с монохромати-

ческим CuK_α -излучением ($1.54 \text{ \AA}$) в диапазоне 20° – 70° и скоростью сканирования $0.02^\circ/\text{с}$. Данные были получены с использованием геометрии Брэгга–Брентано. Для калибровки дифрактометра в качестве внешнего стандарта применяли кристаллический Si ($a = 5.4309 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). Фазовый состав определяли с помощью базы данных PDF-2 (Release 2012 RDB). Содержание кристаллических фаз, параметры кристаллических ячеек, области когерентного рассеяния (ОКР) находили с использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм в программном пакете PowderCell 2.5.

Текстурные свойства образцов оценивали из данных низкотемпературной адсорбции азота. Исследования выполняли на газоадсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar II 3020 (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), суммарный удельный объем пор V и распределение пор по размерам находили по методу ВДН, используя десорбционную ветвь изотермы адсорбции–десорбции.

Химический состав образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) с помощью последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 (“Shimadzu”, Япония).

Определение дисперсности металла — доли свободных атомов металла по отношению к общему количеству атомов металла в катализаторе — осуществляли методом импульсной адсорбции СО с применением анализатора Chemi-Sorb 2750 (“Micromeritics”, США) в U-образном кварцевом реакторе, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром UGA 300 (“Stanford Research Systems”, США). Адсорбцию СО проводили при температуре 30°C , используя импульсы 5% СО/Не объемом 0.5 мл. Предварительно образец обрабатывали в потоке гелия (20 мл/мин) при 300°C с последующим охлаждением до 30°C . Дисперсность D рассчитывали по следующей формуле [19]:

$$D = \frac{n_{\text{CO}} M_{\text{Pd}} \times 10^4}{W_{\text{Pd}} S},$$

где n_{CO} — количество адсорбированного СО на грамм образца, моль/г; M_{Pd} — атомная масса Pd, г/моль; W_{Pd} — содержание металла в образце, мас. %; S — стехиометрический фактор, принятый для Pd равным 0.6. Средний диаметр частиц d палладия оценивали из данных импульсной адсорбции СО по формуле

$$d = \frac{10^4 \times F}{S_{\text{Pd}} \rho_{\text{Pd}}} = \frac{10^4 \times F S \rho_s}{n_{\text{CO}} N_A \rho_{\text{Pd}}},$$

где ρ_{Pd} — плотность Pd, $\text{см}^3/\text{г}$; S_{Pd} — площадь поверхности металла, $\text{м}^2/\text{г}$; F — фактор формы, принятый равным 5; N_A — число Авогадро, моль^{-1} ; ρ_s — поверхностная плотность металла, мг^{-2} .

Каталитические свойства образцов исследовали в малогабаритном реакторе серии Parag 5500 HR (“Parag”, США). В реактор загружали реакционную смесь общим объемом 21 мл, содержащую 0.05 моль/л 5-ГМФ, 0.1 моль/л NaHCO_3 и 2×10^{-3} моль/л катализатора (в расчете на металл). Эксперимент проводили при 80°C , давлении кислорода 5 атм и непрерывном перемешивании со скоростью 450–500 об./мин для исключения влияния процессов массопереноса.

Состав реакционной смеси анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Prominence-i LC-2030C (“Shimadzu”, Япония). Для разделения и регистрации компонентов использовали ЖХ-колодку Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%), элюент 0.025 М H_2SO_4 и УФ-детектор с фотодиодной матрицей. Анализ выполняли при скорости потока элюента 0.8 мл/мин, объем ввода — 10 мкл. Перед анализом аликвоту реакционной смеси 50 мкл разбавляли 1 мл 0.0125 М H_2SO_4 . Конверсию 5-ГМФ, выход ГМФКК, ДФФ, ФФДК, и ФДКК, а также углеродный баланс рассчитывали на основе концентраций, определенных с помощью ВЭЖХ:

$$\text{Конверсия} = \frac{C(\text{ГМФ})_0 - C(\text{ГМФ})}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$\text{Выход} = \frac{C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$\text{Углеродный баланс} = \frac{C(\text{ГМФ}) + \sum_i C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

где $C(\text{ГМФ})_0$ и $C(\text{ГМФ})$ — исходная и текущая концентрации 5-ГМФ, моль/л; $C(i)$ — текущая концентрация i -го продукта, моль/л; i = ГМФКК, ДФФ, ФФДК и ФДКК. Во всех экспериментах баланс по углероду был выше 95%, что согласуется с погрешностью определения концентраций методом ВЭЖХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены состав и текстурные характеристики синтезированных образцов. На рис. 1 приведены изотермы адсорбции азота, а также распределения пор по размерам для носителей и катализаторов, полученных восстановлением после прокаливании на воздухе. Изотермы адсорбции азота и распределение пор по размерам для катализаторов, приготовленных восста-

Таблица 1. Состав, текстурные характеристики образцов, дисперсность и размер частиц Pd в них

Образец	Палладий			$S_{уд}$, м ² /г	V , см ³ /г
	W_{Pd} , мас. %	D , %	d , нм		
TiO ₂	—	—	—	44	0.24
Pd/TiO ₂ (суш.)	2.5	2	57.3	44	0.24
Pd/TiO ₂ (пр.)	2.5	38	2.9	45	0.40
ZrO ₂	—	—	—	47	0.12
Pd/ZrO ₂ (суш.)	2.1	9	12.5	47	0.12
Pd/ZrO ₂ (пр.)	2.1	9	12.5	36	0.10

Прочерки указывают на отсутствие палладия в образцах.

новлением после сушки, аналогичны таковым для соответствующих носителей.

TiO₂ и катализаторы на его основе характеризуются, согласно классификации IUPAC [20], изотермой адсорбции IV типа с петлей гистерезиса типа H2 в диапазоне $P/P_0 = 0.8–1.0$, соответствующей широкому распределению мезопор по размерам. Удельная поверхность носителя TiO₂ и его суммарный объем пор составляют 44 м²/г и 0.24 см³/г. Удельная поверхность катализаторов на основе TiO₂ носителя не сильно меняется при нанесении палладия независимо от термической обработки, однако прокаливание образца Pd/TiO₂(пр.) на воздухе при 450°C перед восстановлением приводит к существенному увеличению объема пор и изменению распределения пор по размерам, что косвенно свидетельствует о взаимодействии предшественника активного компонента с носителем при прокаливании.

Материалы на основе ZrO₂ характеризуются изотермой адсорбции IV типа с петлей гистерезиса типа H3 в диапазоне $P/P_0 = 0.4–1.0$, соответствующей относительно узкому распределению пор в интервале 2–15 нм с максимумом при ~6 нм. Удельная поверхность носителя ZrO₂ составляет 47 м²/г. При введении палладия текстурные характеристики образца Pd/ZrO₂(суш.) существенно не меняются. В случае образца Pd/ZrO₂(пр.), полученного восстановлением после прокаливания на воздухе, наблюдается заметное снижение удельной площади поверхности до 36 м²/г и небольшое уменьшение объема пор до 0.10 см³/г без значительного изменения распределения пор по размерам, что обусловлено спеканием образца по механизму поверхностной диффузии.

На рис. 2 представлены рентгенограммы носителей и катализаторов, в табл. 2 приведены сведения о фазовом составе образцов и параметрах кристаллических фаз, определенные из данных РФА. Исходный оксид титана преимущественно состоит из относительно дисперсной фазы аната-

за (87 мас. %, ОКР — 33 нм), в качестве примеси присутствует грубодисперсная фаза рутила (13 мас. %, ОКР — 53 нм). На рентгенограммах образцов Pd/TiO₂(суш.) и Pd/TiO₂(пр.) наряду с рефлексами фаз носителя различимы малоинтенсивные и широкие рефлексы металлического Pd. Введение Pd независимо от температурной обработки образца практически не влияет на параметры кристаллической решетки и дисперсность фаз носителя (табл. 2). В то же время, несмотря на невозможность точного определения содержания и параметров решетки Pd из-за перекрывания рефлексов палладия и фаз носителя на рентгенограммах катализаторов, интенсивность рефлексов Pd заметно различается для Pd/TiO₂(суш.) и Pd/TiO₂(пр.): при восстановлении образца после прокаливания на воздухе наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов Pd на рентгенограмме, свидетельствующее о его большей дисперсности в образце. Наблюдаемое изменение хорошо соотносится с результатами определения дисперсности по адсорбции СО (табл. 1), согласно которым образец Pd/TiO₂(суш.) характеризуется низкой дисперсностью палладия — 2%, что соответствует размеру частиц палладия более 50 нм, а в образце Pd/TiO₂(пр.) дисперсность возрастает до 38%, что соответствует размеру частиц палладия ~3 нм.

Исходный оксид циркония содержит относительно дисперсные (ОКР не превышают 30 нм) моноклинную и тетрагональную фазы ZrO₂ в количестве 82 и 18 мас. %. В целом, введение Pd сопровождается увеличением количества моноклинной фазы ZrO₂ до ~30 мас. % и незначительным изменением ее параметров независимо от температурной обработки катализатора, в то время как параметры основной тетрагональной фазы ZrO₂ не меняются (табл. 2). Как и в случае катализаторов на основе TiO₂, на рентгенограммах образцов Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.) наряду с рефлексами фаз носителя различимы малоинтенсивные рефлексы металлического Pd. Точное

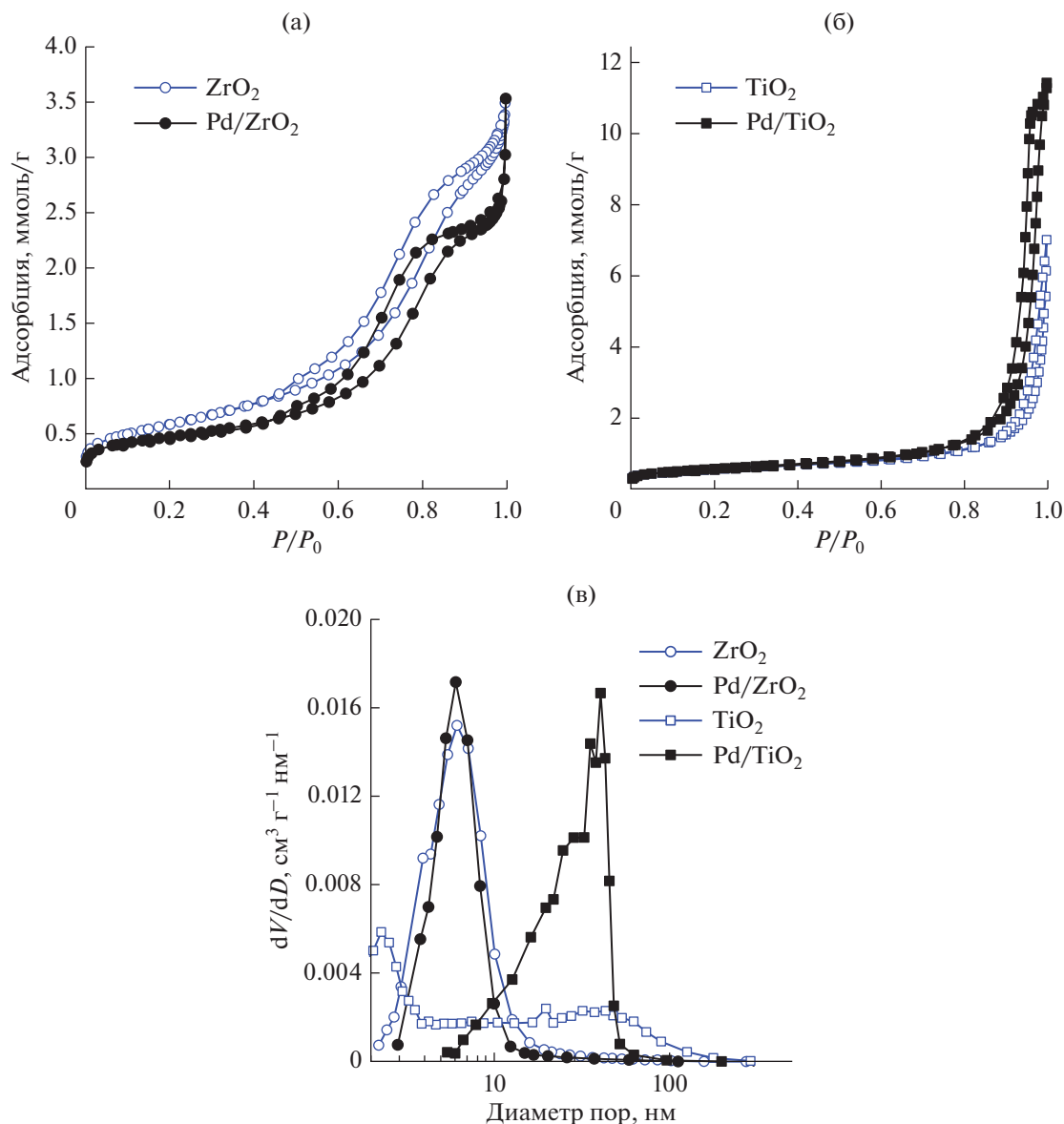


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (а, б) и распределение пор по размерам (в) для носителей (открытые символы) и катализаторов, полученных восстановлением после прокаливания на воздухе (закрытые символы).

содержание Pd по данным РФА найти затруднительно (оценка дает 1–2 мас. %), в то же время результаты определения дисперсности по адсорбции CO (табл. 1) показывают одинаковую дисперсность Pd, составляющую 9% (размер частиц ~13 nm) для обоих образцов Pd/ZrO_2 (суш.) и Pd/ZrO_2 (пр.), что свидетельствует о незначительном влиянии термической обработки на формирование активной фазы в них.

Наблюдаемые различия в дисперсности частиц палладия на оксидных носителях связаны с восстановлением палладия из разных соединений-предшественников активного компонента, образующихся на разных этапах формирования катализатора. Так, для полученных адсорбцион-

ным методом Pd/TiO_2 /Ti-катализаторов окисления CO было показано [21], что при использовании концентрированных растворов H_2PdCl_4 для приготовления катализаторов с высоким содержанием палладия – 2 мас. % – количество H_2PdCl_4 в растворе существенно превышает сорбционную емкость носителя, и в порах носителя при высушивании происходит кристаллизация большей части предшественника активного компонента, восстановление которого приводит к образованию крупных частиц Pd. При этом сорбционные центры на поверхности оксида титана выступают центрами кристаллизации предшественника и локализации формирующихся при восстановлении частиц Pd, что способствует равномерному

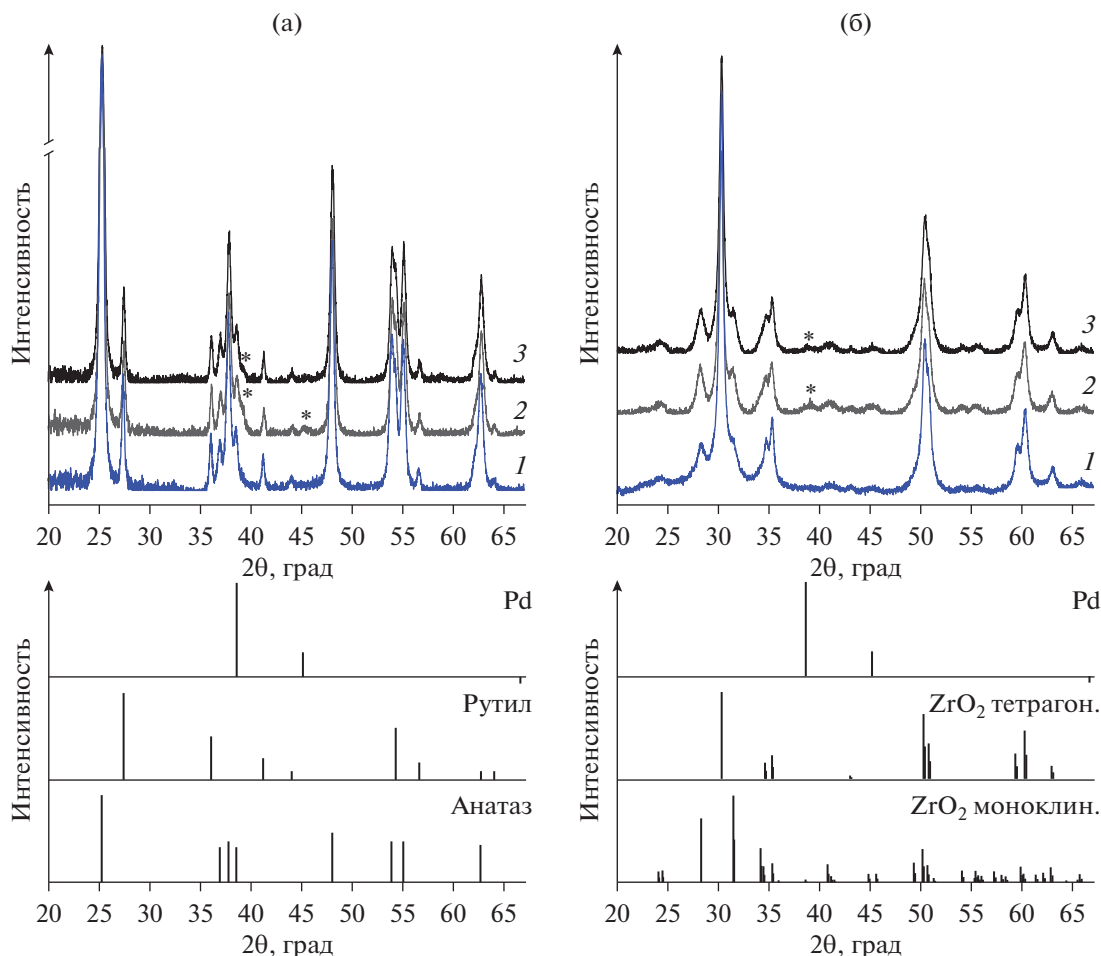


Рис. 2. Дифрактограммы образцов на основе TiO_2 (а) и ZrO_2 (б) и штрихдиаграммы для кристаллических фаз оксидов титана, циркония и металлического палладия: 1 – носитель; 2 – Pd/TiO_2 (суш.) или Pd/ZrO_2 (суш.); 3 – Pd/TiO_2 (пр.) или Pd/ZrO_2 (пр.); * – рефлексы кристаллического Pd.

их распределению по поверхности носителя. Для образцов Pd/TiO_2 , полученных методом пропитки с применением H_2PdCl_4 в качестве предшественника палладия и прокаленных при 400–500°C [22–24], наблюдалось образование PdO . Восстановление приготовленного таким образом PdO -катализатора синтеза H_2O_2 с содержанием палладия 2 мас. % в водороде при 300°C ведет к формированию частиц Pd со средним размером 2.2 нм, при этом часть поверхностных атомов Pd может быть окислена уже при комнатной температуре адсорбированным кислородом с участием TiO_2 с образованием межфазных границ Pd-PdO-TiO_2 .

Таким образом, в случае образца Pd/TiO_2 (суш.) образование частиц с низкой дисперсностью обусловлено их формированием в результате восстановления PdCl_2 , кристаллизованного в пористом пространстве носителя. В случае Pd/TiO_2 (пр.) прокаливание образца на воздухе

при 450°C, по-видимому, приводит к появлению оксидных форм палладия, в том числе поверхностного твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ [25], восстановление которых сопровождается более дисперсных частиц палладия, оценка размера которых по данным адсорбции CO (табл. 1) хорошо соотносится с данными работы. Возможное образование твердого раствора $\text{Ti}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_2$ согласуется с результатами низкотемпературной адсорбции, выявившими существенное увеличение объема пор и изменение распределения их по размерам для образца Pd/TiO_2 (пр.). Восстановление палладия из твердого раствора может сопровождаться формированием дисперсных частиц, прочно связанных с носителем. В случае Pd/ZrO_2 (суш.) и Pd/ZrO_2 (пр.) температурная обработка не оказывает существенного влияния на дисперсность частиц Pd, что указывает на их формирование уже на стадиях пропитки и сушки.

На рис. 3 приведены результаты исследования каталитических свойств Pd-катализаторов. Вы-

Таблица 2. Фазовый состав образцов и параметры кристаллических фаз в них по данным РФА

Образец	Фаза	Содержание, мас. %	ОКР, нм
TiO ₂	Анатаз	87	33
	Рутил	13	53
Pd/TiO ₂ (суш.)	Анатаз	86	32
	Рутил	13	51
	Pd	~1	н.о.
Pd/TiO ₂ (пр.)	Анатаз	87	33
	Рутил	13	52
	Pd	н.о.	н.о.
ZrO ₂	ZrO ₂ тетрагональный	82	29
	ZrO ₂ моноклинный	18	19
Pd/ZrO ₂ (суш.)	ZrO ₂ тетрагональный	68	23
	ZrO ₂ моноклинный	30	19
	Pd	2	н.о.
Pd/ZrO ₂ (пр.)	ZrO ₂ тетрагональный	72	23
	ZrO ₂ моноклинный	27	19
	Pd	1	н.о.

ход ДФФ во всех случаях составил менее 1% и на рисунке не показан. Из представленных данных видно, что катализаторы на носителе TiO₂, в целом, продемонстрировали более низкую активность в селективном окислении 5-ГМФ по сравнению с образцами на носителе ZrO₂. Катализаторы Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/TiO₂(суш.), полученные при восстановлении высушенных образцов, имеют лучшие каталитические характеристики, чем соответствующие образцы Pd/ZrO₂(пр.) и Pd/TiO₂(пр.), предварительно прокаленные на воздухе при 450°C. Так, для Pd/TiO₂(пр.), Pd/TiO₂(суш.), Pd/ZrO₂(пр.) и Pd/ZrO₂(суш.) через 4 ч реакции выход ФДКК составил 0,3, 2,7, 4,3 и 8% при конверсии 5-ГМФ 17,2, 51,2, 60,6 и 74,6% соответственно. Наибольшую эффективность в каталитическом окислении 5-ГМФ в ФДКК продемонстрировал образец Pd/ZrO₂(суш.), в присутствии которого выход ФДКК был равен 30,8% при практически полной конверсии 5-ГМФ за 22 ч реакции. Сравнимые выходы ФДКК (30,3 и 28,7%) также получены для Pd/TiO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.) за 22 ч реакции, что говорит о более высоких скоростях превращения промежуточных продуктов на них, чем на Pd/ZrO₂(суш.). В отличие от других катализаторов, для Pd/ZrO₂(пр.) характерен значительный выход ФФКК в качестве промежуточного продукта, в то время как для остальных катализаторов в качестве основного промежуточного продукта накапливается ГМФКК. Наблюдаемый для катализатора Pd/ZrO₂(пр.) заметный выход именно ФФКК связан с усилением взаимодействия

Pd-частиц с носителем в нем, обусловленным прокаливанием образца Pd/ZrO₂(пр.) на воздухе при 450°C перед восстановлением.

Полученные данные показывают, что условия термической обработки палладиевых катализаторов на оксидных носителях оказывают существенное влияние на формирование активных и селективных центров на их поверхности. Сопоставление результатов исследования каталитических свойств и состава и структуры катализаторов позволяет заключить, что высокая дисперсность формирующихся палладиевых частиц в Pd/TiO₂(пр.) приводит к снижению его каталитической активности. Формирование менее дисперсных металлических частиц Pd в образцах Pd/TiO₂(суш.), Pd/ZrO₂(пр.) и Pd/ZrO₂(суш.) обеспечивает заметную активность катализаторов в окислении 5-ГМФ до ФДКК. Для образцов на основе носителей TiO₂ и ZrO₂ наблюдаются различия в ускорении разных стадий последовательного окисления. Для катализаторов на основе TiO₂ независимо от термической обработки отмечается накопление ГМФКК в качестве основного продукта, что говорит о высокой скорости его образования и низкой скорости его последующего окисления. Для катализаторов на основе ZrO₂ предварительное прокалывание на воздухе способствует получению в качестве основного стабильного интермедиата ФФКК, что особенно выражено при низких степенях превращения 5-ГМФ, свидетельствуя о значительной скорости его формирования в первую очередь по пути окисления 5-ГМФ через ДФФ. Для системы Pd/ZrO₂ было показано,

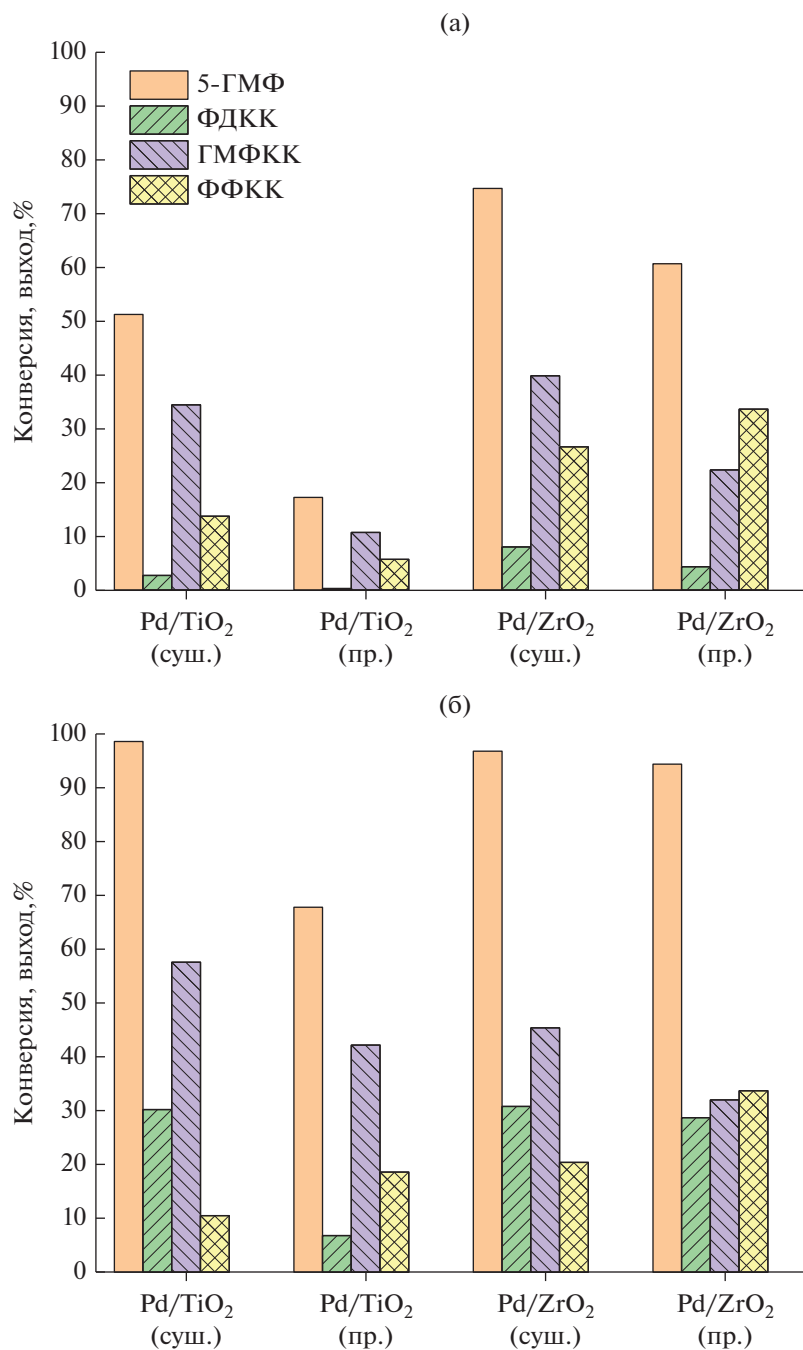


Рис. 3. Конверсия 5-ГМФ и выходы ФДКК, ГМФКК и ФФКК, наблюдаемые для катализаторов Pd/TiO₂(суш.), Pd/TiO₂(пр.), Pd/ZrO₂(суш.) и Pd/ZrO₂(пр.) через 4 (а) и 22 ч (б) реакции. Выход ДФФ во всех случаях составил менее 1% и на рисунке не показан.

что прокаливание катализаторов в окислительной атмосфере приводит к усилению связи металл–носитель за счет формирования межфазной границы палладия с носителем в виде слоя оксида PdO, устойчивой к восстановлению [26].

Наблюдаемые различия в каталитических свойствах, исследуемых образцов указывают на структурную чувствительность реакции окисле-

ния 5-ГМФ и влияние носителя на состояние палладия в катализаторах в результате их взаимодействия. Структурная чувствительность реакции окисления 5-ГМФ, а также бензилового спирта на палладиевых катализаторах отмечалась ранее. Так, для кубических и октаэдрических коллоидных наночастиц размером до 6–7 нм было показано [27], что структурная чувствительность пал-

ладия в окислении 5-ГМФ обусловлена различным процентным содержанием атомов Pd на поверхностях {111} и {100}. Октаэдрические Pd-частицы, поверхность которых представлена гранями {111}, проявляли заметно более высокую каталитическую активность по сравнению с кубическими Pd-частицами, поверхность которых представлена гранями {100}. В работе [28] была обнаружена вулканическая зависимость активности палладиевых катализаторов от размера частиц Pd при аэробном окислении бензилового спирта. При этом носитель может дополнительно влиять на структуру и электронное состояние образующихся частиц, что также будет обуславливать структурную чувствительность. Роль взаимодействия металл–носитель для катализаторов окисления 5-ГМФ требует дополнительного изучения и будет предметом дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приготовлена серия нанесенных палладиевых катализаторов на оксидных носителях ZrO_2 и TiO_2 с использованием метода пропитки по влажностности и различных условий термической обработки полученных материалов. Показано, что условия температурной обработки Pd/ TiO_2 и Pd/ ZrO_2 существенно влияют на формирование активного компонента в них, определяя его дисперсность и взаимодействие с носителем и, как следствие, каталитические свойства. Катализаторы Pd/ TiO_2 продемонстрировали более низкую активность в селективном окислении 5-ГМФ по сравнению с Pd/ ZrO_2 , при этом катализаторы, приготовленные восстановлением высушенных образцов и характеризующиеся низкой дисперсностью металлических частиц Pd, имеют лучшие каталитические характеристики чем те, что были предварительно прокалены на воздухе при 450°C. Высокая дисперсность формирующихся палладиевых частиц и их сильная связь с носителем в катализаторе Pd/ TiO_2 , полученном восстановлением прокаленного на воздухе образца, приводит к снижению его каталитической активности. В то же время для катализаторов Pd/ ZrO_2 предварительное прокаливание образца на воздухе способствует образованию в качестве основного стабильного интермедиата ФФКК.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-30026, <https://rscf.ru/project/19-73-30026/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheldon R.A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 950.
2. Corma A., Iborra S., Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 6. P. 2411.
3. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Луholobov В.А. Палладий-рутенийевый катализатор для селективного гидрирования фурфурола до цикlopentанoла // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 3. С. 347.
4. Нурждин А.Л., Симонов П.А., Бухтияров В.И. Восстановительное аминирование 5-гидроксиметилфурфурола посредством гидрирования промежуточных иминов на катализаторах Pt/ Al_2O_3 в проточном реакторе // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 4. С. 459.
5. Roy Goswami S., Dumont M.-J., Raghavan V. Starch to value added biochemicals // *Starch Stärke.* 2016. V. 68. P. 274.
6. Каушарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В. Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемой растительного сырья // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 750.
7. Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 1538.
8. Clark H.J., El Deswarte F., Farmer J. The integration of green chemistry into future biorefineries // *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 2009. V. 3. P. 72.
9. Zhang Z., Zhen J., Liu B., Lv K., Deng K. Selective aerobic oxidation of the biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under mild conditions over a magnetic palladium nanocatalyst // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 1308.
10. Zhao D., Ting S., Wang Y., Varma R.S., Len C. Recent advances in catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *Mol. Catal.* 2020. V. 111133. P. 495.
11. Sajid M., Zhao X., Liu D. Production of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF): recent progress focusing on the chemical-catalytic routes // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 5427.
12. Hameed S., Lin L., Wang A., Luo W. Recent Developments in Metal-Based Catalysts for the Catalytic Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-Furfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid // *Catalysts.* 2020. V. 10. P. 120.
13. German D., Pakrieva E., Kolobova E., Carabineiro S.A.C., Stucchi M., Villa A., Prati L., Bogdanchikova N., Cortés Corberán V., Pestryakov A. Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural supported Ag, Au, Pd and bimetallic Pd-Au catalysts: effect of the support // *Catalysts.* 2021. V. 11. P. 115.
14. Siyo B., Schneider M., Radnik J.J., Pohl M.-M., Langer P., Steinfeldt N. Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd

- nanoparticle based materials // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 478. P. 107.
15. Schade O.R., Kalz K.F., Neukum D., Kleist W., Grunwaldt J.-D. Supported gold and silver-based catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-(hydroxymethyl) furfural to 2,5-furandicarboxylic acid and 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 3530.
 16. Albonetti S., Lolli A., Morandi V., Migliori A., Lucarelli C., Cavani F. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: optimization of active phase and metal-support interaction // *Appl. Catal. B: Env.* 2015. V. 163. P. 520.
 17. Xia H., An J., Hong M., Xu S., Zhang L., Zu S. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-difurancarboxylic acid over Pd-Au nanoparticles supported on Mg-Al hydrotalcite // *Catal. Today.* 2019. V. 319. № 1. P. 113.
 18. Xu H., Li X., Hu W., Yu Z., Zhou H., Zhu Y., Lu L., Si C. Research progress of highly efficient noble metal catalysts for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural // *ChemSusChem.* 2022. V. 15. P. e202200352.
 19. Fadonia M., Lucarelli L. Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications // *Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 120 (A). P. 177.
 20. Thomme M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051.
 21. Samadi P., Binczarski M.J., Pawlaczyk A., Rogowski J., Szyrkowska-Jozwik M.I., Witonska I.A. CO oxidation over Pd catalyst supported on porous TiO₂ prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO) of a Ti metallic carrier // *Materials.* 2022. V. 15. P. 4301.
 22. Rinaudo M.G., Beltrán A.M., Fernández A., Cadiús L.E., Morales M.R. Pd supported on defective TiO₂ polymorphic mixtures: effect of metal-support interactions upon glycerol selective oxidation // *Results in Engineering.* 2022. V. 16. P. 100737.
 23. Cecilia J.A., Machogo L., Torres-Bujalance V., Jiménez-Gómez C.P., García-Sancho C., Moreno-Tost R., Mañares-Torres P., Luque R. PdO Supported on TiO₂ for the oxidative condensation of furfural with ethanol: insights on reactivity and product selectivity // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 30. P. 10100.
 24. Ouyang L., Tian P., Da G., Xu X.-C., Ao C., Chen T., Si R., Xu J., Han Y.-F. The origin of active sites for direct synthesis of H₂O₂ on Pd/TiO₂ catalysts: interfaces of Pd and PdO domains // *J. Catal.* 2015. V. 321. P. 70.
 25. Sarode P.R., Asakura K., Priolkar K.R., Hegde M.S. EXAFS study of Ti_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-δ} catalyst // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 1953. P. 070009.
 26. Asakura K., Iwasawa Y. Reversible structure transformation of zirconium dioxide on palladium black // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. № 18. P. 7386.
 27. Lei D., Yu K., Li M.-R., Wang Y., Wang Q., Liu T., Liu P., Lou L.-L., Wang G., Liu S. Facet effect of single-crystalline Pd nanocrystals for aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 1. P. 421.
 28. Chen J., Zhang Q., Wang Y., Wan H. Size-dependent catalytic activity of supported palladium nanoparticles for aerobic oxidation of alcohols // *Adv. Synth. Catal.* 2008. V. 350. P. 453.

Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural over Supported Pd-Containing Catalysts

K. L. Timofeev¹, *, D. P. Morilov¹, and T. S. Kharlamova¹

¹National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: kvintkl@gmail.com

The results for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) over Pd/TiO₂ and Pd/ZrO₂ catalysts obtained by impregnation using different heat treatment conditions are presented. The catalysts were studied by XRD, XPS, low-temperature nitrogen adsorption and pulse CO adsorption methods. Catalytic studies were carried out under mild conditions of 5-HMF oxidation: a temperature of 80°C, an oxygen pressure of 5 atm, and the use of NaHCO₃ as a base agent. It is shown that the conditions of temperature treatment significantly affect the formation of the active component over Pd/TiO₂ and Pd/ZrO₂ catalysts, determining dispersion of active component and interaction with the support and, as a consequence, the catalytic properties of the obtained materials.

Keywords: oxidation of 5-hydroxymethylfurfural, 2,5-furandicarboxylic acid, supported palladium catalysts

ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ—ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ

© 2023 г. А. М. Горлова^{a, b, *}, В. П. Пахарукова^{a, b}, О. А. Стонкус^{a, b}, В. Н. Рогожников^a,
А. Ю. Гладкий^a, П. В. Снытников^a, Д. И. Потемкин^{a, b}

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

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В работе исследовано влияние состава смешанных оксидов церия—циркония на структурную организацию и каталитическую активность в реакции паровой конверсии СО платиновых катализаторов на их основе ($\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$). Структурная диагностика образцов проведена с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, метода порошковой дифракции, хемосорбции СО и рентгенографического метода анализа распределения атомных пар. Показано, что катализаторы содержат ультрадисперсные частицы платины со средним размером не более 2 нм. Образцы на основе носителя $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ характеризуются более высокой дисперсностью частиц платины в связи с большей удельной площадью поверхности носителя. Показано, что катализаторы $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Pt}/\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ демонстрируют схожую эффективность при одинаковом содержании Pt. Сделано предположение, что удельная каталитическая активность, приведенная на один поверхностный атом Pt, выше в случае образцов на основе $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, однако это преимущество, по-видимому, компенсируется более низкой дисперсностью нанесенного металла.

Ключевые слова: паровая конверсия СО, очистка водорода, платиновый катализатор, оксид церия—циркония

DOI: 10.31857/S0453881123040044, **EDN:** RQREQU

ВВЕДЕНИЕ

Проблема производства чистого водорода является одной из ключевых для водородной энергетики. Наилучшим подходом, требующим минимального количества стадий очистки и разделения смеси продуктов, считается генерация водорода из воды, однако далеко не всегда он оказывается экономически и энергетически целесообразным. Поэтому высокую актуальность имеют исследования, посвященные процессам, необхо-

димым для выделения водорода из синтез-газа, который, в свою очередь, может быть получен путем переработки широкого спектра органических соединений [1, 2]. Одной из основных задач при таком подходе является полное удаление из водорода примеси СО, поскольку он является каталитическим ядом, в частности, для платиновых электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной, и его концентрация не должна превышать 10 ppm [3]. Для достижения этого показателя предлагается проведение двухэтапного процесса очистки. Первая его стадия — паровая конверсия СО (ПК СО, в зарубежной литературе — water gas shift), посредством которой большая часть СО окисляется до легко удаляемого адсорбционными методами CO_2 . Оставшийся СО (~1%) далее также может быть окислен до CO_2 кислородом [4] или же восстановлен до CH_4 [5].

Сокращения и обозначения: ПК СО — паровая конверсия СО; АЭС-ИСП — атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой; РФА — рентгенофазовый анализ; ОКР — область когерентного рассеяния; PDF — метод распределения атомных пар; ПЭМ ВО — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; ТПВ — температурно-программируемое восстановление; ТПД — температурно-программируемая десорбция; $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная площадь поверхности; $V_{\text{пор}}$ — общий объем пор; $V_{\text{микропор}}$ — объем микропор.

Последние десятилетия каталитические системы на основе CeO_2 рассматриваются как одна из основных альтернатив используемым в промышленном варианте ПК СО Cu-Zn оксидным катализаторам [6, 7]. В частности, первые выгодно отличаются отсутствием необходимости в длительной активации перед началом процесса, а также толерантность к следам кислорода [7]. Нанесение на CeO_2 благородных металлов (Pt, Au) дает возможность получить катализаторы, позволяющие проводить реакцию ПК СО с высокой эффективностью при относительно низких температурах [8, 9]. Снижение температуры процесса в случае ПК СО особенно важно, поскольку с ее повышением равновесная степень превращения СО падает [10]. Поэтому активный в области низких температур катализатор потенциально может позволить уменьшить концентрацию СО в смеси до требуемых значений в одну стадию.

Эффективность катализаторов на основе CeO_2 в ПК СО объясняется их сильным взаимодействием с нанесенным металлом, а также высокой кислородной подвижностью и легкостью перехода $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, что в восстановительных условиях реакции способствует формированию большого количества кислородных вакансий [11, 12]. Несмотря на отсутствие однозначного ответа на вопрос о природе активных центров в катализаторах на основе CeO_2 , в последние годы растет число работ, подтверждающих гипотезу о протекании реакции на границе контакта нанесенного металла и носителя: СО адсорбируется на атоме Pt, в то время как адсорбция и диссоциация воды происходят на кислородной вакансии [13–15]. Таким образом, число кислородных вакансий на поверхности оксида может быть одним из факторов, определяющих активность катализатора в ПК СО.

Несмотря на описанные достоинства, CeO_2 обладает и недостатками. В частности, этот оксид подвержен сильному спеканию при повышенных температурах, а также характеризуется низкой механической стабильностью [16, 17], что является важным в случае гранулированных катализаторов. С целью улучшения этих характеристик предложено допировать оксид цирконием [17]. Было показано [18–22], что $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ демонстрирует лучшую термическую стабильность и кислородную подвижность, а также способствует формированию большого количества кислородных вакансий на поверхности оксида, что приводит к росту активности катализатора. В то же время при $x \geq 0.45$ существует вероятность формирования фазы ZrO_2 , которая будет блокировать контакт металла и CeO_2 , снижая активность [20]. Помимо Zr, в качестве допантов для повышения дефектности оксида также используют La [23–28], Y [25, 29, 30], Gd [24, 28, 31], Sm [26, 30, 32], Pr [33–35] и другие редкоземельные и переходные металлы.

В настоящей работе на примере двух оксидных носителей состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и

$\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ проведено исследование влияния состава смешанного оксида церия–циркония на структуру нанесенных платиновых катализаторов на их основе. Проведен анализ взаимосвязи текстурных характеристик носителя, дисперсности нанесенной платины и каталитической активности полученных образцов в реакции ПК СО в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Оксидный носитель состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ (далее CeZr) был получен методом соосаждения. В качестве предшественников оксидов церия и циркония были использованы $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В качестве осадителя применяли водный раствор аммиака. Для приготовления носителей $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ соли нитратов брали в мольном соотношении $\text{Ce} : \text{Zr} = 3 : 1$ и растворяли в воде при перемешивании до получения прозрачного раствора. Гидроксиды церия и циркония соосаждали методом обратного осаждения, т.е. водный раствор нитратов церия и циркония приливали по каплям к водному раствору аммиака. После смешивания растворов полученный осадок подвергали старению в течение 30 мин, затем фильтровали. Осадок сушили при 80°C в течение 15 ч и прокаливали при 450°C . Также для приготовления катализаторов использовали коммерческий оксидный носитель (Optalys®) состава $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (CeZrYL). Оба носителя имеют сопоставимую насыпную плотность $\sim 0.4 \text{ г/см}^3$.

Нанесение платины на носители в количестве 1.9 и 5.0 вес. % производили методом сорбционно-гидролитического осаждения [36, 37]. Навеску K_2PtCl_4 растворяли в дистиллированной воде в термостатируемом стакане, затем добавляли навеску порошка оксида. При перемешивании на магнитной мешалке прикапывали раствор Na_2CO_3 ($\sim 0.05 \text{ М}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{PtCl}_4 = 1.1 : 1$). После перемешивали суспензию при 25°C в течение 15 мин, затем повышали температуру до 80°C и перемешивали еще 40 мин. По истечении этого времени раствор проверяли на наличие ионов платины с помощью NaBH_4 — ни в одном из случаев они не были обнаружены, поэтому делали вывод о полном осаждении платины на поверхность носителя (позднее это также было подтверждено анализом готовых катализаторов методом АЭС-ИСП). Раствор отделяли от твердой фазы, промывали $\sim 100 \text{ мл}$ горячей воды, сушили в течение 9 ч в сушильном шкафу при 80°C . Восстановление образцов производили в токе H_2 при 350°C в течение 1 ч.

Исследование каталитических свойств

Каталитические испытания полученных образцов в ПК СО проводили в проточном режиме в стеклянном трубчатом U-образном реакторе (внутренний диаметр — 3 мм). Загрузка катализатора составляла 125 мг, фракция 0.2–0.5 мм, скорость подачи реакционной смеси — $30000 \text{ мл г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Состав подаваемой смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O (с точностью ± 1 абс. %). Температуру в слое катализатора контролировали с помощью термопары, помещенной в его середину. Подачу водяного пара осуществляли посредством сатуратора, что позволяло поддерживать стабильную концентрацию в течение эксперимента (обогрев газовых линий был обеспечен и до, и после реактора). Анализ смеси до и после реактора производили с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оснащенного детектором по теплопроводности (колонка с молекулярными ситами СаА) и пламенно-ионизационным детектором (колонка Porapak Q) с метанатором с чувствительностью по СО, СН₄ и СО₂ около 1 ppm. Разделение на колонке СО, СН₄ и СО₂ с последующим метанированием оксидов углерода позволяет анализировать все эти соединения на пламенно-ионизационном детекторе с точностью ± 3 отн. %.

Исследование образцов физико-химическими методами

Исследование текстурных характеристик (удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$), общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) и объем микропор ($V_{\text{микропор}}$)) оксидных носителей и катализаторов на их основе методом низкотемпературной адсорбции N₂ при -196°C осуществляли на анализаторе удельной поверхности ASAP 2400 (“Micromeritics Instrument Corporation”, США).

Дифракционные эксперименты (рентгенофазовый анализ (РФА)) проведены в геометрии на просвет с использованием MoK α -излучения ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$) на приборе STADI MP (“STOE”, Германия) с применением детектора MYTHEN2 1K (“Dectris AG”, Швейцария). Измерения выполняли сканированием в интервале углов 1° – 137° с шагом 0.015° по 2θ . Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) зафиксированных фаз находили по уширению пиков с помощью уравнения Шеррера, при этом учитывалось инструментальное уширение, определенное по рентгенограмме эталонного образца NIST SRM 660c (LaB₆).

Для диагностики структуры высокодисперсных соединений платины в катализаторах на атомарном уровне структуры использовали рентгенографический метод распределения атомных пар (PDF) [38–40]. Функция распределения атомных пар, $G(r)$, отображает распределение межатомных расстояний в исследуемом материале. Положения

координационных пиков соответствуют равновесным межатомным расстояниям, амплитуды пиков зависят от координационных чисел и рассеивающей способности атомов.

Функция $G(r)$ рассчитывается Фурье-преобразованием интерференционной (структурной) части рассеяния рентгеновских лучей:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q i(Q) \sin(Qr) dQ, \quad (1)$$

где $Q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ — модуль волнового вектора; λ — длина волны излучения; $i(Q)$ — интерференционная часть интенсивности рассеяния.

Основные этапы обработки полученных дифракционных данных включают введение поправок на фон, поглощение, исключение вклада некогерентного комптоновского рассеяния, выделение интерференционной части интенсивности рассеяния, обусловленной упорядоченным расположением атомов [38]. Разрешение функции $G(r)$ зависит от максимальной величины модуля волнового вектора Q_{max} . Полученные в настоящей работе экспериментальные данные соответствуют значению $Q_{\text{max}} = 15.8 \text{ \AA}^{-1}$. Расчет функций $G(r)$ проводили с использованием программы PDFgetX2 [41]. Расчет модельных функций $G(r)$ выполнен с помощью программы PDFfit2 [42] на основании структурных данных, представленных в базе ICSD [43]. Учет влияния малого размера модельных частиц осуществляли введением сферического форм-фактора, “обрезающего” рассчитываемую функцию $G(r)$ [44, 45].

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнено на просвечивающих электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (“JEOL”, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 1.4 и 1 $\text{\AA}$ по решетке соответственно. Образцы препарировали на медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком и наносили на подложки.

Изучение образцов методом хемосорбции СО проводили на ТПВ/ТПД анализаторе ChemBET Pulsar (“Quantachrome Inst.”, США). Для этого 0.05 г образца помещали в кварцевую трубку, нагревали в токе 10% H₂ в He до 250°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали при этой температуре еще 25 мин, по поглощению водорода судили о полном восстановлении образцов. Далее образцы охлаждали в токе He до 30°C и проводили импульсное титрование смесью 10% СО в He. После образцы окисляли на воздухе при комнатной температуре в течение 30 мин и повторяли цикл. Из полученных данных рассчитывали удельную площадь поверхности и размер частиц Pt, принимая, что 1) на одном атоме металла адсорбируется одна

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов носителей и свежих катализаторов, содержащих 5.0 вес. % Pt*

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г
CeZr	80	0.20	0
CeZrYLa	73	0.35	0
5% Pt/CeZr	78	0.18	0
5% Pt/CeZrYLa	70	0.31	0

* Точность определения $S_{\text{БЭТ}}$, $V_{\text{пор}}$ и $V_{\text{микропор}}$ составляет 10 отн. %.

молекула CO; 2) частицы имеют сферическую форму.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстуальные характеристики свежих образцов, содержащих 5.0 вес. % Pt, а также чистых носителей были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 1). С учетом погрешности определения $S_{\text{БЭТ}}$ порядка 10 отн. % на основании полученных данных можно сделать

вывод, что нанесение Pt не привело к значимому изменению удельной поверхности и блокировке транспортных пор.

Испытания катализаторов в ПК CO в смеси, имитирующей продукт паровой конверсии метана, показали, что при одинаковом содержании платины значительного влияния носителя на эффективность процесса не наблюдается (рис. 1а). В отношении побочной реакции метанирования оксидов углерода, которая может протекать в данных условиях, также не обнаружено существенных отличий (рис. 1б).

Стоит заметить, что увеличение загрузки платины положительно влияет на температуру максимальной степени превращения CO. Так, в случае катализаторов с 5.0 вес. % Pt минимальная концентрация CO отмечается при $T \approx 280^\circ\text{C}$, в то время как для образца с 1.9 вес. % Pt — только при $T \approx 310^\circ\text{C}$. Проведение процесса ПК CO при более низких температурах предпочтительно не только с точки зрения увеличения степени превращения CO в CO₂. Из рис. 1б видно, что при $T < 280^\circ\text{C}$ вклад побочной реакции метанирования минимален, что позволяет получить более чистый водород на выходе из реактора.

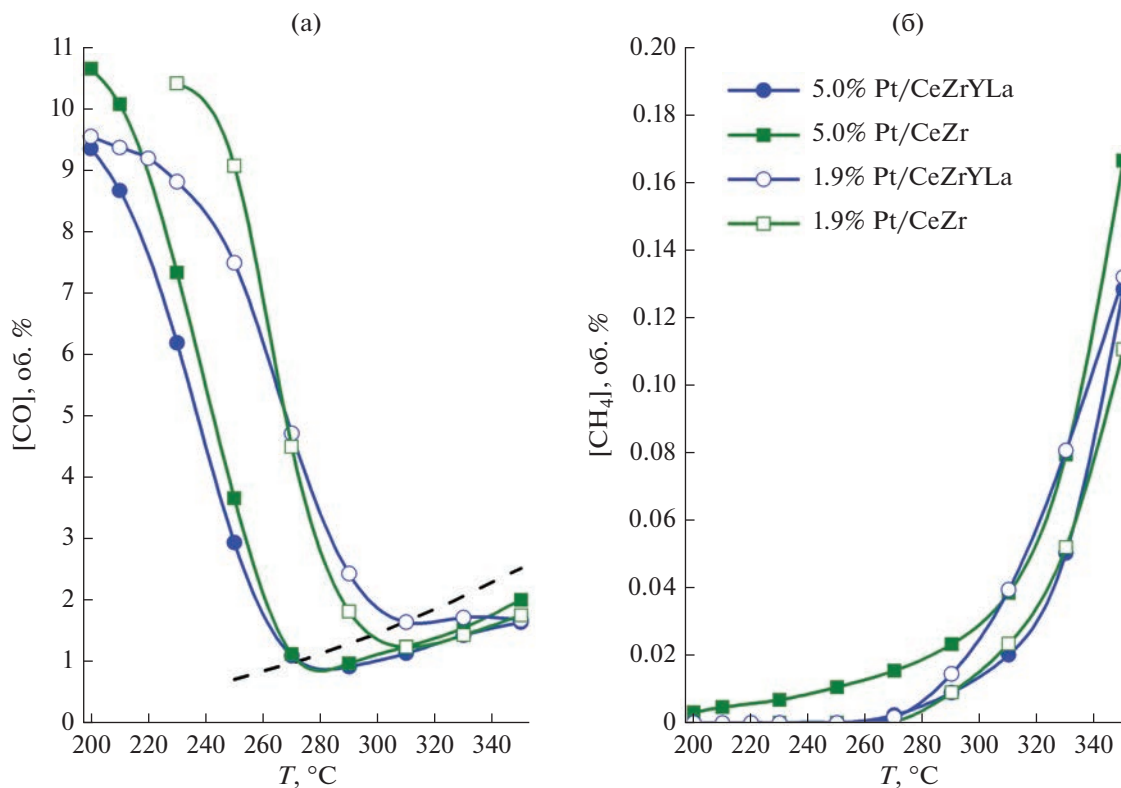


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций CO (а) и CH₄ (б) на выходе из реактора ПК CO. Пунктирная линия — расчетная равновесная концентрация CO; состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O; скорость потока смеси — 30000 мл г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

Платиновые катализаторы с содержанием Pt 5.0 вес. % до и после ПК СО, а также оксидные носители в чистом виде были исследованы методом РФА (рис. 2). Согласно полученным данным материал носителя CeZr состава $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ является однофазным твердым раствором замещения с кубической структурой типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) (рис. 2а). Значение параметра кубической ячейки a смешан-

ного оксида $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ составляет $5.352(1) \text{ \AA}$. Определенное по параметру решетки соотношение катионов соответствует заданному при синтезе, что указывает на однородность приготовленного оксида по составу. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) $D_{\text{XRD}} = 5.0 \pm 0.5 \text{ нм}$. Материал носителя CeZrYLa состава $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{La}_{0.05}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2$ представляет собой смешанный оксид со структурой типа флюорита (рис. 2б). Значение параметра решетки $a =$

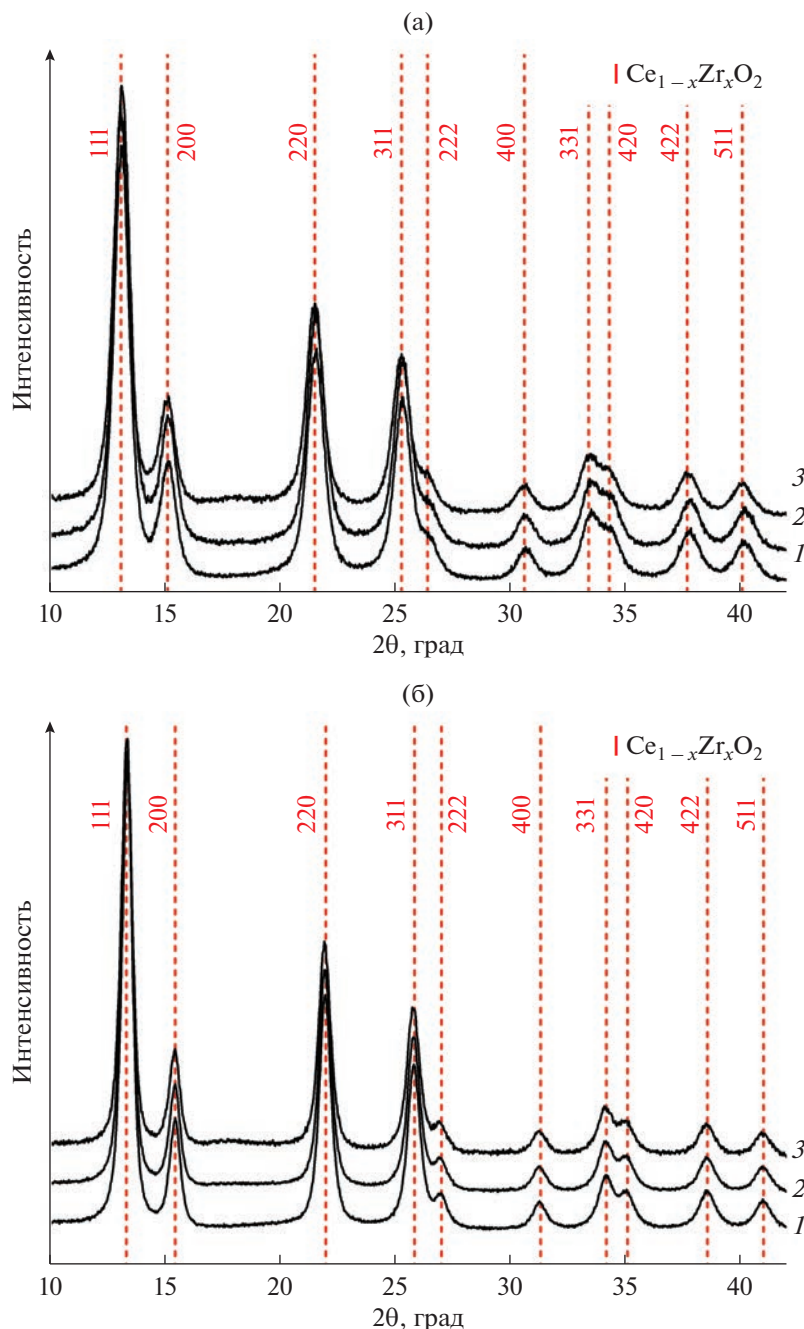


Рис. 2. Дифракционные картины носителей и катализаторов на их основе, содержащих 5.0 вес. % Pt: CeZr (а), CeZrYLa (б); 1 – носитель, 2 – катализатор до ПК СО, 3 – катализатор после ПК СО.

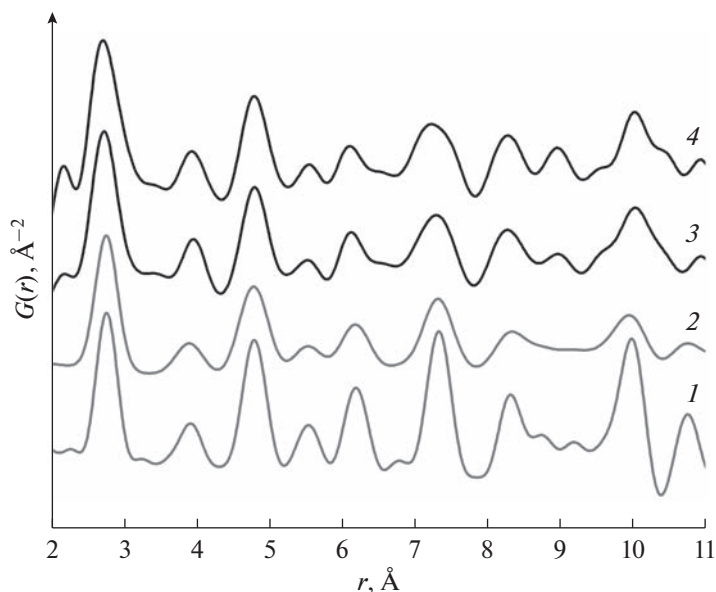


Рис. 3. Разностные функции $d-G(r)$, описывающие локальное упорядочение атомов в катализаторах 5.0% Pt/CeZrYLa (3) и 5.0% Pt/CeZr (4) в сравнении с модельными функциями $G(r)$ для частиц металлической платины Pt^0 , рассчитанными без учета размера частиц (1) и для частиц размером 1.5 нм (2).

$= 5.251(1)$ Å меньше по сравнению с таковым для диоксида церия CeO_2 (PDF#00-043-1002, $a = 5.411$ Å) за счет сильного катионного модифицирования с образованием твердого раствора замещения. Средний размер ОКР $D_{XRD} = 8.0 \pm 0.5$ нм.

Показано, что оба катализатора до и после каталитических испытаний содержат высокодисперсные соединения платины, не детектируемые методом РФА. При сравнении дифракционных картин катализаторов и носителей (рис. 2) не отмечается дополнительных рефлексов от окристаллизованных платиносодержащих фаз. Поэтому образцы дополнительно были исследованы методом распределения атомных пар. В случае нанесенных катализаторов кривая распределения атомных пар $G(r)$ содержит информацию о межатомных расстояниях как в нанесенных частицах, так и в материале носителя. Для извлечения данных о локальном упорядочении атомов в частицах активного компонента рассчитывали разностные кривые ($d-G(r)$) между нормированными кривыми $G(r)$ катализатора и материала носителя (рис. 3). На основании анализа наблюдаемых корреляций в расположении атомов сделан вывод, что оба испытанных катализатора содержат ультрадисперсные частицы металлической платины Pt^0 . На разностных кривых $d-G(r)$, отображающих упорядочение атомов платины, отмечаются интенсивные координационные пики на расстояниях $r = 2.75, 4.80, 7.32$ Å (рис. 3). Данные межатомные расстояния характерны для кристаллической структуры металлической платины. Модельная кривая $G(r)$, рассчитанная для частиц Pt^0 , хорошо соответствует экспериментальным

результатам. Наблюдаемое на экспериментальных кривых $d-G(r)$ постепенное уменьшение амплитуд координационных пиков с увеличением расстояния связано с размерным эффектом (ультрамалым размером частиц). Модельная кривая $G(r)$ для частиц Pt^0 размером 1.5 нм намного лучше соответствует экспериментальным кривым $d-G(r)$. Таким образом, анализ ближнего порядка атомов показал, что испытанные в реакции ПК СО катализаторы преимущественно содержат ультрадисперсные частицы металлической платины Pt^0 . С помощью метода распределения атомных пар провести прецизионный анализ размера частиц затруднительно, для этого необходимо привлечение дополнительных подходов.

Катализаторы после реакции также были изучены методами ПЭМ и хемосорбции СО. Так, на рис. 4 представлены микрофотографии образцов катализаторов с содержанием 5.0 вес. % Pt (для образца с 1.9 вес. % Pt снимки ПЭМ не показаны по причине сходства). Видно, что после реакции частицы Pt имеют форму, близкую к полусферической, сохраняют высокую дисперсность и распределены равномерно. Эти результаты, наряду с представленными ранее в [37, 46], подтверждают состоятельность метода сорбционно-гидролитического осаждения как подхода, позволяющего получать катализаторы с хорошей воспроизводимостью размера частиц наносимого металла.

Из распределений частиц Pt по размерам (рис. 5), построенных по данным ПЭМ, следует, что для всех 4-х образцов средний размер частиц Pt не превышает 2 нм. При этом стоит обратить внимание, что в случае носителя CeZr он, незави-

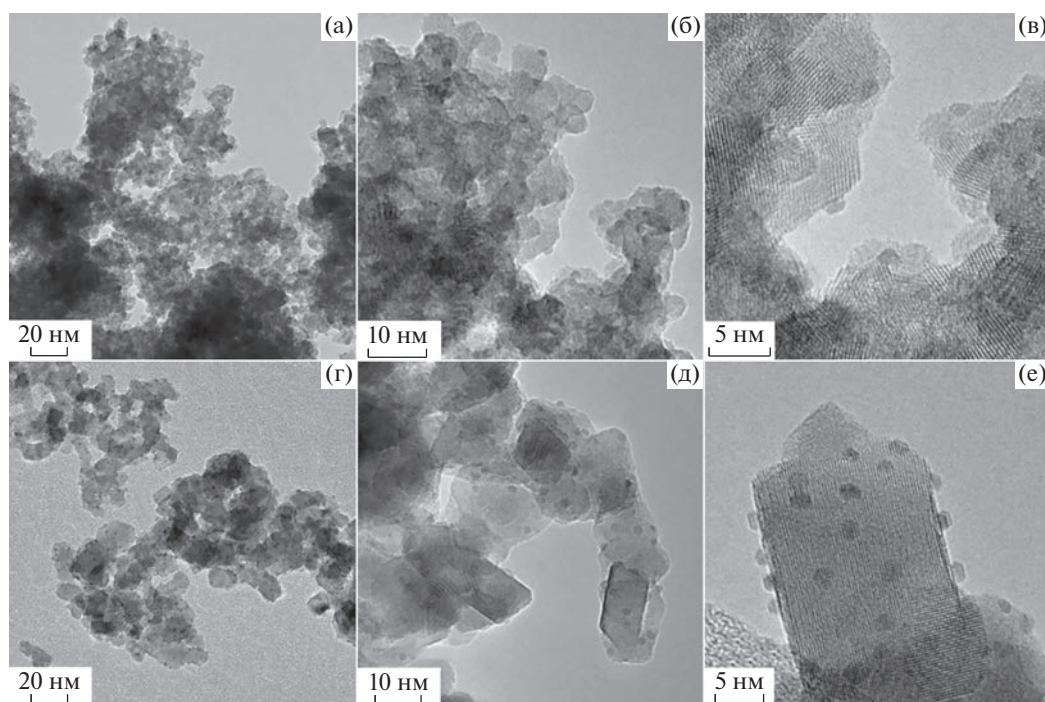


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ для образцов 5.0% Pt/CeZr (а–в) и 5.0% Pt/CeZrYLa (г–е) после ПК СО.

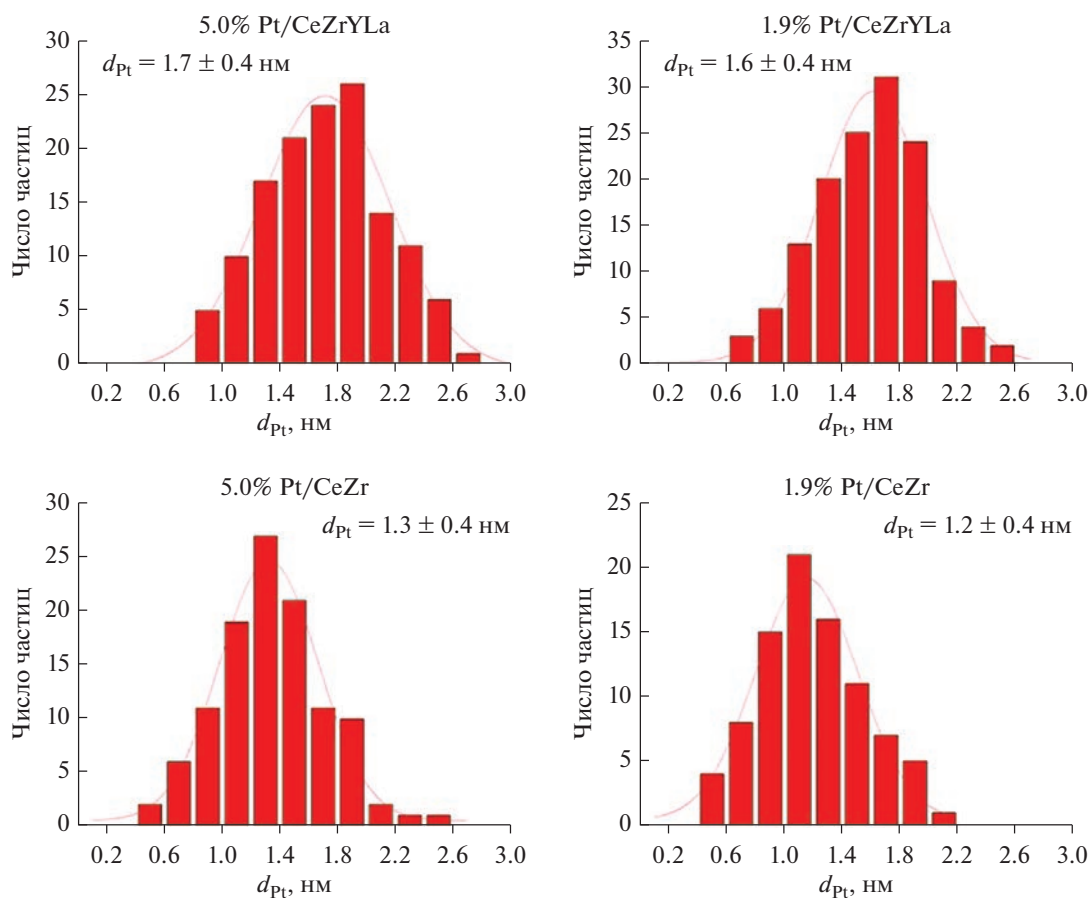


Рис. 5. Распределения частиц Pt по размерам, рассчитанные из данных ПЭМ. Для построения каждого из распределений использовали 100–130 частиц.

Таблица 2. Удельные площади поверхности и размеры частиц Pt, рассчитанные из данных хемосорбции CO

Образец	Цикл	S_{Pt} , $m^2/g_{кат}$	S_{Pt} , m^2/g_{Pt}	d_{Pt} , нм
1.9% Pt/CeZr	1	2.3	121	2.3
	2	3.3	174	1.6
5.0% Pt/CeZr	1	3.3	65	4.3
	2	4.0	81	3.5
1.9% Pt/CeZrYLa	1	1.9	100	2.8
	2	4.1	215	1.3
5.0% Pt/CeZrYLa	1	2.4	49	5.7
	2	3.4	68	4.1

симо от загрузки Pt, оказывается меньше по сравнению с таковым для катализаторов на основе CeZrYLa. Вероятно, это связано с большей $S_{БЭТ}$ носителя CeZr (табл. 1).

Неожиданно средний размер частиц Pt, рассчитанный из данных хемосорбции CO, во всех 4-х образцах оказался в 2–3 раза больше определенного из данных ПЭМ (табл. 2) и метода распределения атомных пар. С учетом известного факта о “декорировании” частиц металла носителем при наличии сильного взаимодействия между ними можно предположить, что часть поверхности частиц Pt недоступна для хемосорбции CO. Также стоит иметь в виду, что на результат способно повлиять неточное соответствие реальной картине используемых для расчетов допущений о сферической форме частиц и адсорбции одной молекулы CO на одном атоме Pt. Следует отметить, что

после первого цикла хемосорбции и выдержки на воздухе повторные измерения привели к большим значениям удельной площади поверхности и, следовательно, меньшему размеру частиц Pt. Особенно заметна эта разница в случае катализаторов на основе CeZrYLa. Без дополнительных исследований трудно говорить о причинах наблюдаемого явления, однако можно предположить, что при выносе катализаторов на воздух происходит выход на поверхность частиц Pt, за счет чего доля доступной поверхности металла становится больше. Кроме того, также известно о сегрегации частиц Pt при обработке в окислительной атмосфере [47].

К сожалению, корректный расчет числа оборотов (удельной каталитической активности) катализатора в нашем случае затруднен ввиду неоднозначности данных о площади доступной поверхности нанесенной платины, полученных методом хемосорбции CO, поэтому о влиянии состава носителя на скорость реакции можно судить только косвенно. Расчет скорости реакции, отнесенной на 1 г Pt, для катализаторов с содержанием 5.0 вес. % Pt свидетельствует, что при степени превращения CO менее 30% этот показатель немного выше для катализатора на основе CeZrYLa по сравнению с таковым для образцов на основе CeZr (рис. 6). Учитывая меньший размер частиц Pt в случае CeZr, можно предположить, что скорость реакции ПК CO в пересчете на активный центр также выше в случае катализаторов Pt/CeZrYLa. Однако эта разница, по-видимому, невелика, поэтому компенсируется различием в удельной поверхности носителей, приводя таким образом к одинаковой эффективности катализаторов (рис. 1).

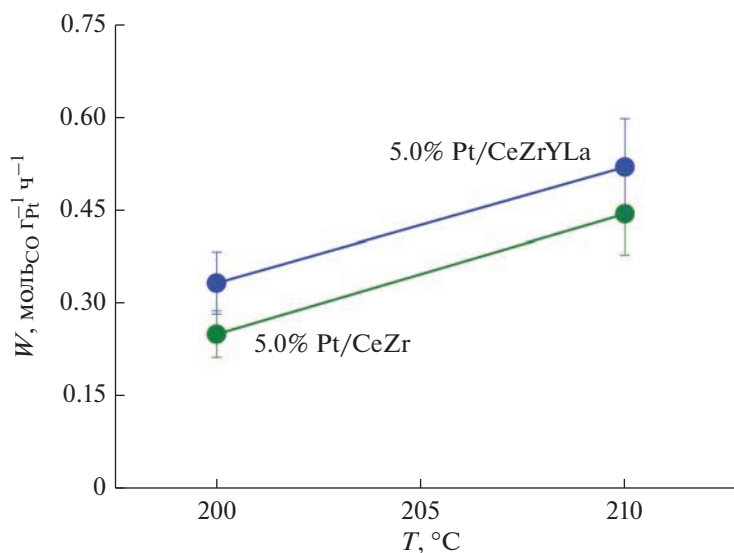


Рис. 6. Скорость реакции ПК CO, приведенная на грамм Pt, для катализаторов с содержанием 5.0 вес. % Pt. Состав исходной смеси (об. %): 10 CO, 15 CO₂, 45 H₂, 30 H₂O; скорость потока смеси — 30000 мл г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование структурных и каталитических характеристик образцов X вес. % $\text{Pt/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ и X вес. % $\text{Pt/Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ ($X = 1.9, 5.0$). Методом рентгенофазового анализа показано, что оба оксидных носителя представляют собой твердые растворы замещения с кубической структурой на основе структуры CeO_2 . Носитель $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ имеет большую удельную площадь поверхности, что, вероятно, стало причиной более высокой дисперсности нанесенных на него частиц Pt. Результаты каталитических испытаний говорят о том, что при одинаковом содержании платины состав носителя не оказывает существенного влияния на температуру достижения максимальной конверсии CO, количество образующегося в результате побочной реакции метана и скорость реакции, приведенной на грамм Pt. Таким образом, можно сделать вывод, что удельная каталитическая активность в расчете на один поверхностный атом Pt может быть немного выше в случае образцов на основе $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$, однако это превосходство компенсируется большим размером частиц Pt, что приводит к одинаковой эффективности катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана из средств гранта Российского научного фонда № 21-73-20075 (А.М. Горлова, В.П. Пахарукова, О.А. Стонкус, В.Н. Рогожников).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование методом ПЭМ выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. Авторы также благодарят Центр коллективного пользования “ВТАН” НГУ за предоставление доступа к измерительному оборудованию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матус Е.В., Нефедова Д.В., Сухова О.Б., Исмаилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Керженцев М.А., Исмаилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 532.
2. Садыков В.А., Симонов М.Н., Беспалко Ю.Н., Боброва Л.Н., Еремеев Н.Ф., Арапова М.В., Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 588.
3. Park E.D., Lee D., Lee H.C. // Catal. Today. 2009. V. 139. № 4. P. 280.
4. Ильичев А.Н., Быховский М.Я., Фаттахова З.Т., Шашкин Д.П., Федорова Ю.Е., Матышак В.А., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 5. С. 654.
5. Konishcheva M.V., Syvitsitskiy D.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Sobyatin V.A., Snytnikov P.V. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 3. P. 1228.
6. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Renda S., Meloni E., Festa G., Martino M. // Metals (Basel). 2020. V. 10. № 7. P. 1.
7. Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2018. V. 93. P. 549.
8. LeValley T.L., Richard A.R., Fan M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 30. P. 16983.
9. Gonzalez Castaño M., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A. // J. Catal. 2014. V. 314. P. 1.
10. Ratnasamy C., Wagner J. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2009. V. 51. № 3. P. 325.
11. Wu Z., K.P. Mann A., Li M., H. Overbury S. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 13. P. 7340.
12. González-Castaño M., Ivanova S., Ioannides T., Centeno M.A., Odriozola J.A. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 7. P. 1556.
13. Li Y., Kottwitz M., Vincent J.L., Enright M.J., Liu Z., Zhang L., Huang J., Senanayake S.D., Yang W.C.D., Crozier P.A., Nuzzo R.G., Frenkel A.I. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1.
14. Meira D.M., Ribeiro R.U., Mathon O., Pascarelli S., Bueno J.M.C., Zanchet D. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 197. P. 73.
15. Yuan K., Guo Y., Lin Q.L., Huang L., Ren J.T., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. // J. Catal. 2021. V. 394. P. 121.
16. Lee K.J., Kim Y., Lee J.H., Cho S.J., Kwak J.H., Moon H.R. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 7. P. 2874.
17. Devaiah D., Reddy L.H., Park S.E., Reddy B.M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2018. V. 60. № 2. P. 177.
18. Mamontov E., Egami T., Brezny R., Koranne M., Tyagi S. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 47. P. 11110.
19. Li J., Liu X., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Lu G. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 3. P. 897.
20. Song L., Zhu L., Li L. // Crystals. 2018. V. 8. P. 261.
21. Deshpande P.A., Hegde M.S., Madras G. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 96. № 1–2. P. 83.
22. Ricote S., Jacobs G., Milling M., Ji Y., Patterson P.M., Davis B.H. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 303. № 1. P. 35.
23. Lee K., Knoblauch N., Agrafiotis C., Pein M., Roeb M., Sattler C. // Open Ceram. 2022. V. 10. P. 100269.
24. Yuan K., Sun X.C., Yin H.J., Zhou L., Liu H.C., Yan C.H., Zhang Y.W. // J. Energy Chem. 2022. V. 67. P. 241.
25. Li S., Deng J., Wang J., Chen Y., Li Y. // J. Rare Earths. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.11.009>
26. Duarte de Farias A.M., Nguyen-Thanh D., Fraga M.A. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 93. № 3–4. P. 250.
27. Sartoretti E., Novara C., Chiodoni A., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. // Catal. Today. 2022. V. 390–391. P. 117.

28. Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Ilieva L., Falaras P., Bourlinos A., Travlos A. // *Catal. Today*. 2002. V. 72. № 1–2. P. 51.
29. Tabakova T., Ilieva L., Ivanov I., Manzoli M., Zanella R., Petrova P., Kaszkur Z. // *J. Rare Earths*. 2019. V. 37. № 4. P. 383.
30. Andreeva D., Ivanov I., Ilieva L., Abrashev M.V., Zanella R., Sobczak J.W., Lisowski W., Kantcheva M., Avdeev G., Petrov K. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 357. № 2. P. 159.
31. Kaur T., Singh K., Kolte J. // *Mater. Today Proc.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.331>
32. Chanapaththarapol K.C., Krachumram S., Kidkhunthod P., Poo-arporn Y. // *Solid State Sci.* 2020. V. 99. P. 106066.
33. Ballauri S., Sartoretti E., Hu M., D'Agostino C., Ge Z., Wu L., Novara C., Giorgis F., Piumetti M., Fino D., Russo N., Bensaid S. // *Appl. Catal. B: Env.* 2023. V. 320. P. 121898.
34. Shi J., Li H., Genest A., Zhao W., Qi P., Wang T., Rupprechter G. // *Appl. Catal. B: Env.* 2022. V. 301. P. 120789.
35. Poggio-Fraccari E., Mariño F., Laborde M., Baronetti G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 460–461. № 3. P. 15.
36. Shoyunkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 237. P. 237.
37. Gorlova A.M., Panafidin M.A., Shilov V.A., Pakharukova V.P., Snytnikov P.V., Potemkin D.I. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 32. P. 12015.
38. Egami T., Billinge S.J.L. *Underneath the Bragg Peaks*. Pergamon Materials Series, Elsevier, 2012.
39. Pakharukova V.P., Moroz É.M., Zyuzin D.A. // *J. Struct. Chem.* 2010. V. 51. № 2. P. 274.
40. Moroz E.M., Pakharukova V.P., Shmakov A.N. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 2009. V. 603. № 1–2. P. 99.
41. Qiu X., Thompson J.W., Billinge S.J.L. // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. № 4. P. 678.
42. Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Božin E.S., Bloch J., Proffen T., Billinge S.J.L. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. V. 19. № 33. P. 335219.
43. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD-for-*WWW*), Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe, Germany 2007.
44. Masadeh A.S., Božin E.S., Farrow C.L., Paglia G., Juhas P., Billinge S.J.L., Karkamkar A., Kanatzidis M.G. // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. № 11. P. 115413.
45. Kunwar D., Zhou S., DeLaRiva A., J. Peterson E., Xiong H., Isidro Pereira-Hernández X., C. Purdy S., ter Veen R., H. Brongersma H., T. Miller J., Hashiguchi H., Kovarik L., Lin S., Guo H., Wang Y., K. Datye A. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 5. P. 3978.

Ceria–Zirconia Supported Platinum Catalysts for Water Gas Shift Reaction: Influence of Support Composition

A. M. Gorlova^{1, 2, *}, V. P. Pakharukova^{1, 2}, O. A. Stonkus^{1, 2}, V. N. Rogozhnikov¹,
A. Y. Gladky¹, P. V. Snytnikov¹, and D. I. Potemkin^{1, 2}

¹*Boreskov Institute of Catalysis, Acad. Lavrientieva ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Novosibirsk State University, Pirogova str. 1, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: gorlova@catalysis.ru

The study is presented on the influence of the composition of a ceria-zirconia support on the structure and the activity in water gas shift reaction of platinum catalysts (Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ и Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂). The structure diagnostics of the samples were performed using high-resolution transmission electron microscopy, powder X-ray diffraction, CO chemisorption and X-ray atomic pair distribution function method. It was shown that the catalysts contain highly dispersed platinum particles not exceeding 2 nm in size. Platinum particles supported on Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ are smaller due to the higher specific surface area of the support. The catalysts Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and Pt/Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ proved to have similar efficiency while having the same platinum content. It was assumed that the catalysts supported on Ce_{0.4}Zr_{0.5}Y_{0.05}La_{0.05}O₂ demonstrate a slightly higher turnover frequency per platinum surface atom, but it is likely compensated by the difference in the supported metal particle size.

Keywords: water gas shift, hydrogen purification, platinum catalyst, ceria-zirconia

ПЛАТФОРМА iOk ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ПОИСКА И АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ НА ИЗОБРАЖЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В ИЗУЧЕНИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2023 г. А. В. Нартова^{a, b, *}, А. В. Матвеев^b, М. Ю. Машуков^b, В. А. Белоцерковский^b,
Н. Н. Санькова^{a, b}, В. Ю. Кудинов^b, А. Г. Окунев^b

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

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: nartova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 01.03.2023 г.

В работе представлена платформа iOk, объединяющая веб-сервис ParticlesNN и Telegram-боты DLgram и No Code ML для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта. Платформа позволяет работать с любыми видами изображений (электронная, зондовая, оптическая микроскопия, фотографии) любого качества без предварительных обработок. Пользователи имеют возможность самостоятельно обучать нейронную сеть на своих изображениях. Результат распознавания изображений — объекты, их площадь и размеры, а также положение на изображении. Сервисы находятся в свободном доступе, при этом для их использования навыки программирования не требуются. Платформа iOk — удобный для пользователей инструмент для работы с любыми видами изображений по автоматическому поиску объектов и определению их параметров.

Ключевые слова: глубокое машинное обучение, искусственный интеллект, микроскопия, анализ изображений, анализ частиц

DOI: 10.31857/S045388112304010X, EDN: RRIKTW

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные катализаторы в своем подавляющем большинстве представляют собой композиты, компоненты которых являются объектами нанометровых размеров. В частности, самые распространенные катализаторы — нанесенные системы, в которых частицы активного компонента сформированы на поверхности пористой матрицы носителя [1]. Одна из важнейших характеристик каталитической системы — активность, определяемая как количество оборотов реакции

на одном активном центре в единицу времени (“turnover frequency” (TOF)) [1]. Для расчета TOF необходимо иметь информацию о количестве активного компонента, доступного для реагентов, которое можно рассчитать, зная размеры частиц активного компонента. Для определения размеров частиц широко используют различные методы микроскопии: все виды электронной микроскопии, и, прежде всего, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), и все виды сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в частности, сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) [1, 2]. Традиционно анализ изображений проводится в ручном режиме с применением программных продуктов ImageJ/Fiji [3], WSxM [4] и др. и, как правило, требует измерения сотен частиц для получения достоверных значений средних размеров частиц или построения гистограмм распределения частиц по размерам. Процесс требует значительных временных затрат и содержит

Сокращения и обозначения: TOF — количество оборотов реакции на одном активном центре в единицу времени (turnover frequency); ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; СЗМ — сканирующая зондовая микроскопия; СТМ — сканирующая туннельная микроскопия; TP — количество предсказанных контуров, совпавших с объектами (размеченными оператором контурами) (true positive); FP — предсказанные контуры, которые не имеют размеченных контуров (false positive); FN — размеченные контуры, которые не распознаны нейросетью (false negative).

элемент субъективности, так как результат зависит от опыта исследователя, выполняющего анализ.

В связи с важностью описанной задачи и ее трудоемкостью поиск подходов к автоматизированному поиску и измерению объектов на микроскопических изображениях является весьма актуальной проблемой, для решения которой в настоящее время активно применяются методы глубокого машинного обучения или искусственного интеллекта [5–24]. Основная идея заключается в следующем. Нейронная сеть обучается на наборе изображений, размеченных специалистом (“обучающий набор данных”). С помощью обученной нейронной сети в дальнейшем можно распознавать объекты на изображениях, подобные размеченным при формировании такого набора данных. Основными недостатками большинства приведенных в литературе решений по использованию искусственного интеллекта для анализа микроскопических изображений является их высокая специфичность (применимость к определенному виду изображений, например, когда контрастные объекты хорошо различимы на однородном фоне) и сложность использования, зачастую пользователь обязан обладать определенными навыками программирования [22]. Наибольшее развитие получили работы, направленные на анализ биологических объектов, что связано с распространенностью и социальной значимостью данных задач. Так, сервис Cellpose [8] для клеточной сегментации предлагает пользователям обучить модель распознавания на своих объектах. Такой подход значительно повышает универсальность сервиса. Однако надо заметить, что принципиальной особенностью поиска типов клеток является акцент на морфологии объектов, в то время как, применительно к гетерогенному катализу, наиважнейшее значение имеет точность определения размеров.

Ранее мы решили задачу распознавания частиц на микроскопических изображениях с использованием глубокого машинного обучения для сканирующей зондовой микроскопии [12, 15] и просвечивающей электронной микроскопии [24]. Одним из ключевых результатов нашей работы стало создание веб-сервиса ParticlesNN (<http://particlesnn.nsu.ru/>). Сервис доступен для всех пользователей из любой точки мира посредством сети Интернет, при этом процедура поиска и определения размеров частиц полностью автоматизирована: для получения результата достаточно загрузить тестовое изображение без дополнительных обработок. Однако ParticlesNN обеспечивает надлежащий результат лишь в случае, когда изображения похожи на те, которые были выбраны для формирования набора данных для обучения этой нейронной сети.

Для расширения диапазона объектов, пригодных для распознавания, необходимо предоставить возможность обучения нашей нейросети пользователем на его собственных изображениях. Данная задача реализована в виде Telegram-ботов DLgram (https://t.me/nanoparticles_nsk) и No Code ML (https://t.me/nsu_ml_bot). Для удобства пользователей все разработанные сервисы собраны на одной платформе iOk (iok.nsu.ru).

В настоящей работе представлена платформа iOk, объединяющая веб-сервисы ParticlesNN и Telegram чат-боты DLgram и No Code ML для автоматического анализа объектов на изображениях с использованием глубокого машинного обучения. Платформа позволяет работать с любыми видами изображений (электронная, зондовая, оптическая микроскопии, фотографии) и анализировать изображения любого качества без предварительных обработок, получая информацию о размере и координате каждого идентифицированного объекта на анализируемом изображении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обучение нейронной сети и распознавание изображений проводится на графическом кластере НГУ. Для функционирования каждого из индивидуальных сервисов выделен один из графических ускорителей NVIDIA Tesla V-100.

В случае веб-сервисов ParticlesNN и чат-бота DLgram использовали нейронную сеть Cascade Mask-RCNN [25] с библиотекой *mmdetection* [26], располагающей необходимым инструментарием для обучения нейросети и инференса ее результатов, в случае сервиса No Code ML — нейросеть ConvNeXt.

При формировании набора данных для обучения нейронных сетей разметку изображений проводили в программе LabelMe [27], размещенной в общем доступе. Файлы с контурами разметки имеют формат json и расширение *.json. Разметка объектов в данной программе выполняется вручную оператором с использованием контуров — полигонов или фигур правильной формы, например, окружностей. Также программа LabelMe применяется для корректировки контуров пользователем после распознавания нейросетью (если такая корректировка необходима) и формирования отчетов — таблиц с данными о каждом распознанном объекте.

Качество обучения сети определяется следующими способами:

1) Mean average precision (mAP) [28] с набором пороговых значений [0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9 и 0.95] применяется в качестве количественной метрики для объектов, предсказанных нейросетью. Метрика определяет перекрытие предсказанных (prediction) и размеченных

(ground truth) оператором контуров. Значение mAP, равное 0 (или 0%), соответствует низкому уровню предсказания, тогда как mAP близкий к 1 (или 100%) указывает на попиксельное перекрытие предсказанных и размеченных контуров. Значения mAP выдаются нейросетью автоматически по результатам обучения с использованием инструмента COCO API tool [29].

2) Проверка точности (Precision) и полноты (Recall) предсказаний нейросети производится по формулам:

$$\text{Precision} = \frac{\text{TP}}{\text{TP} + \text{FP}},$$

$$\text{Recall} = \frac{\text{TP}}{\text{TP} + \text{FN}},$$

где TP — true positive — количество предсказанных контуров, совпавших с объектами (размеченными оператором контурами, ground truth), FP — false positive — предсказанные контуры, которые не имеют размеченных контуров; FN — false negative — размеченные контуры, которые не распознаны нейросетью. Чем лучше нейросеть предсказывает частицы, тем ближе эти показатели к единице, т.е. к 100%.

3) Проверка расхождения результатов определения размеров объектов на основе распознавания изображения нейронной сетью и результатов ручного определения тех же параметров. Данная проверка очень важна с точки зрения практического применения сервисов в исследовательской работе в качестве инструмента, которому можно доверять.

Сервис ParticlesNN, разработанный нами ранее, является веб-сервисом. Сервисы DLgram и No Code ML используют Telegram-мессенджер как платформу для интерфейса.

Для формирования наборов данных для обучения нейросети и распознавания были выбраны микроскопические изображения нанесенных катализаторов (Pt, Pd и т.д.) на пористых (оксид алюминия, оксид титана, углеродный материал Сибунит) и планарных носителях (высокоориентированный пиролитический графит). Образцы готовили по методикам, описанным в работах [1] (пористые системы) и [2] (планарные системы).

Изображения сканирующей туннельной микроскопии были получены на сканирующем туннельном микроскопе SPM 100 VT (“RHK Technology”, Трой, Мичиган, США) в режиме постоянного тока с использованием Pt-Ir-игл (RHK). Изображения анализировали с помощью пакетов программ XPMPro 2.0 (RHK) и WSxM (“Nanotec Electrónica”, Мадрид, Испания) [4].

Изображения просвечивающего электронного микроскопа были получены на приборе JEM-2010 (“Jeol Co.”, Япония) с разрешением по решетке

0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Ручное измерение размеров частиц проводили в программе ImageJ [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ParticlesNN

Для решения задач поиска и определения размеров частиц активного компонента в нанесенных катализаторах на изображениях сканирующей зондовой микроскопии (прежде всего, сканирующей туннельной микроскопии) и просвечивающей электронной микроскопии нами был создан сайт ParticlesNN (<http://particlesnn.nsu.ru/>).

Подробности формирования наборов данных, обучения нейронной сети и оценки качества распознавания приведены в работах [15, 24]. На рис. 1 представлены примеры СТМ- (рис. 1а, 1б) и ПЭМ-изображений (рис. 1г, д) и результаты распознавания частиц на этих изображениях на сайте ParticlesNN. Особенностью формирования набора данных с изображениями ПЭМ было введение двух классов объектов: “face” — частицы, которые хорошо видны на фоне носителя; “bottom” — частицы, идентификация которых затруднена либо из-за неоднородности фона (носителя), либо из-за перекрытия проекций частиц.

В табл. 1 приведены метрики моделей, используемых для распознавания частиц на изображениях СЗМ (модель “STM MMDetection Nanopart v.3.2”) и ПЭМ (модель “TEM images processing v.1.1”). Из данных табл. 1 видно, что mAP и Recall для ПЭМ и СЗМ-моделей близки. А вот Precision для ПЭМ чуть ниже, чем для СЗМ. Это связано с тем, что наличие частиц класса bottom приводит к росту false positive, т.е. ошибочно предсказанных частиц, так как частицы класса bottom близки к артефактам ПЭМ-изображения, таким как затемнение фона в местах сгущения носителя. Однако высокая контрастность частиц активного компонента, обычно металла, на фоне пористого носителя, обычно оксида, на изображениях ПЭМ обеспечивает высокую точность определения размеров частиц нейросетью, как результат, расхождение с ручным определением составляет всего ~2%. В случае же СЗМ-изображений сложный профиль частиц и вклад формы иглы приводят к увеличению расхождения результатов определения размеров нейросетью и оператором до 5%. При этом такой точности достаточно, для того чтобы использовать данную модель в исследовательской работе.

Процедура распознавания объектов на сайте ParticlesNN полностью автоматизирована. Пользователь просто загружает свое изображение, выбирает нужную модель и запускает обработку. Результат выдается в виде изображения с распознанными объектами, файла формата json с

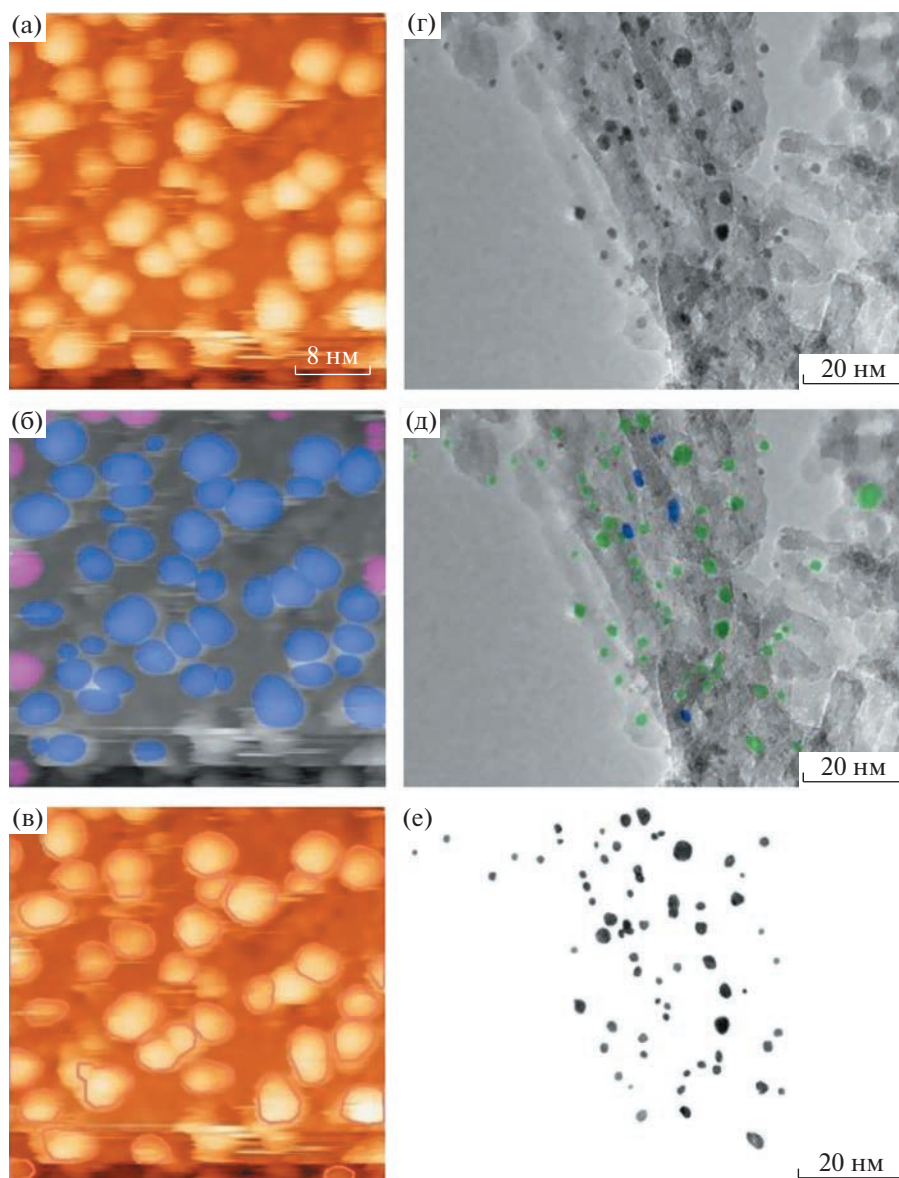


Рис. 1. Микроскопические изображения: а — исходное СТМ-изображение; б — результат распознавания СТМ-изображения на сайте ParticlesNN (розовым выделены граничные частицы); в — результат распознавания сервисом DLgram; г — исходное ПЭМ-изображение; д — результат распознавания ПЭМ-изображения на сайте ParticlesNN (зеленые объекты — частицы класса face; синие объекты — bottom); е — результат распознавания сервисом No Code ML.

распознанными контурами и таблиц с описанием каждого найденного объекта (площадь и проекционный диаметр). По результатам работы нейросети выдается отчет, в котором приводятся статистические параметры: количество частиц, средний проекционный диаметр и стандартное отклонение, а также доля занимаемой частицами площади и плотность частиц в расчете на 1000 пикселей или на nm^2 (важно в случае СЗМ), автоматически строится гистограмма распределения частиц по размерам. Файл в формате json может быть открыт в программе LabelMe, в которой пользователь может откорректировать результат распознавания,

если есть такая необходимость, в ручном режиме — убрать ошибочно определенные объекты, добавить нераспознанные, при необходимости откорректировать размеры — и сгенерировать новые таблицы для статистического анализа данных, воспользовавшись командой Calculate Stat.

На сайте реализованы дополнительные опции, а именно, исключение из статистического анализа граничных частиц (рис. 1б) и объединение в статистическом анализе нескольких изображений по выбору оператора.

Как указывалось ранее, исходя из принципов применения глубокого машинного обучения для

Таблица 1. Метрики моделей распознавания объектов на изображениях ПЭМ и СЗМ

Метрики	ПЭМ		СЗМ	
	ParticlesNN	No Code ML	ParticlesNN	DLgram
mAP	0.253	0.303	0.279	Не определяется
Precision	0.84	1.0	0.93	1.0
Recall	0.79	0.85	0.78	0.84
Расхождение с ручным измерением, %	2.1	3.8	4.8	21.7

распознавания объектов на микроскопических изображениях очевидно, что результат, полученный на сайте ParticlesNN для изображений пользователей, будет зависеть от того, насколько похожи эти изображения на использованные при разметке набора данных для обучения. Для повышения универсальности сервиса необходимо предоставить пользователю возможность обучать нейросеть самостоятельно на своих объектах.

Сервис DLgram

Важной особенностью сервиса DLgram, реализованного в варианте чат-бота Telegram (группа Nanoparticles, https://t.me/nanoparticles_nsk), является как раз такая возможность — тренировка нейросети на изображениях пользователя. При этом в данном сервисе подразумевается, что обучение ведется по единственному изображению, на котором размечаются не все объекты. Пользователь может влиять на результат обучения, меняя следующие параметры:

- *a 8* — *augmentation* — превращает каждый размеченный объект в 8 (или сколько укажет пользователь) измененных объектов, визуально близких к исходному. Повышает качество тренировки нейросети. Эмпирический параметр;

- *e 100* — число эпох. В течение каждой эпохи нейросеть видит все частицы. Чем больше размеченных объектов, тем меньше требуется эпох для удовлетворительного обучения. Эмпирический параметр;

- *t 0.3* — *threshold* — порог срабатывания, степень уверенности нейронной сети. Число от 0 до 1. Если порог близок к нулю, то в качестве распознанных объектов включаются все предположения нейронной сети. Как правило, значительная часть этих предположений являются *false positive*, ошибочно определенными объектами. Если порог близок к 1 — сеть выдает только те предположения, в которых она уверена, однако часть существующих объектов может оказаться ниже порога срабатывания и не войти в предсказание.

Для начала пользователям предлагается воспользоваться базовыми параметрами. Определение mAP в случае сервиса DLgram не предусмот-

рено, результат обучения можно оценить, рассчитав Precision/Recall по формулам, приведенным выше, и сопоставлением с результатами ручного анализа.

Рассмотрим алгоритм обучения нейросети на фотографии гранул алюмоплатинового катализатора. На рис. 2а приведена фотография, на которой гранулы одинаковой формы и размера хорошо отделены друг от друга. В программе LabelMe с использованием правильной фигуры “окружность” размечена одна-единственная гранула. Фактически эта единственная гранула и составляет весь массив данных для обучения нейросети. После этого файл в формате json был загружен в чат DLgram, запущено обучение с базовыми параметрами, и получен результат распознавания (рис. 2б). Из рис. 2 видно, что все гранулы идентифицированы, а Precision и Recall равны 1.

На рис. 3а представлена фотография тех же гранул, однако в данном случае количество гранул увеличено, большое число гранул контактирует друг с другом, и часть гранул имеет неправильную форму. В этом случае разметки единственной гранулы недостаточно. Для повышения качества обучения нейросети пользователям предлагается выделить область изображения, обозначаемую как *сгор*, и разметить все объекты внутри и на границе данной области, как показано на рис. 3а (для разметки также использовались окружности). Набор данных в данном случае состоит из 12 размеченных объектов. После чего json-файл был загружен в чат-бот, автоматически запустилось обучение нейросети и распознавание всех оставшихся объектов на изображении. На рис. 3б приведен результат распознавания, из которого видно, что нейросеть не опознала всего 11 гранул из 392. И это те гранулы, которые сильно отличались по форме от размеченных. Всего распознана 381 гранула, Precision = 1, Recall = 0.97.

Чат-бот выдает результат распознавания в виде файла с изображением с размеченными контурами и файла в формате json, который может быть открыт в программе LabelMe. Как упоминалось выше, в этой программе можно не только скорректировать неправильно распознанные контуры, но и сформировать отчет о каждом контуре в

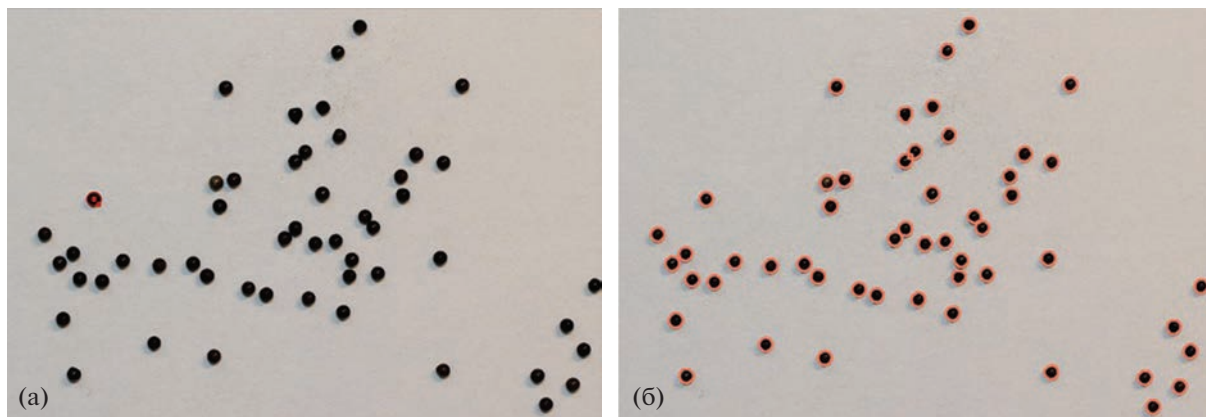


Рис. 2. Фотография гранул алюмоплатинового катализатора: а — изображение с разметкой; б — результат автоматического анализа изображения в сервисе DLgram.

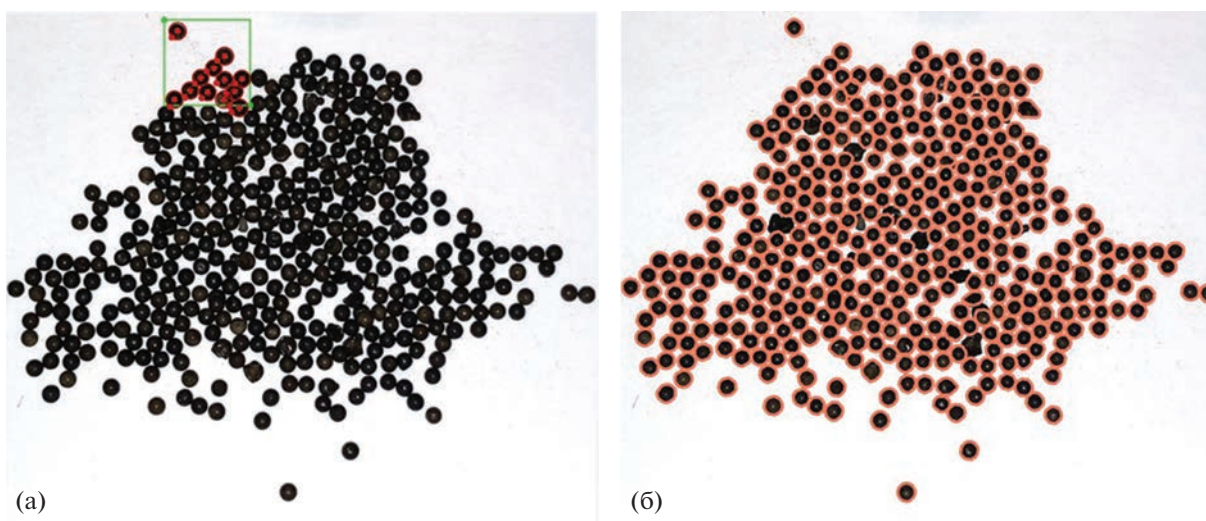


Рис. 3. Фотография контактирующих гранул алюмоплатинового катализатора: а — изображение с разметкой (зеленым выделен сгор); б — результат автоматического анализа изображения в сервисе DLgram.

виде таблицы, в которой будут указаны в пикселях: площадь каждого идентифицированного объекта, проекционный диаметр и положение в пределах изображения как X Center и Y Center.

На рис. 4 показана разметка СТМ-изображения, приведенного на рис. 1а, для обучения нейронной сети через сервис DLgram. В этом случае набор данных состоит из 9 объектов-частиц. Несмотря на то, что Precision/Recall достаточно высоки (рис. 1в), расхождение в определении размеров частиц составило более 20% (табл. 1), что является неприемлемым. Таким образом, в данной ситуации использованный набор данных недостаточен, и DLgram не подходит для работы с подобными изображениями.

Из приведенных примеров видно, что сервис DLgram очень хорошо работает для однородных по форме и размерам объектов [30]. При этом раз-

метка занимает не больше нескольких минут, а результат позволяет использовать автоматическое распознавание в научной работе. Уже готовую модель обучения можно применять для распознавания объектов на подобных изображениях. Таким образом, единожды проведя разметку и обучение нейросети, исследователь может в дальнейшем пользоваться результатами обучения для работы со своими файлами.

Сервис No Code ML

В ситуации, когда объекты на изображении, подлежащие распознаванию, отличаются по форме и размеру, есть неоднородности фона и затруднения, связанные с перекрыванием объектов, ограничиться разметкой даже нескольких десятков контуров для тренировки нейросети не удаст-

ся. Для повышения качества распознавания необходимо формирование полноценного набора данных, учитывающего все особенности изображений. Только тогда можно добиться высокого уровня идентификации объектов нейросетью. Именно такие случаи типичны для данных ПЭМ применительно к каталитическим системам.

Для решения подобных задач был создан сервис No Code ML (https://t.me/nsu_ml_bot), позволяющий пользователям обучать сегментационную нейросеть Cascade Mask-RCNN со скелетом ConvNeXt на собственном наборе данных любого размера. На этапе формирования набора данных пользователь имеет возможность повлиять на результат распознавания объектов на изображениях. Кроме того, пользователю предлагается выбрать уровень обучения: “Начальный”, “Средний” или “Опытный”. Количество эпох в каждом уровне обратно пропорционально количеству обучающих изображений. Для обучающего набора данных из 4-х изображений количество эпох на уровне “Начальный” составляет 20, на уровне “Средний” — 100, на уровне “Опытный” — 500. При этом есть выбор, продолжить обучение или начать заново — True (продолжать обучение)/False (начать обучение заново). Обучение на каждом уровне можно запускать многократно, постепенно увеличивая количество эпох и, тем самым, улучшая его качество. По результату обучения формируется модель, которая в дальнейшем может использоваться в исследовательской работе для распознавания аналогичных изображений. Результат работы нейросети, как и в случае DLgram, выдается в виде изображения с разметкой и файла json.

В качестве примера для распознавания частиц активного компонента катализаторов на пори-

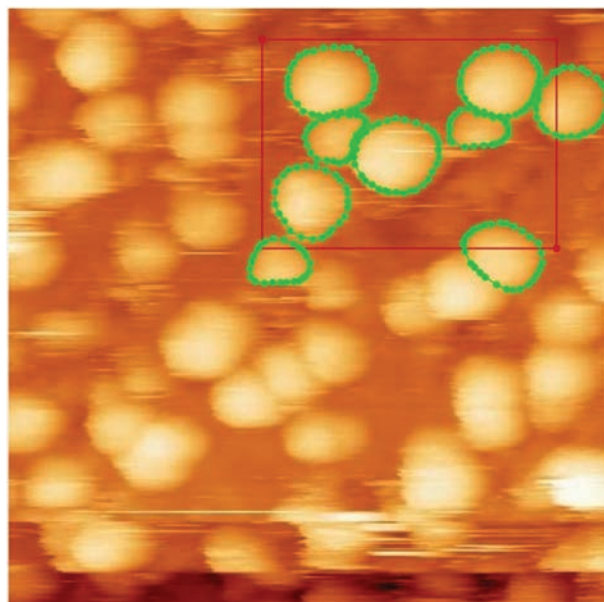


Рис. 4. СТМ-изображение, размеченное в программе LabelMe для сервиса DLgram (красный контур — стоп, зеленые контуры — частицы).

стых носителях на ПЭМ-изображениях был собран набор данных из 60 снимков ПЭМ, на которых размечены 2932 частицы, еще 12 снимков с 421 размеченной частицей использованы для оценки качества обучения (табл. 2).

В табл. 2 представлены метрики (mAP) обучения нейронной сети для разных уровней обучения. Из приведенных значений видно, что нейросеть достигает близких значений mAP после 10 циклов обучения на начальном уровне, 7 цик-

Таблица 2. Метрики обучения нейронной сети в сервисе No Code ML на разных уровнях обучения

Номер обучения	Уровень обучения					
	начальный		средний		опытный	
	суммарное количество эпох	mAP	суммарное количество эпох	mAP	суммарное количество эпох	mAP
1	2	0.188	3	0.222	16	0.301
2	4	0.214	6	0.260	32	0.301
3	6	0.233	9	0.278	48	0.303
4	8	0.237	12	0.243		
5	10	0.247	15	0.237		
6	12	0.260	18	0.248		
7	14	0.227	21	0.281		
8	16	0.246				
9	18	0.229				
10	20	0.272				

лов на среднем уровне и 1 цикла на опытным уровне. При этом mAP в No Code ML выше достигнутого в модели для ПЭМ на сайте ParticlesNN. Выбор уровня обучения и количества обучений на каждом уровне является компромиссом между качеством и временем обучения. У пользователя всегда есть возможность дообучить нейронную сеть на имеющемся наборе данных.

На рис. 1е показан пример изображения ПЭМ, распознанного с применением созданной модели. По результатам распознавания Precision = 1, Recall = 0.85. Расхождение среднего размера частиц в No Code ML с ручным определением составляет 3.8%, что несколько больше, чем в сервисе ParticlesNN, но по-прежнему невелико. Таким образом, сервис No Code ML также подходит для использования в исследовательской работе при рутинном анализе изображений ПЭМ.

Начиная работу с платформой iOk.nsu.ru исследователи, работающие с данными микроскопии, полученными для нанесенных катализаторов, могут воспользоваться сервисом ParticlesNN. Если результат будет неудовлетворительным, следует перейти на сервис DLgram. Если и в этом случае результат не будет соответствовать ожиданиям, можно обратиться к сервису No Code ML. Для удобства пользователей для всех сервисов подготовлены инструкции, а также есть обратная связь с командой поддержки сервисов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлена платформа iOk.nsu.ru, объединяющая веб-сервис ParticlesNN и Telegram-боты DLgram и No Code ML, предназначенные для автоматического поиска объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта. Платформа позволяет работать с любыми видами изображений (электронная, зондовая, оптическая микроскопии, фотографии) и осуществлять поиск объектов и определение их параметров (площадь, размеры, координаты) на изображениях любого качества без предварительных обработок. У пользователя есть возможность самостоятельно обучить нейронную сеть под свои задачи и тем самым достигать необходимого качества распознавания, что делает платформу iOk универсальным инструментом в работе с изображениями. Результаты распознавания предоставляются в виде изображений с распознанными объектами, файла с контурами в формате json, с опцией получения отчетов в виде таблиц с указанием характеристик для каждого идентифицированного объекта. Оператор может корректировки результата автоматического распознавания в ручном режиме.

Платформа iOk разработана для рутинного анализа изображений — поиск объектов, опреде-

ление размеров, статистический анализ неограниченного массива данных. Применительно к гетерогенному катализу автоматизация поиска и определения размеров частиц на микроскопических изображениях повышает объективность анализа и за счет увеличения массива данных делает возможным анализ тонких эффектов, как-то: изучение неоднородности частиц по образцу; отслеживание статистических тенденций в зависимости от условий обработок образцов и т.д.

Платформа iOk доступна для всех пользователей по всему миру через сеть интернет, при этом не требуются навыки программирования. Таким образом, iOk — универсальный и ориентированный на пользователя инструмент для работы с любыми видами изображений с целью поиска объектов и определения их параметров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.М. Ковтуновой за приготовление нанесенных катализаторов на пористых носителях, а также коллегам из ИК СО РАН, и, в частности, Е.Ю. Герасимову за получение изображений методом ПЭМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-23-00951 (<https://rscf.ru/project/22-23-00951/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nartova A.V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Shefer K.I., Shterk G.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 566. P. 174.
2. *Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинин А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 631. (*Smirnov M.Y., Vovk E.I., Nartova A.V., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I.* // Kinet. Catal. 2018. 59. P. 653–662.)
3. *Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Preibisch S., Rueden C., Saalfeld S., Schmid B., Tinevez J.-Y., White D.J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak P., Cardona A.* // Nat. Methods. 2010. V. 9. P. 676.
4. *Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A.M.* // Rev. Sci. Instrum. 2007. 78. P. 013705.
5. *Krizhevsky A., Sutskever I., Hinton G.* / In Proceedings of the Annual Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS 2012), Lake Tahoe, NV, USA, 3–8 December 2012. P. 1.

6. Liu W., Anguelov D., Erhan D., Szegedy C., Reed S., Fu C.-Y., Berg A.C. / Lecture Notes in Computer Science. Eds. Leibe B., Matas J., Sebe N., Welling M., Cham, Switzerland: Springer, 2016. V. 9905. P. 21.
7. He K., Gkioxari G., Dollar P., Girshick R. / In Proceedings of the 2017 IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV), Venice, Italy, 22–29 October 2017. P. 2980.
8. Stringer C., Michaelos M., Pachitariu M. // Nature Methods. 2021. V. 18. № 1. P. 100.
9. Moen E., Bannon D., Kudo T., Graf W., Covert M., Valen D. // Nat. Methods. 2019. V. 16. № 12. P. 1233.
10. Caicedo J., Goodman A., Karhohs K., Cimini B., Ackerman J., Haghighi M., Heng C., Becke T., Doan M., McQuin C., Rohban M., Singh S. // Nat. Methods. 2019. V. 16. № 12. P. 1247.
11. Kudinov V.Yu., Mashukov M.Yu., Maslova E.A., Orishchenko K.E., Okunev A.G., Matveev A.V. / Proceedings-2020 Science and Artificial Intelligence Conference, S.A.I.ence, Novosibirsk, Russia, 2020. 9303201. 2020. P. 17.
12. Okunev A.G., Mashukov M.Y., Nartova A.V., Matveev A.V. // Nanomater. 2020. V. 10. № 7. P. 1285:1.
13. Fu G., Sun P., Zhu W., Yang J., Cao Y., Ying-Yang M., Cao Y.A. // Opt. Lasers Eng. 2019. V. 121. P. 397.
14. Berg S., Kutra D., Kroeger T., Straehle C., Kausler B., Haubold C., Schiegg M., Ales J., Beier T., Rudy M., Eren K., Cervantes J., Xu B., Beuttenmueller F., Wolny A., Zhang C., Koethe U., Hamprecht F., Kreshuk A. // Nat. Methods. 2019. V. 16. P. 1226.
15. Okunev A.G., Nartova A.V., Matveev A.V. / In Proceedings of the International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences (SIBIRCON), Novosibirsk, Russia, 21–27 October 2019. P. 0940.
16. Zhu H., Ge W., Liu Z. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 3312.
17. Liu Y., Xu K., Xu J. // Appl. Sci. 2019. V. 9. P. 3127.
18. Feng S., Zhou H., Dong H. // Mater. Des. 2019. V. 162. P. 300.
19. Yang T., Xiao L., Gong B., Huang L. // In Proceedings of SPIE, Optoelectronic Imaging and Multimedia Technology VI. Eds. Dai Q., Shimura T., Zheng Z., International Society for Optics and Photonics: Bellingham, WA, USA, 2019. V. 11187. P. 1118718.
20. Ziatdinov M., Dyck O., Maksov A., Li X., Sang X., Xiao K., Unocic R., Vasudevan R., Jesse S., Kalinin S.V. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 12742.
21. Modarres M.H., Aversa R., Cozzini S., Ciancio R., Leto A., Brandino G.P. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 13282.
22. Qu E.Z., Jimenez A.M., Kumar S.K., Zhang K. // ACS Macromolecules. 2021. V. 54. P. 3034.
23. Monchot P., Coquelin L., Guerroudj K., Feltin N., Delvallée A., Crouzier L., Fischer N. // Nanomater. 2021. V. 11. P. 968.
24. Nartova A.V., Mashukov M.Yu., Astakhov R.R., Kudinov V.Yu., Matveev A.V., Okunev A.G. // Catalysts. 2022. V. 12. № 2. P. 135:1.
25. Cai Z., Vasconcelos N. // Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Salt Lake City, USA, June 18–22, 2018. P. 6154.
26. mmdetection [Электронный ресурс]. Электрон. дан. (11 файлов). URL: <https://github.com/open-mmlab/mmdetection>, свободный. Яз. англ. (дата обраш. 26.02.2021).
27. Wada K. Labelme: Image Polygonal Annotation with Python [Электронный ресурс]. GitHub repository. Электрон. дан. (16 файлов). 2016. URL: <https://github.com/wkentaro/labelme>, свободный. Яз. англ. (дата обраш. 20.01.2021).
28. Everingham M., Van Gool L., Williams C.K.I., Winn J., Zisserman A. // Int. J. Comput. Vision. 2010. V. 88. № 2. P. 303.
29. COCO API – Dataset. Available online: <https://github.com/cocodataset/cocoapi> (accessed on 01.06.2020).
30. Матвеев А.В., Машуков М.Ю., Нартова А.В., Санькова Н.Н., Окунев А.Г. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Т. 13. С. 300.

iOk Platform for Automatic Search and Analysis of Objects on Images Using Artificial Intelligence in the Study of Supported Catalysts

A. V. Nartova^{1, 2, *}, A. V. Matveev², M. Y. Mashukov², V. A. Belotserkovskii², N. N. Sankova^{1, 2}, V. Y. Kudinov², and A. G. Okunev²

¹Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Pirogov St. 1, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: nartova@catalysis.ru

iOk platform for automatic search and analysis of objects on images using artificial intelligence is presented. iOk platform combines web-service ParticlesNN and cloud services DLgram and No Code ML, which use Telegram messenger as interface. Platform allows working with any types of images (electron, probe, optical microscopy, photography) of any quality without preprocessing. Users can train the neural network by itself on their own images. The results of image recognition are objects, its areas, sizes and position on image. Presented services are in free access, no coding skills are required. iOk Platform is a user-friendly tool for the work with any type of images for automatic search of the objects and determination of their parameters.

Keywords: deep machine learning, artificial intelligence, microscopy, image analysis, particle analysis

7-я Международная школа-конференция молодых ученых
“Катализ: от науки к промышленности”

УДК 544.7

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
АЗОТОМ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ В NO

© 2023 г. А. В. Нартова^а*, А. А. Ананьина^а, С. В. Семиколонов^а, А. М. Дмитрачков^а,
Р. И. Квон^а, В. И. Бухтияров^а

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

*e-mail: nartova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

В работе предложен метод модификации углеродного материала Сибунит обработкой в NO в условиях статического реактора. Показано, что состав и содержание функциональных азот- и кислородсодержащих групп — определяется условиями обработки, а именно: температурой и продолжительностью, что позволяет управлять результатом модификации. Особенности модификации Сибунита в NO исследованы методами РФЭС и адсорбции N₂. Предложен механизм модификации Сибунита травлением углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащих функциональных групп в NO_x-группы (–NO и –NO₂) и далее в пиридиновые и пиррольные группы. Разработанная процедура введения азота в углеродный материал проста в реализации, что важно для практических применений.

Ключевые слова: углеродный носитель, Сибунит, модификация азотом, NO, РФЭС

DOI: 10.31857/S0453881123040093, **EDN:** RRHOWM

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современного фундаментального катализа является контролируемое влияние носителя катализатора на частицы нанесенного активного компонента с целью управления каталитическими свойствами системы в целом. Показано, что модификация носителя может приводить к увеличению термической устойчивости катализатора к спеканию, изменению его поверхностных свойств и, как результат, изменению каталитической активности и селективности [1–4].

Углеродные материалы — значимый класс носителей катализаторов [1, 5–7], важным и коммерчески доступным представителем которого является семейство “Сибунит” [8]. Сибунит — углерод-углеродный композитный материал, в процессе приготовления которого формируется матрица из пиролитического углерода с пористой внутренней частью и плотными стенками [8]. Важно, что методика получения материала позволяет настраивать текстурные характеристики носителя [9–11]. Нанесенные катализаторы на Сибуните показали высокую эффективность в про-

цессах гидрирования, гидроочистки, ацетоксилирования, декарбоксилирования и аминирования органических соединений [12, 13]. Практическая значимость и доступность Сибунита определили выбор данного носителя для отработки методики модификации углеродного материала в рамках представленной работы.

Одним из вариантов модификации углеродных носителей катализаторов является введение в их состав различных гетероатомов — бора, серы, азота и т.д. [14–19]. Допирование углеродных носителей катализаторов азотом привлекает особое внимание исследователей с точки зрения практического применения, экологичности и стоимости коммерческого использования систем, а также реализации технологии модификации носителя. Такие углеродные материалы в настоящее время рассматриваются в качестве эффективного инструмента для синтеза нанесенных металлических катализаторов с управляемыми характеристиками дисперсности и электронного состояния металлов. Показано, что модифицирование носителя азотом приводит к изменению свойств катализатора, в частности активности и стабильности систем [1, 4, 17–19].

Допирование углеродных материалов азотом может быть достигнуто с помощью различных так

Сокращения и обозначения: РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $E_{\text{св}}$ — энергия связи.

называемых “внутренних” и “внешних” методов синтеза. Внутреннее легирование рассматривается как *in situ* процесс, в котором используются материалы-предшественники, содержащие азот и углерод. Внешнее легирование определяется как модификация готового материала в ходе постобработки, которая включает легирующую добавку азота в нелегированную углеродную матрицу [4]. Иными словами, модификация углеродного материала может быть проведена прямым синтезом (химическое осаждение из паровой фазы, сольво-термический синтез, дуговой разряд и т.д.) [17, 19–21] и последующей обработкой (ионная имплантация, термическая обработка в газах, плазменная обработка, обработки в кислотах и т.д.) [22–28]. Так как важным аспектом разработки катализаторов является повышение экономической эффективности процессов в целом, требуется поиск путей усовершенствования каталитических систем без их значительного усложнения и удорожания. В этом плане использование газовых обработок для постмодификации коммерчески доступных углеродных материалов представляет собой перспективное решение задачи целенаправленной модификации носителя для улучшения свойств готовых катализаторов. В частности, в литературе приводятся данные о введении азота в структуру углеродного носителя путем обработки в реакторе в потоке NH_3 с варьированием температуры для изменения степени легирования [23].

Включение атомов азота в структуру углерода оказывает важное влияние на общий химический состав поверхности. Тип азотных соединений, присутствующих на поверхности углерода, во многом зависит от применяемого метода модификации носителя [29]. Рассматривают следующие азотсодержащие группы: пиррольные, нитрилы, вторичные амины, нитрогруппы, нитрозогруппы, третичные амины, пиридиновые группы, имины, амиды, лактамы, пиридоны, четвертичный амин/графитовый азот – атомы азота, включенные в графитовый слой вместо С-атомов [29, 30]. Считается, что функциональные группы азота, введенные в углеродный носитель, воздействуют по меньшей мере на три аспекта системы катализатор/носитель: 1) модифицируют кинетику зарождения и роста наночастиц катализатора при их формировании, что влияет на дисперсность частиц активного компонента в готовом катализаторе [20]; 2) увеличивают химическое связывание носителя/катализатора, что приводит к повышению стабильности систем [4]; 3) модифицируют электронную структуру наночастиц катализатора, повышая каталитическую активность в реакциях переноса электронов [1].

При этом свойства систем на основе углеродных материалов определяются и кислородсодержащими функциональными группами, формирующимися как в ходе приготовления, хранения на

воздухе материалов, так и в ходе различных их обработок. Углерод-кислородные функциональные группы не только оказывают влияние на смачиваемость или электрические и каталитические свойства систем, но также дают возможность адаптировать химический состав поверхности под задачи предполагаемого их применения путем дальнейшей функционализации [29].

В рамках представленной работы предложен метод модификации углеродного материала Сибунит обработкой в NO в условиях статического реактора. Приготовленные образцы охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также в ходе адсорбционных экспериментов. Исследована зависимость состава и содержания функциональных азот- и кислородсодержащих функциональных групп от условий обработки в NO, а именно: температуры и продолжительности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработку углеродного материала в NO проводили в стальном реакторе высокого давления (“Parr Instrument Company”, США) объемом 25 см^3 , оборудованном манометром, мешалкой и термопарой, заведенной в реактор и находящейся в контакте с образцом. Система нагрева реактора обеспечивает стабильное поддержание температуры в диапазоне от комнатной до 250°C . В качестве углеродного материала использовали Сибунит марки 1562 (средний размер гранул – 1 мм). Циклогексан (“Aldrich”, 99.9%) применяли в качестве растворителя. Носитель обрабатывали NO (объемная доля окиси азота – 99.93%, ООО “Чистые газы плюс”, Новосибирск, Россия).

Навеску 3 г Сибунита, предварительно прогретого на воздухе при 120°C в течение 3 ч в муфеле, и 15 см^3 циклогексана помещали в реактор. Для удаления воздуха реактор откачивали в течение 30 с и затем напускали NO, для чего баллон с оксидом азота подсоединяли к реактору и доводили давление газа до 15.0 атм, контролируя процесс по образцовому манометру. Далее реактор закрывали, нагревали со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры реакции и выдерживали при ней заданное время (условия обработок приведены в табл. 1). Образцы сравнения готовили по этой же методике с тем отличием, что после загрузки реактор только откачивали и нагревали до требуемой температуры без напуска газа.

После окончания реакции реактор охлаждали до комнатной температуры и медленно выпускали газ из реактора. Углеродные образцы отфильтровывали через бумажный фильтр и сушили на воздухе последовательно при комнатной температуре в течение 3 ч и при температуре 120°C в течение 4 ч.

Таблица 1. Условия модификации образцов Сибунита и результат обработки

Образец	Температура, °C	Продолжительность обработки, ч	Состав газовой фазы	Содержание*, ат. %		Атомное отношение N/NO _x
				N	O	
N-C-25-24	25	24	NO	0.61	4.5	0.23
N-C-50-12	50	12	NO	0.93	5.2	0.87
N-C-130-3	130	3	NO	1.3	5.1	2.15
N-C-180-3	180	3	NO	2.6	4.9	2.36
N-C-230-3	230	3	NO	2.5	4.2	3.42
N-C-230-12	230	12	NO	2.5	4.6	6.44
C-230-12	230	12	Вакуум	<0.07	2.6	—
C-230-3	230	3	Вакуум	—	2.6	—

* При расчете содержания кислорода вклад кислорода воды был вычтен.

Прочерки означают, что азот в соответствующих образцах отсутствует.

Эксперименты методом РФЭС проводили на фотоэлектронном спектрометре SPECS (“SPECS Surface Nano Analysis GmbH”, Германия), оснащенном полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9 и источниками рентгеновского излучения с двойным анодом (MgK_{α} (1253.6 эВ)/ AlK_{α} (1486.6 эВ)) и монохроматизированного рентгеновского излучения AlK_{α} (1486.7 эВ)). Давление остаточных газов в камере спектрометра не превышало 1×10^{-9} Торр. Образцы наносили на держатель спектрометра с применением двусторонней проводящей медной клейкой ленты. Эксперименты по исследованию термической стабильности образцов в вакууме выполняли на фотоэлектронном спектрометре VG ESCALAB High Pressure (“VG Scientific”, Великобритания) с использованием рентгеновского источника MgK_{α} (1253.6 эВ). Образцы помещали в танталовую лодочку, нагреваемую резистивно. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой, приваренной к лодочке с образцом. Спектрометры были откалиброваны с помощью фотоэлектронных линий $Au4f_{7/2}$ (энергия связи $E_{св} = 84.0$ эВ) и $Cu2p_{3/2}$ ($E_{св} = 932.7$ эВ), записанных для металлических золотой фольги и медной фольги [31]. Энергия связи линии $C1s$ Сибунита для всех образцов составляла 284.5 эВ. Анализ спектров осуществляли в программе Peak 4.1 XPS. Значения энергий связи и площади фотоэлектронных пиков определяли после вычитания фона по методу Ширли и анализа формы спектральной линии с использованием функции Гаусса–Лоренца. Для проведения количественного анализа применяли атомные отношения, рассчитываемые как отношения интенсивностей основных линий элементов, отнесенных к факторам элементной чувствительности с учетом функции пропускания анализатора [31].

Эксперименты по адсорбции N_2 проводили при температуре адсорбции 77 К на установке

ASAP-2400 (“Micromeritics”, США) после тренировки образцов при температуре 150°C. Записанные изотермы использовали для определения суммарной доступной поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [32, 33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены РФЭ-спектры района линии $N1s$ для образцов Сибунита в зависимости от условий обработки. Видно, что обработка в NO приводит к появлению азота в составе образцов углеродного материала, при этом форма спектра (состав и соотношение форм азота), а также интенсивность сигнала (т.е. количество введенного азота) зависят от условий обработки (табл. 1). Сравнение спектров $N1s$ образцов, приготовленных при одинаковых условиях (NO, 230°C, 12 ч), показывает, что соблюдение условий приготовления обеспечивает высокую воспроизводимость использованной процедуры введения азота в состав Сибунита, при этом остаются неизменными количества азота и кислорода (атомное отношение N/C составляет 0.027 и 0.025 (повторный эксперимент), атомное отношение O/C равно 0.050 и 0.050 (повторный эксперимент)), а также форма спектра, что указывает на сохранение соотношения форм азота. Этот результат показывает, что можно нарабатывать партии модифицированных образцов носителя, воспроизводя условия обработки.

На рис. 2 приведено разложение линии $N1s$ для образца Сибунита, обработанного в NO при 230°C в течении 3 ч. Состояние азота с энергией связи 399.2 эВ в работе [34] предлагается использовать для идентификации фрагмента $C=N-C$ (пиридиновый азот). Линия, соответствующая состоянию азота $C\equiv N$, по данным [35] располагается очень близко к линии, относящейся к пиридиновому фрагменту, однако значение энергии

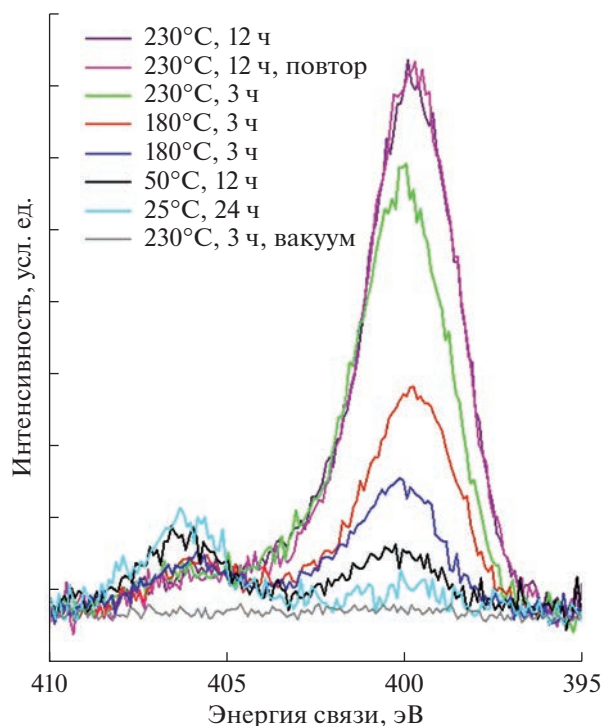


Рис. 1. РФЭ-спектры района N1s в зависимости от условий обработки Сибунита.

связи N1s для нее несколько меньше (398.8 эВ согласно [34]). Состояние N1s с энергией связи 400.5 эВ в большинстве случаев интерпретируется как пиррольный азот [30, 36–39]. По литературным данным линия, характеризующая “графитовый азот”, находится в районе $E_{св} = 401–402$ эВ [30, 36, 37, 39], что несколько выше наблюдаемого в наших экспериментах значения. Пики с энергиями связи 403.0 и 406.3 эВ (рис. 2) могут быть отнесены к $-\text{NO}_x$ -группам [30, 39, 40]. Увеличение энергии связи линии N1s коррелирует с возрастанием количества кислорода, связанного с азотом; таким образом, линия с положением 403 эВ соответствует $\text{C}-\text{N}=\text{O}$ [30], а 406 эВ – группам $\text{C}-\text{NO}_2$ [40]. В целом азот, вводимый в состав образцов Сибунита в результате обработки в NO, можно разделить на связанный с углеродом и связанный с углеродом и кислородом. В табл. 1 указаны атомные отношения N/NO_x в зависимости от условий обработки Сибунита. Из приведенных данных следует, что и повышение температуры, и увеличение продолжительности обработки при фиксированной температуре ведут к росту отношения N/NO_x . На рис. 3 показаны атомные отношения для обнаруженных форм азота в зависимости от температуры обработки в NO при фиксированной ее продолжительности (рис. 3а) и от продолжительности обработки при фиксированной температуре (рис. 3б). Из рис. 3 видно, что суммарное содержание азота, начиная со 180°C,

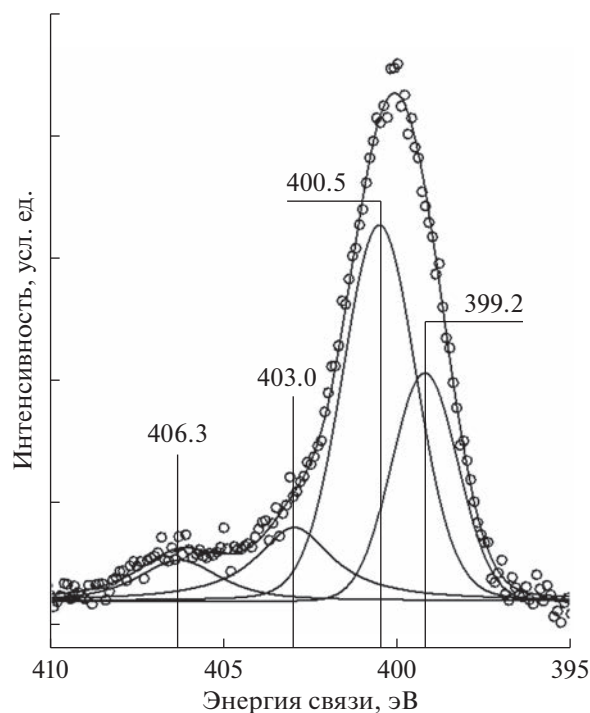


Рис. 2. РФЭ-спектр района N1s образца Сибунита, обработанного в NO при 230°C в течение 3 ч.

держится приблизительно постоянным, однако, повышение температуры и увеличение длительности прогрева приводят к снижению вклада NO_x , прежде всего за счет уменьшения числа $\text{C}-\text{NO}_2$ -групп, максимальное содержание которых наблюдается в образцах, обработанных в NO при 25 и 50°C (рис. 1). Это позволяет предположить, что NO_x -группы являются “предшественниками” для формирования бескислородных форм азота.

По данным РФЭС кислород присутствует в исходном Сибуните, образце, прогревом при 120 и 230°C в вакууме в камере РФЭ-спектрометра, и в образцах после холостых обработок в реакторе. В образцах Сибунита, прогретых в вакууме в камере спектрометра и в холостых экспериментах в реакторе, кислород содержится в близких количествах. Причем ни повышение температуры прогрева в вакууме от 120 до 230°C, ни увеличение продолжительности холостой обработки в реакторе (табл. 1) на этот показатель не влияют. Обработка в NO ведет к возрастанию содержания кислорода в составе функциональных групп.

Разложение спектров линии O1s обработанных в NO образцов указывает на наличие четырех пиков с энергиями связи 531.5, 532.6, 533.5 и 536.4 эВ (рис. 4). Приведенные компоненты в спектрах могут быть отнесены к группам $\text{C}(\text{O})\text{O}$ (531.5 эВ), $\text{C}=\text{O}$ (532.6 эВ), $\text{C}-\text{OH}$ (533.5), а также к адсорбированной воде (536.4 эВ) (образцы переносили через воздух и хранили в негерметизированной

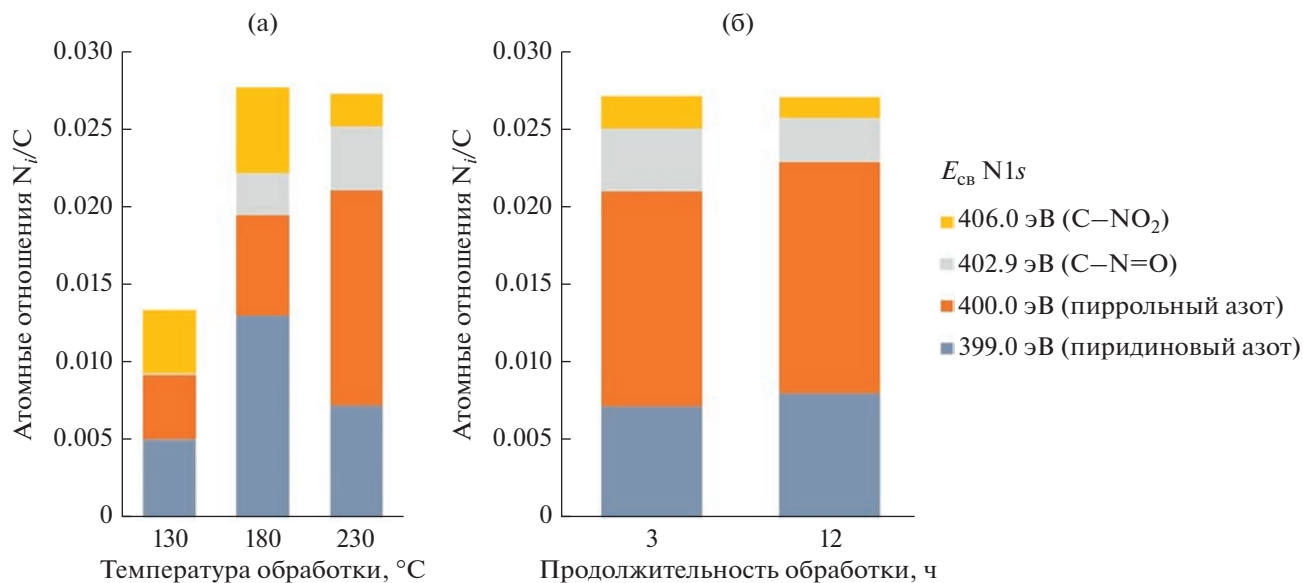


Рис. 3. Атомные отношения форм азота N_i/C в зависимости от температуры обработки в NO при положительности обработки 3 ч (а) и продолжительности обработки в NO при температуре 230 $^{\circ}C$ (б).

таре) [41, 42]. Следует заметить, что в район 533 эВ попадает пик кислорода, входящего в NO₂-группы [43], однако форма спектров и содержание вышеуказанной формы не позволяют обособленно идентифицировать это состояние кислорода даже в спектрах высокого разрешения, записанных с использованием монохроматизированного источника излучения AlK $_{\alpha}$.

На рис. 5 показана зависимость атомных отношений O/C для всех форм кислорода. Из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 5, видно, что суммарное содержание кислорода остается приблизительно постоянным (4.2–5.2 ат. %) для всех образцов, а атомное отношение O/C колеблется на уровне ~ 0.05 . С повышением температуры обработки в NO падает содержание кислорода, отнесенного к C=O-группам (рис. 5). При продолжительной обработке в NO при 230 $^{\circ}C$ карбонильные группы расходятся полностью. Это позволяет предположить, что указанные группы участвуют в процессе взаимодействия NO с углеродным материалом. Стоит заметить, что количество кислорода, связанного с азотом, с учетом обеих форм ($-NO$ и $-NO_2$) сохраняется приблизительно постоянным до 180 $^{\circ}C$ и заметно падает при 230 $^{\circ}C$ с ростом продолжительности обработки в NO.

Прогрев образца Сибунита N-C-180-3 в вакууме при 230 $^{\circ}C$ в режиме *in situ* с параллельной записью РФЭ-спектров не изменяет суммарного содержания азота в образце, однако происходит перераспределение форм по сравнению с образцом до прогрева в вакууме: доля $-NO_2$ снижается на 17%, в то время как доля $-NO$ повышается, ко-

личество пиридинового азота падает на 10%, а количество пиррольного азота возрастает на 15%. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что $-NO_x$ -группы являются предшественниками бескислородных форм азота.

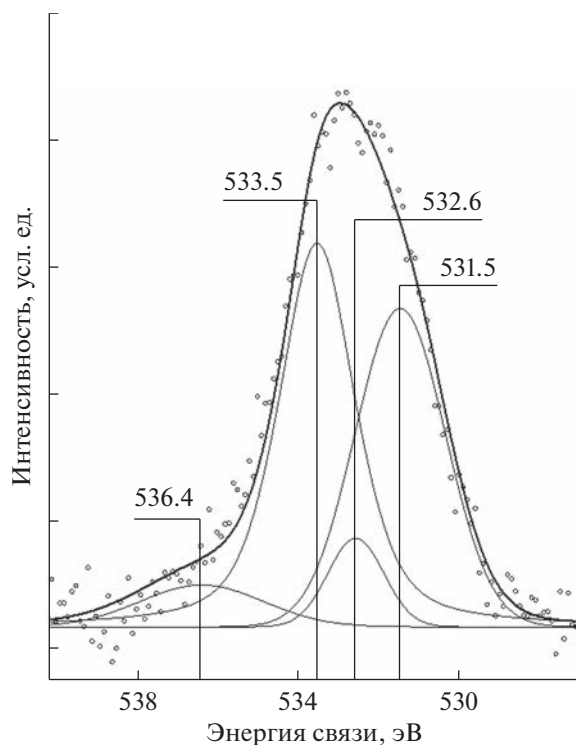


Рис. 4. РФЭ-спектр района O1s образца Сибунита, обработанного в NO при 180 $^{\circ}C$ в течение 3 ч.

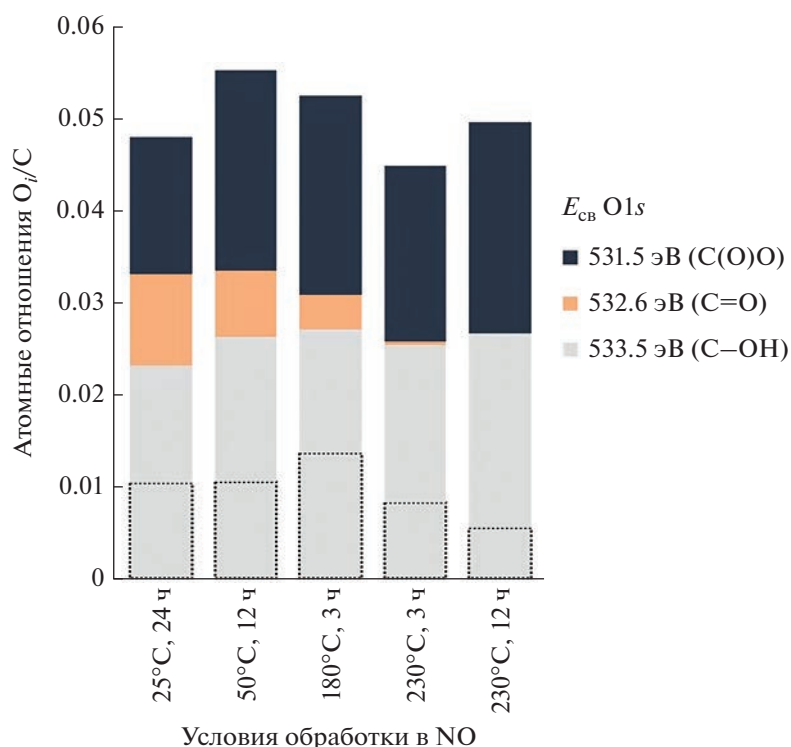


Рис. 5. Атомные отношения форм кислорода O/C в зависимости от условий обработки Сибунита в NO; пунктиром выделены атомные отношения O/C для кислорода, связанного с азотом с учетом стехиометрии ($NO + NO_2$).

Таблица 2. Удельная поверхность образцов

Образец	Условия модификации	Удельная поверхность по методу БЭТ, m^2/g
Исходный Сибунит	Без обработки	598
N-C-230-3	NO, 15 атм, 230°C, 3 ч	453
N-C-230-12	NO, 15 атм, 230°C, 12 ч	396

В табл. 2 приведены результаты определения удельной поверхности образцов по методу БЭТ. Из данных табл. 2 видно, что в условиях обработки в NO происходит заметное снижение удельной поверхности Сибунита, коррелирующее с продолжительностью обработки, что указывает на травление пористой структуры углеродного композита.

Сопоставление данных РФЭС и адсорбционных исследований позволяет предположить, что процесс модификации углеродного материала Сибунит идет путем травления углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащих функциональных групп, прежде всего карбонильных, в NO_x -группы ($-NO$ и $-NO_2$) и далее в пиридиновый и пиррольный азоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе предложен метод модификации углеродного материала Сибунит 1562 обработкой в NO в условиях статического реактора с использованием циклогексана в качестве растворителя в диапазоне температур от комнатной до 230°C. По данным РФЭС в результате обработки в состав Сибунита вводятся азотсодержащие группы: $C=N-C$ (пиридиновый азот), пиррольный азот, а также $-NO$ - и $-NO_2$ -группы, содержание которых определяется условиями обработки. Показано, что увеличение температуры и продолжительности обработки приводит к уменьшению количества $-NO_x$ -групп, при этом суммарное содержание введенного азота достигает максимума уже при 180°C и при дальнейшей обработке держится постоянным при увеличении

доли “бескислородного” азота. На основе полученных данных предложен механизм модификации Сибунита травлением углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащие функциональных групп носителя в NO_x-группы (–NO и –NO₂) и далее в пиридиновый и пиррольный азоты. Представленный механизм служит ключом к управлению финальными характеристиками углеродного носителя, модифицированного азотом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Serp P., Machado B.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis, RSC: Cambridge. 2015. V. 23. P. 1.
2. *Nartova A.V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Shefer K.I., Shterk G.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 566. P. 174.
3. *Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 566. P. 150631.
4. *Zhou Y., Neyerlin K., Olson T.S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H.N., O'Hayre R.* // Energy Environ. Sci. 2010. № 3. P. 1437.
5. *Ramli Z.A.C., Kamarudin S.K.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 410.
6. *Mirabile Gattia D., Antisari M.V., Giorgi L., Marazzi R., Piscopiello E., Montone A., Bellitto S., Licoccia S., Traversa E.* // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 243.
7. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* Carbon Materials for Catalysis. John Wiley & Sons, Inc., 2008. P. 177.
8. *Пахомов Н.А.* Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 262 с.
9. *Plaskin V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Likhonobov V.A.* // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. № 6. P. 349.
10. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // Химия твердого топлива. 2014. Т. 48. № 6. С. 349.
11. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 301 с.
12. *Godina L.I., Kirilin A.V., Tokarev A.V., Simakova I.L., Murzin D.Y.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 6. P. 2050.
13. *Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2008. V. 95. № 1. P. 3.
14. *Cermignani W., Paulson T.E., Onneby C., Pantano C.G.* // Carbon. 1995. V. 33. № 4. P. 367.
15. *Nie R., Bo X., Luhana C., Nsabimana A., Guo L.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 24. P. 12597.
16. *Yang Z., Yao Z., Li G., Fang G., Nie H., Liu Z., Zhou X., Chen X., Huang S.* // ACS Nano. 2012. V. 6. № 1. P. 205.
17. *Чесноков В.В., Лисицын А.С., Соболев В.И., Герасимов Е.Ю., Просвири И.П., Чесалов Ю.А., Чичкань А.С., Подьячева О.Ю.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 4. С. 472.
18. *Суслова Е.В., Савилов С.В., Егоров А.В., Лукин В.В.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 108.
19. *Субоч А.Н., Евтушок В.Ю., Кубис Л.С., Холдеева О.А., Подьячева О.Ю.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 2. С. 233.
20. *Wang H., Maiyalagan T., Wang X.* // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 781.
21. *Droppa R., Hammer P., Carvalho A.C.M., Alvarez dos Santos M.C.* // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 299–302. P. 874.
22. *Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granuzzi G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
23. *Shi W., Wu K.-H., Xu J., Zhang Q., Zhang B., Su D.S.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 20. P. 8670.
24. *Paraknowitsch J.P., Thomas A., Antonietti M.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 6746.
25. *Tuaev X., Paraknowitsch J.P., Illgen R., Thomas A., Strasser P.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 6444.
26. *Brodie B.C.* // Ann. Chim. Phys. 1860. V. 59. P. 466.
27. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
28. *Staudenmaier L.* // Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1898. V. 31. P. 1481.
29. *Bandosz T.J., Ania C.O.* // Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. Oxford: Elsevier Ltd., 2006. P. 159.
30. *Ayiania M., Smith M., Hensley A.J.R., Scudiero L., McEwen J.-S., Garcia-Perez M.* // Carbon. 2020. V. 162. P. 528.
31. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992. 261 p.
32. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. Academic Press, 1982. 303 p.
33. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Из-во СО РАН, 2002. 414 с.
34. *Dementjev A.P., de Graaf A., van de Sanden M.C.M., Maslakov K.I., Naumkin A.V., Serov A.A.* // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. № 11. P. 1904.
35. *Ma H.A., Jia X.P., Chen L.X., Zhu P.W., Guo W.L., Guo X.B., Bex P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11269.

36. Xu Y., Mo Y.P., Tian J., Wang P., Yu H.G., Yu J.G. // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 181. P. 810.
37. Kuntumalla M.K., Attrash M., Akhvlediani R., Michaelson S., Hoffman A. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 25. P. 146562.
38. Sui Y., Zhu B., Zhang H., Shu H., Chen Z., Zhang Y., Liu X. // *Carbon*. 2015. V. 81. P. 814.
39. Inagaki M., Toyoda M., Soneda Y., Morishita T. // *Carbon*. 2018. V. 132. P. 104.
40. Lindberg B.J., Hedman J. // *Chem. Scr.* 1975. V. 7. № 4. P. 155.
41. Chen C.-M., Zhang Q., Yang M.-G., Huang C.-H., Yang Y.-G., Wang M.-Z. // *Carbon*. 2012. V. 50. P. 3572.
42. Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I., Yoon J.K., Yoon H.N., Kim J.H., Park S.B. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 116. P. 118.
43. Folkesson B., Sundberg P. // *Spectrosc. Lett.* 1987. V. 20. № 3. P. 193.

Carbon Catalyst Support Modification by Nitrogen Via Nitric Oxide Treatment

A. V. Nartova¹, *, A. A. Ananina¹, S. V. Semikolenov¹, A. M. Dmitrachkov¹,
R. I. Kvon¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Ave. 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

In the present work the method of carbon material Sibunit modification by the NO treatment under static reactor condition is proposed. It is shown that the composition and amount of nitrogen- and oxygen-contained functional groups is determined by the treatment conditions (temperature, duration), which allows controlling the result of the modification. The process of Sibunit modification by NO is studied by XPS and N₂ adsorption. The mechanism of Sibunit modification as the carbon layers etching by NO through the conversion of oxygen-contained functional groups into NO_x-groups (–NO and –NO₂) and further into pyridic and pyrrolic nitrogen-contained groups is assumed. Developed procedure of nitrogen introduction into carbon material is simple for realization, that is important for practical applications.

Keywords: carbon support, Sibunit, nitrogen modification, NO, XPS

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МЕТОДА СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ CoAl-ГИДРОКСИДОВ НА ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

© 2023 г. Е. О. Кобзарь^{а, *}, Л. Н. Степанова^{а, **}, Н. Н. Леонтьева^а,
Т. И. Гуляева^а, М. В. Тренихин^а, А. В. Лавренов^а

^аЦентр новых химических технологий, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: kbzlina@ihcp.ru

**e-mail: Lchem@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.12.2022 г.

После доработки 02.03.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

Традиционным методом соосаждения и механохимическим способом синтезированы CoAl-гидроксиды с соотношением Co/Al = 2 и 4. Детально исследованы структурные свойства образцов на всех стадиях приготовления катализаторов, превращения, происходящие в ходе восстановления кобальта из соответствующих оксидов, текстурные характеристики прокаленных и восстановленных систем, а также размер, морфология и состав частиц, формирующихся после высокотемпературных обработок. Установлено, что способ синтеза CoAl-гидроксидов оказывает существенное влияние на фазовый состав и свойства полученных систем. Фаза слоистого двойного гидроксида формировалась только в случае использования метода соосаждения. Механохимический способ позволил получить материалы с более развитой удельной поверхностью. Согласно данным, ПЭМ образцы, синтезированные соосаждением (после окислительных и восстановительных обработок), имели структуру типа “ядро–оболочка”, где в состав ядра входили атомы металлического Co, а оболочка преимущественно состояла из CoAl-шпинели. Образцы, приготовленные механохимическим методом, имели на своей поверхности высокодисперсные наночастицы Co. Катализаторы, полученные на основе CoAl-систем, синтезированных механохимическим методом, обладали более высокой активностью в реакции гидрирования фурфурола: его конверсия достигала 97% для образца с соотношением Co/Al = 4. При этом селективность образования фурфуролового спирта для исследованных катализаторов составила практически 100% вне зависимости от метода синтеза и соотношения Co/Al.

Ключевые слова: CoAl-гидроксиды, смешанные оксиды, механохимический метод, гидрирование фурфурола

DOI: 10.31857/S0453881123040056, EDN: RQUMCJ

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы уменьшения запасов ископаемых ресурсов и глобальной экологической деградации инициируют поиск альтернативных источников энергии. Применение в качестве такого источника возобновляемой растительной биомассы явля-

ется одним из перспективных направлений в настоящее время. Путем конверсии биомассы становится возможным получение биотоплива, а также ценных химических соединений с добавленной стоимостью [1]. Фурфурол считается одним из наиболее перспективных веществ (так называемой “молекулой-платформой”), синтезируемых из биомассы [2]. Путем его каталитического гидрирования в зависимости от состава катализатора и условий процесса можно производить ряд важных химических соединений, которые широко используются в промышленности. Один из ценнейших продуктов превращения фурфурола — фурфуроловый спирт (ФС). Он широко применяется для производства полимеров, каучуков, а также является важным промежуточным химическим веществом при синтезе медицинских пре-

Сокращения и обозначения: ФС — фурфуроловый спирт; СДГ — слоистые двойные гидроксиды; РФА — рентгенофазовый анализ; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по БЭТ; $V_{\text{адс}}$ — адсорбционный (суммарный) объем пор; D — средний диаметр пор; ТПВ — температурно-программируемое восстановление; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; X — конверсия фурфурола; S — селективность образования продукта; КРПР — кривая распределения пор по размерам; FFT — методика быстрого Фурье преобразования (Fast Fourier Transform).

паратов [3]. Возможные направления превращения ФС представлены на схеме 1. Образование ФС происходит на первой стадии гидрирования

фурфурола, поэтому селективность по ФС имеет ключевое значение при выборе активного компонента катализатора [4].

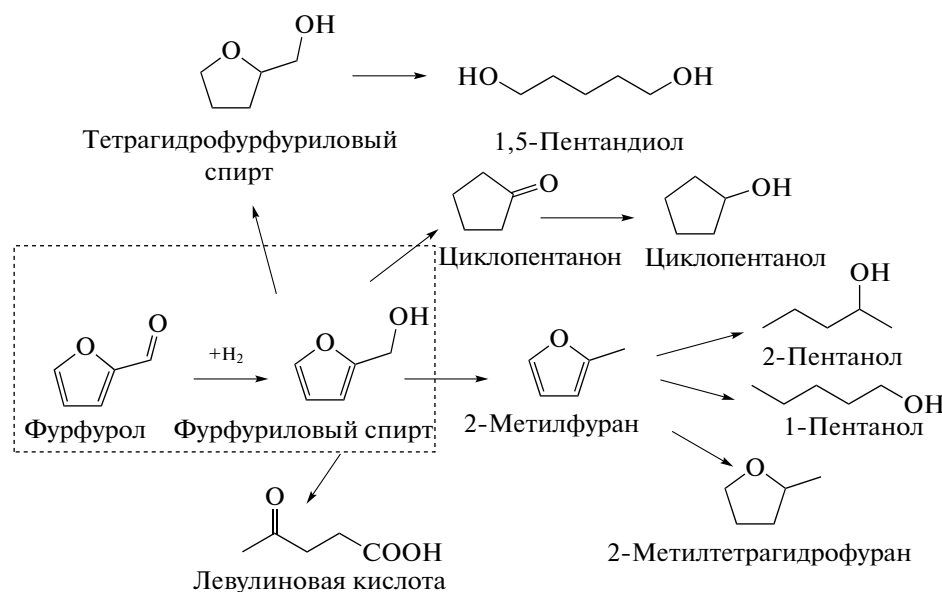


Схема 1. Направления превращения фурфурилового спирта, полученного на первой стадии реакции гидрирования фурфурола.

В промышленности гидрирование фурфурола с преимущественным образованием ФС (селективность около 70%) осуществляют в газовой среде с применением CuCr-катализаторов при температуре 130–200°C и давлении 20–30 МПа [5]. Ввиду жестких условий процесса в газовой фазе аквафазный вариант проведения реакции с использованием воды в качестве дешевого и доступного растворителя более эксплуатационно и экономически предпочтителен [6, 7]. Важное направление исследований — поиск альтернативных катализаторов гидрирования фурфурола, которые не уступали бы промышленным аналогам по своим каталитическим характеристикам, но при этом не содержали бы в своем составе токсичные соединения хрома [8, 9].

Перспективными системами для селективного образования ФС путем гидрирования фурфурола являются Co-катализаторы. Монометаллические катализаторы, содержащие Co, закрепленный на различных типах носителей, позволяют получать ФС с селективностью до 96% при высокой степени превращения фурфурола. В качестве носителей используют оксидные [10] и углеродсодержащие материалы [11], в качестве растворителей — воду [12], этанол [13] или изопропанол [14]. Также к очевидным преимуществам предложенных каталитических систем относятся высокая активность, низкая стоимость и нетоксичность.

Известно, что реакция гидрирования фурфурола структурно чувствительная [15]. Следовательно, ее скорость и возможные направления превращения фурфурола зависят от размера частиц активного металла. Поэтому актуальным направлением является разработка катализаторов, структура которых обеспечивала бы доступность и равномерное распределение каталитически активного металла.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — это неорганические материалы с общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2][A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где M^{2+} и M^{3+} — двух- и трехвалентные ионы металла, A^{n-} — межслоевой анион [16]. Данные соединения широко используются в качестве катализаторов и предшественников катализаторов для различных реакций благодаря их уникальному строению, обеспечивающему равномерное распределение металлов на атомарном уровне [17–23]. После прокаливании СДГ формируется фаза смешанных оксидов, обладающих умеренными основными свойствами и развитой удельной поверхностью. Введение кобальта в состав СДГ на этапе его синтеза позволит не только упростить процедуру приготовления катализатора, исключив стадию закрепления активного металла на поверхности носителя, но и будет способствовать равномерно-

му распределению каталитически активного металла в исходном двойном гидроксиде [24, 25].

Традиционный способ получения СДГ — метод соосаждения [26]. Однако он обладает рядом существенных недостатков, к которым относятся длительность и необходимость утилизации большого количества щелочных вод, образующихся при промывании образцов.

Альтернативным способом синтеза СДГ является механохимический метод. Он основан на протекании твердофазной реакции между гидроксидами или солями металлов на поверхности мелющих тел, которые при столкновении получают большую энергию [27, 28]. Этот метод не требует растворителей и длительной обработки полученной суспензии. В большинстве случаев механохимический синтез предусматривает две стадии. На первой стадии осуществляют сухое измельчение гидроксидов или солей металлов в специальных устройствах — мельницах, или ручным способом в ступке. На второй стадии проводят старение образовавшейся смеси в воде, в результате чего происходит формирование слоистой структуры СДГ [29].

Несмотря на обширное количество данных об СДГ различного катионного состава, синтезированных механохимическим методом [30–44], в литературе встречается не так много работ, посвященных исследованию Со-содержащих СДГ, полученных этим способом. Так, были изучены некоторые свойства СоAl-СДГ, синтезированных из нитратов металлов в качестве исходных соединений для механохимического синтеза [34]. Работ по изучению свойств смешанных СоAl-оксидов, образованных из соответствующих СоAl-гидроксидов, приготовленных механохимическим методом, в реакции селективного гидрирования фурфуrolа в литературе не было обнаружено.

Целью настоящей работы было изучение влияния метода синтеза и соотношения металлов Со/Al на физико-химические свойства полученных гидроксидных фаз и соответствующих оксидов, процесс восстановления активного металла и каталитические свойства исследуемых систем в реакции аквафазного гидрирования фурфуrolа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

СоAl-гидроксиды готовили двумя методами: соосаждением и механохимическим способом. Для синтеза по методу соосаждения водный раствор, содержащий $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 моль/л), постепенно приливали при перемешивании к раствору Na_2CO_3 (1 моль/л) при постоянном значении pH 9 и температуре 60°C [26]. После добавления всего раствора солей металлов полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч в условиях синтеза, затем помещали в сушильный шкаф,

нагретый до 60°C, на 18 ч. Образовавшийся осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод, фильтровали и сушили при 80°C в течение 16 ч.

Механохимический синтез СоAl-гидроксидов проводили в две стадии [29]. На первой стадии смесь сухих исходных реагентов $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Na_2CO_3 подвергали механической активации в стальных барабанах со стальными мелющими телами (шары диаметром 8 мм, ускорение шаров — 1000 м/с², отношении массы реагентов к массе мелющих тел 1 : 20, время активации — 30 мин) в высокоэнергетической шаровой центробежной мельнице планетарного типа АГО-2 (“НОВИЦ”, Россия). На второй стадии осуществляли старение образцов, полученных после механической активации, в избытке дистиллированной воды при постоянном перемешивании и температуре 60°C в течение 2 ч. Далее образцы фильтровали и сушили сначала на воздухе 12 ч, а затем в сушильном шкафу 2 ч при 120°C. Для формирования смешанных оксидов соответствующие Со-содержащие гидроксиды прокаливали при 550°C. Для некоторых исследований, а также для проведения каталитической реакции прокаленные образцы были восстановлены в токе водорода. Свежеприготовленные образцы обозначены как СоAl(X)-с и СоAl(X)-м, прокаленные — как СоAlO_x(X)-с и СоAlO_x(X)-м, прокаленные и восстановленные — как СоAlO_x(X)-с-Y и СоAlO_x(X)-м-Y, где с — соосаждение, м — механохимический метод, X = мольное отношение Со/Al, Y — температура восстановления.

Исследование катализаторов

Структурные свойства синтезированных СоAl-образцов изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводили на дифрактометре D8 Advance (“Bruker AXS”, Германия) в CuK_α -излучении в диапазоне углов дифракции 2 θ от 5° до 80°. Шаг сканирования составлял 0.05°, время интегрирования сигнала — 3 с/точке. Фазовый состав образцов определяли с использованием Международной дифракционной базы данных ICDD PDF-2.

Текстурные свойства СоAl-гидроксидов изучали после их предварительного прокаливания при 550°C. Изотермы адсорбции—десорбции азота при 77.4 К получали с помощью статического объемного прибора ASAP 2020 (“Micromeritics”, США). Диапазон равновесных относительных давлений P/P_0 составлял от 10⁻³ до 0.996. Удельную поверхность по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали из изотермы адсорбции при равновесном относительном значении паров азота $P/P_0 = 0.05–0.25$. При расчете удельной поверхности позиция молекулярного азота в заполненном монослое была

принята равной 0.162 нм^2 . Значения адсорбционного (суммарного) объема пор ($V_{\text{адс}}$) определяли из количества адсорбированного азота при $P/P_0 = 0.99$ в предположении, что плотность адсорбата равна плотности нормальной жидкости и составляет $0.02887 \text{ моль/см}^3$. Средний диаметр пор оценивали по формуле $D = 4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$. Дифференциальные характеристики кривых распределения пор по размерам получали с применением метода Барретта, Джойнера и Халенды (ВЖН) из десорбционной ветви изотермы. Расчет проводили в рамках цилиндрической модели несвязанных пор.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) осуществляли с использованием хемосорбционного анализатора AutoChem II 2920 ("Micromeritics", США), снабженного детектором по теплопроводности. Навеску предварительно прокаленного при 550°C образца нагревали в токе $5\% \text{ H}_2/\text{Ar}$ ($25 \text{ см}^3/\text{мин}$) со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с записью профиля расхода водорода.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали на электронном микроскопе JEM-2100 ("JEOL", Япония), имеющим разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм , с ускоряющим напряжением 200 кВ , оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 ("Oxford Instruments", Великобритания). Анализ и компьютерную обработку электронно-микроскопических изображений выполняли с использованием программы Digital Micrograph "Gatan", а также методики быстрого Фурье преобразования Fast Fourier Transform (FFT).

Каталитические исследования

Свойства полученных в работе катализаторов были изучены в реакции гидрирования фурфурола. Перед реакцией образцы сначала прокаливали при 550°C , а затем восстанавливали в потоке водорода при 800°C в случае образцов с соотношением $\text{Co}/\text{Al} = 2$ и при 550°C в случае образцов с соотношением $\text{Co}/\text{Al} = 4$.

В стальной автоклав емкостью 180 мл помещали навеску образца (500 мг) и дистиллированную воду (40 мл). Далее проводили дополнительное восстановление катализатора водородом для удаления компонентов воздуха из его порового пространства в автоклаве ($T = 90^\circ\text{C}$, давление $\text{H}_2 = 2.0 \text{ МПа}$, перемешивание — 1300 об./мин , время — 30 мин). Реакционную смесь нагревали до заданной температуры путем циркуляции нагретой воды через внешнюю "рубашку" автоклава.

После процедуры восстановления катализатора в автоклав помещали 5.0 мл фурфурола и 60 мл дистиллированной воды. Реакцию гидрирования фурфурола осуществляли при температуре 90°C ,

давлении водорода 2.0 МПа и перемешивании со скоростью 1300 об./мин .

За ходом реакции следили путем измерения количества израсходованного водорода с помощью массового расходомера EL-FLOW Select ("Bronkhorst High-Tech", Нидерланды). Реакцию проводили в течение 60 мин , после чего реакционную смесь отделяли от катализатора фильтрованием. Количественное определение продуктов реакции в фильтрате выполняли методом газовой хроматографии на приборе GX-1000 ("Хромос", Россия) с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке DB-1 ($100 \text{ м} \times 0.50 \text{ мм}$).

Конверсия фурфурола X (%) и селективности образования продуктов S_i (%) были рассчитаны по следующим формулам:

$$X = \frac{C}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C — концентрация фурфурола в реакционной смеси в начальный и текущий моменты времени соответственно (мас. %);

$$S_i = \frac{C_i}{X} \times 100\%,$$

где C_i — содержание i -го продукта в реакционной смеси (мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование изменений физико-химических свойств систем на основе CoAl-гидроксидов, происходящих в процессе приготовления катализаторов

Процесс получения катализаторов на основе CoAl-гидроксидов для реакции селективного гидрирования фурфурола включал несколько этапов. На первом этапе с использованием двух разных методов (соосаждение и механохимический синтез) были синтезированы CoAl-гидроксиды с соотношением металлов $\text{Co}/\text{Al} = 2$ и 4 . Затем полученные гидроксиды прокаливали при 550°C [45], а образовавшиеся в результате этого процесса оксиды восстанавливали в токе водорода при повышенной температуре. На рис. 1 приведены дифрактограммы, отражающие фазовые превращения CoAl-катализаторов на всех этапах их приготовления. Поскольку для проведения механической активации применяли футеровку стальных шаров (предварительное осуществление механической активации смеси, состав которой аналогичен составу синтезируемых образцов, без очистки поверхности шаров перед последующими синтезами), в образцах присутствует железо, которое обычно намалывается в процессе синтеза, однако его содержание не превышает $0.0077 \text{ мас. \%}$.

Согласно представленным данным РФА (рис. 1а и 1в) фазовый состав образцов CoAl(2)-с

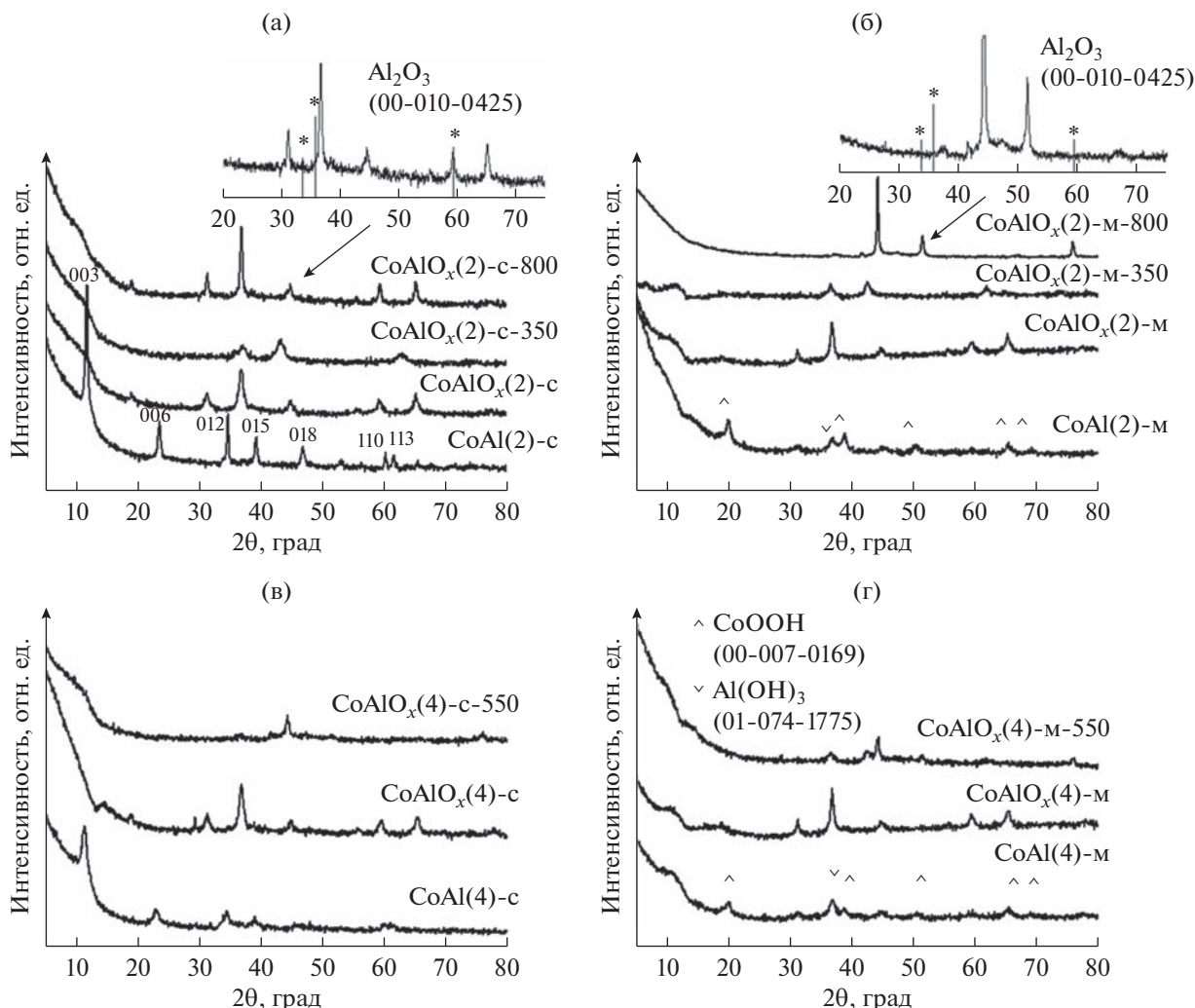


Рис. 1. Дифрактограммы CoAl-систем, полученных соосаждением (а, в) и механохимическим методом (б, г). Свеже-приготовленные образцы обозначены как CoAl(X)-с и CoAl(X)-м, прокаленные — как CoAlO_x(X)-с и CoAlO_x(X)-м, прокаленные и восстановленные — как CoAlO_x(X)-с-Y и CoAlO_x(X)-м-Y, где с — соосаждение, м — механохимический метод, X — мольное отношение Co/Al, Y — температура восстановления.

и CoAl(4)-с, полученных соосаждением, соответствует структуре СДГ с характерным набором рефлексов в области малых (003 и 006), средних (012, 015 и 018) и высоких (110 и 113) значений углов 2θ . При использовании механохимического метода для синтеза образцов аналогичного химического состава образования слоистой структуры не наблюдалось. Фазовый состав образцов CoAl(2)-м и CoAl(4)-м (рис. 1б и 1г) представлен смесью исходных соединений CoOOH и Al(OH)₃.

При прокаливании СДГ протекают процессы удаления адсорбированной и межслоевой воды, а также межслоевых анионов, после чего происходит разрушение слоистой структуры и образование смешанной оксидной фазы [16]. Обнаружено, что при разном фазовом составе исходных CoAl-гидроксидов, полученных соосаждением и механохимическим методом, фазовый состав со-

единений, образующихся после их прокаливания, идентичен. Параметры решетки a для полученных оксидных систем составили 8.085 Å для CoAlO_x(2)-с и 8.081 Å для CoAlO_x(4)-с, что близко к параметру решетки Co₃O₄ (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 8.0837$ Å (ICDD PDF-2 00-042-1467)). Отдельных пиков, соответствующих фазам оксида алюминия, не наблюдалось, что может быть связано с высокой дисперсностью этих фаз. Оксиды CoAlO_x(2)-м и CoAlO_x(4)-м, полученные механохимическим методом, имели одинаковый параметр решетки a , равный 8.082 Å. Это указывает на то, что при разном соотношении Co/Al в исходных гидроксидах после прокаливания образуется оксид одного и того же состава. Возможно, избыток алюминия находится в виде высокодисперсной оксидной фазы. Фазовый состав исследуемых систем приведен в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав CoAl-систем, полученных соосаждением и механохимическим методом: свеже-синтезированных, после прокаливании при 550°C и восстановления при разных температурах*

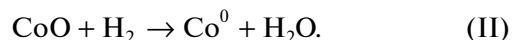
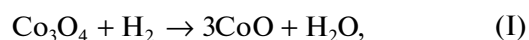
Образец	Фазы, присутствующие в составе образцов
CoAl(2)-с	СДГ
CoAl(4)-с	
CoAl(2)-м	CoOОН; Al(OH) ₃
CoAl(4)-м	
CoAlO _x (2)-с	Нестехиометрическая CoAl-шпинель, близкая к структуре Co ₃ O ₄
CoAlO _x (4)-с	
CoAlO _x (2)-м	
CoAlO _x (4)-м	CoO
CoAlO _x (2)-с-350	
CoAlO _x (2)-м-350	α-Co; γ-Al ₂ O ₃
CoAlO _x (2)-с-800	
CoAlO _x (2)-м-800	α-Co; β-Co; CoO
CoAlO _x (4)-с-550	
CoAlO _x (4)-м-550	

*Свежеприготовленные образцы обозначены как CoAl(X)-с и CoAl(X)-м, прокаленные – как CoAlO_x(X)-с и CoAlO_x(X)-м, прокаленные и восстановленные – как CoAlO_x(X)-с-Y и CoAlO_x(X)-м-Y, где с – соосаждение, м – механохимический метод, X – молярное отношение Co/Al, Y – температура восстановления.

Известно, что активными центрами Co-содержащих катализаторов гидрирования являются частицы металлического Co [46, 47]. Поэтому важной задачей было исследование процессов, про-

текающих при восстановлении кобальта из CoAl-оксидов, образовавшихся в результате прокаливании соответствующих гидроксидов.

Согласно полученным данным ТПВ, на профилях смешанных оксидов CoAlO_x(2)-с, CoAlO_x(2)-м и CoAlO_x(4)-м присутствуют два пика восстановления Co: малоинтенсивный широкий пик в области низких температур (до 400°C) и интенсивный пик в области высоких температур (600–700°C). На профиле же образца CoAlO_x(4)-с наблюдались три пика восстановления кобальта при температурах 310, 384 и 505°C (рис. 2). С увеличением соотношения Co/Al количество поглощенного водорода закономерно возрастало (табл. 2) и, согласно расчетам, соответствовало полному восстановлению входящего в состав Co. Сложный характер восстановления Co может быть объяснен с двух позиций: исходя из фазового состава оксидных систем и размера оксидных частиц, образующихся после прокаливании исходных гидроксидов. Согласно результатам РФА до восстановления фазовый состав всех систем представлен фазой оксида, близкой к структуре Co₃O₄ с параметрами решетки 8.085 Å для CoAlO_x(2)-с, 8.081 Å для CoAlO_x(4)-с и 8.082 Å для образцов CoAlO_x(2)-м и CoAlO_x(4)-м, отличающимися от параметра *a* чистого оксида кобальта, что говорит о возможном образовании нестехиометрической CoAl-шпинели. Согласно литературным данным при прокаливании CoAl-гидроксидов возможно формирование CoO, Co₃O₄, CoAl₂O₄, Co²⁺Co³⁺AlO₄ и различных нестехиометрических CoAl-шпинелей [48]. Поэтому, вероятно, широкий пик восстановления при низкотемпературной области 300–400°C (рис. 2) связан с восстановлением Co из Co₃O₄ и последующим восстановлением CoO до Co [48].



Пик на профилях ТПВ при более высокой температуре обусловлен процессами, происходящими при восстановлении кобальта из состава CoAl-шпинели. Восстановление металлов в таких шпинелях имеет сложный характер и происходит при достаточно высоких температурах. Интенсивность данного пика может указывать на высокую дисперсность образовавшихся оксидных частиц [49]. Смещение максимумов пиков поглощения водорода в более высокотемпературную область для CoAlO_x(4)-м свидетельствует о повышении термической стабильности систем с увеличением содержания Co в их составе.

Для более детального понимания процессов, происходящих в низко- и высокотемпературных областях при восстановлении CoAl-оксидов, был изучен фазовый состав образцов с соотношением

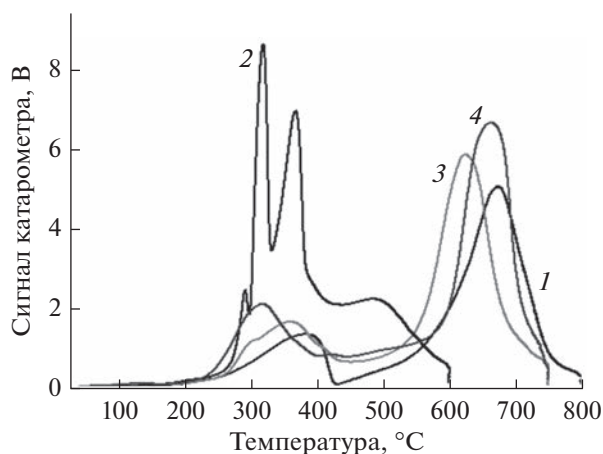


Рис. 2. Профили ТПВ образцов: 1 – CoAlO_x(2)-с; 2 – CoAlO_x(4)-с; 3 – CoAlO_x(2)-м; 4 – CoAlO_x(4)-м.

Co/Al = 2, восстановленных при 350 и 800°C, и образцов с соотношением Co/Al = 4, восстановленных при 550°C. Для CoAlO_x(2)-с и CoAlO_x(2)-м после восстановления при 350°C фазовый состав представлен только фазой CoO (ICDD PDF-2 01-071-4749) с тетрагональной решеткой (рис. 1а, б). Это указывает на полное протекание реакции (I). После восстановления при 800°C фазовый состав этих образцов идентичен и соответствует α-Co (ICDD PDF-2 01-089-4307) с кубической решеткой. Также были обнаружены слабоинтенсивные рефлексы, близкие к структуре γ-Al₂O₃ (ICDD PDF-2 00-010-0425) с кубической решеткой. Причиной изменения положения рефлексов γ-Al₂O₃ может быть взаимодействие Al и Co и образование смешаннооксидной шпинели (рис. 1а, б). Для образцов с большим соотношением Co/Al = 4 после восстановления при 550°C фазовый состав также идентичен и представлен α-Co. При этом на рентгенограммах этих образцов обнаружены слабоинтенсивные рефлексы β-Co (ICDD PDF-2 01-089-4308) с гексагональной решеткой и незначительное количество фазы CoO (рис. 1в, г).

Так как в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола используются предварительно прокаленные и восстановленные катализаторы, то представляло интерес изучить влияние стадии восстановления на удельную площадь поверхности и характеристики пористой структуры катализаторов (удельный адсорбционный объем и диаметр пор, распределение пор по размерам).

Текстурные характеристики катализаторов на основе CoAl-гидроксидов, полученных разными способами, были исследованы как после их предварительного прокаливания при 550°C, так и после восстановления в токе водорода. Для образцов с соотношением Co/Al = 2 температура восстановления составила 800°C, а для катализаторов с соотношением Co/Al = 4 – 550°C. Выбранные температуры для восстановительной обработки, согласно результатам ТПВ, обеспечивали полное восстановление Co из состава систем. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рис. 3.

При одинаковом соотношении Co/Al катализатор CoAlO_x(2)-с характеризовался меньшей удельной поверхностью (87 м²/г), но значительным удельным адсорбционным объемом пор (0.658 см³/г) по сравнению с образцом CoAlO_x(2)-м, приготовленным механохимическим методом. Имея более развитую удельную поверхность, оксид CoAlO_x(2)-м обладал почти в три раза меньшим адсорбционным объемом пор. Увеличение содержания кобальта в образцах привело к снижению как удельной площади поверхности, так и адсорбционного объема пор вне зависимости от метода синтеза. Для образца CoAlO_x(4)-с, полученного соосаждением, отмечено снижение $V_{\text{адс}}$

Таблица 2. Данные о температурном восстановлении CoAlO_x-систем, полученных путем прокаливания соответствующих гидроксидов, синтезированных соосаждением (с) и механохимическим методом (м)

Образец	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Количество поглощенного H ₂ , ммоль/г
CoAlO _x (2)-с	349*	10.9
	399	
	680	
CoAlO _x (4)-с	310	14.1
	384	
	505	
CoAlO _x (2)-м	295*	12.5
	356	
	628	
CoAlO _x (4)-м	320	13.6
	667	

* Значения максимумов получены при деконволюции профилей ТПВ.

Таблица 3. Текстурные характеристики CoAlO_x-образцов, полученных после прокаливания соответствующих гидроксидов, синтезированных соосаждением (с) и механохимическим методом (м), при 550°C и восстановления соответствующих смешанных оксидов

Образец	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D^*, \text{нм}$
CoAlO _x (2)-с	87	0.658	31.8
CoAlO _x (2)-с-800	62	0.668	50.5
CoAlO _x (2)-м	113	0.223	6.3
CoAlO _x (2)-м-800	55	0.242	16.4
CoAlO _x (4)-с	35	0.202	30.5
CoAlO _x (4)-с-550	5	0.013	56.5
CoAlO _x (4)-м	78	0.158	6.4
CoAlO _x (4)-м-550	62	0.214	12.2

* Значение соответствует максимуму на КРПР.

более чем в 3 раза, а для CoAlO_x(4)-м сокращение $V_{\text{адс}}$ происходило в меньшей степени – в 1.5 раза.

Согласно кривым распределения пор по размерам (КРПР), распределение пор по размерам и их средний диаметр принципиально менялись в зависимости от метода синтеза (рис. 3). Так, при использовании соосаждения образцы после прокаливания представляли собой мезопористые материалы с диаметром пор преимущественно в области 10–50 нм, вклад которых в общий удельный объем пор не превышал 96% для CoAlO_x(2)-с и 80% для CoAlO_x(4)-с. Образец CoAlO_x(4)-с, в состав которого входит большее количество Co, содержал

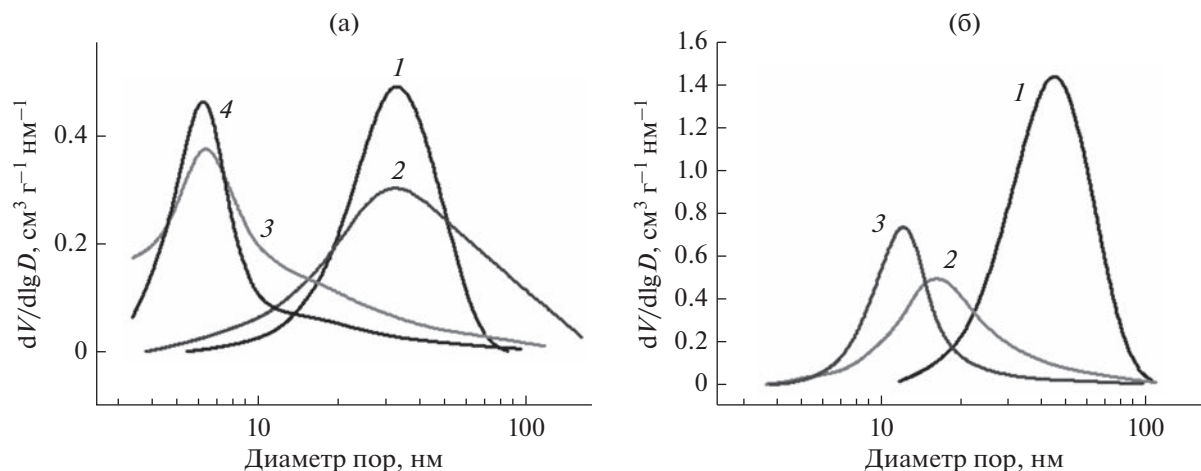


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам. а – Образцы после стадии прокаливания при 550°C: 1 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c}$ (интенсивность уменьшена в 3 раза), 2 – $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c}$, 3 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-м}$, 4 – $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м}$. б – Образцы после восстановления: 1 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c-800}$, 2 – $\text{CoAlO}_x(2)\text{-м-800}$, 3 – $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$.

макропоры с размерами в области 50–80 нм, что свидетельствует о его более неоднородной пористой структуре. Механохимический метод, напротив, позволил получить образцы с узким распределением пор в области 3–30 нм. Для $\text{CoAlO}_x(2)\text{-м}$ вклад мелких мезопор диаметром до 10 нм (с максимумом на кривой распределения 6.3 нм) в удельный объем пор составил до 65%. При увеличении соотношения Co/Al этот показатель вырос до 80%. Следует отметить, что для образцов, приготовленных механохимическим методом, область крупных мезопор (более 30 нм) на КРПР, наблюдаемая для образцов, синтезированных соосаждением, практически отсутствует.

После процессов восстановления CoAl -оксидов в водороде уменьшалась удельная площадь поверхности, что, вероятно, обусловлено образованием частиц Co^0 , отложением их в порах и, вследствие этого, частичной блокировкой пор. Наибольшее снижение значения $S_{\text{БЭТ}}$ отмечено для $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c-550}$ (в 7 раз) и $\text{CoAlO}_x(2)\text{-м-800}$ (в 2 раза). КРПР для образцов, подвергшихся восстановлению, независимо от способа получения сохраняли мономодальный характер, но максимумы смещались в сторону более крупных пор (рис. 3б, табл. 3). Из представленных данных следует, что для CoAl -образцов, приготовленных механохимическим методом, после восстановления преобладающим становится вклад мезопор диаметром 10–30 нм (до 67–75%), а для $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c-800}$ происходило перераспределение пор в сторону увеличения доли крупных мезопор и макропор диаметром 40–80 нм (до 65%). Образец $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c-550}$, синтезированный соосаждением, после стадии восстановления становился практически непористым.

Суммируя полученные данные, можно заключить, что пористую структуру систем на основе CoAl -гидроксидов можно регулировать в широких интервалах путем использования разных методов синтеза, варьирования соотношения Co/Al , а также проведения стадии восстановления.

Изучение каталитических свойств систем на основе CoAl -гидроксидов в реакции аквафазного гидрирования фурфурола

Свойства катализаторов CoAlO_x после предварительного прокаливания при 550°C и восстановления в токе водорода были исследованы в реакции аквафазного гидрирования фурфурола. Температуры восстановления были выбраны на основании данных ТПВ и составляли 800°C для образцов с соотношением $\text{Co/Al} = 2$ и 550°C для образцов с соотношением $\text{Co/Al} = 4$.

Обнаружена высокая активность катализаторов $\text{CoAlO}_x(2)\text{-м-800}$ и $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$, полученных механохимическим методом (табл. 4), в реакции гидрирования фурфурола. Конверсия фурфурола для этих систем была 93 и 97% соответственно. В присутствии образцов $\text{CoAlO}_x(4)\text{-c-550}$ и $\text{CoAlO}_x(2)\text{-c-800}$ конверсия фурфурола не превышала 70 и 45% соответственно.

Отличительной чертой всех исследованных каталитических систем была исключительно высокая селективность образования фурфуролового спирта (более 99%), которая не зависела ни от соотношения металлов Co/Al в составе катализатора, ни от метода синтеза катализатора (табл. 4).

Для объяснения существенной разницы между активностью CoAl -катализаторов, приготовленных разными методами, образцы с соотношением $\text{Co/Al} = 4$ (после соответствующих стадий про-

Таблица 4. Каталитические характеристики CoAlO_x -систем, полученных после стадий прокалывания гидроксидов, синтезированных соосаждением (с) и механохимическим методом (м), при 550°C и восстановления соответствующих смешанных оксидов

Образец	Конверсия фурфуrolа X, %	Селективность S, %	
		ФС	ТГФС
$\text{CoAlO}_x(2)\text{-с-800}$	45	>99	—
$\text{CoAlO}_x(2)\text{-м-800}$	93	>99	—
$\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$	70	99	1
$\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$	97	>99	—

Примечание. ФС-фурфуриловый спирт, ТГФС-тетрагидрофурфуриловый спирт. Прочерки в таблице означают, что данный продукт не был обнаружен в составе смеси после реакции.

калывания и восстановления), проявившие наиболее высокую активность, были изучены методом ПЭМ (рис. 4).

При анализе микрофотографий образца $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$, полученного методом соосаждения, обнаружено, что частицы катализатора имели структуру типа “ядро–оболочка”. При энергодисперсионном рентгеновском анализе элементного состава данной структуры установлено, что “ядро” по химическому составу соответствует атомам Со. Вычисление межплоскостных расстояний кристаллических решеток проводили, анализируя графики профилей радиальной интенсивности контраста, полученных после обработки снимков FFT изображений образца. Так, межплоскостные

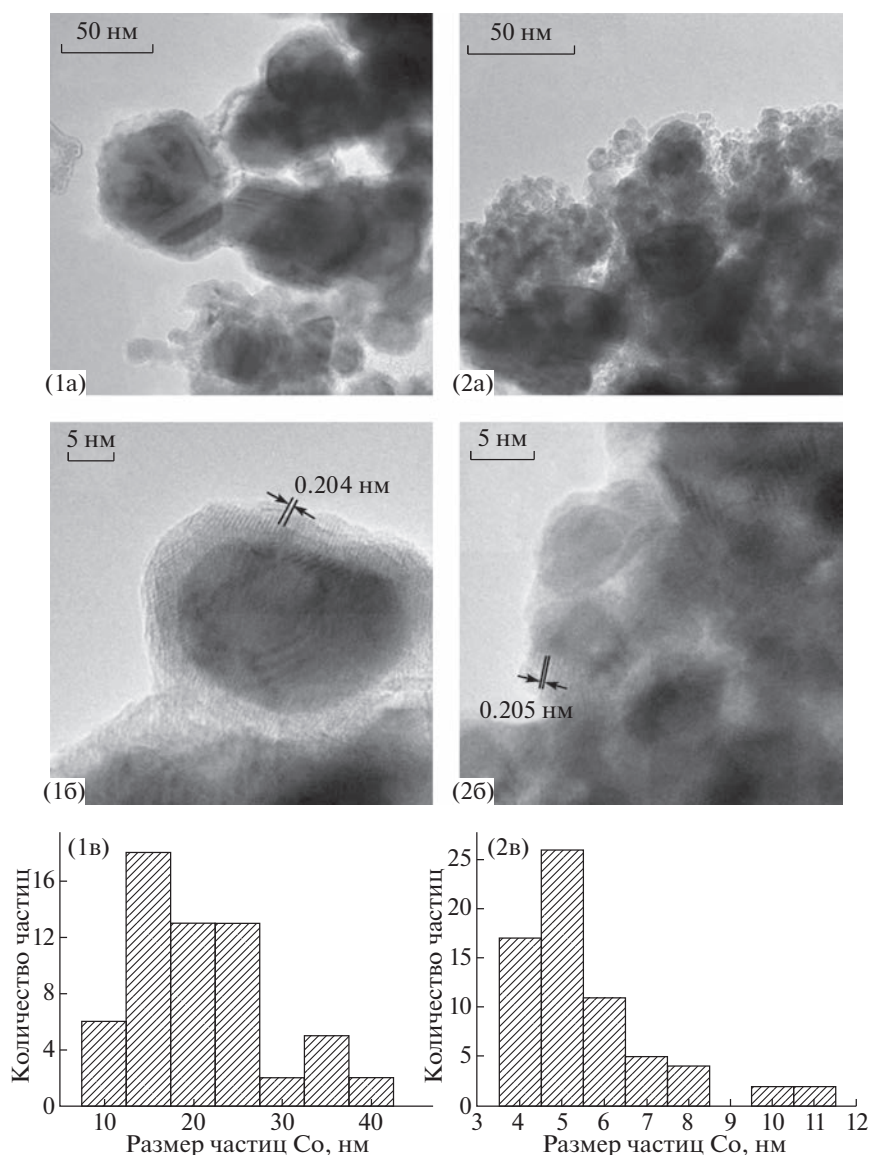


Рис. 4. ПЭМ-изображения (1а, б, 2а, б) и распределение частиц по размерам (1в, 2в) для образцов $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$ (1а–в) и $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$ (2а–в).

расстояния, рассчитанные в кристаллической решетке “ядер”, составили 0.204 нм, что характерно для металлического Co (PDF № 01-12-59). “Оболочка”, согласно данным энергодисперсионного рентгеновского анализа, содержала как атомы Co, так и атомы Al. При этом средний диаметр ядер был равен 25.3 нм, средний размер оболочки — 3.5 нм. Таким образом, можно заключить, что частицы металлического Co в составе катализатора $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$, приготовленного соосаждением, окружены оболочкой из CoAl-шпинели.

Структура металлических частиц, обнаруженных в катализаторе аналогичного состава, но синтезированного механохимическим методом, значительно отличается от структуры частиц в образце, полученном соосаждением. Для $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$ наблюдалось наличие конгломератов монокристаллических наночастиц металлического Co, средний размер которых составил 6.2 нм. Из анализа снимков FFT установлено, что в кристаллической решетке этих наночастиц межплоскостные расстояния составляют 0.205 нм, что соответствует Co (PDF № 01-12-59), и 0.274 и 0.234 нм, что характерно для CoO (PDF № 02-07-70). Полученные результаты согласуются с данными РФА (рис. 1в, г).

Таким образом, согласно результатам ПЭМ частицы металлического кобальта в составе катализатора $\text{CoAlO}_x(4)\text{-с-550}$ окружены фазой CoAl-шпинели, и, видимо, труднодоступны для реагентов. Частицы кобальта в образце аналогичного состава, приготовленного механохимическим методом, более доступны и, к тому же, равномерно распределены по поверхности. Вероятно, это и объясняет большую активность катализаторов, синтезированных механохимическим методом, в реакции селективного гидрирования фурфурола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с использованием двух способов — соосаждения и механохимического метода — были получены системы на основе CoAl-гидроксидов с разным соотношением Co/Al. Показано, что метод синтеза оказывает ключевое влияние на свойства приготовленных материалов. Были выявлены следующие закономерности.

1. Фазовый состав образцов, полученных соосаждением, представлен только фазой СДГ, а образцов, синтезированных механохимическим способом — смесью фаз исходных соединений CoOON и Al(OH)_3 . После прокаливании образцов при 550°C их фазовый состав становится идентичным и соответствует фазе оксида, близкой к структуре Co_3O_4 .

2. Фазовый состав всех образцов после стадии восстановления представлен фазами $\alpha\text{-Co}$ с небольшим количеством $\beta\text{-Co}$ и CoO для систем,

восстановленных при 550°C. На дифрактограммах образцов, восстановленных при 800°C, наблюдаются фазы $\alpha\text{-Co}$ и слабоинтенсивные рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3. Образцы, полученные механохимическим методом, обладают большей удельной поверхностью и более узким распределением пор по размерам по сравнению с образцами аналогичного состава, приготовленными соосаждением. Стадия восстановления приводит к уменьшению удельной поверхности всех образцов вне зависимости от их состава и способа синтеза.

4. Катализаторы, полученные на основе CoAl-гидроксидов, демонстрируют высокую активность в реакции гидрирования фурфурола, зависящую от состава и способа синтеза предшественника катализатора. С увеличением соотношения Co/Al конверсия фурфурола возрастает. Кроме того, образцы, приготовленные механохимическим методом, активнее по сравнению с катализаторами аналогичного состава, полученными соосаждением. Согласно данным ПЭМ, это может быть обусловлено большей доступностью и равномерностью распределения активных центров в катализаторах, синтезированных механохимическим способом. Для всех изученных образцов наблюдается высокая (>99%) селективность образования фурфурилового спирта. Для $\text{CoAlO}_x(4)\text{-м-550}$ каталитические характеристики были наилучшими: степень превращения фурфурола составила 97%, а селективность образования фурфурилового спирта — более 99%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И.В. Муромцеву за исследование образцов методом РФА, а также О.Б. Бельской за ценные комментарии к материалу. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов” и Омского центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ekpeni L.E.N., Benyounis K.Y., Nkem-Ekpeni F., Stokes J., Olabi A.G. // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 1740.*

2. *Bozell J.J., Petersen G.R.* // *Green Chem.* 2010. V. 12. № 4. P. 539.
3. *Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 38. P. 663.
4. *Mishra D.K., Kumar S., Shukla R.S.* // *Biomass, Biofuels, Biochemicals.* 2020. P. 323.
5. *Bremner J.G.M., Keays R.K.F.* // *J. Chem. Soc.* 1947. P. 1068.
6. *Fulajtárova K., Soták T., Hronec M., Vávra I., Dobročka E., Omastová M.* // *Appl. Catal. A.* 2015. V. 502. P. 78.
7. *Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P., Likholobov V.A.* // *J. Catal.* 2020. V. 389. P. 721.
8. *Taylor M.J., Durndell L.J., Isaacs M.A., Parlett C.M.A., Wilson K., Lee A.F., Kyriakou G.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 180. P. 580.
9. *Bhogeswararao S., Srinivas D.* // *J. Catal.* 2015. V. 327. P. 65.
10. *Audemar M., Ciotonea C., De Oliveira Vigier K., Royer S., Ungureanu A., Dragoi B., Dumitriu E., Jérôme F.* // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. № 11. P. 1885.
11. *Jiang P., Li X., Gao W., Wang X., Tang Y., Lan K., Wang B., Li R.* // *Catal. Commun.* 2018. V. 111. P. 6.
12. *Gong W., Chen C., Zhang H., Wang G., Zhao H.* // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 21. P. 5506.
13. *Chen X., Li H., Luo H., Qiao M.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V. 233. P. 13.
14. *Srivastava S., Mohanty P., Parikh J.K., Dalai A.K., Amrithphale S.S., Khare A.K.* // *Chin. J. Catal.* 2015. V. 36. № 7. P. 933.
15. *Mironenko R.M., Likholobov V.A., Belskaya O.B.* // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 1. RCR5017.
16. *Mascolo G., Mascolo M.C.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 214. P. 246.
17. *Sulmonetti T.P., Pang S.H., Claire M.T., Lee S., Cullen D.A., Agrawal P.K., Jones C.W.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 517. P. 187.
18. *Bertolini G.R., Jiménez-Gómez C.P., Cecilia J.A., Maires-Torres P.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 5. P. 486.
19. *Wu J., Gao G., Li J., Sun P., Long X., Li F.* // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 203. P. 227.
20. *Wang T., Hu A., Wang H., Xia Y.* // *J. Chin. Chem. Soc.* 2019. V. 66. № 12. P. 1610.
21. *Shao Y., Wang J., Sun K., Gao G., Li C., Zhang L., Zhang S., Xu L., Hu G., Hu X.* // *Renew. Energy.* 2021. V. 170. P. 1114.
22. *Rudolf C., Dragoi B., Ungureanu A., Chiriac A., Royer S., Nastro A., Dumitriu E.* // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 1. P. 179.
23. *Biabani-Ravandi A., Rezaei M., Fattah Z.* // *Proc. Saf. Environ. Prot.* 2013. V. 91. № 6. P. 489.
24. *Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Василевич А.В., Леонтьева Н.Н., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А.* // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 4. С. 506. (*Stepanova L.N., Belskaya O.B., Vasilevich A.V., Leont'eva N.N., Baklanova O.N., Likholobov V.A.* // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 4. P. 521.)
25. *Lee S.-B., Ko E.-H., Park J.Y., Oh J.-M.* // *Nanomater.* 2021. V. 11. № 5. P. 1153.
26. *Bukhtiyarova M.V.* // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 269. P. 494.
27. *Tongamp W., Zhang Q., Saito F.* // *Powder Technol.* 2008. V. 185. № 1. P. 43.
28. *Khusnutdinov V.P., Isupov V.P.* // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 3. P. 263.
29. *Stepanova L.N., Kobzar E.O., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Vasilevich A.V., Babenko A.V., Serkova A.N., Salanov A.N., Belskaya O.B.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 890. P. 161902.
30. *Wang B., Qu J., Li X., He X., Zhang Q.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 9. P. 2882.
31. *Zhang X., Li S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 274. P. 158.
32. *Zhu J., Zeng B., Mo L., Jin F., Deng M., Zhang Q.* // *Appl. Clay Sci.* 2021. V. 206. P. 106070.
33. *Ay A.N., Zümreoglu-Karan B., Mafra L.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009. V. 635. № 9. P. 1470.
34. *Teodorescu F., Slabu A.I., Pavel O.D., Zăvoianu R.* // *Catal. Commun.* 2019. V. 133. P. 105829.
35. *Kobzar E.O., Stepanova L.N., Leont'eva N.N., Belskaya O.B.* // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2310. 030010.
36. *Ferencz Z., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálkó I.* // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 112. P. 94.
37. *Ferencz Z., Szabados M., Ádok-Sipiczki M., Kukovecz Á., Kónya Z., Sipos P., Pálkó I.* // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. № 24. P. 8478.
38. *Qu J., He X., Chen M., Huang P., Zhang Q., Liu X.* // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 250. P. 1.
39. *Qu J., He X., Li X., Ai Z., Li Y., Zhang Q., Liu X.* // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 50. P. 31466.
40. *Ferencz Z., Szabados M., Varga G., Csendes Z., Kukovecz Á., Kónya Z., Carlson S., Sipos P., Pálkó I.* // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 233. P. 236.
41. *Qu J., He X., Chen M., Hu H., Zhang Q., Liu X.* // *Mater. Chem. Phys.* 2017. V. 191. P. 173.
42. *Qu J., He X., Wang B., Zhong L., Wan L., Li X., Song S., Zhang Q.* // *Appl. Clay Sci.* 2016. V. 120. P. 24.
43. *Stepanova L.N., Belskaya O.B., Vasilevich A.V., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Likholobov V.A.* // *Catal. Today.* 2019. V. 357. P. 638.
44. *Stepanova L.N., Belskaya O.B., Baklanova O.N., Vasilevich A.V., Likholobov V.A.* // *Procedia Eng.* 2016. V. 152. P. 672.
45. *Stepanova L.N., Mironenko R.M., Kobzar E.O., Leont'eva N.N., Gulyaeva T.I., Vasilevich A.V., Serkova A.N., Salanov A.N., Lavrenov A.V.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 3. № 4. P. 400.
46. *Wang Y., Miao Y., Li S., Gao L., Xiao G.* // *Mol. Catal.* 2017. V. 436. P. 128.
47. *Chen X., Li H., Luo H., Qiao M.* // *Appl. Catal. A.* 2002. V. 233. № 1. P. 13.
48. *Arnoldy P., Moulijn J.A.* // *J. Catal.* 1985. V. 93. № 1. P. 38.
49. *Ribet S., Tichit D., Coq B., Ducourant B., Morato F.* // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 142. № 2. P. 382.

Effect of the Composition and Synthesis Procedure of the Catalysts Based on the CoAl-Hydroxides on their Properties in Furfural Hydrogenation

E. O. Kobzar^{1, *}, L. N. Stepanova^{1, **}, N. N. Leont'eva¹, T. I. Gulyaeva¹,
M. V. Trenikhin¹, and A. V. Lavrenov¹

¹Center of New Chemical Technologies, Boreskov Institute of Catalysis, 54 Neftezhavodskaya Street, 644040, Omsk, Russia

*e-mail: kbzlina@ihcp.ru

**e-mail: Lchem@yandex.ru

CoAl-hydroxides with Co/Al = 2 and 4 were synthesized by traditional coprecipitation method and mechanochemical route. Structure properties of the samples on the all preparation stages of the catalysts, the transformations occurred during cobalt reduction from corresponding oxides, textural characteristics of calcined and reduced samples, as well as size, morphology and composition of the particles that formed after high temperature treatments were studied in detailed. It was established, that synthesis procedure of CoAl-hydroxides has a significant impact on phase composition and properties of obtained systems. The phase of layered double hydroxide formed only when using coprecipitation method. The mechanochemical approach allowed to obtain the materials with higher specific surface area. According to TEM data, the samples prepared by coprecipitation (after oxidative and reductive treatments) had a “core-shell” structure where metallic atoms of Co were in core and shell consisted of CoAl-spinel. The samples synthesized by mechanochemical route had Co nanoparticles with high dispersion on the surface. The catalysts based on CoAl-systems prepared by mechanochemical method were more active in the furfural hydrogenation. Conversion of furfural achieved 97% for the sample with Co/Al = 4. Herewith, selectivity of furfural formation for all studied catalysts was almost 100% irrespective of synthesis procedure and Co/Al ratio.

Keywords: CoAl-hydroxides, mixed oxides, mechanochemical method, furfural hydrogenation

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ НИКЕЛЬ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ, ЦЕРИЕМ, МАРГАНЦЕМ И ЦИРКОНИЕМ

© 2023 г. М. Д. Михненко^{a, b, *}, Т. Н. Афонасенко^c, В. А. Рогов^a, О. А. Булавченко^{a, b, **}

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

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

^cЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

**e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 22.03.2023 г.

Исследован процесс активации и влияние модифицирующих добавок на фазовый состав и структуру серии катализаторов с общим составом $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ce}, \text{Mn}, \text{Zr}$), синтезированных методом соосаждения. Методом РФА изучено действие добавок на исходное состояние образцов, а методами *in situ* РФА и ТПВ- H_2 — их роль в процессе восстановления NiO . Показано, что модификаторы изменяют структуру и микроструктуру исходных образцов, увеличивая удельную поверхность и уменьшая средние размеры ОКР NiO . Введение Mn , Co приводит к формированию с оксидом NiO твердых растворов замещения. Для Ce и Zr наблюдается выделение оксида CeO_2 и рентгеноаморфного ZrO_x . Их использование ведет к росту температуры восстановления NiO до металлического состояния по сравнению с массивным оксидом. Кроме этого, выявлено влияние модифицирующих добавок на размер частиц конечного металла. Использование Ce и Mn уменьшает средние размеры ОКР Ni в 2–5 раз по сравнению с массивным NiO .

Ключевые слова: оксид никеля, восстановление, активация, *in situ* РФА, ТПВ, модифицирующие добавки

DOI: 10.31857/S0453881123040081, **EDN:** RREDBP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время катализаторы на основе оксида никеля активно используются в различных областях промышленности — как в переработке нефтепродуктов, обработке биомассы, так и для получения синтез-газа [1–8]. Высокий интерес к данным системам связан, в первую очередь, с их низкой стоимостью, а также высокой активностью в реакциях переноса водорода. Постоянно ведутся исследования с целью улучшения свойств никелевых катализаторов. Для этого можно применять различные носители, добавки, варьировать синтетические методы приготовления для высокопроцентных катализаторов [2, 3, 9–15].

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофазовый анализ; ТПВ- H_2 — температурно-программируемое восстановление водородом; ОКР — область когерентного рассеяния; a — параметр решетки; $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности.

В реакциях переноса водорода активным компонентом является никель, находящийся в металлическом состоянии, который формируется из оксида никеля путем нагревания до определенной температуры и выдержки в восстановительной атмосфере. В исследовательской литературе характеризуется как металлическое состояние катализатора, так и окисленное. Отслеживание генезиса строения катализатора позволяет регулировать структурные и каталитические свойства. Массивный никель обычно не используется в катализе, вместо этого применяются различные системы на основе никеля, например, в виде нанесенных катализаторов (на SiO_2 , Al_2O_3 и т.д.) [2, 7–10, 12] или высокопроцентных никелевых катализаторов, но стабилизированных различными модифицирующими добавками, такими как Cu , Mo и др. [1, 3, 14].

Основным методом характеризации поведения систем при восстановлении является метод термопрограммируемого восстановления (ТПВ), однако интерпретация кривых ТПВ основывается на сравнении экспериментальных результатов с данными по восстановлению модельных объектов. Такое сравнение не всегда корректно, поскольку на характер полученных данных влияют скорость нагрева, дисперсность исследуемого образца, а также различные добавки, взаимодействие с которыми может существенно изменять вид кривых ТПВ. Ху (Ху S.) и соавт. [16] исследовали ряд твердых растворов $\text{MnO}_x(m)\text{--NiO}$ и показали, что при увеличении содержания Mn появляется два пика восстановления на профилях ТПВ. Второй пик сдвигается в область больших температур по сравнению с чистыми оксидами NiO и MnO_x , что говорит о затруднении процесса восстановления [16]. Часто встречается характеристика методом ТПВ катализаторов, содержащих оксид никеля, нанесенный на CeO_2 . В данных системах происходит взаимодействия нанесенного компонента с носителем, вследствие чего значительно изменяется профиль ТПВ [17–20]. Объяснение природы этих явлений в литературе носит в основном описательный характер. Поэтому для понимания наблюдаемых процессов восстановления смешанных систем необходимо привлекать *in situ* подходы, которые способны фиксировать состояние исследуемой системы непосредственно в момент изменения внешних условий.

Таким образом, целью настоящей работы было определение влияния добавок катионов Co, Ce, Mn, Zr на процесс восстановления оксида никеля. Для этого в работе методом соосаждения были синтезированы оксиды с общей формулой $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$, где M = Co, Ce, Mn, Zr. Исследование процесса восстановления проводили методами ТПВ- H_2 и *in situ* рентгеновской дифракции при восстановлении в водороде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы серии $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ (M = Co, Ce, Mn, Zr) были приготовлены методом соосаждения при использовании в качестве осадителя раствора NaOH. К совместному раствору нитратов никеля и соответствующего модификатора при постоянном перемешивании капельно добавляли раствор NaOH до достижения pH 11. После завершения осаждения перемешивание образовавшейся суспензии продолжали в течение 1 ч, затем суспензию выдерживали без перемешивания в течение суток. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой на фильтре до pH 6–7. Образцы

были высушены при 120°C (2 ч), затем прокалены в муфельной печи при 400°C (4 ч). Расчетное мольное отношение Ni : M в приготовленных образцах составляло 9 : 1. В дальнейшем для краткости образцы будут обозначаться NiMO , где M = Co, Ce, Mn, Zr.

Удельную площадь поверхности катализаторов ($S_{\text{уд}}$) определяли на приборе Quadrasorb evo (“Quantachrome Instruments”, США) при температуре жидкого азота (77 K). Дегазацию образца осуществляли при комнатной температуре, после этого образец нагревали до 300°C со скоростью 100°C/ч, выдерживали при этой температуре в течение 16 ч, затем нагревали до 350°C и выдерживали еще 3 ч, после чего охлаждали и к образцу напускали азот. Непосредственно расчет площади поверхности производили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), используя полученные изотермы адсорбции азота.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Запись дифрактограмм образцов в исходном состоянии проводили на дифрактометре Thermo ARL X’tra (“Thermo Fisher Scientific”, Швейцария) с применением линейного детектора Mythen2R 1D (“Destrtris”, Швейцария) на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку осуществляли в диапазоне углов 2θ от 20° до 90° со скоростью 2°/мин и шагом 0.02° по углу 2θ .

Уточнение параметров решетки и соотношения фаз выполняли методом Ритвельда с помощью программы TOPAS. Инструментальное уширение описывали с использованием стандарта кремния (NIST SRM 640c). Значение средней области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера как среднее значение по наблюдаемым рефлексам.

Запись *in situ* исследований при восстановлении в водороде проводили на электрон-позитронном накопителе ВЭПП-3 в ИЯФ СО РАН при длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.6467 \text{ \AA}$. В ходе эксперимента к образцу подводили смесь 90% N_2 и 10% H_2 с величиной потока 100 см²/с. Скорость нагрева была равна 12°C/мин. Для *in situ* экспериментов оценку параметров и ОКР проводили по первому наблюдаемому дифракционному пику.

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2) осуществляли в кварцевом реакторе с использованием проточной установки с детектором по теплопроводности. Смесь газов (10 об. % H_2 в Ar) подавали со скоростью 40 мл/мин. Скорость нагрева от комнатной температуры до 900°C составляла 10°C/мин.

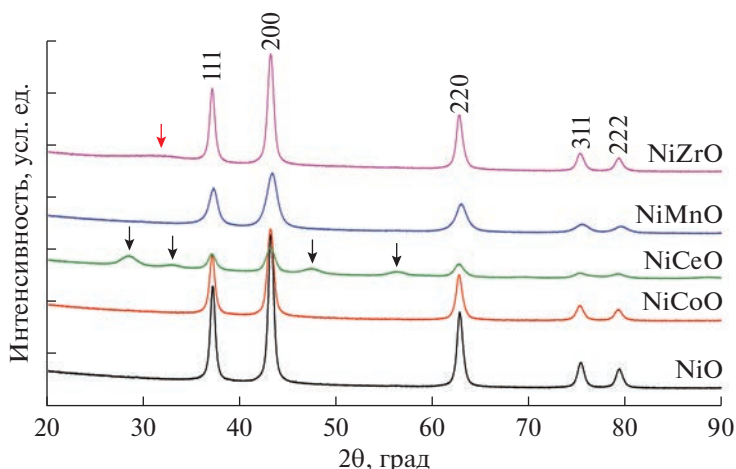


Рис. 1. Дифракционные картины серии образцов $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ce}, \text{Mn}, \text{Zr}$) в исходном состоянии. Цифрами указаны индексы рефлексов NiO; черными стрелками обозначены пики фазы CeO_2 ; красной стрелкой показано гало, связанное с наличием фазы ZrO_x .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных и микроструктурных характеристик NiMO-катализаторов

На рис. 1 приведены рентгенограммы исследуемых катализаторов NiMO ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ce}, \text{Mn}, \text{Zr}$). На дифрактограммах всей серии образцов в исходном состоянии наблюдаются рефлексы фазы NiO ($Fm3m$, PDF #47-1049), присутствуют пики, расположенные при $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ, 75^\circ$ и 79° и соответствующие отражениям с индексами 111, 200, 220, 311 и 222. На дифрактограмме NiZrO имеется гало в районе $30^\circ 2\theta$, вероятно, относящееся к фазе аморфного ZrO_x . Для образца NiCeO отмечено появление дополнительных пиков при $2\theta = 28^\circ, 33^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ и 69° , которые являются рефлексами CeO_2 ($Fm3m$, PDF #43-1002, $a = 5.411 \text{ \AA}$). Оцененное методом Ритвельда количество CeO_2 составляет 20 вес. %, а значение параметра элементарной ячейки $a = 5.407(2) \text{ \AA}$, что коррелирует с литературными данными. Для образцов, содер-

жащих Mn, Ni и Co, дополнительных фаз обнаружено не было.

В табл. 1 представлены значения параметров решетки NiO и средние размеры ОКР. Видно, что параметры находятся в диапазоне от $4.170(1)$ до $4.182(1) \text{ \AA}$. Для чистого NiO параметр a равен $4.180(1) \text{ \AA}$, что близко к литературным данным ($a = 4.177 \text{ \AA}$ NiO, PFD #47-1049). Образец NiMnO обладает наименьшим параметром элементарной ячейки — $4.170(1) \text{ \AA}$. Отличие от литературного значения a может быть связано с образованием твердого раствора замещения на основе структуры NiO, поскольку марганец способен принимать различные степени окисления с ионными радиусами $0.83 \text{ \AA}$ для Mn^{2+} и $0.58 \text{ \AA}$ для Mn^{3+} , в то время как ионный радиус для Ni^{2+} равен $0.69 \text{ \AA}$.

Для NiCoO параметр $a = 4.182(1) \text{ \AA}$ в пределах ошибки равен значению для чистого NiO, что может быть связано с близостью ионных радиусов катионов Co^{2+} и Ni^{2+} (0.65 и $0.69 \text{ \AA}$), поэтому не

Таблица 1. Результаты РФА образцов серии $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ в исходном состоянии

Образец	Фазы	ОКР, $\text{\AA}$	a , $\text{\AA}$	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Количество поглощенного H_2 , $\times 10^{-3}$ моль/г
NiO	NiO	190	4.180(1)	57	12.14
NiCoO	NiO	160	4.182(1)	58	12.77
NiCeO	80% NiO, 20% CeO_2	110 40	4.181(1) 5.407(2)	102	9.33
NiMnO	NiO	90	4.170(1)	110	11.47
NiZrO	NiO, ZrO_x (рентгеноаморфный)	170	4.179(1)	100	9.61

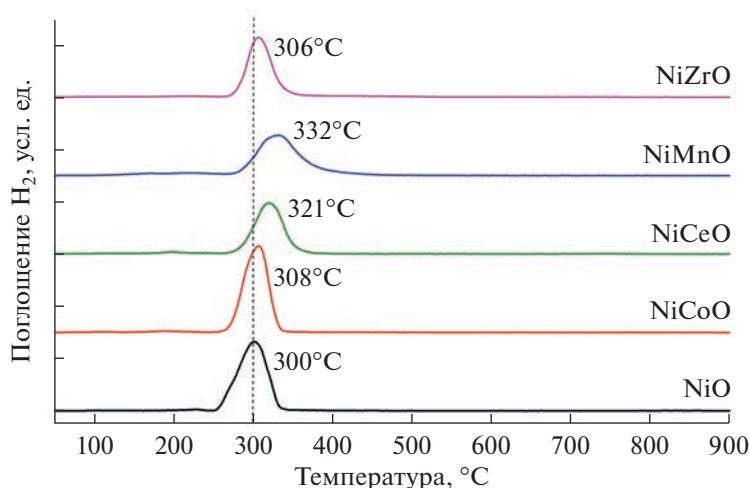


Рис. 2. Кривые ТПВ, полученные в ходе восстановления в водороде серии образцов NiMO.

стоит исключать вероятность формирования твердого раствора.

Для образцов с добавлением Ce и Zr изменений в параметрах элементарной ячейки не наблюдается. Это свидетельствует о том, что твердый раствор на базе структуры NiO не образуется. Это связано с тем, что Ce^{4+} и Zr^{4+} имеют большие ионные радиусы – 0.87 и 0.72 Å, и для них нетипично октаэдрическое окружение катионов, которое реализуется в структуре NiO.

Наибольшими средними размерами ОКР обладает образец NiO без добавок – 190 Å, введение же их приводит к уменьшению размеров частиц. Так, для NiZrO значение ОКР снижается до 170 Å, NiCoO – 160 Å, NiCeO – 110 Å, NiMnO – 90 Å. Одновременно с этим фиксируется изменение микроструктурных характеристик. Если для чистого NiO удельная поверхность составляет 57.3 м²/г, то использование добавок способствует росту этого показателя. Максимальное значение $S_{\text{уд}}$, равное 110 м²/г, наблюдается для образца NiMnO. Катализатор NiZrO имеет $S_{\text{уд}} = 102$ м²/г, что достаточно близко к таковой предыдущего образца, и средние значения ОКР – 170 Å. Соединения NiO и NiCoO обладают наименьшей площадью поверхности (57 и 58 м²/г). Таким образом, наблюдается корреляция между размером ОКР и площадью поверхности. Единственным образцом, выпадающим из этой зависимости, является NiZrO: значение ОКР для него равно 170 Å, в то время как $S_{\text{уд}} = 100$ м²/г. Это можно объяснить тем, что основной вклад в поверхность может давать аморфная фаза ZrO_x .

ТПВ- H_2

На рис. 2 приведены кривые поглощения водородом, полученные методом ТПВ- H_2 . Видно, что восстановление чистого оксида никеля начинается при температуре около 255°C с максимумом поглощения водорода при 300°C, а окончательно процесс завершается к 350°C (рис. 2). Наблюдаемое поглощение H_2 связано с переходом из оксида никеля в металл [21].

При использовании модифицирующих добавок основной максимум восстановления оксида никеля смещается в область более высоких температур. Так, для NiCoO максимум поглощения водорода достигается при 308°C, для NiZrO – при 306°C, для NiCeO – при 321°C, для NiMnO – при 332°C. Наибольший сдвиг температуры восстановления отмечается при добавлении Mn, что, вероятно, обусловлено одновременным восстановлением катионов Ni и Mn.

В табл. 1 приведены количества поглощенного образцами водорода в ходе экспериментов ТПВ- H_2 . Видно, что введение добавок изменяет значения данного показателя вследствие появления катионов, восстановление которых отличается от NiO. Для NiO эта величина равна 12.14×10^{-3} моль(H_2)/г. Для образца NiCoO поглощение незначительно увеличивается до 12.77×10^{-3} моль(H_2)/г, что может быть связано с присутствием Co^{3+} , для восстановления которого до металлического состояния требуется большее количество водорода, чем для восстановления Ni^{2+} [21–25].

Для NiMnO количество поглощенного водорода в ходе восстановления снижается до 11.47×10^{-3} моль(H_2)/г. Это объясняется тем, что в

исходном образце марганец может находиться в состояниях Mn^{3+} и Mn^{2+} , однако в водороде до температур $900^\circ C$ происходит только восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} , что ведет к уменьшению количества поглощенного водорода по сравнению с чистым NiO. Согласно литературным данным температура восстановления оксидов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 ($300\text{--}600^\circ C$) выше, чем таковая оксида NiO [22, 26, 27]. Во время эксперимента мы наблюдаем смещение кривой ТПВ- H_2 для NiMnO в область больших температур. В итоге процесс восстановления происходит при температурах от 250 до $450^\circ C$, а максимум восстановления приходится на $332^\circ C$. Таким образом, при восстановлении NiMnO происходят следующие превращения: $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ и $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$. Данный процесс может реализоваться как в рамках одной структуры в твердом растворе, так и при восстановлении двух оксидов. Это явление будет обсуждено ниже в рамках описания *in situ* РФА.

Для образцов NiCeO и NiZrO общее количество поглощенного водорода оказывается минимальным — 9.33×10^{-3} и 9.61×10^{-3} моль(H_2)/г соответственно. Это может быть связано с тем, что катионы Ce^{4+} и Zr^{4+} не восстанавливаются в условиях ТПВ-эксперимента [28].

In situ РФА

На рис. 3 представлены результаты *in situ* рентгеновской дифракции в виде тепловых карт восстановления образцов серии NiMO при нагревании от 30 до $700^\circ C$ со скоростью нагрева $12^\circ C/\text{мин}$. Необходимо отметить, что дифракционные данные для *in situ* экспериментов были получены с использованием синхротронного излучения при длине волны $\lambda = 1.6467 \text{ \AA}$, в то время для исходного состояния образцов — при $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Следовательно, положения рефлексов для этих двух экспериментов отличаются (рис. 1 и рис. 3). Из рис. 3а видно, что при повышении температуры для образца NiO происходит смещение пиков 111 и 200 оксида никеля в область малых углов (от 40° до 39.7° и от 46.5° до 46.1° по 2θ) вследствие теплового расширения. При $350^\circ C$ начинается процесс восстановления оксида до металлического состояния, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности рефлексов NiO и появление дополнительных пиков 111 и 200 Ni^0 , расположенных при $2\theta = 48^\circ$ и 55.5° , которые при дальнейшем нагреве продолжают сдвигаться в область малых углов. Выше $450^\circ C$ дальнейших изменений в дифракционной картине не наблюдается. Можно заметить, что температурные интервалы восстановления NiO, полученные методами *in situ*

РФА и ТПВ, отличаются ($350\text{--}450$ и $250\text{--}350^\circ C$ соответственно), что вероятно, связано с различными особенностями проведения эксперимента.

Аналогичные закономерности в фазовых превращениях оксида характерны и для других образцов (рис. 3б–д). Для NiCeO имеются некоторые особенности: в ходе восстановления на дифракции отлично видны широкие пики 111, 200 фазы CeO_2 , которые становятся более узкими в ходе эксперимента (рис. 3в), что соответствует увеличению значения ОКР от 40 до $100 \text{ \AA}$. Для образца NiMnO (рис. 3г) при температуре выше $420^\circ C$ отмечается появление дополнительных пиков при $2\theta = 37^\circ$ и 43° , что связано с формированием оксида MnO (111, 200 PDF #07-0230). Для NiZrO (рис. 3д) при температуре около $525^\circ C$ исчезает изначально видимое гало от рентгеноаморфного оксида ZrO_x в диапазоне углов 2θ от 33° до 39° , и одновременно с этим появляются пики при $2\theta = 32^\circ$, 38° и 54° , соответствующие рефлексам 111, 200 и 220 фазы ZrO_2 ($P4_2/nmc$, ICSD #70014).

На рис. 4а представлены зависимости отличия параметра a (Δa) элементарной ячейки NiO во всех образцах от чистого NiO при изменении температуры. Величину Δa вычисляли как разницу между значением a , рассчитанным по рефлексу 111 NiO, и линейной составляющей температурного расширения, рассчитанной из образца чистого NiO (в расчете не использовались последние три точки, поскольку они сильно выпадают из линейной зависимости). Видно, что для образцов, содержащих Ni, Ce и Zr в виде отдельных оксидов, изменение параметра решетки a при повышении температуры от 50 до $400^\circ C$ невелико — наблюдается небольшое отклонение от нуля. Это связано с термическим расширением структуры оксида NiO. Иная картина характерна для образцов NiMnO, NiCoO, представляющих собой в исходном состоянии твердые растворы: начиная с температуры $200^\circ C$ отклонение от нуля становится явным. Это связано со значительным увеличением параметра a по сравнению с тем, что происходит при температурном расширении, и изменением природы данного явления.

Поведение параметра a элементарной ячейки NiO в образце NiMnO существенно отличается, поскольку одновременно происходит два процесса: 1) восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} в структуре NiO ($Mn^{3+}[r = 0.58 \text{ \AA}] \rightarrow Mn^{2+}[r = 0.83 \text{ \AA}]$) и 2) катионы никеля переходят в металлическое состояние, что ведет к уменьшению содержания никеля в составе смешанного оксида. Последний фактор объясняет изменение параметра элементарной ячейки оксида в сторону значений для чистого

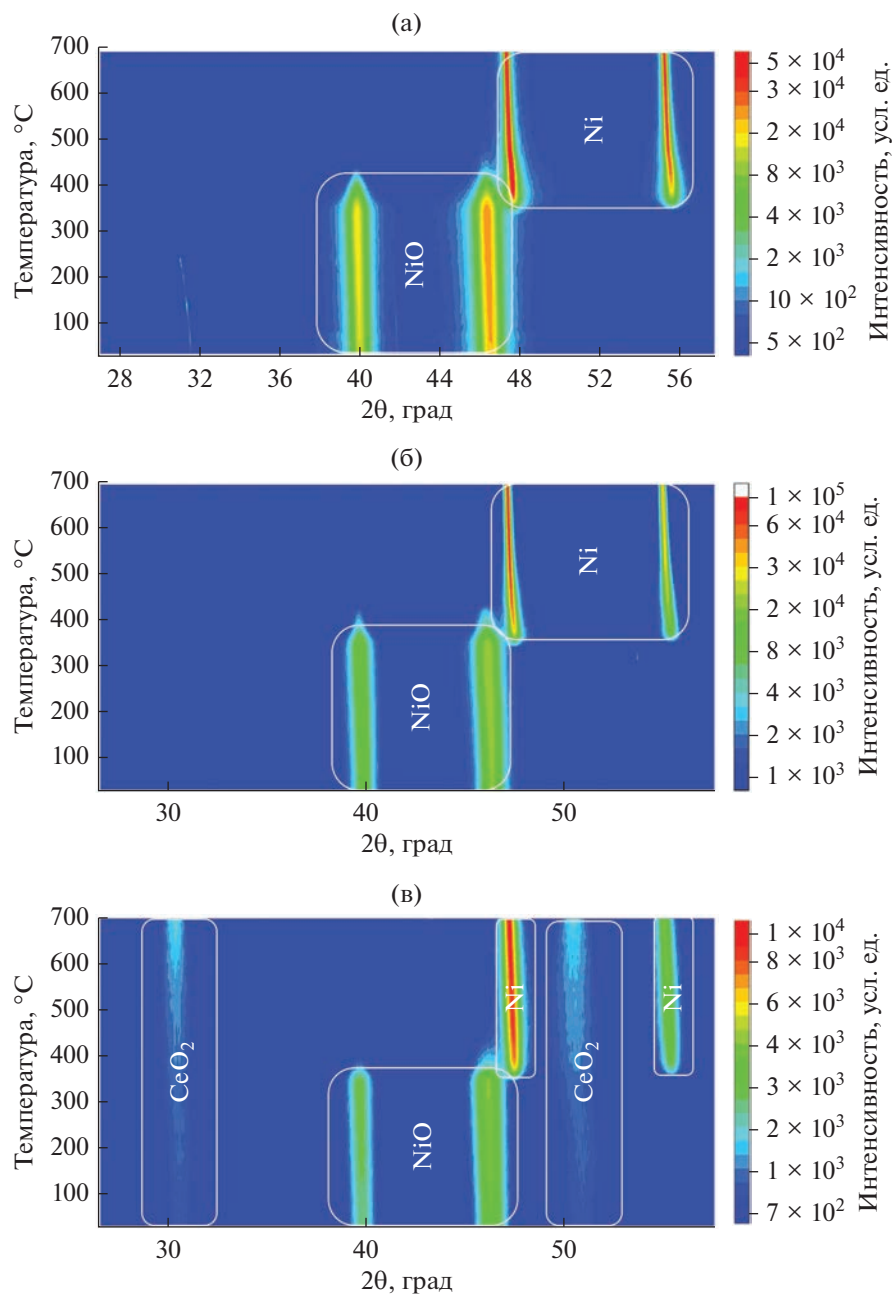


Рис. 3. Результаты *in situ* рентгеновской дифракции, полученные в ходе восстановления в водороде образцов NiO (а), NiCoO (б), NiCeO (в), NiMnO (г) и NiZrO (д).

MnO ($a = 4.445 \text{ \AA}$, PDF# 07-0230). В момент, когда практически весь никель восстанавливается до металла, на дифракционной картине появляются пики фазы MnO (рис. 3г). Для того чтобы детально рассмотреть момент перехода $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$, на рис. 4б, г, е показано изменение параметров решетки NiO и Ni^0 и средних размеров ОКР от α – степени восстановления NiO. Значение α рассчитывали по формуле $\alpha = I_{\text{Ni}} / (I_{\text{NiO}} + I_{\text{Ni}})$, где I_{Ni} и I_{NiO} – интегральные интенсивности пиков 111,

нормированные на корундовые числа соответствующих фаз. В частности, из рис. 4б ясно следует, что, в то время как для образца чистого NiO отклонения от линейности не наблюдается, отклонение от линейности параметра a для образца NiMnO продолжает увеличиваться. Видно, что чем меньше остается катионов никеля в составе смешанного оксида $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, тем быстрее будет изменяться параметр элементарной ячейки в ходе восстановления, приближаясь к таковому фазы

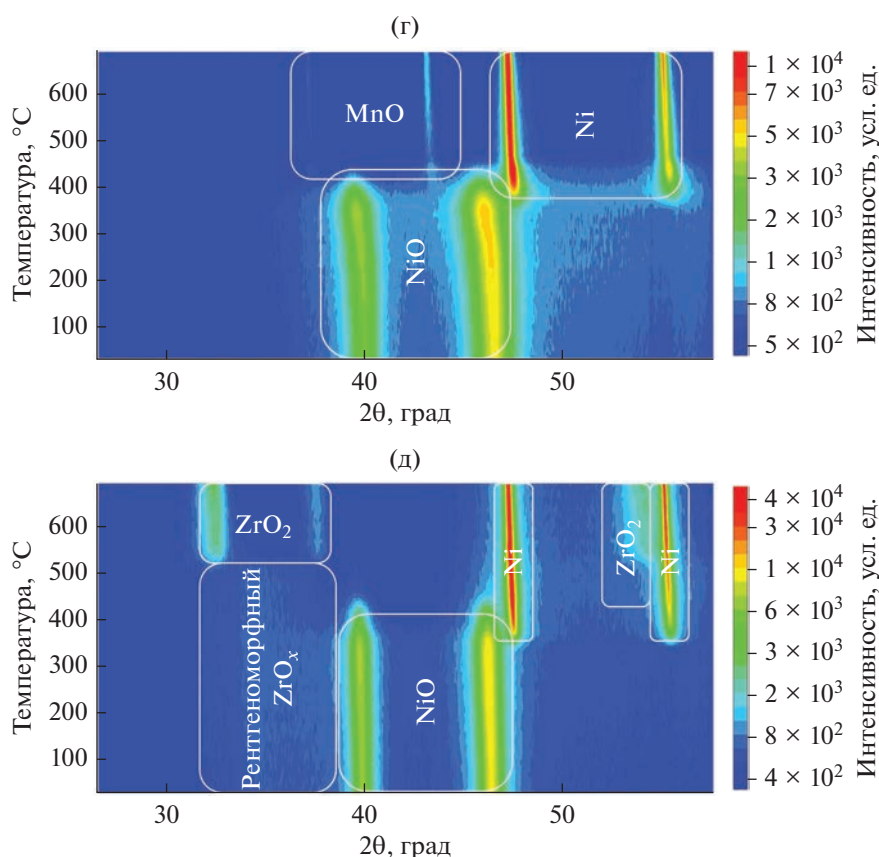


Рис. 3. Окончание.

MnO. Обобщая результаты *in situ* РФА с данными ТПВ-Н₂, можно сказать, что добавление Mn приводит к затруднению процесса восстановления вследствие образования твердого раствора $Mn_xNi_{1-x}O$ на основе NiO, в котором марганец сильнее “удерживает” кислород. Кроме того, восстановление Mn^{2+} до металла в данных условиях не происходит, что дополнительно стабилизирует структуру смешанного оксида $Mn_xNi_{1-x}O$.

Для образца NiCoO обнаружены аналогичные изменения параметра элементарной ячейки, однако в ходе эксперимента они оказываются существенно менее выраженными, и Δa изменяется от нуля до $0.014 \text{ \AA}$, а потом фаза NiO полностью исчезает. Вероятно, наблюдаемые флуктуации в параметре решетки связаны с изменением степени окисления катионов ($Co^{3+}[r = 0.55 \text{ \AA}] \rightarrow Co^{2+}[r = 0.65 \text{ \AA}]/Co^0[r = 1.25 \text{ \AA}]$, $Ni^{2+}[r = 0.69 \text{ \AA}] \rightarrow Ni^0[r = 1.24 \text{ \AA}]$), входящих в состав оксида, а также их выходом и формированием металлической фазы Ni.

На рис. 4в–е приведены зависимости среднего размера ОКР и параметра решетки a для металлического никеля в образцах от температуры процесса. В катализаторе NiCoO и чистом NiO после

восстановления металлический никель характеризуется наибольшими размерами ОКР — порядка $1400 \text{ \AA}$. Для NiCeO наблюдаются наименьшие значения ОКР — около $300 \text{ \AA}$. Интересно, что для образцов NiMnO и NiCeO в исходном состоянии значения ОКР для NiO были близки — 90 и $110 \text{ \AA}$, однако ОКР металлического никеля, восстановленного из оксида, в этих катализаторах существенно отличались — 850 и $300 \text{ \AA}$ соответственно. Возможно, это связано с различным взаимодействием катионов марганца и церия с никелем в исходном состоянии. Марганец предпочитает входить в структуру оксида никеля с образованием твердого раствора, тем самым стабилизируя небольшой размер частиц. Оксид церия действует как модифицирующая добавка, препятствуя кристаллизации оксида никеля за счет стерического фактора. При дальнейшем восстановлении катионы церия уменьшают агломерацию частиц уже металла за счет формирования наночастиц оксида церия, размер которых составляет порядка $100 \text{ \AA}$. Восстановление катионов марганца происходит вместе с никелем, однако идет до степени окисления $2+$, и поэтому, вероятно, образуются островки MnO, препятствующие агломерации

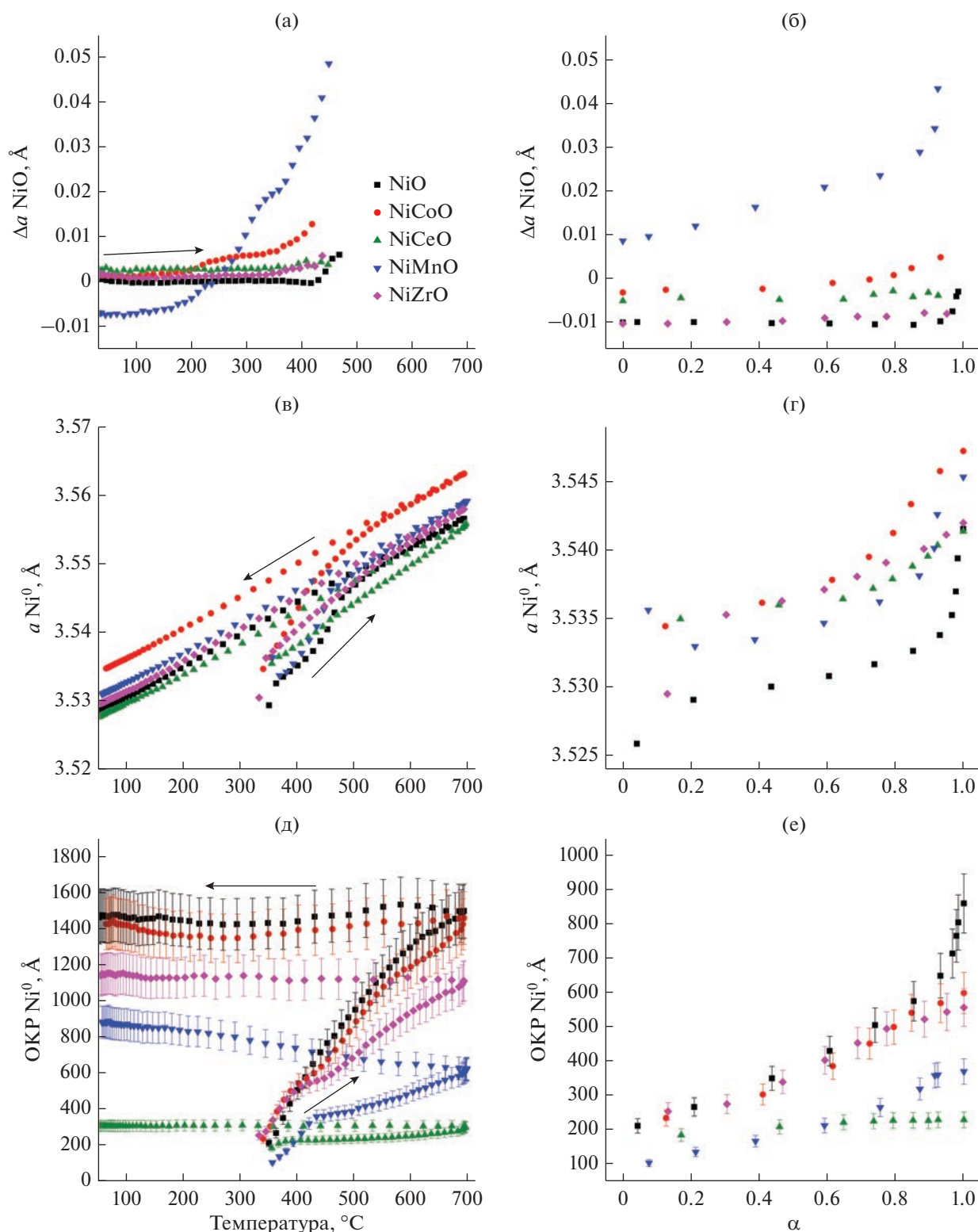


Рис. 4. Зависимости от температуры (а–в) и степени восстановления NiO (г–е): отличия параметров решетки a элементарной ячейки NiO в образцах от линейного расширения для NiO в оксидном состоянии (а, б); в, г – параметра решетки a для металлического состояния Ni в образцах (в, г); ОКР фазы Ni^0 в ходе *in situ* восстановления образцов в токе водорода. Для Ni^0 приведены размеры ОКР и значения параметра элементарной ячейки как в ходе восстановления, так и в ходе остывания образцов. Отрезками показаны погрешности определения величин ОКР.

частиц металла. При повышении температуры (от 400 до 700°C) происходит рост размеров ОКР фазы MnO от 100 до 400 Å и этот процесс продолжается и при охлаждении — до размера ОКР 550 Å. Вероятно, вследствие спекания частиц MnO происходит одновременный рост частиц металлического никеля.

В результате процесса восстановления образцы NiO и NiCoO остаются однофазными, однако для NiCoO наблюдается несколько больший размер элементарной ячейки Ni⁰ (рис. 4в), что может говорить о формировании твердого раствора замещения NiCo на основе структуры Ni⁰ (*Fm3m*). Для остальных образцов значения параметров элементарной ячейки металлической фазы близки к чистому Ni⁰.

Интересно сравнить модифицирующее действие двух 3d-металлов: Co и Mn, находящихся рядом в таблице Менделеева. Для обоих катионов характерно внедрение в структуру NiO в исходном состоянии. При обработке в водороде происходит восстановление катионов данных металлов до разных состояний: Co^{3+/2+} → Co⁰ и Mn³⁺ → Mn²⁺, что приводит к разным эффектам при превращении NiO в металл. В процессе восстановления катионов Mn образуются частицы MnO, оказывающие препятствующее спеканию частиц никеля действие, в то время как при одновременном восстановлении Ni и Co, имеющих тенденцию к образованию совместной структуры, происходит формирование твердого раствора на основе структуры металлического никеля. В результате размеры ОКР восстановленного Ni⁰ оказываются равны 1600 Å для образца NiCoO и 900 Å для NiMnO.

В случае NiZrO данные *in situ* РФА свидетельствуют о появлении кристаллической фазы ZrO₂ из рентгеноаморфного состояния ZrO_x при температуре около 500°C. Средние размеры ОКР для фазы Ni⁰ в этом образце оказываются около 1100 Å, что несколько ниже, чем для “чистого” образца.

Таким образом, наблюдается изменение свойств катализаторов при использовании различных модификаторов. Введение Co приводит к формированию твердого раствора, Ce, Zr и Mn позволяют увеличить дисперсность металлической фазы после восстановления.

На рис. 4е показано, как зависит ОКР от степени восстановления α. Видно, что в ходе восстановления характер изменения ОКР для образцов с добавлением Co, Mn и Zr достаточно близок к линейному, для чистого NiO наблюдается резкий рост размера частиц вблизи α = 0.9, а для Ce-содержащего катализатора ОКР меняется мало — от

150 до 200 Å. При добавлении марганца размер частиц в процессе восстановления увеличивается до 350 Å, при введении Zr и Co значения ОКР приблизительно равны 550 Å.

Таким образом, при использовании модификаторов наблюдаются изменения как в исходном состоянии образцов, так и при их восстановлении. Добавка 3d-металлов, таких как Co и Mn, приводит к формированию твердых растворов на основе NiO, поскольку для оксидов данных соединений существует оксид MO (структурный тип NaCl). При использовании Zr и Ce образования смешанных оксидов на основе NiO не происходит, так как для катионов Ni²⁺ и Zr⁴⁺/Ce⁴⁺ характерна другая предпочтительная координация аниона (например, для катионов Zr⁴⁺/Ce⁴⁺ в структуре флюорита координационным полиэдром является куб, для Ni²⁺ в NiO — октаэдр). При этом все модификаторы увеличивают дисперсность катализатора в исходном состоянии: Co и Mn — за счет формирования смешанного соединения, Zr и Ce — за счет стерического фактора. Под действием водорода катионы Mn/Co восстанавливаются вместе с никелем, с образованием MnO/металлический Co. Катионы Zr⁴⁺/Ce⁴⁺ не меняют степень окисления в условиях эксперимента. Кроме того, оксиды MnO, CeO₂, ZrO₂ препятствуют спеканию частиц металлического никеля при восстановлении, в результате чего средние размеры ОКР имеют значения 200–600 Å при 500°C. Стоит подчеркнуть, что такие характеристики, как дисперсность металлических частиц и размеры кристаллитов играют ключевую роль в каталитических реакциях. Благодаря полученным в представленной работе результатам появляется возможность регулировать размеры частиц катализатора в ходе приготовления и активации, что позволит создавать катализаторы с необходимыми свойствами более прецизионно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы были исследованы образцы катализаторов серии Ni_{0.9}M_{0.1}O (где M = Co, Ce, Mn, Zr) методами *in situ* РФА и ТПВ-Н₂. Показано, что добавки влияют на структуру и микроструктуру предшественника катализатора.

По результатам РФА в исходном состоянии образцы NiO, NiCoO и NiMnO представляют собой однофазные системы, в которых наблюдается только фаза NiO. Модифицирование Ce и Zr приводит к появлению CeO₂ и рентгеноаморфного ZrO_x соответственно. В образцах NiCoO и NiMnO происходит формирование твердых растворов замещения Ni_{1-x}M_xO на основе структуры NiO. С

другой стороны, введение добавок способствует увеличению поверхности образцов в исходном состоянии и сокращению средних размеров ОКР. Так, при модифицировании Mn и Se размеры частиц NiO уменьшаются примерно в два раза – от 190 до 90 и 110 Å соответственно.

Исследования методами *in situ* РФА и ТПВ-Н₂ показали, что при восстановлении водородом происходит превращение NiO в Ni⁰, при этом добавки повышают температуру восстановления, влияют на структурные и микроструктурные характеристики продукта восстановления. При использовании Mn наблюдается максимальный сдвиг температуры восстановления и сокращение ОКР Ni⁰ в образце NiMnO в два раза по сравнению с чистым оксидом NiO до значения 900 Å. Уменьшение размера частиц металла происходит вследствие того, что образование MnO препятствует спеканию никеля. Аналогичный эффект оказывает добавка Se, благодаря введению которой формируется металлический никель с размерами ОКР 300 Å. Влияние же Co и Zr на размеры частиц Ni⁰ минимальны. При этом Co встраивается в структуру металла с формированием твердого раствора на основе структуры Ni⁰.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (Проект АААА-А21-121011390011-4).

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”. В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Комплекс ВЭПП-4–ВЭПП-2000” в ИЯФ СО РАН. Авторы выражают благодарность З.С. Винокурову за проведение экспериментов по *in situ* РФА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alekseeva M.V., Rekhina M.A., Lebedev M.Y., Zavarukhin S.G., Kaichev V.V., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A. // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. P. 5153.
2. Кукушкин Р.Г., Елецкий П.М., Булавченко О.А., Сараев А.А., Яковлев В.А. // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 1. С. 40. (Kukushkin R.G., Eleetskii P.M., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Yakovlev V.A. // *Catal. Indust.* 2019. V. 11. P. 198.)
3. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Y., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 514. P. 224.
4. Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // *Energy Convers. Manage.* 2017. V. 151. P. 324–333.
5. Liu Y., Yao L., Xin H., Wang G., Li D., Hu C. // *Appl. Catal. B: Env.* 2015. V. 174–175. P. 504.
6. Laurent E., Delmon B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 88. P. 459.
7. Mo W., Ma F., Ma Y., Fan X. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 24510.
8. Sánchez J., Tallafigo M.F., Gilarranz M.A., Rodríguez F. // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. P. 245.
9. Kobayashi Y., Horiguchi J., Kobayashi S., Yamazaki Y., Omata K., Nagao D., Konno M., Yamada M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 395. P. 129.
10. Zhang L., Lin J., Chen Y. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. P. 2075.
11. Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K.V.R., Clearfield A. // *J. Catal.* 2006. V. 242. P. 319.
12. Xu S., Yan X., Wang X. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 2243.
13. Srinivas D., Satyanarayana C.V.V., Potdar H.S., Ratnasamy P. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 246. P. 323.
14. Fedorov A.V., Kukushkin R.G., Yeletsky P.M., Bulavchenko O.A., Chesalov Y.A., Yakovlev V.A. // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 844. P. 156135.
15. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Рогов В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 365. (Ivanova Y.A., Sutormina E.F., Isupova L.A., Rogov V.A. // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 3. P. 357)
16. Xu S., Yan X., Wang X. // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 2243.
17. Takeguchi T., Furukawa S.-N., Inoue M. // *J. Catal.* 2001. V. 202. P. 14.
18. Матус Е.В., Шляхтина А.С., Сухова О.Б., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Никитин А.П., Bharali P., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 245. (Matus E.V., Shlyakhitina A.S., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Bharali P. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 221.)
19. Cárdenas-Arenas A., Bailón-García E., Lozano-Castelló D., Da Costa P., Bueno-Lopez A. // *J. Rare Earths*. 2022. V. 40. № 1. P. 57.
20. Bendieb Aberkane A., Yeste M.P., Djazi F., Cauqui M.Á. // *Nanomater.* 2022. V. 12. № 15. P. 2627.
21. Parmaliana A., Arena F., Frusteri F., Giordano N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. P. 2663.
22. Bulavchenko O.A., Afonassenko T.N., Sigaeva S.S., Ivanchikova A.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Y., Kaichev V.V., Tsybulya S.V. // *Top. Catal.* 2020. V. 63. P. 75.
23. Arnoldy P., De Booy J.L., Scheffer B., Moulijn J.A. // *J. Catal.* 1985. V. 96. P. 122.
24. Garces L.J., Hincapié B., Zerger R., Suib S.L. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 5484.
25. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 205. (Bulavchenko O.A., Cherepanova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Tsybulya S.V. // *Kinet. Catal.* 2009. T. 50. S. 205.)

- panova S.V., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Ishchenko A.V., Tsybul'ya S.V. // Kinet. Catal. 2009. V. 50. P. 192.)
26. Bulavchenko O.A., Venediktova O.S., Afonasenkov T.N., Tsybul'nikov P.G., Saraev A.A., Kaichev V.V., Tsybul'ya S.V. // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 11598.
27. Stobbe E.R., de Boer B.A., Geus J.W. // Catal. Today. 1999. V. 47. P. 161.
28. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A., Graziani M. // J. Catal. 1996. V. 164. P. 173.

In Situ XRD Investigation of $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ (M = Co, Ce, Mn, Zr) Nickel-Based Catalysts Activation Process

M. D. Mikhnenko^{1, 2, *}, T. N. Afonasenkov³, V. A. Rogov¹, and O. A. Bulavchenko^{1, 2, **}

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Science", Acad. Lavrentiev pr., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

²Novosibirsk State University, Pirogova st. 1, Novosibirsk, 630090 Russia

³Center of New Chemical Technologies BIC, Neftezhavodskaya Str., 54, Omsk, 644540 Russia

*e-mail: m.mikhnenko@catalysis.ru

**e-mail: obulavchenko@catalysis.ru

In this work the activation process and the effect of modifying additives on the phase composition and structure of a series of catalysts with the general composition $\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}$ (M = Co, Ce, Mn, Zr) synthesized by co-precipitation were studied. The influence of the additives on the initial state of the samples was investigated by XRD, and their influence on the NiO reduction process was studied by in situ XRD and TPR- H_2 . It was shown that the introduced modifiers influence on the structure and microstructure of the initial samples, increasing the value of the specific surface and decreasing the average size of NiO CSR. Introduction of Mn, Co leads to formation with NiO oxide of solid solutions of replacement. For Ce and Zr the release of CeO_2 oxide and X-Ray-amorphous ZrO_x is observed. The use of these additives leads to an increase in the temperature of NiO reduction to the metallic state compared to the massive oxide. In addition, the effect of modifying additives on the particle size of the final metal is observed. The introduction of Ce and Mn decreases the average size of the NiO CSR in 2–5 times compared to the massive NiO.

Keywords: nickel oxide, reduction, activation, in situ XRD, TPR, modifying additives