



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

www.sciencejournals.ru

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



СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, Номер 1, 2023

Обзор

Окисление графита диоксидом азота при комнатной температуре при участии наночастиц платиновых металлов

М. Ю. Смирнов, А. В. Калинин, А. М. Сорокин, А. Н. Саланов, В. И. Бухтияров

3

Фосфат циркония как многоразовый эффективный катализатор синтеза 2-арилхиназолин**-4(3Н)-ОНОВ

Touayba Ahl el haj, Khalid El Mejdoubi, Khadija Sadraoui, Brahim Chafik EL idrissi, Brahim Sallek

21

Новые молибденсодержащие мезопористые катализаторы для быстрого окисления серосодержащих субстратов

О. О. Гуль, П. Д. Поликарпова, А. В. Акопян, А. В. Анисимов

22

Сравнительное исследование гидрирования 1,3,5-тринитробензола и 2,4,6-тринитротолуола на медно-алюминиевом оксидном катализаторе в проточном реакторе

А. Л. Нуждин, И. А. Шурова, М. В. Бухтиярова, П. Е. Плюснин, Н. А. Алексеева, С. В. Сысолятин, Г. А. Бухтиярова

31

Особенности действия нанесенных палладиевых катализаторов в реакции Сузуки—Мияуры

А. Ф. Шмидт, А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич, В. М. Зеликман, И. Н. Кротова, Т. Н. Ростовщикова, И. Г. Тарханова

39

Превращения молекулярной каталитической системы Pd/(N-гетероциклический карбен) в реакции Мизороки—Хека

А. Ю. Костюкович, Е. Д. Патиль, Ю. В. Бурыкина, В. П. Анаников

53

Синтез низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием катионных каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида

В. А. Розенцвет, Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, Р. В. Брунилин, П. М. Толстой

65

Супрамолекулярные катализаторы радикального распада гидропероксидов на основе производных холина

Н. В. Потапова, О. Т. Касаикина, М. П. Березин, И. Г. Плащина, А. А. Гулин

78

О новом режиме каталитического окисления сульфита в присутствии Mn(II) в избытке ионов металла

А. Н. Ермаков

86

Влияние стехиометрии и способа синтеза порошкообразного прекурсора Cu—Fe—Al на стабильность и активность керамометаллов CuFeAlO/CuFeAl в реакции среднетемпературной паровой конверсии CO

С. Ф. Тихов, К. Р. Валеев, С. В. Черепанова, А. Н. Саланов, А. А. Сараев, В. В. Каичев, Т. П. Минюкова

97

Синтез и исследование каталитических свойств структурированного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ

В. А. Шилов, В. Н. Рогожников, Д. И. Потемкин, П. В. Снытников

109

УДК 546.92:546.97:546.98:546.26-162:546.174:544.171.54

ОКИСЛЕНИЕ ГРАФИТА ДИОКСИДОМ АЗОТА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПРИ УЧАСТИИ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. М. Ю. Смирнов^{а, *}, А. В. Калинин^а, А. М. Сорокин^а, А. Н. Саланов^а, В. И. Бухтияров^а^а ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 22.09.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

В работе представлен обзор результатов, полученных при исследовании взаимодействия NO_2 с модельными системами, приготовленными вакуумным напылением платиновых металлов на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (М/ВОПГ, М = Pt, Pd, Rh), при комнатной температуре и давлении 10^{-6} – 10^{-4} мбар. Особое внимание было сосредоточено на установлении химического состояния частиц нанесенного металла и углеродного носителя с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Перед обработкой в NO_2 образцы М/ВОПГ были охарактеризованы методами сканирующей туннельной и/или растровой электронной микроскопии (СТМ и РЭМ). При взаимодействии с NO_2 нанесенные палладий и родий оставались в металлическом состоянии и при этом проявляли каталитическую активность в окислении графита. Процесс сопровождался разрушением структуры ≥ 10 –15 графеновых слоев с внедрением частиц металла вглубь углеродного носителя. Родий проявлял меньшую активность в окислении графита по сравнению с палладием по причине заполнения его поверхности молекулами NO, возникающими при диссоциации NO_2 . При обработке в NO_2 образцов с нанесенной платиной углеродный носитель претерпевал минимальные изменения без нарушения своей исходной структуры. При этом платина сохраняла металлическое состояние в случае ее нанесения на поверхность графита, отожженного в вакууме, и окислялась до оксидов PtO и PtO_2 на поверхности, активированной травлением ионами аргона. На основании полученных результатов был предложен механизм взаимодействия систем М/ВОПГ с NO_2 при комнатной температуре.

Ключевые слова: родий, палладий, платина, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO_2 , рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ)

DOI: 10.31857/S0453881123010094, **EDN:** KIWSES

ВВЕДЕНИЕ

Платиновые металлы в виде наночастиц, нанесенных на оксидные носители, являются важнейшим компонентом каталитических систем, применяемых для нейтрализации выхлопных выбросов дизельных двигателей. Они, в частности, участвуют в процессе окисления сажи, особые надежды в успешной реализации которого связывают с использованием такого сильного окислителя, как диоксид азота [1–3]. NO_2 присутствует в выхлопных газах в небольших количествах (~5% от

общего содержания оксидов азота [4]), но его концентрацию можно преднамеренно увеличить. Превращение NO в NO_2 способствует не только окислению сажи, но и более полной нейтрализации самих оксидов азота в системах поглощения–восстановления NO_x [5] и селективного восстановления NO_x углеводородами или аммиаком в сажевых фильтрах с непрерывной регенерацией [6–8]. На платиновых металлах перевод основного N-содержащего компонента NO в NO_2 , который далее окисляет сажу, осуществляется легко даже в условиях окислительной реакционной среды [6, 8–10]. Проблема, однако, состоит в том, что при взаимодействии с продуктом окисления NO – NO_2 платиновые металлы могут перейти из активного в данной реакции металлического состояния [6, 11, 12] в неактивное оксидное [6, 8, 10].

Сокращения и обозначения: ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия; СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; $E_{\text{св}}$ – энергия связи; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия; λ – длина свободного пробега электрона.

Таблица 1. Время травления ВОПГ перед напылением на него платиновых металлов, поверхностные концентрации и размер частиц металла по данным методов СТМ и РЭМ. Для образцов Pt/C-A2 и Pt/C-A3 приведен размер частиц Pt после взаимодействия с NO₂

Образец	Время травления, с	[M]/[C]	$d_{\text{ср}}$, нм	$(h/d)_{\text{ср}}$	Ссылки
Pt/C	0	0.025	5.5	н/о	[13]
Pt/C-A1	1	0.007	2.5	н/о	[13]
Pt/C-A2	5	0.010	2.8	0.29	[14]
Pt/C-A3	5	0.015	5.1	0.32	[14]
Pt/C-A2 + NO ₂	5	0.009	2.3	0.43	[14]
Pt/C-A3 + NO ₂	5	0.012	5.0	0.35	
Pd/C	0	0.0067	4	н/о	[15]
Pd/C-A	10	0.0047	3	н/о	[16]
Rh/C	0	0.022	3	н/о	[17]

Примечание: н/о – не определяли.

С целью выяснения особенностей взаимодействия NO₂ с платиновыми металлами, находящимися в контакте с углеродом, нами с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы модельные системы, образованные нанесением наночастиц Pt, Pd и Rh методом вакуумного напыления на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Ниже приведен обзор полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы металлов Pt, Pd и Rh, нанесенных на поверхность ВОПГ, готовили в камере подготовки рентгеновского фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия) методом напыления в условиях сверхвысокого вакуума (табл. 1). Предварительно графит (“HOPG SPI-3 Structure Probe Inc.”, США) отжигали в вакууме при 600°C в течение нескольких часов. Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры отожженного графита содержали только фото- и Оже-линии углерода, а изображение его поверхности, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), имело атомное разрешение. Подготовленный таким образом носитель далее называется исходным **ВОПГ**. При приготовлении ряда образцов перед напылением металла поверхность графита была предварительно активирована травлением ионами аргона по методике, описанной в работах [18–21] с целью создания на ней дефектов, служащих центрами закрепления частиц металла. Такой графит обозначен как **ВОПГ-А**. Травление осуществляли ионами Ag⁺ с кинетической энергией 0.5 кэВ при давлении аргона 5×10^{-7} мбар. Продолжительность травления для каждого из исследованных образцов указана в табл. 1. Напыление осуществляли с помощью

устройства EFM3 (“Omicron”, Германия), в котором предварительно оплавленную проволоку из выбранного металла нагревали электронным пучком; при этом температуру носителя поддерживали вблизи комнатной. В том случае, когда в качестве носителя был использован графит с активированной поверхностью (ВОПГ-А), после напыления металла образцы прогревали в вакууме при 300–400°C в течение 1 ч, обеспечивая тем самым локализацию и стабилизацию частиц на дефектах [18–21].

Для обработки образцов металлов, нанесенных на поверхность графита, диоксидом азота применяли источник, принцип работы которого основан на термическом разложении нитрата свинца [13]. Температура образца в процессе обработки в NO₂ была близка к комнатной; давление реакционной газовой смеси регулировали в интервале от 10⁻⁶ до 10⁻⁴ мбар варьированием температуры нагрева источника. Состав газа контролировали при помощи масс-спектрометра PrismaPlus QMG 220 (“Pfeiffer”, Германия). Принимая во внимание то, что окислительная способность NO₂ намного больше, чем у кислорода, и в реакционной смеси его парциальное давление в несколько раз выше, воздействием O₂ на исследуемые образцы пренебрегали.

Спектры РФЭС регистрировали спектрометром SPECS, оснащенный 9-канальным детектором и анализатором PHOIBOS-150-MCD-9. В зависимости от поставленной задачи фотоэмиссию возбуждали исходным или монохроматизированным излучением AlK_α с энергией квантов $h\nu = 1486.6$ эВ, а при необходимости дополнительно монохроматизированным излучением AgL_α ($h\nu = 2983.4$ эВ). Перед проведением измерений спектрометр калибровали по линиям Au4f_{7/2} и Cu2p_{3/2}, энергии связи ($E_{\text{св}}$) которых для фольг со-

ответствующих металлов равны 84.0 и 932.7 эВ. Принимая во внимание хорошую проводимость графита, $E_{\text{св}}$ определяли без корректировки на возможную зарядку образцов. В исходном ВОПГ энергия связи линии $\text{C}1s$ составляла 284.4 эВ, что соответствовало литературным данным для графита [22–28]. Анализ спектральных линий с разложением на отдельные компоненты выполняли с помощью программы XPSPeak [29]. Линию фона задавали функцией Ширли. Атомные отношения $[M]/[C]$ рассчитывали из отношений интенсивностей соответствующих фотоэмиссионных линий ($\text{Pt}4f$, $\text{Pd}3d$, $\text{Rh}3d$, $\text{C}1s$), измеренных в спектрах образцов сразу после их приготовления, с учетом факторов атомной чувствительности, которые опубликованы в [30].

Изображения сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) образцов с нанесенными Pt и Pd получали с помощью вакуумного микроскопа GPI-300.02 (НПФ “Сигма Скан”, Россия) с использованием платиновых игл в качестве зонда. В исследованиях с нанесенной Pt дополнительно был задействован микроскоп UNV 7000 VT (“RHK Technology”, США) с применением резаных Pt–Ir игл. СТМ-изображения обрабатывали и анализировали с помощью пакетов программ XPMPro 2.0 и WSxM [31]. Микроскопические изображения частиц палладия и родия в образцах Pd/C и Rh/C были также получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Regulus 8230 (“Hitachi”, Япония) с холодной автоэмиссией при величинах энергии электронов зонда, равных 15 и 20 кэВ, в режиме вторичных электронов. В процессе исследований образцы переносили из вакуумной камеры РФЭ-спектрометра в камеру микроскопа и обратно в естественных условиях; при этом длительность экспозиции образцов на воздухе не превышала 20 мин. За указанное время в РФЭ-спектрах в регионе $\text{O}1s$ появлялась линия с энергией связи ~532.5–533.5 эВ, обусловленная адсорбцией воды и образованием гидроксильных групп на поверхности графита [32]. Величины среднего размера частиц металла ($d_{\text{ср}}$), определенные методами СТМ и РЭМ для образцов в исходном состоянии, приведены в табл. 1.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА, НАНЕСЕННЫХ НА ГРАФИТ

Образцы нанесенных на графит Pt, Pd и Rh до проведения реакции с NO_2 были охарактеризованы методами СТМ и РЭМ с целью установления характера распределения частиц металла по поверхности носителя и оценки среднего размера частиц. Согласно данным СТМ, в образце Pt/C частицы платины заполняют поверхность исходного ВОПГ неоднородно с преимущественным

концентрированием в области ступеней (рис. 1а). Дополнительно на террасах базисной грани графита образовывались агрегаты из частиц, которые имели цепочечную структуру и, вероятно, закреплялись на присутствующих там биографических дефектах. На поверхности активированного графита ВОПГ-А частицы Pt распределялись более равномерно с отсутствием преимущественного концентрирования на ступенях (рис. 1б). В отличие от платины заселение палладием как исходной (рис. 1в), так и активированной поверхности было однородным (рис. 1г), вероятно, вследствие более сильного взаимодействия его частиц с графитом. Однако на изображении, полученном методом РЭМ для образца Pd/C, приготовленного на исходном ВОПГ (рис. 1д), отчетливо видно, что и в данном случае имело место концентрирование частиц в области ступеней. На террасах частицы распределялись равномерно. Тем не менее, и здесь можно было отметить тенденцию к формированию агрегатов из частиц, хотя выраженную и не столь ярко, как в образце Pt/C. В случае образца Rh/C, РЭМ-изображение которого приведено на рис. 1е, также наблюдалось преимущественное заполнение ступеней и формирование агрегатов из частиц Rh на террасах.

Таким образом, пространственное распределение частиц платинового металла по поверхности графита зависит от ее предварительной подготовки и природы металла. В согласии с результатами, опубликованными в литературе [33–38], на исходной поверхности ВОПГ частицы предпочитали локализоваться на ступенях и биографических дефектах террас, собираясь в агрегаты. Дефекты, созданные на поверхности ВОПГ посредством ионного травления, служили центрами закрепления частиц металлов, в результате чего их пространственное распределение становилось более равномерным, а связывание с поверхностью более прочным [36–40]. В работе [41] на примере исследования методами РФЭС и СТМ нанесенного на графит золота было показано, что на исходном ВОПГ частицы металла, локализованные главным образом на ступенях, имели форму, близкую к сферической. На активированной поверхности графита ВОПГ-А частицы равномерно покрывали всю поверхность и при этом приобретали уплощенную форму, так что высота частицы, измеренная в направлении перпендикулярно поверхности, оказывалась меньше ее радиуса, определенного в плоскости поверхности носителя. Примером могут служить результаты СТМ, полученные для образцов Pt/C-A2 и Pt/C-A3 на приборе RHK-UNV 7000 VT (табл. 1) [14]. Уплощенная форма частиц, по-видимому, была следствием их более прочного связывания с поверхностными дефектами, созданными в результате ионного травления.

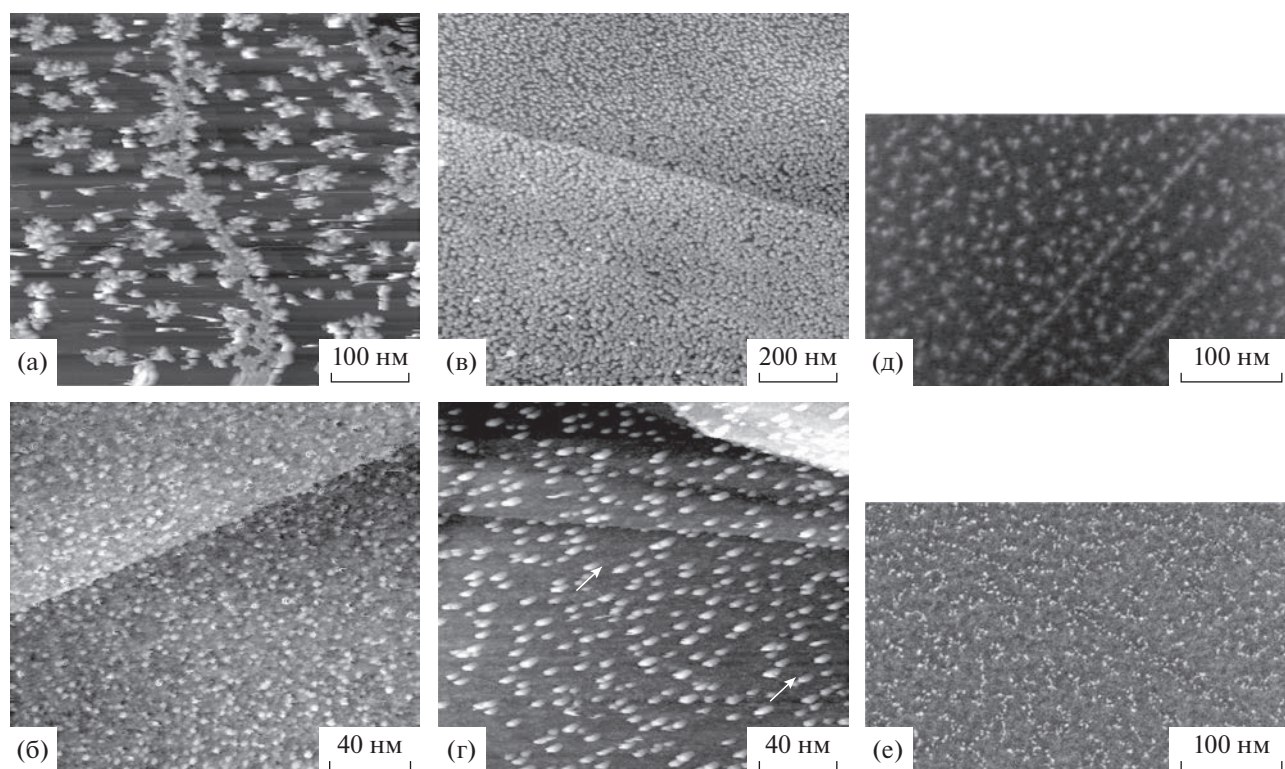


Рис. 1. Изображения образцов Pt/C (а), Pt/C-Al (б), Pd/C (в, д), Pd/C-A (г) и Rh/A (е), полученные методами СТМ (а–г) и РЭМ (д, е).

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ М/С И М/С-А С NO₂ ПО ДАННЫМ РФЭС

Состояние углеродного носителя определяли из спектров в регионе C1s. Исходный ВОПГ характеризовался узкой линией с энергией связи 284.4 эВ и асимметричной формой с “хвостом”, вытянутым в направлении больших значений энергии связи (рис. 2а, спектр 1) [22, 23, 28, 42, 43]. В области ~291 эВ обнаруживался пик плазменных потерь (на рис. 2 данная область не показана), присущий упорядоченной трехмерной структуре графита [22, 23, 25, 28, 44]. После ионного травления ВОПГ в мягких условиях в спектре региона C1s наблюдалось лишь небольшое уширение фотоэмиссионной линии и уменьшение интенсивности пика плазмона на ~10% (рис. 2б, спектр 1), что указывало на сохранение графитом в значительной степени характерной для него структуры. В процессе взаимодействия NO₂ с ВОПГ (рис. 2а, спектр 2) и ВОПГ-А (рис. 2б, спектр 2), а также с образцами Pt/C (рис. 2а, спектр 3) и Pt/C-A3 (рис. 2б, спектр 3) в рассматриваемых условиях существенных изменений в спектрах C1s не обнаружено.

При взаимодействии с NO₂ образцов с нанесенным палладием вне зависимости от того, ис-

пользовался ли для их приготовления в качестве носителя исходный (образец Pd/C, рис. 2а, 4) или активированный графит (образец Pd/C-A, рис. 2б, 4), спектр C1s претерпевал значительные изменения. Спектр смещался в сторону больших энергий связи, и наблюдалось появление новых линий, обусловленных состояниями углерода, отличными от sp^2 -C. Кроме того, из спектра исчезал плазмон при ~291 эВ (не показано) вследствие нарушения дальнего порядка в сопряженной системе π -связанных sp^2 -гибридных атомов углерода [45, 46] из-за деструкции поверхностного слоя графита. Спектр образца Pd/C после реакции с NO₂ был разложен на три компонента, отнесенных sp^3 -гибридному углероду, не связанному с атомами кислорода (связи C–C, C–H) (285.0 эВ), атомам углерода в составе гидроксильных (C–O–H), эфирных (C–O–C) групп (285.9 эВ) и карбонильных групп (287.3 эВ) (рис. 2а, спектр 4) [23–25, 28, 32, 47–49]. Пик sp^2 -гибридного углерода при этом не обнаруживался, что указывало на значительное разрушение структуры графита. В спектре образца Pd/C-A, записанном после взаимодействия с NO₂, было выделено четыре линии (рис. 2б, спектр 4). Линия с энергией связи 284.4 эВ принадлежала sp^2 -углероду в структуре графита, а остальные три были приписаны вышеперечисленным группам со свя-

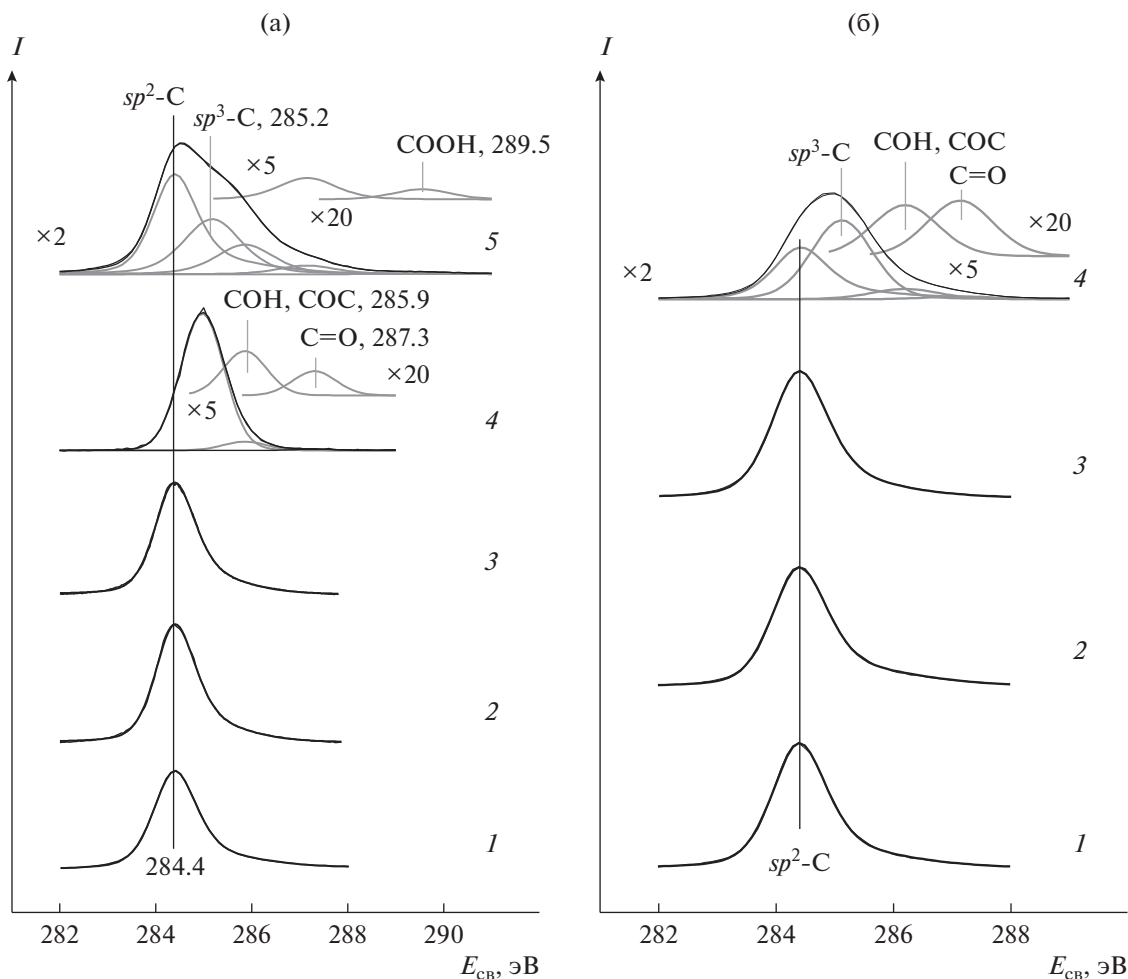


Рис. 2. Спектры C1s (а) исходного ВОПГ до (1) и после взаимодействия с NO_2 (2), а также образцов Pt/C (3), Pd/C (4) и Rh/C (5) после обработки в NO_2 ; (б) активированного графита ВОПГ-А до (1) и после взаимодействия с NO_2 (2), а также образцов Pt/C-A3 (3) и Pd/C-A (4) после обработки в NO_2 .

зиями C—C и C—H (285.1 эВ), C—O—H и C—O—C (286.2 эВ), C=O (287.1 эВ), образованным на поверхности графита в результате взаимодействия с NO_2 . Наблюдавшееся в случае образца Pd/C более глубокое превращение углерода, приводившее к полному исчезновению пика от sp^2 -C, могло быть обусловлено большей поверхностной концентрацией палладия в этом образце (табл. 1).

Как и в случае с палладием, взаимодействие образца Rh/C с NO_2 приводило к окислению графита, которое проявлялось в ослаблении линии при 284.4 эВ, принадлежавшей sp^2 -гибридному углероду и появлению линий от sp^3 -гибридного углерода (285.2 эВ), гидроксильных, эфирных (285.9 эВ) и карбонильных групп (287.2 эВ) (рис. 2а, спектр 5). Дополнительно регистрировалась линия при 289.5 эВ, отнесенная карбоксильным группам [24, 25, 47, 48, 50–55]. Исчезновение плазмона при ~291 эВ также служило подтверждением раз-

рушения упорядоченной структуры в поверхностном слое графита.

Из отношения интенсивностей пиков sp^2 -углерода, измеренных до (I_0) и после (I) взаимодействия образцов Pd/C-A и Rh/C с NO_2 , с помощью выражения:

$$\delta = \lambda \cos \theta \ln(I_0/I) \quad (1)$$

была оценена толщина разрушенного слоя графита δ . Здесь λ — длина свободного пробега в графите фотоэлектрона, эмитируемого с уровня C1s sp^2 -углерода под действием излучения $\text{AlK}\alpha$; в соответствии с данными [56] $\lambda = 3.31$ нм. θ — угол регистрации фотоэлектронов анализатором спектрометра, измеренный по отношению к нормали к поверхности; в нашем случае $\theta = 0^\circ$ ($\cos \theta = 1$). В результате расчетов по формуле (1) для обоих образцов были получены величины, попадавшие в интервал от ~3 до ~5 нм, что соответствовало ~10–15 графеновым слоям в структуре графита.

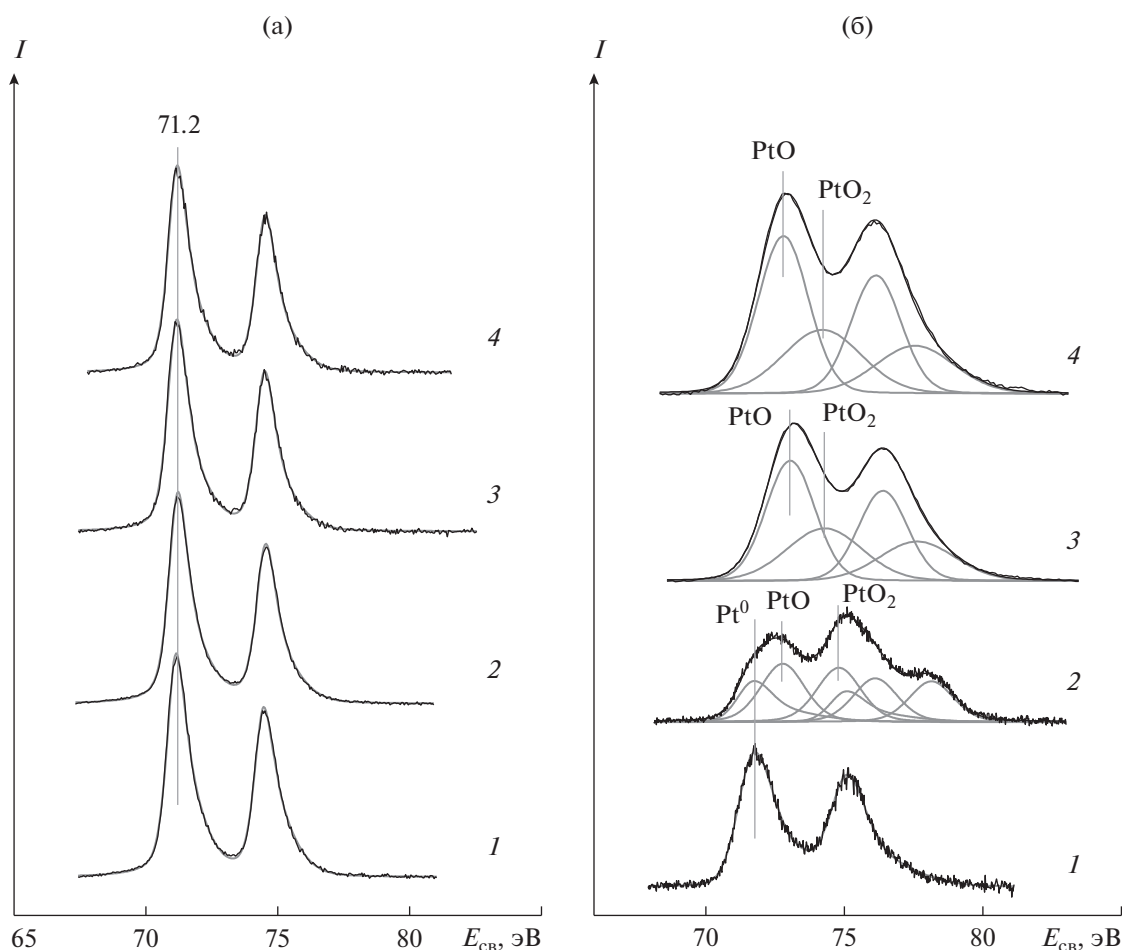


Рис. 3. Спектры $Pt4f$ (а) образца Pt/C , записанные после обработки в NO_2 при давлении 3×10^{-6} мбар в течение 0 (1), 20 (2), 1100 (3) и 1500 мин (4); (б) образца $Pt/C-A1$ в исходном состоянии (1) и образцов $Pt/C-A1$ (2), $Pt/C-A2$ (3) и $Pt/C-A3$ (4) после взаимодействия с NO_2 при давлении 3×10^{-6} мбар в течение 1818 (2), 1180 (3) и 1180 мин (4).

Из сравнения спектров $C1s$, записанных для образцов Pd/C (рис. 2а, спектр 4) и Rh/C (рис. 2а, спектр 5) после реакции с NO_2 , видно, что в присутствии нанесенного родия разрушение поверхностного слоя графита происходило на меньшую глубину, чем в случае с палладием, даже несмотря на то что атомное отношение $[Rh]/[C] = 0.022$ в образце Rh/C больше атомного отношения $[Pd]/[C] = 0.0067$ в образце Pd/C .

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОБРАЗЦОВ М/С И М/С-А С NO_2

Платина

Обработка образца Pt/C в NO_2 не вызвала заметных изменений в спектральном регионе $Pt4f$ (рис. 3а). Во всем интервале экспозиций энергия связи линии $Pt4f_{7/2}$ с хорошей точностью совпадала с величиной, характеризовавшей массивную

металлическую платину, $E_{CB}(Pt4f_{7/2}) = 71.2$ эВ, откуда следовало, что частицы нанесенной платины сохраняли свое первоначальное металлическое состояние.

В реакции с NO_2 были исследованы три образца платины, приготовленные с использованием графита, активированного ионным травлением — $Pt/C-A1$, $Pt/C-A2$ и $Pt/C-A3$. Образцы отличались друг от друга количеством напыленного металла и концентрацией дефектов на поверхности ВОПГ-А, регулируемой длительностью травления (табл. 1). На рис. 3б приведены спектры $Pt4f$ для этих трех образцов после длительного взаимодействия с NO_2 (рис. 3б, спектры 2–4), а также для сравнения спектр образца $Pt/C-A1$, записанный в исходном состоянии (рис. 3б, спектр 1). До начала обработки в NO_2 энергия связи уровня $Pt4f_{7/2}$ в образцах $Pt/C-A1$, $Pt/C-A2$ и $Pt/C-A3$ составляла 71.8, 72.1 и 71.8 эВ соответственно, что характерно для металлических частиц платины нанометрового размера [57, 58]. После обработки

в NO_2 в спектре $\text{Pt}4f$ образца Pt/C-A1 в дополнение к линии металлической платины появлялись две дублетные линии с энергиями связи $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 72.8$ и 74.8 эВ, близкими к значениям для PtO и PtO_2 , которые обнаруживаются в интервалах $72.2\text{--}72.8$ и $74.2\text{--}74.8$ эВ [59–66]. В образцах Pt/C-A2 и Pt/C-A3 происходило полное окисление платины, на что указывало появление в регионе $\text{Pt}4f$ только двух дублетных линий с $E_{\text{св}}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 73.0$ и 74.2 эВ, принадлежавших оксидам PtO и PtO_2 . Из анализа интенсивностей линий платины $\text{Pt}4f$ и $\text{Pt}3d_{5/2}$, записанных с использованием излучения $\text{Ag}L_{\alpha}$, было установлено, что в образцах Pt/C-A2 и Pt/C-A3 оксид PtO_2 располагался во внутренней части окисленной частицы, образуя ее ядро, тогда как оксид PtO находился во внешней части в виде оболочки вокруг ядра [14]. Такое возможно, если при взаимодействии с NO_2 частицы платины полностью превращались в PtO_2 , а PtO возникал в результате восстановления PtO_2 под действием рентгеновского излучения в процессе съемки спектра. Хорошо известно, что соединения Pt(IV) обладают высокой чувствительностью к рентгеновскому излучению, проявляя при этом склонность к восстановлению до Pt(II) [67, 68].

Отличие Pt/C-A2 и Pt/C-A3 от образца Pt/C-A1 , для которого в аналогичных условиях значительное количество платины оставалось в металлическом состоянии (рис. 3б, спектр 2), по-видимому, обусловлено созданием на поверхности графита перед напылением платины повышенной концентрации дефектов вследствие более продолжительного ионного травления (табл. 1). Можно предположить, что при относительно низкой концентрации дефектов в образце Pt/C-A1 все они оказывались заполненными частицами платины, и при этом часть частиц была вынуждена формироваться на бездефектных участках поверхности графита, где их склонность к окислению существенно ниже. Следует отметить, что при достаточно высокой концентрации дефектов, достигнутой при ионном травлении в течение 5 с, в окисленное состояние полностью переходили не только мелкие (Pt/C-A2), но и более крупные частицы (Pt/C-A3).

Методом СТМ на примере образцов Pt/C-A2 и Pt/C-A3 было показано, что взаимодействие с NO_2 не приводило к агломерации частиц нанесенной платины [14]. Более того, было найдено, что в образце Pt/C-A2 средний размер частиц $d_{\text{ср}}$ даже уменьшался, но одновременно увеличивалось отношение высоты к диаметру, h/d , так что средний объем сохранялся близким к первоначальному (табл. 1).

Палладий

Как следует из спектров, записанных в регионах $\text{Pd}3d$ (рис. 4а) и Pd-MVV (рис. 4б), палладий в образцах Pd/C и Pd/C-A после обработки в NO_2 при комнатной температуре сохранял свое первоначальное металлическое состояние. Энергия связи линии $\text{Pd}3d_{5/2}$ у образца Pd/C-A в исходном состоянии (рис. 4а, спектр 3) на 0.3 эВ выше, чем у образца Pd/C (рис. 4а, спектр 1). Вероятно, это обусловлено более прочным химическим связыванием с дефектами, сопровождавшимся переносом электронной плотности от частиц палладия к носителю. После взаимодействия $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2})$, а также форма линий $\text{Pd}3d$ и Pd-MVV оставались характерными для наночастиц металлического палладия в нанесенных системах [69–71]. Наиболее сильно воздействие NO_2 на палладий проявлялось в существенном уменьшении интенсивности его спектральных линий; при этом Оже-линия Pd-MVV становилась слабо различимой на уровне фона (рис. 4, спектры 2, 4, 5).

Для разных стадий обработки образцов Pd/C и Pd/C-A в NO_2 было рассчитано нормализованное отношение интенсивностей двух спектральных линий палладия RN , определенное следующим образом:

$$RN = \frac{I_{\text{MVV}}}{I_{3d}} \frac{I_{3d}^0}{I_{\text{MVV}}^0}. \quad (2)$$

Здесь I_{MVV} и I_{3d} — интегральные интенсивности линий Pd-MVV и $\text{Pd}3d$ образца с нанесенным палладием, а I_{MVV}^0 и I_{3d}^0 — измеренные в тех же условиях интенсивности соответствующих линий массивного металлического палладия. Длина свободного пробега фотоэлектрона, испускаемого с уровня $\text{Pd}3d$, выше, чем у Оже-электрона ($\lambda_{3d} > \lambda_{\text{MVV}}$) [56]. В этой связи, по мере роста размера частиц интенсивность эмиссии Оже-электронов раньше приобретает значение, соответствующее массивному металлу, чем интенсивность фотоэмиссии. Следовательно, до тех пор пока размер нанесенных наночастиц палладия сравнительно невелик (меньше, чем $\sim 3\lambda_{3d}$), $RN > 1$ [72]. С увеличением размера частиц интенсивность фотоэмиссии растет быстрее, чем интенсивность Оже-эмиссии, вследствие чего RN уменьшается, а когда частицы становятся достаточно большими, асимптотически стремится к 1. В нашем случае интенсивности спектральных линий образцов Pd/C и Pd/C-A в исходном состоянии удовлетворяли условию $RN > 1$. Однако после проведения обработки в NO_2 значение RN резко падало и при этом становилось существенно меньше 1, что не могло быть объяснено только лишь укрупнением частиц. По-видимому, такое резкое снижение RN было вызвано внедрением частиц палладия вглубь графита.

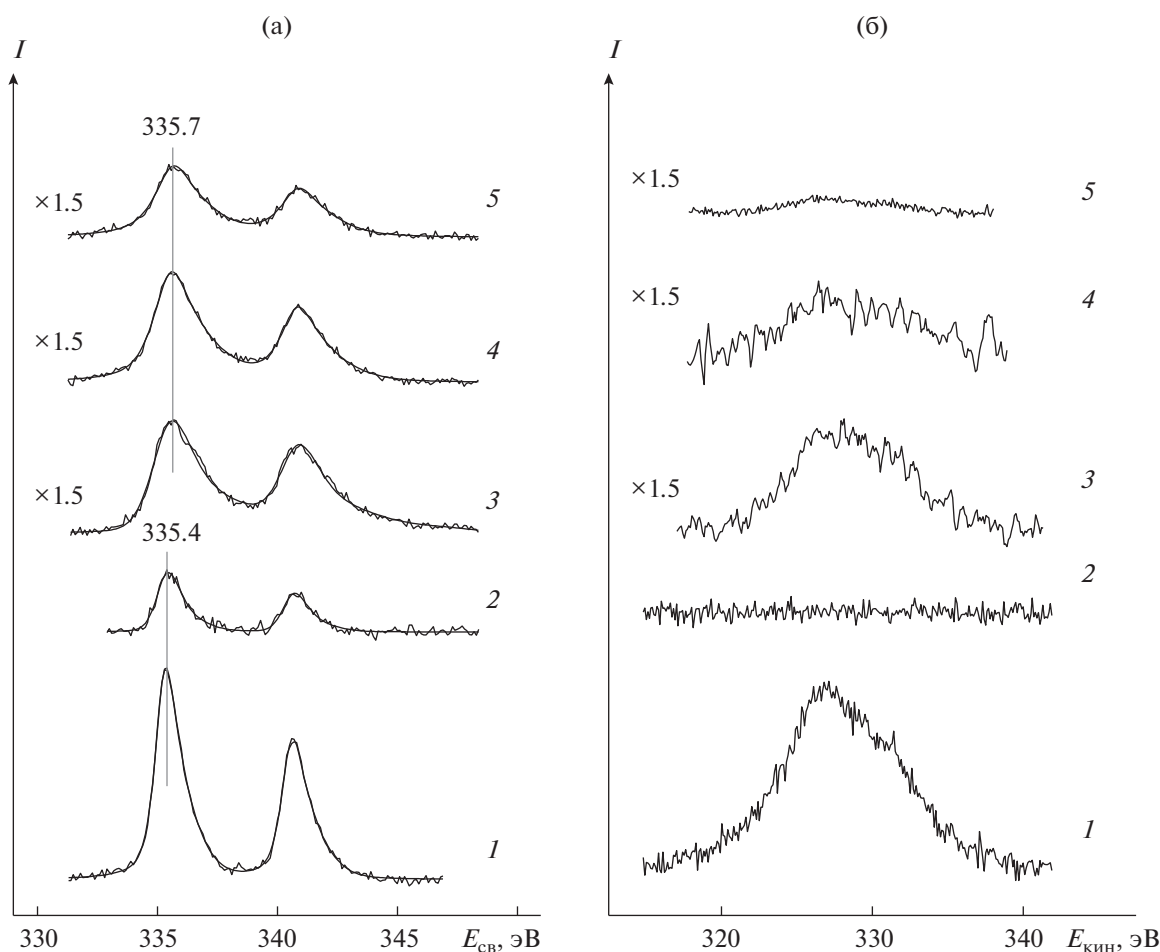


Рис. 4. Спектры Pd3d (а) и Pd-MNN (б) образцов Pd/C (1, 2) и Pd/C-A (3–5) до (1, 3) и после взаимодействия с NO₂ при давлении 10^{–6} (2, 4) и 10^{–5} мбар (5) в течение 30 мин.

та с формированием на их поверхности углеродной пленки, экранирующей сигнал от палладия.

Таким образом, с одной стороны, в отличие от нанесенной на активированный ВОПГ-А платины, частицы которой в результате взаимодействия с NO₂ превращались в оксиды, палладий оставался в металлическом состоянии. С другой стороны, палладий, нанесенный на графит, как оказалось, проявлял каталитическую активность в окислении углеродного носителя, что также отличало его от платины. В работе [37] сообщалось о том, что на воздухе в присутствии нанесенного палладия активированная поверхность ВОПГ-А окислялась при температуре ~460°C. С помощью СТМ было показано, что по мере выгорания углерода на одном участке поверхности частица палладия перемещалась на смежный участок, в результате чего в поверхностном слое графита формировался трек. Вероятно, нечто подобное происходило и в нашем случае, где при использовании NO₂ как более сильного по сравнению с кислородом окис-

лителя реакция могла протекать уже при комнатной температуре и пониженных давлениях.

Родий

На рис. 5 приведены спектры, записанные для образца Rh/C в регионе Rh3d (рис. 5а) и в регионе, в котором регистрировались Оже-линии родия и углерода (рис. 5б). Спектры 1 характеризовали образец в исходном состоянии. Спектры 2 и 3 были записаны после взаимодействия Rh/C с NO₂ при давлении 10^{–6} (2) и 10^{–5} мбар (3). Судя по величине энергии связи Rh3d_{5/2} ($E_{св} = 307.3$ эВ) и форме линий Rh3d и Rh-M₄₅IV, после обработки в NO₂ родий сохранял металлическое состояние (рис. 5а, спектры 2 и 3). Изменения в спектре Rh3d сводились лишь к заметному уменьшению интенсивности сигнала, падавшей после обработки при 10^{–6} и 10^{–5} мбар соответственно до 0.66 и 0.58 от величины в исходном образце. Интенсивность Оже-линий родия снижалась при этом в гораздо большей степени, чем интенсивность фотоэмис-

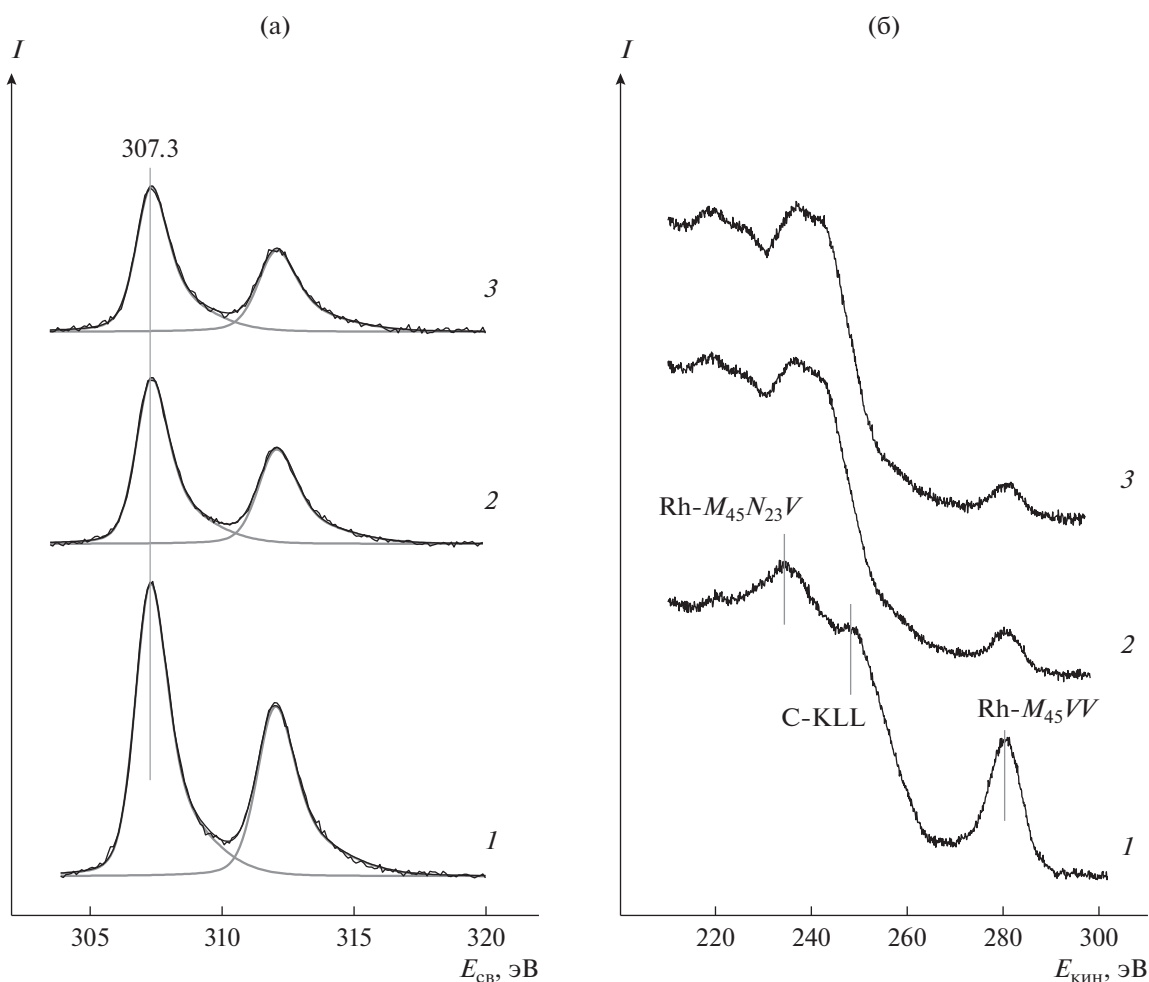


Рис. 5. Спектры образца Rh/C в регионах Rh3d (а) и Rh-MVV + C-KLL (б) до (1) и после взаимодействия с NO_2 при давлении 10^{-6} (2) и 10^{-5} мбар (3) в течение 30 мин.

сионной линии Rh3d. Нормированное отношение интенсивностей линий Rh- $M_{45}VV$ и Rh3d, $RN = (I_{MVV}/I_{3d})(I_{3d}^0/I_{MVV}^0)$, для исходного образца было равно 1.35, а после взаимодействия с NO_2 оно упало до 0.35. На этом основании было высказано предположение о том, что, как и в случае с палладием, обработка Rh/C в NO_2 приводила к внедрению частиц Rh в приповерхностный слой графита. В пользу этого свидетельствовали результаты, полученные методом РЭМ. Как оказалось, после такой обработки микроскопическое изображение поверхности Rh/C становилось нечетким, хотя в нем и угадывался характер распределения частиц родия по поверхности, который был таким же, как и в образце до взаимодействия с NO_2 [17].

В спектре 1, изображенном на рис. 5б, в той его части, где регистрировалась Оже-линия углерода C-KLL, отчетливо проявлялся пик с $E_{кин} \sim 270$ эВ, отвечавший Оже-процессу с участием π -электро-

нов валентной зоны. Данный Оже-переход характерен для упорядоченной трехмерной структуры графита, образованной параллельно ориентированными слоями графена [73]. После обработки в NO_2 пик с $E_{кин} \sim 270$ эВ из спектра исчезал, что подтверждало вывод о сильном разрушении структуры поверхности графита в процессе ее окисления.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ М/С И М/С-А С NO_2

В результате взаимодействия ВОПГ и ВОПГ-А, а также образцов М/С и М/С-А с NO_2 происходили изменения в регионе O1s, а для М = Pd и Rh также и в регионе N1s, вызванные появлением на поверхности О- и N-содержащих соединений. До взаимодействия азот в образцах не регистрировался, а кислород обнаруживался в количестве,

не превышавшем $[O]/[C] \sim 0.001-0.002$. В этой связи присутствие данных элементов в составе углеродных носителей при последующем рассмотрении не принимали во внимание. Как показано выше, для образцов с напыленным палладием и родием взаимодействие сопровождалось также появлением новых линий в регионе $C1s$, отличных от линии, принадлежащей sp^2 -углероду. В табл. 2 приведены энергии связи $E_{св}(O1s)$, $E_{св}(N1s)$, $E_{св}(C1s)$ и предельные значения атомных отношений $\theta_O = [O]/[C]$, $\theta_N = [N]/[C]$, рассчитанные после больших экспозиций в NO_2 . Наименьшее значение θ_O было получено для исходного ВОПГ, что отражало высокую устойчивость sp^2 -структуры базисной грани графита к воздействию окислителей, в том числе к NO_2 [74]. Спектр $O1s$ был разложен на линии с $E_{св} = 532.3$ и 533.6 эВ. Для графита, активированного ионным травлением (ВОПГ-А), предельное покрытие по кислороду становилось существенно больше, чем в случае исходного ВОПГ. В его спектре $O1s$ регистрировалась одна широкая линия с $E_{св} = 532.6$ эВ. Линия с $E_{св} = 532.3-532.6$ эВ была отнесена эфирным (C—O—C) и карбонильным (C=O) группам [18, 53, 54, 75, 76], а линия с $E_{св} = 533.6$ эВ — гидроксильным группам (C—O—H) [32, 77].

У образца Pt/C было достигнуто существенно большее значение θ_O , чем у ВОПГ (табл. 2). Вероятно, причина состояла в эффективной диссоциации молекул NO_2 на поверхности платины [78–80], приводившей к образованию адсорбированных атомов кислорода $O_{ад}$, которые в дальнейшем перемещались к границе частицы платины с графитом, где вступали в реакцию с углеродом с образованием поверхностных соединений C_xO_y с различными функциональными группами. В работе [13] была построена зависимость величины атомного отношения $[O]/[C]$ от экспозиции в NO_2 , из которой следовало, что скорость накопления кислорода быстро спадала во времени. Такой результат позволял предположить, что область, в которой происходило образование C_xO_y , сосредоточена на границе раздела Pt—графит и не распространяется на гладкие участки поверхности ВОПГ, свободные от нанесенного металла. Ситуация кардинально менялась при переходе к образцам Pt/C-A1—Pt/C-A3, для которых количество кислорода, накопленного на поверхности в результате взаимодействия, увеличивалось по сравнению с ВОПГ-А и Pt/C в ~ 2.5 раза. По-видимому, в данном случае достигалась более глубокая степень превращения графита.

Спектр $O1s$ образца Pt/C, записанный после взаимодействия с NO_2 , был разложен на две линии с энергиями связи 530.9 и 532.8 эВ (табл. 2). Поскольку частицы платины в данном образце сохраняли металлическое состояние (см. рис. 3а),

очевидно, что весь кислород находился в составе поверхностных соединений C_xO_y , образовавшихся при окислении графита, которым и принадлежали наблюдаемые линии $O1s$. После взаимодействия с NO_2 образцов платины Pt/C-A1—Pt/C-A3, нанесенных на ВОПГ-А, появление линий $O1s$ с энергиями связи ~ 531.5 и ~ 533 эВ обнаруживалось параллельно с превращением металлической платины в оксиды PtO и PtO₂, которые должны были давать определенный вклад в спектр $O1s$. Однако по оценке, выполненной с использованием интенсивностей линий $O1s$ и принадлежащих оксидам линий Pt4f с учетом соответствующих факторов атомной чувствительности, были получены слишком большие значения атомных отношений $[O]/[Pt_{ox}]$ (табл. 2), что указывало на незначительный вклад PtO₂ и PtO в полученные спектры $O1s$. Кроме того, известно, что энергия связи линии $O1s$ в оксидах платины составляет ~ 530 эВ [63, 81], что существенно ниже величины, наблюдавшейся в наших экспериментах.

Взаимодействие ВОПГ, ВОПГ-А, Pt/C, Pt/C-A1, Pt/C-A2 и Pt/C-A3 с NO_2 приводило лишь к незначительным изменениям в спектральном регионе $C1s$, которое сводилось к небольшому уширению исходной линии, принадлежавшей sp^2 -углероду, и ослаблению интенсивности плазмона. На этом основании можно утверждать, что, несмотря на появление значительного количества поверхностных O-содержащих соединений, разрушение структуры графита происходило в несущественной степени. Соответствующие этим соединениям линии $C1s$ не удавалось выделить на фоне интенсивной линии sp^2 -углерода (см. рис. 2). Взаимодействие указанных образцов с NO_2 не вело к появлению линий в регионе $N1s$, и, следовательно, поверхностные азотсодержащие соединения в этом случае не образовывались.

В случае взаимодействия с NO_2 образцов Pd/C и Pd/C-A в регионе $C1s$ наблюдались значительные изменения вследствие существенного разрушения структуры графита в поверхностном слое, в том числе появлялись новые линии, которые были отнесены соединениям с кислородсодержащими функциональными группами (рис. 2). В регионе $O1s$ этим соединениям была отнесена линия при 533.2–533.5 эВ [53, 54, 75]. Параллельно в регионе $N1s$ обнаруживалась слабая линия с энергией связи 400.4–400.9 эВ, отнесенная атомам азота, связанным с sp^2 -углеродом в фрагменты со структурой пиррола [32, 36, 43, 82–85] или α -пиридола [32, 82–84]. Близким значением энергии связи обладает линия $N1s$ молекул оксида азота, адсорбированных на поверхности палладия [86–91], однако в нашем случае в спектре от-

Таблица 2. Энергии связи и атомные отношения, полученные из спектров в регионах O1s, N1s и C1s для поверхностных соединений, образующихся после взаимодействия образцов ВОПГ, ВОПГ-А, М/С и М/С-А с NO₂

Образец	d _М , нм	[M]/[C]	O1s			N1s		C1s		Поверхностные соединения
			E _{св} , эВ	[O]/[C]	[O]/[Pt _{ox}]	E _{св} , эВ	[N]/[C]	E _{св} , эВ	%	
ВОПГ	Нет металла		532.3 533.6	0.008	Нет PtO _x	Отсутствует		Не определено		C-O-C, C=O C-OH
ВОПГ-А	Нет металла		532.6	0.049	Нет PtO _x	Отсутствует		Не определено		C-OH, C-O-C, C=O
Pt/C	5.5	0.025	530.9 532.8	0.049	Нет PtO _x	Отсутствует		Не определено		C=O C-OH, C-O-C,
Pt/C-A1	2.5	0.007	531.5 533.1	0.130	25.0	Отсутствует		Не определено		C=O, C-O-C C-OH
Pt/C-A2	2.8	0.010	531.6 532.9	0.136	15.4	Отсутствует		Не определено		C=O, C-O-C C-OH
Pt/C-A3	5.1	0.015	531.4 532.8	0.116	9.2	Отсутствует		Не определено		C=O, C-O-C C-OH
Pd/C	~4	0.0067	533.2	0.007	Нет PtO _x	Отсутствует		285.9	6.0	C-OH, C-O-C
						Отсутствует		287.3	0.8	C=O
Pd/C-A	~3	0.0047	Отсутствует			400.9	0.005	Не определено		Пиррол, α-пиридон
			533.5	0.039	Нет PtO _x	Отсутствует		285.9	8.9	C-OH, C-O-C
						Отсутствует		287.0	3.5	C=O
Rh/C	~3	0.022	Отсутствует			400.4	0.003	Не определено		Пиррол, α-пиридон
			533.1	0.111	Нет PtO _x	Отсутствует		285.9	15.5	C-OH, C-O-C
						Отсутствует		287.2	4.6	C=O
						Отсутствует		289.5	0.5	COOH
			531.5	Не определено	Нет PtO _x	400.0	0.017	Не определено		NO _{ад} , пиррол, α-пиридон

существовала характерная для $\text{NO}_{\text{ад}}$ линия $\text{O}1s$ при $\sim 530.5\text{--}531.5$ эВ [90, 92–96].

После взаимодействия с NO_2 образца Rh/C в спектре $\text{O}1s$ появлялись линии с $E_{\text{св}} = 531.5$ и 533.1 эВ, а в регионе $\text{N}1s$ — линия с $E_{\text{св}} = 400.0$ эВ. Определенное из интенсивностей линий $\text{C}1s$ и $\text{N}1s$ атомное отношение $[\text{N}]/[\text{C}] \sim 0.017$ было значительно больше полученного для образцов Pd/C и Pd/C-A . Величины энергий связи линии $\text{N}1s$ и наименее интенсивной из линий $\text{O}1s$ (531.5 эВ) позволяли отнести их адсорбированным молекулам $\text{NO}_{\text{ад}}$ [92–98], образованным на поверхности частиц родия в результате диссоциации молекул NO_2 . Близкой величиной $E_{\text{св}}$ обладает также линия $\text{N}1s$, принадлежащая связанным с углеродом атомам азота, которые могут возникать в результате встраивания последних в графит [32, 36, 43, 82–85]. В данном случае можно с уверенностью утверждать, что такого типа азотсодержащие поверхностные соединения с углеродом, действительно, вносили определенный вклад в интенсивность линии $\text{N}1s$. В работе [17] было показано, что после прогрева в вакууме при 300°C образца Rh/C , обработанного в NO_2 , линия $\text{O}1s$ с энергией связи 531.5 эВ, отнесенная $\text{NO}_{\text{ад}}$, исчезала, тогда как линия $\text{N}1s$ все еще обнаруживалась, хотя ее интенсивность уменьшалась более чем в 2 раза. Второй пик $\text{O}1s$ с большей интенсивностью и энергией связи ~ 533 эВ был отнесен кислородсодержащим группам C-OH , C-O-C , C=O и COOH , образованным в результате окисления поверхности графита [50–52, 54, 83, 99].

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ NO_2 С ГРАФИТОМ ПРИ УЧАСТИИ ЧАСТИЦ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, НАНЕСЕННЫХ НА ЕГО ПОВЕРХНОСТЬ

Выше было показано, что при взаимодействии образцов M/C и M/C-A с NO_2 при комнатной температуре может происходить окисление как графита, так и частиц платинового металла. Направление, в котором протекает реакция, зависит от природы металла и состояния углеродного носителя. После обработки в NO_2 частицы Pt , нанесенные на поверхность исходного ВОПГ, сохраняют металлическое состояние, тогда как частицы, которые располагаются на структурных дефектах ВОПГ-А, активированного ионной бомбардировкой, окисляются до PtO и PtO_2 . При этом углерод вступает во взаимодействие в незначительной степени, в результате чего происходит образование поверхностных кислородсодержащих соединений в области контакта между частицей металла и графитом. Иная картина наблюдается при взаимодействии с NO_2 образцов с нанесенным палладием или родием. В этом случае Pd и Rh остаются в металлическом состоянии, а окис-

лению подвергается графит, что приводит к разрушению структуры $\sim 10\text{--}15$ верхних графеновых слоев и появлению кислородсодержащих поверхностных соединений различной природы. Процесс сопровождается внедрением частиц металла в приповерхностный слой носителя и/или их инкапсулированием углеродным материалом. Палладий при окислении графита проявляет большую активность, нежели родий. На примере палладия было также показано, что активация поверхности ВОПГ ионным травлением перед нанесением на нее металла не оказывает принципиального влияния на направление, в котором протекает последующее взаимодействие с NO_2 . Возникает вопрос: почему в реакции с NO_2 платина, будучи нанесенной на ВОПГ, превращается в оксиды, тогда как палладий и родий в таких же условиях ведут окисление углерода с разрушением его структуры?

Для ответа на данный вопрос рассмотрим вероятный механизм взаимодействия систем M/C и M/C-A с NO_2 , представленный в виде совокупности следующих стадий, схематически проиллюстрированных на рис. 6. На начальном этапе молекулы NO_2 диссоциируют на поверхности частиц металла с образованием $\text{NO}_{\text{ад}}$ и $\text{O}_{\text{ад}}$, подобно тому, как это происходит на массивных металлах [78, 80, 100–102] (рис. 6а). Вследствие параллельно протекающих десорбции и диссоциации молекул NO поверхность Pt и Pd покрывается атомами $\text{O}_{\text{ад}}$ [102–106], а на поверхности Rh появляются также и атомы азота $\text{N}_{\text{ад}}$ [101]. На следующем этапе атомы $\text{O}_{\text{ад}}$ мигрируют из адсорбированного состояния сначала в приповерхностную область, а затем и в объем частицы металла [80, 105, 107] (рис. 6б). Далее внедренные атомы кислорода могут встраиваться в решетку частицы, перетягивая на себя электроны от атомов металла, что приводит к образованию частицы оксида металла, либо перемещаться в направлении границы раздела с графитом, где они вступают в реакцию окисления углерода (рис. 6в).

Очевидно, что оба процесса требуют эффективного проникновения атомов кислорода в приповерхностную область и далее в объем металла. Массивный палладий, как известно, способен поглощать атомы кислорода в процессе его обработки кислородом или оксидами азота [104, 106, 108–116]. В монокристаллах $\text{Pd}(111)$, (110) и (100) приповерхностный кислород образуется при взаимодействии с O_2 при температурах $\geq 150^\circ\text{C}$ [109, 115, 117, 118]. Показано, что в $\text{Pd}(110)$ приповерхностные атомы кислорода проникают на глубину $1.5\text{--}2.0$ нм [117, 118]. Для более глубокого внедрения в объем металла требуются более высокие температуры ($> 300\text{--}350^\circ\text{C}$) [109, 114]. Необходимость использования повышенных температур обусловлена тем, что на монокристаллах процесс

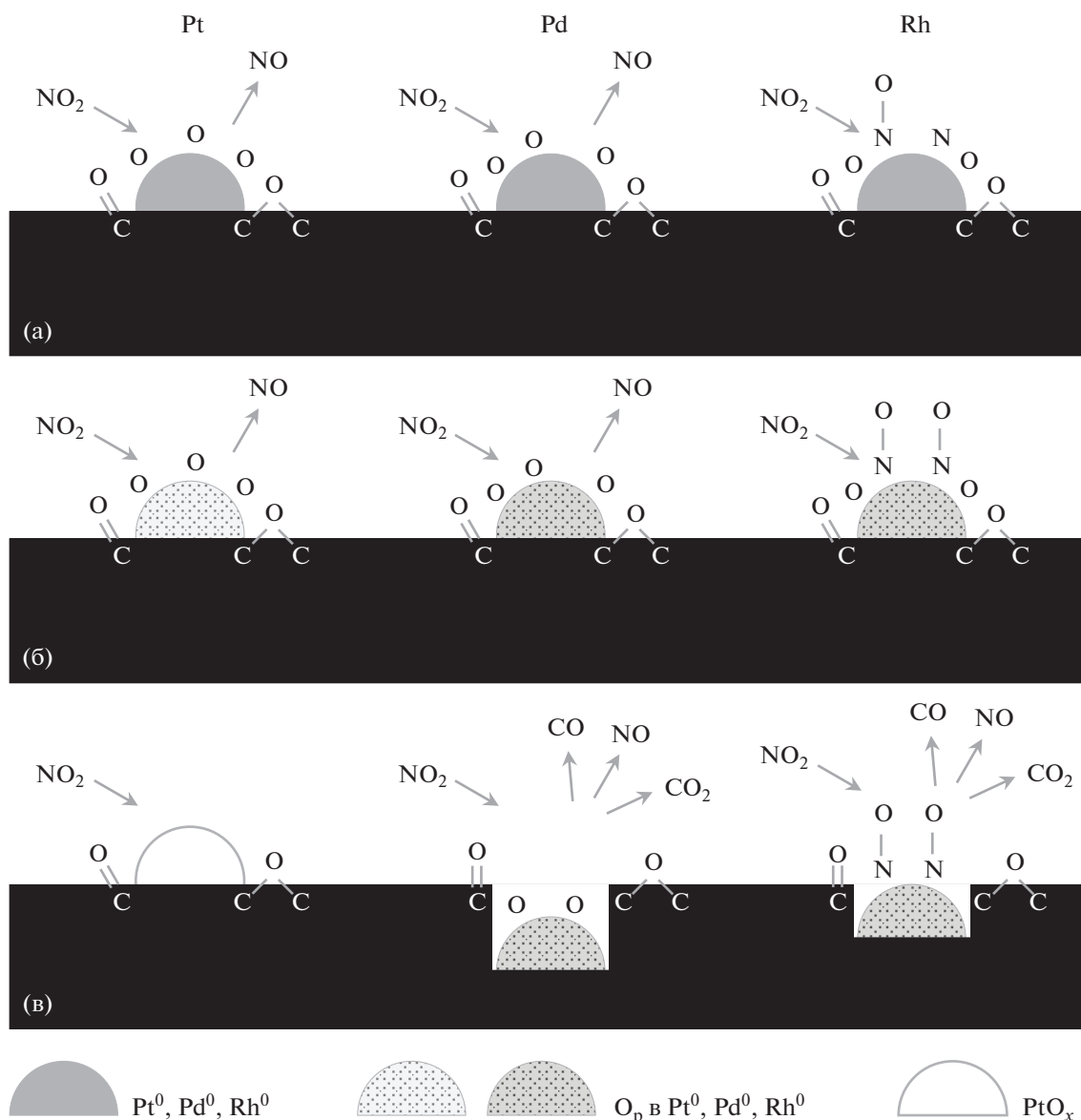


Рис. 6. Схематическое представление механизма окисления частиц нанесенного металла в образцах Pt/C-A и углеродного носителя в образцах Pd/C, Pd/C-A и Rh/C.

проникновения атомов кислорода в приповерхностную область с последующим растворением в объеме при комнатной температуре протекает медленно из-за низкой концентрации дефектов на поверхности [109]. На поликристаллическом палладии как образование приповерхностного кислорода [115], так и растворение атомов O в объеме [115] идет более эффективно. Можно ожидать, что поглощение кислорода будет происходить еще легче при взаимодействии с наночастицами палладия вследствие высокой дефектности их поверхности [102]. Известно, что родий также способен к образованию в нем приповерхностного (растворенного) кислорода [119–122].

Атомы кислорода, появляющиеся при диссоциации молекул NO_2 на поверхности платины, менее склонны к растворению в приповерхностной области и в объеме металла по сравнению с $\text{O}_{\text{ад}}$ на поверхности палладия [104, 106, 108, 109, 113]. Это находит подтверждение в результатах теоретической работы [123], в которой был выполнен расчет энергии активации перемещения атома кислорода из адсорбированного состояния на Pd(111), Rh(111) и Pt(111) в приповерхностный слой. Было найдено, что эта величина имеет существенно большее значение у Pt (191 кДж/моль) и Rh (183 кДж/моль), чем у Pd (155 кДж/моль).

Когда концентрация растворенных атомов кислорода в объеме данного конкретного металла достигает некоторой критической величины, становится возможным образование оксида. Было установлено, что в результате взаимодействия Pd(111) с NO_2 при 260°C поверхностный оксид, спектральные характеристики которого соответствуют PdO, начинает формироваться при достижении в приповерхностной области концентрации кислорода >1.4 монослоев (МС) [105, 106]. Можно ожидать, что наночастицы нанесенных металлов при взаимодействии с NO_2 будут переходить в оксиды при более низких температурах и давлениях по сравнению с массивными металлами. Однако если растворенные атомы кислорода расходуются на окисление графита, то их концентрация внутри частиц металла оказывается недостаточной для инициирования процесса образования оксидной фазы. Это может происходить в том случае, когда способность металла хорошо растворять атомы кислорода сочетается с подвижностью растворенных атомов в его объеме, так что подвод кислорода к границе с графитом протекает с большой эффективностью. Таким образом, высокие скорости образования приповерхностного кислорода, диффузии растворенных атомов O_p по объему металлической частицы и вступления их в реакцию окисления углерода на границе раздела металл–графит являются ключевыми факторами, определяющими направление взаимодействия NO_2 с Pd/ВОПГ и Rh/ВОПГ в пользу окисления графита, а также стабилизации нанесенных частиц в металлическом состоянии. О быстрой диффузии растворенных атомов кислорода в объеме металлического палладия сообщалось в работах [114, 115]. Напротив, в системе Pt/ВОПГ, по-видимому, за счет меньшей подвижности растворенных атомов кислорода обеспечивается высокая локальная концентрация O_p в приповерхностном слое частицы, что приводит к формированию оксида платины. Таким образом, в первом случае под воздействием NO_2 происходит окисление графита, а во втором – самого металла.

Хотя системы на основе палладия и родия взаимодействуют с NO_2 во многом похожим образом, тем не менее, в поведении этих металлов существуют и определенные отличия. Так же, как и на поверхности палладия, диссоциативная адсорбция NO_2 на родии протекает при комнатной температуре с высокой скоростью, но образующиеся молекулы $\text{NO}_{\text{ад}}$ десорбируются только после нагрева до $\geq 150^\circ\text{C}$ [95, 124–126]. В этой связи при комнатной температуре расходование атомов кислорода на окисление графита сопровождается постепенным заполнением поверхности родиевых частиц $\text{NO}_{\text{ад}}$ (рис. 6). Свидетельством тому служит упомянутое выше обнаружение в РФЭ-

спектре линий N1s и O1s с энергиями связи 400.0 и 531.4 эВ, принадлежащих $\text{NO}_{\text{ад}}$ (табл. 2). В результате поверхность родия оказывается блокированной молекулами $\text{NO}_{\text{ад}}$, что препятствует дальнейшей адсорбции на ней молекул NO_2 . Такая поверхность из-за отсутствия на ней свободных адсорбционных мест, требуемых для размещения атомов кислорода, не способна к диссоциации NO_2 , ад и $\text{NO}_{\text{ад}}$, вследствие чего процесс окисления графита в системе Rh/ВОПГ прекращается. Остается открытым вопрос: каким образом формирование углеродной пленки на поверхности частиц родия сочетается с заполнением ее молекулами $\text{NO}_{\text{ад}}$? Для ответа на него необходимы дополнительные исследования. В настоящий момент можно предположить, что экранирующая пленка не является сплошной, и имеются участки поверхности, доступные для диссоциативной адсорбции NO_2 с образованием $\text{NO}_{\text{ад}}$. Кроме того, возможно, что инкапсулируются углеродом частицы Rh, уже содержащие на своей поверхности прочно удерживаемые ею молекулы $\text{NO}_{\text{ад}}$.

Другим фактором, который, по-видимому, также способствует повышенной активности палладия и родия по сравнению с платиной в реакции окисления графита, выступает прочная адгезия частиц этих металлов к поверхности ВОПГ. Говоря о роли, которую играет хорошая адгезия частиц активного компонента к углеродному носителю, следует упомянуть работу [127], в которой было показано, что прочное связывание частиц CoO с поверхностью ВОПГ выступало одним из основных факторов, обеспечивавших окисление графита при продолжительных выдержках системы CoO/ВОПГ на атмосфере при комнатной температуре. Сильная связь частиц палладия и родия с графитом обуславливает их более однородное, нежели у частиц платины, распределение по террасам поверхности ВОПГ (рис. 2). В работе [36] высокая плотность частиц Pd, равномерно распределенных по поверхности, была достигнута при нанесении на исходный ВОПГ 3 монослоев палладия. При этом было отмечено, что при такой существенной концентрации палладия на поверхности размер частиц, полученных как на исходном, так и на модифицированном ионным травлением ВОПГ, одинаков, что также было объяснено хорошей адгезией данного металла к графиту. В случае платины, которая взаимодействует с графитом слабее, при ее нанесении на исходный ВОПГ частицы, заселяющие террасы, собирались в агрегаты с цепочечной структурой (рис. 2а). Образование агрегатов происходило также при заполнении террас ВОПГ частицами родия, хотя для него такой эффект выражен слабее (рис. 2е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Платина, палладий и родий традиционно входят в состав каталитических нейтрализаторов выхлопных автомобильных газов. В настоящем обзоре рассмотрено поведение данных металлов, нанесенных в виде наночастиц на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), при взаимодействии с NO_2 , протекающем при комнатной температуре. Предполагается, что системы такого типа (М/ВОПГ) могут выступать в качестве модельных объектов для изучения процесса окисления углеродных отложений (сажи), образующихся при эксплуатации дизельных двигателей. Показано, что среди исследованных металлов палладий ведет окисление графита наиболее эффективно, тогда как родий демонстрирует меньшую активность, а платина, будучи практически неактивной в указанной реакции, сама превращается в смесь оксидов. Среди факторов, определяющих высокую активность палладия, следует выделить хорошую растворимость атомов кислорода в объеме частиц металла, высокую скорость диффузии растворенных атомов к границе раздела с графитом, а также прочную адгезию частиц Pd к углероду. Из всего сказанного следует, что палладий может рассматриваться как перспективный катализатор окисления углеродных отложений в нейтрализаторах выхлопных газов дизельных двигателей с использованием NO_2 в качестве окислителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов" (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS, электронный микроскоп JEM-2010, сканирующий туннельный микроскоп UHV 7000 VT).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Вовку Е.И. и Нартовой А.В. за выполнение исследований образцов Pt/C-A2 и Pt/C-A3 методами РФЭС (Вовк) и СТМ на приборе UHV 7000 VT (Нартова).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Setiabudi A., Makkee M., Moulijn J.A.* // Appl. Cat. B: Env. 2003. V. 42. P. 35.
2. *Dhal G.C., Dey S., Mohan D., Prasad R.* // Cat. Rev. Sci. Eng. 2018. V. 60. P. 437.
3. *Khobragade R., Singh S.K., Shukla P.C., Gupta T., Al-Fatesh A.S., Agarwal A.K., Labhasetwar N.K.* // Cat. Rev. Sci. Eng. 2019. V. 61. P. 447.
4. *Zheng Y., Kovarik L., Engelhard M.H., Wang Y., Wang Y., Gao F., Szanyi J.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 15793.
5. *Epling W.S., Campbell L.E., Yezerets A., Currier N.W., Parks J.E.* // Catal. Rev. 2004. V. 46. P. 163.
6. *Olsson L., Fridell E.* // J. Catal. 2002. V. 210. P. 340.
7. *Mulla S.S., Chen N., Delgass W.N., Epling W.S., Ribeiro F.H.* // Catal. Lett. 2005. V. 100. P. 267.
8. *Bhatia D., McCabe R.W., Harold M.P., Balakotaiah V.* // J. Catal. 2009. V. 266. P. 106.
9. *Mulla S.S., Chen N., Cumararatunge L., Blau G.E., Zemlyanov D.Y., Delgass W.N., Epling W.S., Ribeiro F.H.* // J. Catal. 2006. V. 241. P. 389.
10. *Boubnov A., Dahl S., Johnson E., Molina A.P., Simonson S.B., Cano F.M., Helveg S., Lemus-Yegres L.J., Grunwaldt J.-D.* // Appl. Cat. B: Env. 2012. V. 126. P. 315.
11. *Benard S., Retailleau L., Gaillard F., Vernoux P., Giroir-Fendler A.* // Appl. Catal. B: Env. 2005. V. 55. P. 11.
12. *Mirkelamoglu B., Liu M., Ozkan U.S.* // Catal. Today. 2010. V. 151. P. 386.
13. *Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
14. *Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинкин А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 631.
15. *Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 893.
16. *Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. С. 568.
17. *Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Саланов А.Н., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. С. 619.
18. *Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I.* // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 1432.
19. *Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Роша Е., Кноп-Герике А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. С. 877.
20. *Lopez-Salido I., Lim D.C., Kim Y.D.* // Surf. Sci. 2005. V. 588. P. 6.
21. *Stable A., Eichhorst-Gerner K., Rabe J.P., Gonzalez-Elipe A.R.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 7324.
22. *Yang D.-Q., Sacher E.* // Surf. Sci. 2002. V. 504. P. 125.
23. *Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 591.

24. *Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5572.
25. *Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 8932.
26. *Demoisson F., Raes M., Terryn H., Guillot J., Migeon H.-N., Reniers F.* // Surf. Interface Anal. 2008. V. 40. P. 566.
27. *Sandhu J., Chauhan A.K.S., Govind* // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. P. 3503.
28. *Blume R., Rosenthal D., Tessonier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlogl R.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2871.
29. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>.
30. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Co, 1992.
31. *Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J.M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A.M.* // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. P. 013705_1.
32. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 2.
33. *Aktary M., Lee C.E., Xing Y., Bergens S.H., McDermott M.T.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 5837.
34. *Lu G., Zangari G.* // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. P. 2531.
35. *Gao J., Guo Q.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 5412.
36. *Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
37. *Yuan Z., Hanf M.C., Stephan R., Dulot F., Denys E., Florentin A., Harbich W., Wetzel P.* // Surf. Interface Anal. 2015. V. 47. P. 82.
38. *Kettner M., Stumm C., Schwarz M., Schuschke C., Libuda J.* // Surf. Sci. 2019. V. 679. P. 64.
39. *Fiordaliso E.M., Murphy S., Nielsen R.M., Dahl S., Chorkendorff I.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 263.
40. *Porsgaard S., Ono L.K., Zeuthen H., Knudsen J., Schnadt J., Merte L.R., Chevallier J., Helveg S., Salmeron M., Wendt S., Besenbacher F.* // ChemPhys-Chem. 2013. V. 14. P. 1553.
41. *Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 10419.
42. *Schnyder B., Alliata D., Kotz R., Siegenthaler H.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 173. P. 221.
43. *Susi T., Pichler T., Ayala P.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 177.
44. *Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 8932.
45. *Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Elets'kii A.V., Ridzel O.Yu., Kaplya P.S., Koppen M.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. P. 041804.
46. *Zhu C., Hao X., Liu Y., Wu Y., Wang J.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 427. P. 1137.
47. *Wang Z.-M., Kanoh H., Kaneko K., Lu G.Q., Do D.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 1231.
48. *Fu C., Zhao G., Zhang H., Li S.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V. 8. P. 6269.
49. *Saravanan M., Girisun T.C.S., Rao S.V.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 9929.
50. *Martínez M.T., Callejas M.A., Benito A.M., Cochet M., Seeger T., Anson A., Schreiber J., Gordon C., Marhic C., Chauvet O., Fierro J.L.G., Maser W.K.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 2247.
51. *Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R.D., Stankovich S., Jung I., Field D.A., Ventrone C.A., Ruoff R.S.* // Carbon. 2009. V. 47. P. 145.
52. *Hou S., Su S., Kasner M.L., Shah P., Patel K., Madarung C.J.* // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 501. P. 68.
53. *Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P., Hamilton J.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 17009.
54. *Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I.* // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 2014. V. 195. P. 145.
55. *Jena G., Vanithakumari S.C., Thinaharan C., George R.P., Mudali U.K.* // J. Bio. Tribol. Corrosion. 2018. V. 4. P. 20.
56. *Shinotsuka H., Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interf. Anal. 2015. V. 47. P. 871.
57. *Huizinga T., Van t'Blik H.F.J., Vis J.C., Prins R.* // Surf. Sci. 1983. V. 135. P. 580.
58. *Steinruck H.P., Pesty F., Zhang L., Madey T.E.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 2427.
59. *Holl Y., Krill G., Amamou A., Legare P., Hilaire L., Maire G.* // Solid State Commun. 1979. V. 32. P. 1189.
60. *Kaushik V.K.* // Z. Phys. Chem. 1991. V. 173. P. 105.
61. *Zafeirotas S., Papakonstantinou G., Jacksic M.M., Neophytides S.G.* // J. Catal. 2005. V. 232. P. 127.
62. *Huang C.H., Wang I.K., Lin Y.M., Tseng Y.H., Lu C.M.* // J. Mol. Catal. A. 2010. V. 316. P. 163.
63. *Peuckert M., Bonzel H.P.* // Surf. Sci. 1984. V. 145. P. 239.
64. *Abe Y., Yanagisawa H., Sasaki K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 4482.
65. *Pitchon V., Fritz A.* // J. Catal. 1999. V. 186. P. 64.
66. *Despres J., Elsener M., Koebel M., Krocher O., Schnyder B., Wokaun A.* // Appl. Catal. B: Env. 2004. V. 50. P. 73.
67. *Katrib A.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1980. V. 18. P. 275.
68. *Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Nizovskii A.I., Bukhtiyarov V.I.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2010. V. 177. P. 15.
69. *Nosova L.V., Stenin M.V., Nogin Yu.N., Ryndin Yu.A.* // Appl. Surf. Sci. 1992. V. 55. P. 43.
70. *Aiyer H.N., Vijayakrishnan V., Subbanna G.N., Rao C.N.R.* // Surf. Sci. 1994. V. 313. P. 392.
71. *Oktar N., Mitome J., Holmgren E.M., Ozkan U.S.* // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 259. P. 171.
72. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Клембовский И.О., Бухтияров В.И.* // ЖСХ. 2019. Т. 60. С. 1846.
73. *Dementjev A.P., Ivanov K.E., Tsyvkunova E.A.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 357. P. 1434.
74. *Sjovall P., So S.K., Kasemo B., Franchy R., Ho W.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 125.
75. *Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I., Yoon J.K., Yoon H.N., Kim J.-H., Park S.B.* // Electrochimica Acta. 2014. V. 116. P. 118.

76. Langley L.A., Villanueva D.E., Fairbrother D.H. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 169.
77. Zemlyanov D.Y., Hornung A., Weinberg G., Wild U., Schlogl R. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 3242.
78. Morrow B.A., McFarlane R.A., Moran L.E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 77.
79. Huang W., Jiang Z., Jiao J., Tan D., Zhai R., Bao X. // Surf. Sci. 2002. V. 506. P. L287.
80. Jiang Z., Huang W., Tan D., Zhai R., Bao X. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 4860.
81. Svintsitskiy D.A., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Boronin A.I. // ChemPhysChem. 2015. V. 16. P. 3318.
82. Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1799.
83. Stanczyk K., Dziembaj R., Piwowska Z., Witkowski S. // Carbon. 1995. V. 33. P. 1383.
84. Pels J.R., Kapteijn F., Moulijn J.A., Zhu Q., Thomas K.M. // Carbon. 1995. V. 33. P. 1641.
85. Ghosh B., Sarma S., Pontsho M., Ray S.C. // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 35.
86. Miki H., Nagase H., Nagase T., Kioka T., Sugai S., Kawasaki K. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33–34. P. 292.
87. Sugai S., Watanabe H., Kioka T., Miki H., Kawasaki K. // Surf. Sci. 1991. V. 259. P. 109.
88. Weststrate C.J., Bakker J.W., Rienks E.D.L., Vinod C.P., Matveev A.V., Gorodetskii V.V., Nieuwenhuys B.E. // J. Cat. 2006. V. 242. P. 184.
89. Weststrate C.J., Bakker J.W., Rienks E.D.L., Vinod C.P., Lizzit S., Petaccia L., Baraldi A., Nieuwenhuys B.E. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1991.
90. Shimada T., Mun B.S., Nakai I.F., Banno A., Abe H., Iwasawa Y., Ohta T., Kondoh H. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 17030.
91. Toyoshima R., Yoshida M., Monya Y., Suzuki K., Amemiya K., Mase K., Mun B.S., Kondoh H. // Surf. Sci. 2013. V. 615. P. 33.
92. Baird R.J., Ku R.C., Wynblatt P. // Surf. Sci. 1980. V. 97. P. 346.
93. Baraldi A., Dhanak V.R., Kiskinova M., Rosei R. // Appl. Surf. Sci. 1994. V. 78. P. 445.
94. Lizzit S., Baraldi A., Cocco D., Comelli G., Paolucci G., Rosei R., Kiskinova M. // Surf. Sci. 1998. V. 410. P. 228.
95. Bondino F., Comelli G., Baraldi A., Vesselli E., Rosei R., Goldoni A., Lizzit S. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 12534.
96. Nakamura I., Kobayashi Y., Hamada H., Fujitani T. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 3235.
97. Saito T., Esaka F., Furuya K., Kikuchi T., Imamura M., Matsubayashi N., Shimada H. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1998. V. 88–91. P. 763.
98. Requejo F.G., Hebenstreit E.L.D., Ogletree D.F., Salmeron M. // J. Catal. 2004. V. 226. P. 83.
99. Kostecki R., Schnyder B., Alliata D., Song X., Kinoshita K., Kotz R. // Thin Solid Films. 2001. V. 396. P. 36.
100. Wickham D.T., Banse B.A., Koel B.E. // Surf. Sci. 1991. V. 243. P. 83.
101. Jirsak T., Dvorak J., Rodriguez J.A. // Surf. Sci. 1999. V. 436. P. L683.
102. Desikusumastuti A., Happel M., Qin Z., Staudt T., Lykhach Y., Laurin M., Shaikhutdinov S., Rohr F., Libuda J. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 9755.
103. Uy D., O'Neill A.E., Weber W.H. // Appl. Catal. B: Env. 2002. V. 35. P. 219.
104. Parker D.H., Koel B.E. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 2585.
105. Banse B.A., Koel B.E. // Surf. Sci. 1990. V. 232. P. 275.
106. Zheng G., Altman E.I. // Surf. Sci. 2000. V. 462. P. 151.
107. Peterlinz K.A., Sibener S.J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 2817.
108. Conrad H., Ertl G., Kupperts J., Latta E. // Surf. Sci. 1977. V. 65. P. 245.
109. Heras J.M., Estiu G., Viscido L. // Thin Solid Films. 1990. V. 188. P. 165.
110. Stara I., Nehasil V., Matolin V. // Surf. Sci. 1995. V. 331–333. P. 173.
111. Leisenberger F.P., Koller G., Sock M., Surnev S., Ramsey M.G., Netzer F.P., Klotzer B., Hayek K. // Surf. Sci. 2000. V. 445. P. 380.
112. Zemlyanov D., Azalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 983.
113. Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Han J., Ribeiro F.H., Aszalos-Kiss B., Curtin T., Zemlyanov D. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2980.
114. Han J., Zemlyanov D.Y., Ribeiro F.H. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2752.
115. Nagarajan S., Thirunavukkarasu K., Gopinath C.S. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 7385.
116. Сунрун Е.А., Саланов А.Н. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. С. 98.
117. Titkov A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Boronin A.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 2005. V. 86. P. 371.
118. Titkov A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Boronin A.I. // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 4119.
119. Wider J., Greber T., Wetli E., Kreutz T.J., Schwaller P., Osterwalder J. // Surf. Sci. 1998. V. 417. P. 301.
120. Monine M.I., Schaak A., Rubinstein B.Y., Imbihl R., Pismen L.M. // Catal. Today. 2001. V. 70. P. 321.
121. Gibson K.D., Killelea D.R., Sibener S.J. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 14977.
122. Farber R.G., Turano M.E., Oskorep E.C.N., Wands N.T., Juurlink L.B.F., Killelea D.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 164002.
123. German E.D., Sheintuch M., Kuznetsov A.M. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 15326.
124. Campbell C.T., White J.M. // Appl. Surf. Sci. 1978. V. 1. P. 347.
125. Root T.W., Schmidt L.D., Fisher G.B. // Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 30.
126. Schmatloch V., Kruse N. // Surf. Sci. 1992. V. 269/270. P. 488.
127. Morales C., Diaz-Fernandez D., Mossaneck R.J.O., Abate M., Mendez J., Perez-Dieste V., Escudero C., Rubio-Zuazo J., Prieto P., Soriano L. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. P. 145118.

Room Temperature Oxidation of Graphite by Nitrogen Dioxide with the Participation of Nanoparticles of Platinum Group Metals

M. Yu. Smirnov^{1, *}, A. V. Kalinkin¹, A. M. Sorokin¹, A. N. Salanov¹, and V. I. Bukhtiyarov¹

¹ Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Ave. Lavrentiev 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: smirnov@catalysis.ru

This paper presents a review of the results obtained in studying the room temperature interaction of NO₂ with model systems prepared by vacuum deposition of platinum group metals on the surface of highly oriented pyrolytic graphite (M/HOPG, M = Pt, Pd, Rh) at pressure of 10⁻⁶–10⁻⁴ mbar. Particular attention was focused on establishing the chemical state of the supported metal particles and carbon support using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Before treatment in NO₂, M/HOPG samples were characterized by scanning tunneling and/or scanning electron microscopy (STM and SEM). Upon interaction with NO₂, supported palladium and rhodium remained in the metallic state and, at the same time, exhibited catalytic activity in the oxidation of graphite. The process was accompanied by the destruction of ≥10–15 graphene layers with the penetration of metal particles deep into the carbon support. Rhodium was less active in the oxidation of graphite compared to palladium due to the filling of its surface with NO molecules arising from the dissociation of NO₂. When the samples with deposited platinum were treated in NO₂, the carbon support underwent minimal changes without disturbing its original structure. Platinum retained its metallic state when deposited on the surface of graphite annealed in vacuum and was oxidized to PtO and PtO₂ oxides on the surface activated by etching with argon ions. Based on the results obtained, a mechanism was proposed for the room temperature interaction of M/HOPG systems with NO₂.

Keywords: rhodium, palladium, platinum, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO₂, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning tunneling microscopy (STM), scanning electron microscopy (SEM)

ФОСФАТ ЦИРКОНИЯ КАК МНОГОРАЗОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР СИНТЕЗА 2-АРИЛХИНАЗОЛИН**-4(3H)-ОНОВ¹

© 2023 г. Touayba Ahl el haj^a, *, Khalid El Mejdoubi^a, **, Khadija Sadraoui^a,
Brahim Chafik EL idrissi^a, Brahim Sallek^b, ***

^aLaboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Science, University Ibn Tofail,
Kenitra, 14000 Morocco

^bNational School of Chemistry, Ibn Tofail University, Kenitra, 14000 Morocco

*e-mail: Touayba.ahlelhaj@gmail.com

**e-mail: khalid.elmejdoubi1@uit.ac.ma

***e-mail: sallek.brahim@uit.ac.ma

Настоящая работа посвящена изучению гетерогенных катализаторов на основе фосфатов в связи с тем, что Марокко обладает значительными мировыми запасами этого минерала. Природный и модифицированный фосфаты были успешно использованы во многих реакциях (конденсация Клайзена—Шмидта, селективная гидратация нитрилов и др.). Более детально исследован катализатор на основе фосфата циркония, его физико-химические параметры и применимость в каталитическом синтезе 2-арилхиназолин-4(3H)-онов с целью подбора катализатора, который имеет наибольшие экономические, экологические и технические преимущества.

Ключевые слова: гетерогенный катализатор, фосфат циркония, синтез 2-арилхиназолин-4(3H)-онов, физико-химические показатели, экономические, экологические и технические преимущества

DOI: 10.31857/S0453881123010112, EDN: KJHFCA

Phosphate of Zirconium as a Reusable Efficient Catalyst for the Synthesis of 2-Arylquinazolin-4(3H)-ones

Touayba Ahl el haj¹, *, Khalid El Mejdoubi¹, **, Khadija Sadraoui¹,
Brahim Chafik EL idrissi¹, and Brahim Sallek², ***

¹ Laboratory of Advanced Materials and Process Engineering, Faculty of Science, University Ibn Tofail, Kenitra, 14000 Morocco

² National School of Chemistry, Ibn Tofail University, Kenitra, 14000 Morocco

*e-mail: Touayba.ahlelhaj@gmail.com

**e-mail: khalid.elmejdoubi1@uit.ac.ma

***e-mail: sallek.brahim@uit.ac.ma

Our work is around the heterogeneous catalysts based on phosphate. This is all the more important as Morocco has a significant wealth of world reserves of this mineral. This application of natural phosphate alone or modified, has been successfully generalized to many reactions (Claisen Schmidt condensation, selective hydration of nitriles...). And more precisely, the zirconium phosphate catalyst, its physicochemical parameters and catalytic application in the synthesis of 2-arylquinazolin-4(3H)-ones have been studied in order to opt for the one that offers the most economic, ecological and technical advantages.

Keywords: heterogeneous catalyst, zirconium phosphate, synthesis of 2-arylquinazolin-4(3H)-ones, physico-chemical parameters, economic, ecological and technical advantages

¹ Полная версия статьи опубликована в журнале “Kinetics and Catalysis” 2022, № 6.

УДК 542.943

НОВЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ БЫСТРОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

© 2023 г. О. О. Гуль^а, *, П. Д. Поликарпова^а, **, А. В. Акопян^а, А. В. Анисимов^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра химии нефти и органического катализа, химический факультет, ГСП-1, Ленинские горы, 1-3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lesi00gul@gmail.com

**e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Впервые показана возможность использования молибденсодержащих катализаторов на основе SBA-15, синтезированных в одну стадию методом совместной конденсации, в процессе окисления различных сероорганических соединений. Состав и структура полученных материалов подтверждены набором современных физико-химических методов, таких как низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, ПЭМ, ИК-спектроскопия. Исследовано влияние количества активной фазы и условий проведения процесса на окисление модельной смеси дибензотиофена. Показано, что полученный катализатор работает как минимум в течение 4 циклов без значительной потери активности. Образец, содержащий 5 мас. % молибдена, позволяет достичь 100%-ной конверсии дибензотиофена за 5 мин в следующих условиях: 0.5 мас. % катализатора 5%Mo-SBA-15, мольное соотношение $H_2O_2 : S = 6 : 1$, $T = 80^\circ C$.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, дибензотиофен, окисление сернистых соединений, метод совместной конденсации, SBA-15

DOI: 10.31857/S0453881123010021, **EDN:** KGESVN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время поиск новых эффективных методов очистки топлив от серы представляет собой актуальную задачу в связи с тем, что сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, тиоэфиры, дисульфиды, дибензотиофены и их производные, являются источниками загрязнения экосистем, а также оказывают значительное влияние на здоровье человека [1–3]. Окислительное обессеривание — один из альтернативных гидроочистке методов удаления сернистых соединений из различных нефтяных фракций, который позволяет в мягких условиях при атмосферном давлении и температуре не выше $120^\circ C$ в присутствии окислителя удалять гетероароматические соединения серы, превращая их в соответствующие сульфоксиды и сульфоны без разруше-

ния связь углерод–сера [4]. Так как в процессе окислительного обессеривания неполярные серосодержащие соединения превращаются в полярные, они могут быть легко извлечены из смеси углеводородов методами экстракции или адсорбции [5]. Наибольшее распространение в качестве окислителей получили пероксид водорода [2], кислород [6], озон [7], органические пероксиды [8]. Пероксид водорода представляет широкий интерес для исследователей, так как единственный побочный продукт, образующийся в ходе реакции окисления — вода [9], при этом окисление пероксидом водорода протекает уже при $20–80^\circ C$ в отличие от кислорода, в присутствии которого необходимо нагревать реакционную смесь выше $130^\circ C$.

В литературе описано применение как гомогенных [10], так и гетерогенных [11] катализаторов пероксидного окислительного обессеривания, однако использование гомогенных систем вызывает трудности в связи со сложностями регенерации каталитической системы и отделения ее от реакционной смеси.

Как гетерогенные катализаторы окислительного обессеривания, хорошо изучены оксиды пе-

Сокращения и обозначения: ТЭОС — тетраэтоксисилан; MeSPh — метилфенилсульфид; ДБТ — дибензотиофен; БТ — бензотиофен; MeДБТ — 4-метилдибензотиофен; Me₂ДБТ — 4,6-диметилдибензотиофен; РСФА — рентгено-спектральный флуоресцентный анализ; РФА — рентгено-фазовый анализ; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; НПВО — нарушенное полное внутреннее отражение; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЈН — метод Баррета–Джойнера–Халенды.

реходных металлов, таких как молибден [12], вольфрам [13] и ванадий [14]. В присутствии окислителя оксиды образуют активные пероксо-комплексы, которые за счет нуклеофильной атаки атома серы окисляют серосодержащий субстрат до соответствующего сульфона [15]. Применение чистых оксидов металлов в качестве катализаторов окисления сернистых соединений имеет свои недостатки: низкие значения площади поверхности оксидов, что ведет к длительному времени проведения процесса; агрегация частиц в присутствии пероксида водорода [16], приводящая к уменьшению количества доступных активных центров; высокий расход оксида металла. В связи с этим оксиды металлов необходимо диспергировать по поверхности носителя.

В литературных источниках описано использование мезопористых материалов [17], цеолитов [18], пористых ароматических каркасов (PAF) [19], оксидов переходных металлов, таких как молибден, вольфрам, ванадий [20], углеродных материалов [21], металлоорганических каркасов (MOF) [22], силикоалюмофосфатов (SAPO) [23], модифицированного медицинского камня (MMS) [24] в роли носителей для катализаторов окислительного обессеривания. Известно, что мезопористая структура цеолитов препятствует транспорту объемных ароматических сероорганических соединений в реакциях окислительного обессеривания, что ограничивает их применение в процессах удаления сернистых соединений [25]. Таким образом, популярность приобретают мезопористые носители, такие как HMS [26], SBA-15 [27], MCM-41 [28], а также кубический мезопористый KIT-6 [29], имеющие диаметр пор, соответствующий размеру молекул сероорганических соединений.

Ранее нами было показано, что SBA-15 может быть эффективным носителем для катализаторов окислительного обессеривания [30]. Однако нанесение оксида молибдена методом пропитки требует дополнительной стадии синтеза, что повышает стоимость катализатора.

Известно, что молибденсодержащий катализатор на основе SBA-15 можно получить в одну стадию методом соконденсации [31]. В настоящей работе, посвященной окислительному обессериванию модельных смесей серосодержащих соединений, были синтезированы и исследованы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15, приготовленные вышеуказанным методом. Синтезированный катализатор обеспечивает высокую скорость окисления сероорганических соединений, таких как ДБТ и его производные. В присутствии 5%Mo-SBA-15 требуется всего 5 мин (условия окисления: 0.5 мас. % катализатора, мольное отношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$, $T = 80^\circ\text{C}$) для достижения полной конверсии мо-

дельной смеси на основе ДБТ с использованием в качестве окислителя пероксида водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза мезопористого носителя SBA-15 и молибденсодержащих катализаторов применяли следующие реагенты: тетраэтоксисилан (ТЭОС, 98%, “Sigma-Aldrich”), симметричный триблок-сополимер Pluronic P123, $(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$, “Sigma-Aldrich”), соляная кислота (HCl, 37%, “Сигма-Тэк”), гептамолибдат аммония $((\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, 99%, “Sigma-Aldrich”). В качестве окислителя был использован пероксид водорода (H_2O_2 , 50%, “Prime-Chemicals-Group”).

Модельные смеси состояли из метилфенилсульфида (MeSPh, 98%, “Sigma-Aldrich”), дибензотиофена (ДБТ, 98%, “Sigma-Aldrich”), бензотиофена (БТ, “Sigma-Aldrich”), 4-метилдибензотиофена (MeДБТ, 96%, “Sigma-Aldrich”), 4,6-диметилдибензотиофен (Me₂ДБТ), растворенных в додекане (99%, “Sigma-Aldrich”). Содержание серы в модельных смесях — 500 ppm.

Синтез мезопористых носителей и катализаторов

Синтез SBA-15 проводили по стандартной методике, описанной в работе [30].

Синтез катализатора 5%Mo/SBA-15 методом пропитки. Нанесение оксида молибдена на SBA-15 осуществляли методом пропитки по влагеомкости. При перемешивании к раствору гептамолибдата аммония (0.04632 г) добавляли 1 г носителя. Смесь перемешивали на роторном испарителе в течение 2 ч при 60°C , затем сушили при температуре $80\text{--}110^\circ\text{C}$ в течение 16 ч. Образец переносили в муфельную печь и прокаливали при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Синтез катализатора X%Mo-SBA-15 методом соконденсации. Mo-SBA-15 был синтезирован аналогично методике, представленной в [31]. 3 г Pluronic-123 было растворено в 100 г дистиллированной воды, содержащей 6.1 г 35 мас. % HCl, при температуре 40°C и постоянном перемешивании в течение 1 ч. Затем к приготовленному раствору добавляли 0.1081–0.4908 г водного раствора гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор перемешивали 3 ч. Затем в реакционную смесь прикапывали 8.5 г ТЭОС. После перемешивания при 40°C в течение 24 ч смесь переносили в автоклав и выдерживали при 100°C в течение 24 ч. На этом этапе окраска раствора изменялась с желтого на голубой, что указывает на частичное восстановление молибдена. Полученный осадок промывали, фильтровали, сушили в температурном интервале $80\text{--}110^\circ\text{C}$ в течение 16 ч и прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 5 ч при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Аналитическое оборудование

Содержание молибдена в синтезированных образцах определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА) на рентгеновском флуоресцентном волновом спектрометре ARL PERFORM'X ("Thermo Fisher Scientific", New Wave, США).

ИК-спектры полученных образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR200 ("Thermo Scientific", США) в диапазоне частот 4000–500 см^{-1} методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при использовании кристалла ZnSe.

Исследование пористой структуры катализаторов проводили на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02 t) ("Micromeritics", США) при 77 К. В течение 12 ч образцы дегазировали при температуре 350°C и давлении 3×10^{-3} атм. По модели БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$ была определена удельная поверхность образцов. Общий объем пор был рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер–Халенда) при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) выполняли на микроскопе JEM-2100 ("JEOL", Япония) с напряжением электронной трубки 200 кВ.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на рентгеновском дифрактометре: рентгеновский источник Rotaflex RU-200, широкоугольный гониометр D/MAX-B ("Rigaku", Япония). Режим работы источника – 50 кВ 100 мА, съемку вели в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне 0.5° – 5° по 2θ с шагом 0.04° и скоростью $2^\circ/\text{мин}$.

Методика окисления модельных смесей

Активность синтезированных катализаторов была исследована в процессе окислительного обессеривания модельных смесей различного состава в стеклянных реакторах при атмосферном давлении в интервале температур от 40 до 80°C в течение 5–30 мин. В качестве модельных смесей были использованы растворы сероорганических соединений, таких как метилфенилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен в додекане. К 5 мл модельной смеси добавляли 0.0094–0.0375 г (0.25–1 мас. % от массы реакционной смеси) катализатора и 0.007–0.02 мл 50%-ного раствора пероксида водорода, полученную смесь перемешивали со скоростью 700 об/мин. После окисления модельную смесь отделяли от окислительно-каталитической смеси декантированием и анализировали продукты реакции методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000М ("Хро-

матэк", Россия; пламенно-ионизационный детектор; колонка Zebron; $L = 30$ м; $d = 0.32$ мм; жидкая фаза ZB-1) при программировании температуры от 150 до 250°C (газ-носитель – азот). Хроматограммы записывали и анализировали с помощью программы Chromatech Analytic 1.5.

Реакции окисления с целью получения достоверного результата проводили по три раза. Погрешность эксперимента не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики

Для сравнения влияния способа синтеза молибденсодержащих катализаторов на их активность в окислительном обессеривании в настоящей работе было использовано два способа нанесения оксида молибдена на SBA-15 – традиционным методом пропитки (обозначен в работе 5%Mo/SBA-15) и путем соконденсации на стадии синтеза мезопористого носителя (обозначены в работе X%Mo-SBA-15, где X – массовое содержание молибдена).

Пористая структура синтезированных молибденсодержащих катализаторов на основе SBA-15 была охарактеризована методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Из полученных данных (рис. 1) видно, что нанесение оксида молибдена методом пропитки не ведет к существенным изменениям структуры катализатора. Изотерма N_2 синтезированных носителей и катализаторов в области между 0.4 и 0.8 отражает стадию капиллярной конденсации, характерную для мезопористых структур. В случае катализаторов,

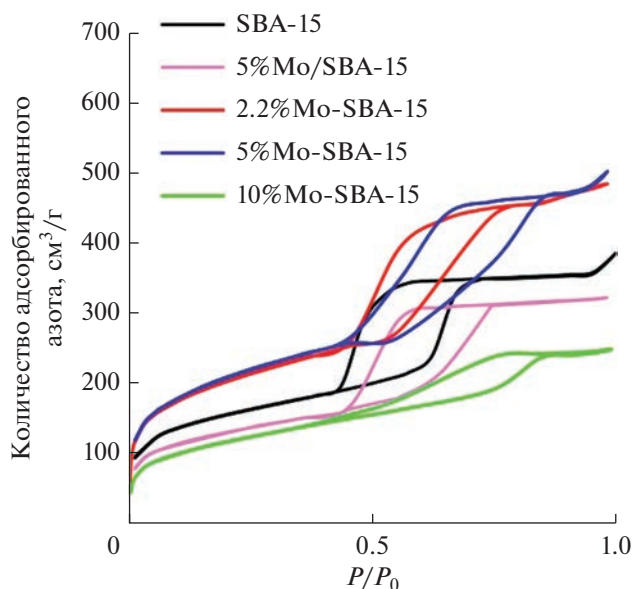


Рис. 1. Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Таблица 1. Экспериментальные параметры носителя и синтезированных катализаторов

Образец	Содержание металла, мас. %	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, Å
SBA-15	0	682	0.68	48
5%Mo/SBA-15	4.91	643	0.65	43
2.2%Mo-SBA-15	2.18	737	0.71	50
5%Mo-SBA-15	4.85	715	0.68	52
10%Mo-SBA-15	10.72	483	0.48	44

приготовленных соконденсацией, при увеличении содержания молибдена в структуре изменяется форма и ширина петли гистерезиса, что, по-видимому, является следствием незначительного искажения структуры катализатора.

Удельная площадь поверхности катализатора, полученного методом пропитки, уменьшается по сравнению с чистым носителем SBA-15 (табл. 1), так как в этом случае поверхность мезопористого носителя экранируется оксидом молибдена. При нанесении 2.2 и 5 мас. % металла в виде оксида методом соконденсации получают сравнимые площади поверхности катализатора и чистого носителя SBA-15. Такой подход к синтезу катализатора позволяет сохранить высокую площадь поверхности, что в свою очередь также способствует повышению эффективности диффузии субстрата и окислителя к активным центрам катализатора. При повышении количества молибдена до 10 мас. % площадь поверхности 10%Mo-SBA-15

уменьшается и достигает 483 м²/г, что может быть связано с забивкой пор оксидом молибдена [31].

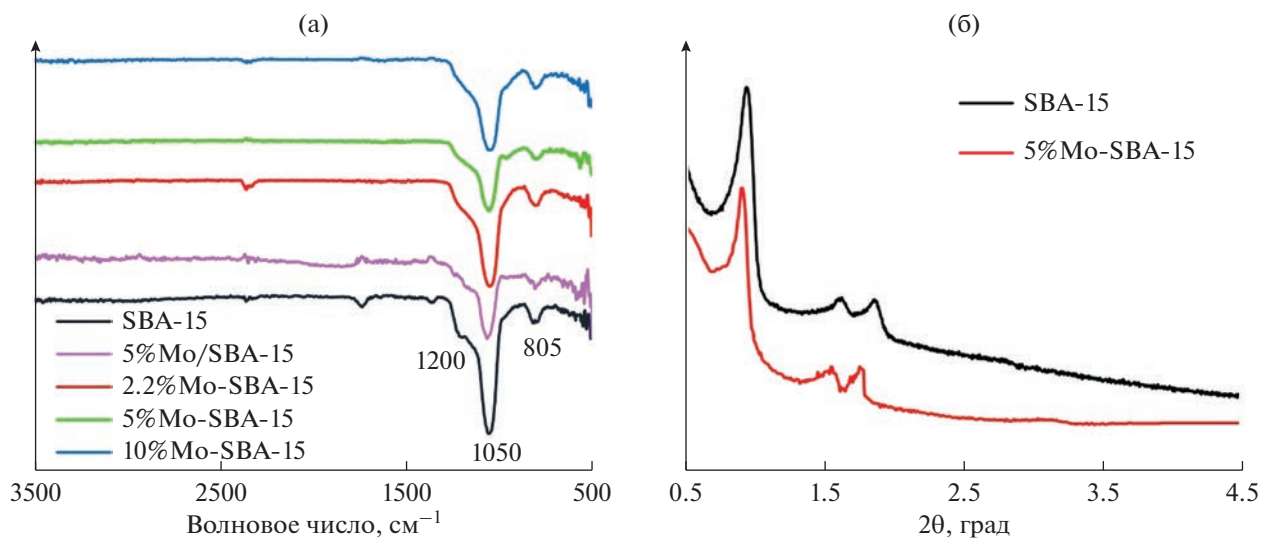
Молибденсодержащие катализаторы и носитель SBA-15 были исследованы методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2а). Интенсивность полосы поглощения, отвечающей за связь Si–O–H (1200 см^{−1}), уменьшается в присутствии молибдена, что свидетельствует об экранировании поверхности носителя оксидом молибдена. Полосы поглощения, обнаруженные в областях 1050 и 805 см^{−1}, соответствуют симметричным и асимметричным колебаниям Si–O–Si [32]. Органический темплат, используемый в синтезе, был полностью удален, что подтверждается отсутствием пиков в ИК-спектрах при 3000 см^{−1} [33].

Метод РФА применяли для подтверждения отсутствия отдельной фазы оксида молибдена(VI) в структуре катализатора. На дифрактограмме РФА на низких углах (рис. 2б) присутствует сильный характерный дифракционный пик около 1.5°, который связан с типом симметрии *P6mm* гексагональной решетки пор в SBA-15 [34]. Сравнение дифрактограммы чистого SBA-15 и модифицированного образца подтверждает, что SBA-15 был функционализирован без деформирования.

Катализаторы 5%Mo/SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 были также исследованы методом ПЭМ (рис. 3). Полученные микрофотографии свидетельствуют о сохранении у образцов высокоупорядоченной мезопористой структуры и сети параллельных каналов.

Окисление модельных смесей

Синтезированные катализаторы исследовали в процессе окисления модельной смеси, пред-


Рис. 2. ИК-Фурье спектры катализаторов на основе SBA-15 (а), РФА-спектры катализаторов SBA-15 и 5%Mo-SBA-15 (б).

ставляющей собой раствор ДБТ в додекане, с содержанием серы 500 ppm. В результате окисления ДБТ превращается в соответствующий сульфон

(схема 1). В работе образование одного продукта реакции – сульфона – подтверждено методом газовой хроматографии.

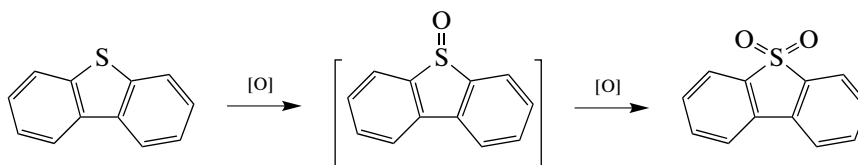


Схема 1. Схема окисления ДБТ.

Сравнение каталитических свойств синтезированных образцов (рис. 4а) показало, что катализаторы, полученные соконденсацией, активнее приготовленных методом пропитки. Наибольшая конверсия ДБТ зафиксирована в присутствии

5%Mo-SBA-15. Содержание молибдена 2.2 мас. % оказывается недостаточным для достижения конверсии ДБТ более 89% в выбранных условиях. При увеличении количества молибдена до 10 мас. % конверсия падает. Это может быть связано с тем,

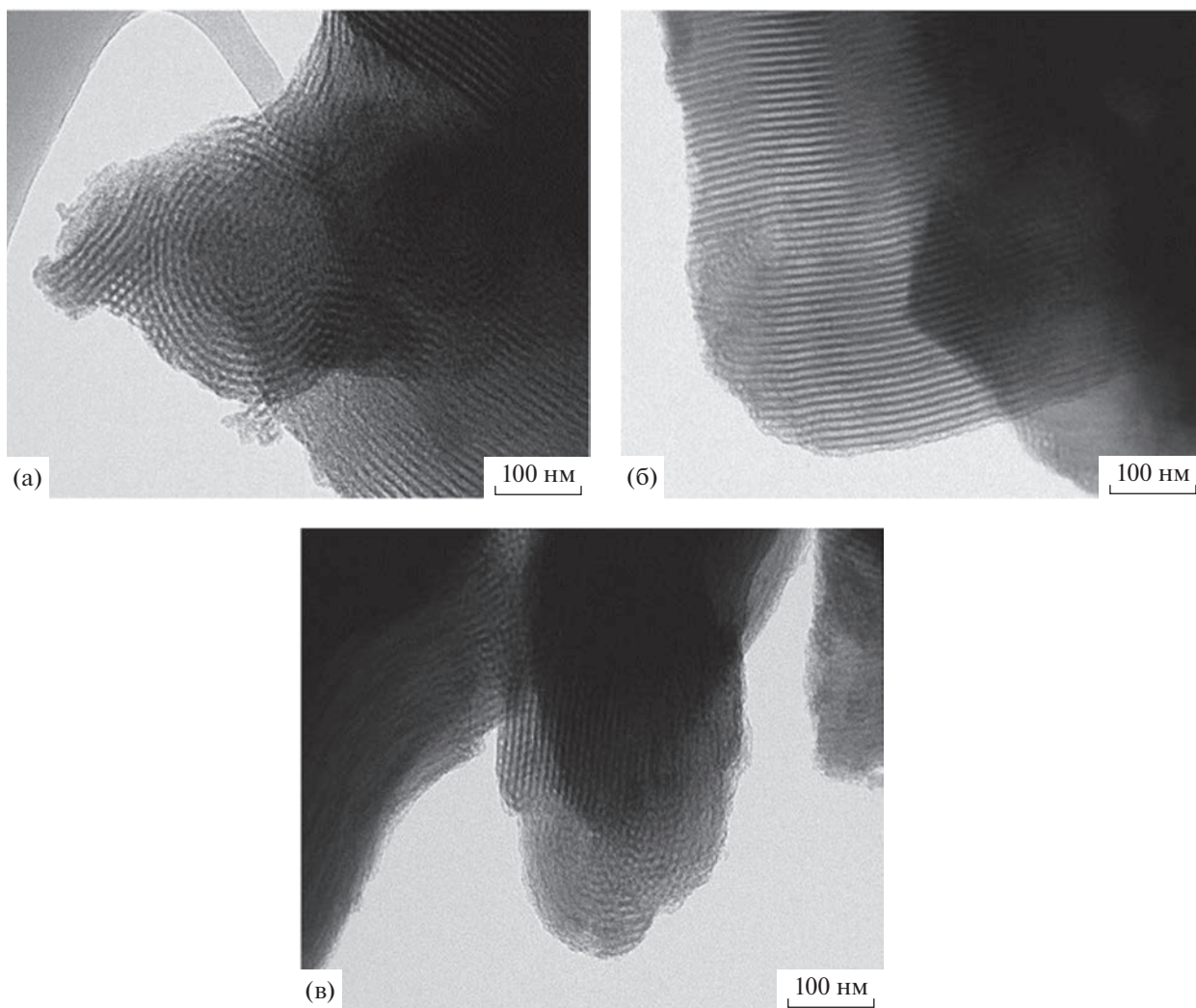


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ носителя SBA-15 (а) и катализаторов 5%Mo/SBA-15 (б) и 5%Mo-SBA-15 (в).

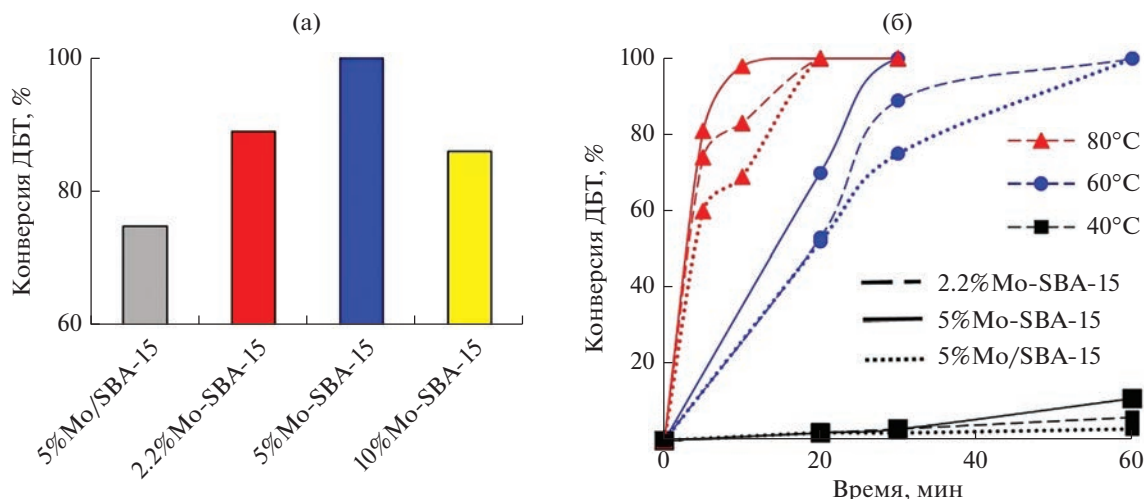


Рис. 4. Влияние метода синтеза катализаторов (а) и температуры и времени реакции (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$, $T = 80^\circ\text{C}$, 0,5 мас. % катализатора, 10 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$, 0,5 мас. % катализатора (б).

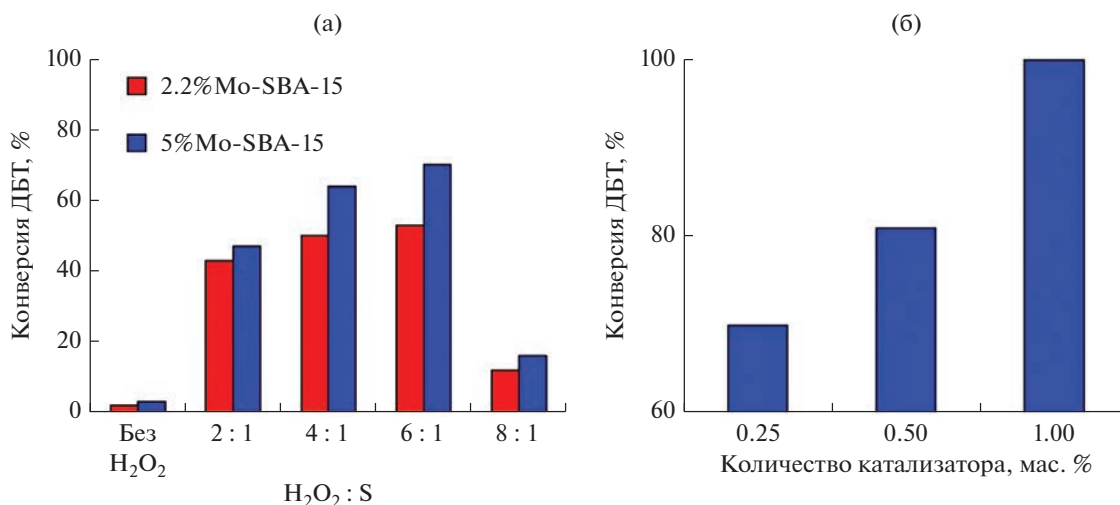


Рис. 5. Влияние количества пероксида водорода (а) и катализатора 5%Mo-SBA-15 (б) на конверсию ДБТ. Условия окисления: $T = 60^\circ\text{C}$, 0,5 мас. % катализатора, 20 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$, $T = 80^\circ\text{C}$, 5 мин (б).

что в присутствии молибдена скорость разложения пероксида водорода растет, и, как следствие, скорость окисления ДБТ снижается.

Из рис. 4б видно, что при повышении температуры от 40 до 60°C конверсия ДБТ резко увеличивается из-за возрастания скорости диффузии субстрата к активным центрам катализатора, что согласуется с литературными данными [35]. При 60°C за 30 мин катализаторы позволяют достичь 100%-ной конверсии ДБТ. При дальнейшем повышении температуры до 80°C реакция резко ускоряется, и за 10 мин в присутствии 0,5 мас. % катализатора 5%Mo-SBA-15 удается практически полностью окислить ДБТ. Важно отметить, что образец, полученный путем пропитки, проявляет

меньшую активность по сравнению с теми, что были синтезированы методом соконденсации, независимо от температуры реакции.

На рис. 5а показано, как количество пероксида водорода влияет на конверсию ДБТ в присутствии катализаторов с различным содержанием активной фазы. Наибольшей степени окисления ДБТ возможно достичь за 20 мин при 6-ти кратном избытке окислителя. При большем добавлении пероксида водорода конверсия ДБТ снижается, поскольку при таком количестве воды, которое содержится в 50%-ном растворе пероксида водорода, гидрофильный катализатор начинает слипаться, что препятствует дальнейшему протеканию реакции [35]. В отсутствие пероксида во-

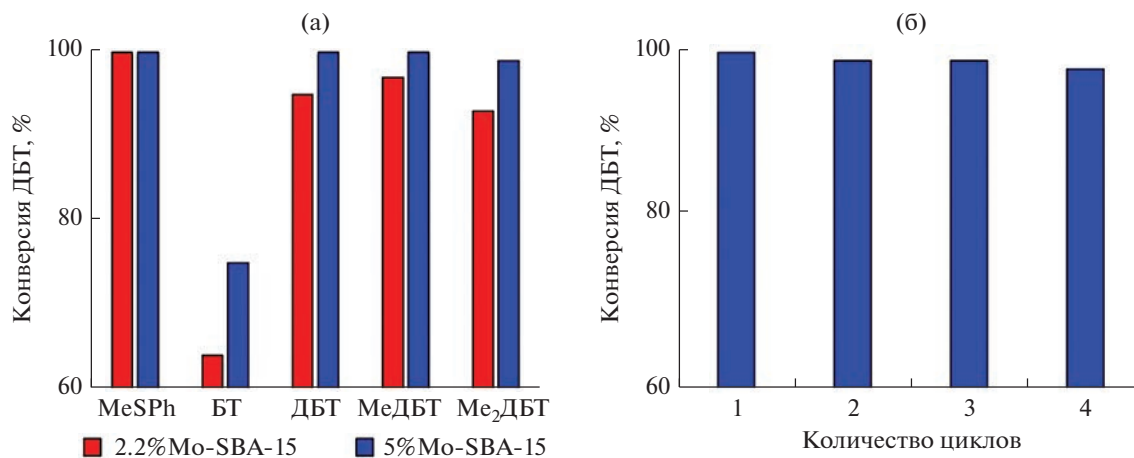


Рис. 6. Конверсия сероорганических соединений различного строения в присутствии катализаторов 2.2% Mo-SBA-15 и 5% Mo-SBA-15 (а); стабильность работы катализатора в реакции окисления ДБТ в течение нескольких циклов реакции–регенерации (б). Условия окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$ (а), $T = 80^\circ\text{C}$, 1 мас. % катализатора, 5 мин (а); $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$, $T = 80^\circ\text{C}$, 0.5 мас. % катализатора, 5 мин (б).

дорода наблюдается небольшая конверсия ДБТ, связанная с сорбцией дибензотиофена в порах катализатора. Методом газовой хроматографии также подтверждено, что в данных условиях, когда окислитель отсутствует, окисления ДБТ до оксида или сульфона не происходит.

Уменьшение количества катализатора приводит к снижению конверсии (рис. 5б), что может быть связано с недостатком пероксокомплексов, образующихся в окислительно-каталитической системе в течение 5 мин. При увеличении содержания катализатора до 1 мас. % конверсия ДБТ достигает 100% уже за 5 мин реакции. Это дает возможность сделать вывод о получении эффективного катализатора окислительного обессеривания.

Активность катализаторов 2.2% Mo-SBA-15 и 5% Mo-SBA-15 изучена в процессе окисления модельных смесей, в состав которых входят сероорганические соединения различного строе-

ния: метилфенилсульфид (MeSPh), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), 4-метилдибензотиофен (МеДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофен (Ме₂ДБТ). Показано, что она падает в ряду MeSPh > ДБТ > МеДБТ > Ме₂ДБТ > БТ (рис. 6а). Самая низкая конверсия была достигнута при окислении бензотиофена, в молекуле которого электронная плотность на атоме серы наименьшая [36], что является решающим фактором в окислении.

Известно, что сульфоны, образующиеся в процессе окисления, могут сорбироваться в порах катализатора [37]. С целью предотвращения дезактивации сульфонами катализатор 5% Mo-SBA-15 регенерировали путем отделения от реакционной смеси с последующим отжигом при 550°C для удаления сульфонов. В течение 4 циклов активность катализатора оставалась практически неизменной (рис. 6б).

В табл. 2 приведены сравнительные данные об активности различных катализаторов, содержа-

Таблица 2. Сравнение активности катализаторов в окислительном обессеривании модельной смеси на основе ДБТ

Катализатор	Окислитель	[O]/S (мольн.)	T , $^\circ\text{C}$	$m_{\text{кат}}$ (г)/ $V_{\text{мод.см.}}$ (мл)	t , мин	Конверсия, %	Ссылки
Mo/MCM-41	H_2O_2	10 : 1	60	0.008	120	100	[20]
Mo/SAPO-11	H_2O_2	10 : 1	60	0.003	240	>99	[23]
Mo/MMS	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4^{\text{a}}$	3 : 1	103	0.025	62	98	[24]
Mo/SBA-15	H_2O_2	6 : 1	60	0.008	30	100	[30]
$\text{MoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ -550	ТВНР ^б	3 : 1	80	0.007	60	100	[38]
Mo-SBA-15	H_2O_2	6 : 1	80	0.008	5	100	Настоящая работа

^a C₆H₁₂O₄ – пероксид циклогексана. ^б ТВНР – *трет*-бутилгидропероксид.

щих оксид молибдена, в окислительном обессеривании. Основным преимуществом катализатора, синтезированного в настоящей работе, является высокая скорость реакции в его присутствии. Уже за 5 мин окисления удается добиться 100%-ной конверсии ДБТ. Кроме того, его приготовление происходит в отсутствие стадии нанесения оксида металла на носитель, поскольку оксид молибдена вносится напрямую методом соконденсации в процессе синтеза SBA-15, что позволяет получать катализатор в одну стадию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые в окислении сернистых соединений были использованы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15, полученные путем одностадийного синтеза методом соконденсации. Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота доказано, что молибденсодержащие катализаторы, синтезированные путем совместной конденсации, не уступают по своим текстурным характеристикам материалам на основе SBA-15, приготовленным традиционным способом. Изучено влияние на конверсию дибензотиофена в реакции его окисления таких параметров, как способ получения катализатора, температура и время реакции, количество окислителя и катализатора. Выбраны оптимальные условия для полного превращения ДБТ в сульфон в присутствии синтезированного катализатора 5%Mo-SBA-15: 5 мин, 0.018 г катализатора (0.5 мас. %), мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 6 : 1$, 80°C. Показано, что наиболее активный катализатор 5%Mo-SBA-15 работает как минимум в течение 4 циклов без значительной потери активности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания “Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья” №121031300092-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Jiang W., Zhu W., Zhu W., L. H., Guo T. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 424. P. 261.
2. Ahmed G.S., Jarullah A.T., Al-tabbakh B.A. // J. Clean. Prod. 2020. V. 257. P. 120436.
3. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X., Y., G.J. // Taiw. Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 84.

4. Mjalli F.S., Ahmed O.U., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., AlNashef I.M. // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30. № 4. P. 337.
5. Li X., Zhang J., Zhou F., Wang Y., Yuan X., Wang H. // Mol. Catal. 2018. V. 452. P. 93.
6. Gao Y., Gao R., Zhang G., Zheng Y., Zhao J. // Fuel. 2018. V. 224. P. 261.
7. Акопян А.В., Григорьев Д.А., Поликарпова П.Д., Есеева Е.А., Литвинова В.В., Анисимов А.В. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 582.
8. Zhang Y., Li G., Kong L., Lu H. // Fuel. 2018. V. 219. P. 103.
9. Liu W., Li T., Yu G., Wang J., Zhou Z., Ren Z. // Fuel. 2020 V. 265. P. 116967.
10. Ding J., Zhang Y., Wang R. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 19. P. 7363.
11. Брыжун А.А., Буряк А.К., Гантман М.Г., Зеликман В.М., Шилина М.И., Тарханова И.Г. // Кинетика и Катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 688.
12. Deng C., Wu P., Zhu L., He J., Tao D.J., Lu L., He M., Hua M., Li H., Zhu W. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 20. P. 100680.
13. Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., Li H. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. № 2. P. 1085.
14. Piscopo C.G., Granadeiro C.M., Balula S.S., Bošković D. // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 19. P. 4721.
15. Rivoira L., Martínez M.L., Anunziata O., Beltramone A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 254. P. 96.
16. Wang C., Chen Z., Yao X., Jiang W., Zhang M., Li H., Liu H., Zhu W., Li H. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 62. P. 39383.
17. Shen D., Dai Y., Han J., Gan L., Liu J., Long M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 332. P. 563.
18. Du Q., Guo Y., Wu P., Liu H., Chen Y. // Micropor. Mesopor. Mater. 2019. V. 275. P. 61.
19. Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 45. P. 20562.
20. Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 10. P. 10898.
21. Dizaji A.K., Mokhtarani B., Mortaheb H.R. // Fuel. 2019. V. 236. P. 717.
22. Zhang X. min, Zhang Z., Zhang B., Yang X., Chang X., Zhou Z., Wang D.H., Zhang M.H., Bu X.H. // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 256. P. 117804.
23. Yang G., Zhang X., Yang H., Long Y., Ma J. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 532. P. 92.
24. Qiu L., Cheng Y., Yang C., Zeng G., Long Z., Wei S., Zhao K., Luo L. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 21. P. 17036.
25. Yang G., Han J., Liu Y., Qiu Z., Chen X. // Chin. J. Chem. Eng. 2020. V. 28. № 9. P. 2227.
26. Wang F., Xiao K., Shi L., Bing L., Han D., Wang G. // React. Chem. Eng. 2021. V. 6. № 2. P. 289.
27. Ribeiro S.O., Duarte B., de Castro B., Granadeiro C.M., Balula S.S. // Materials (Basel). 2018. V. 11. № 7. P. 1196.

28. Pham X.N., Pham T.D., Nguyen B.M., Tran H.T., Pham D.T. // *J. Chem.* 2018. V. 2018. P. 841860.
29. Wang B., Dai B., Kang L., Zhu M. // *Fuel*. 2020. V. 265. P. 117029.
30. Akopyan A., Polikarpova P., Gul O., Anisimov A., Karakhanov E. // *Energy Fuels*. 2020. V. 34. № 11. P. 14611.
31. Lin C., Tao K., Yu H., Hua D., Zhou S. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 11. P. 4010.
32. Melero J.A., Iglesias J., Arsuaga J.M., Sainz-pardo J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 331. P. 84.
33. Anirudhan T.S., Varghese S., Manjusha V. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 192. P. 950.
34. Eseva E.A., Lukashov M.O., Cherednichenko K.A., Levin I.S., Akopyan A.V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 39. P. 14154.
35. Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Arzyaeva N.V., Anisimov A.V., Maslova O.V., Senko O.V., Efremenko E.N. // *ACS Omega*. 2021. V. 6. № 41. P. 26932.
36. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 9. P. 344.
37. Estephane G., Lancelot C., Blanchard P., Toufaily J., Hamiye T., Lamonier C. // *RSC Adv*. 2018. V. 8. № 25. P. 13714.
38. Chen K., Zhang X.M., Yang X.F., Jiao M.G., Zhou Z., Zhang M.H., Wang D.H., Bu X.H. // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 238. P. 263.

New Molybdenum-Containing Mesoporous Catalysts for Fast Oxidation of Sulfur-Containing Substrates

O. O. Gul¹ *, P. D. Polikarpova¹ **, A. V. Akopyan¹, and A. V. Anisimov¹

¹*Lomonosov Moscow State University, Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis,
Faculty of Chemistry, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: lesi00gul@gmail.com

**e-mail: polikarpova@petrol.chem.msu.ru

The possibility of using molybdenum-containing catalysts based on SBA-15 synthesized in one stage by the co-condensation method were used in the process of oxidation of various organosulfur compounds for the first time. The composition and structure of the obtained materials are reliably confirmed by a set of modern physicochemical methods: low-temperature nitrogen adsorption/desorption, XRD, TEM, IR spectroscopy. The effect of the amount of the active phase and influence of the conditions of the process on the oxidation of a model mixture of dibenzothiophene was investigated. It was shown that obtained catalyst continues to retain its activity at least during 4 cycles without significant loss of activity. The synthesized catalyst containing 5 wt % of molybdenum makes it possible to achieve 100% conversion of dibenzothiophene in 5 minutes under the following conditions: 0.5 wt % 5%Mo-SBA-15, H₂O₂ : S = 6 : 1 (mol.), T = 80°C.

Keywords: Oxidative desulfurization, DBT, oxidation of sulfur compounds, co-condensation method, SBA-15

УДК 544.478.41;544.478.6

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ 1,3,5-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА И 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА НА МЕДНО-АЛЮМИНИЕВОМ ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© 2023 г. А. Л. Нуждин^{a, *}, И. А. Щурова^{a, b}, М. В. Бухтиярова^a, П. Е. Плюснин^c,
Н. А. Алексеева^{a, b}, С. В. Сысолятин^b, Г. А. Бухтиярова^a

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

^bФБГУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,
ул. Социалистическая, 1, Бийск, 659322 Россия

^cФБГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: anuzhdin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Исследованы каталитические свойства медно-алюминиевого оксидного катализатора, приготовленного на основе двойного слоистого гидроксида, в гидрировании 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) в проточном реакторе. Реакцию проводили при температуре 120°C, общем давлении 30 бар и концентрации субстрата 0.10–0.15 М, используя метанол в качестве растворителя. 1,3,5-Триаминобензол (ТАБ) и 2,4,6-триаминотолуол (ТАТ) выделяли из реакционной смеси в виде двойных солей с серной кислотой $\text{ТАБ} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{ТАТ} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, выход которых составил 92 и 98% соответственно. При исходной концентрации тринитроарена 0.10 М гидролиз солей триаминобензолов позволил синтезировать флороглюцин и метилфлороглюцин с выходом 78 и 91%. Увеличение концентрации до 0.15 М снижает выход до 71 и 88% соответственно. Согласно данным термического анализа наблюдаемые различия в выходах солей триаминобензолов и полифенолов объясняются образованием разного количества смолоподобных побочных продуктов на поверхности катализатора в ходе гидрирования тринитроарена. При гидрировании ТНТ количество смол меньше, что приводит к более высоким выходам $\text{ТАТ} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ и метилфлороглюцина. Вероятно, это связано с наличием электронодонорного метильного заместителя, который замедляет поликонденсацию молекул ТАТ.

Ключевые слова: гидрирование, медно-алюминиевый оксидный катализатор, 1,3,5-тринитробензол, 2,4,6-тринитротолуол, триаминобензолы, производные флороглюцина, проточный реактор

DOI: 10.31857/S0453881123010045, **EDN:** KNAEGN

ВВЕДЕНИЕ

Флороглюцин (1,3,5-тригидроксibenзол) и его структурные аналоги находят широкое применение в различных областях химической промышленности. Флороглюцин используется в качестве исходного компонента для синтеза лекарственных препаратов, обладающих широким

спектром фармацевтической активности [1–6], эпоксидных смол, красителей и ряда других ценных продуктов тонкого органического синтеза [7–9]. Метилфлороглюцин (2,4,6-тригидрокситолуол) также представляет интерес для получения фармацевтических препаратов [2]; исследуется как основа для получения азокрасителей и пигментов [9].

Промышленный способ производства флороглюцина включает окисление 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) хромовой смесью до 2,4,6-тринитробензойной кислоты с последующим декарбоксилированием в 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), который затем восстанавливают стехиометриче-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; ДТА – дифференциальный термический анализ; ТГ – термогравиметрия; ДТГ – дифференциальная термогравиметрия; МС – масс-спектрометрия; ТНБ – 1,3,5-тринитробензол; ТНТ – 2,4,6-тринитротолуол; ТАБ – 1,3,5-триаминобензол; ТАТ – 2,4,6-триаминотолуол; ДСГ – двойной слоистый гидроксид.

скими количествами восстановительных реагентов (таких как Fe или Sn в соляной кислоте) до 1,3,5-триаминобензола (ТАБ). Гидролиз последнего в кислой среде приводит к целевому продукту [7, 9, 10]. Традиционный метод синтеза метилфлороглюцина также основан на восстановлении ТНТ до 2,4,6-триаминотолуола (ТАТ) с использованием Fe/HCl или Sn/HCl и последующем гидролизе [9, 10]. Однако применение данных восстановителей сопровождается образованием большого количества отходов [11–13]. Каталитическое гидрирование тринитробензолов газообразным водородом, несомненно, более эффективный и экологически безопасный способ получения 1,3,5-триаминобензолов [14–26]. Метилфлороглюцин также может быть синтезирован из флороглюцина по реакции Вильсмайера–Хаака с последующим восстановлением [2], однако такой подход является нерациональным и дорогим.

На сегодняшний день гидрирование тринитроароматических соединений (1,3,5-тринитробензола, 2,4,6-тринитротолуола и 2,4,6-тринитробензойной кислоты) как правило было реализовано в присутствии катализаторов на основе платиновых металлов, таких как Pd/C [14–22], Pt/C [14] и Pd/Al₂O₃ [22, 23] или никеля Ренея [24–26]. Однако большим недостатком Pd- и Pt-содержащих катализаторов является их высокая стоимость и низкая доступность [12], тогда как Ni Ренея пиррофорен, что в сочетании с использованием легковоспламеняющихся жидкостей (растворителей) и тринитробензолов делает процесс потенциально опасным, особенно при масштабировании. Следовательно, поиск недорогих, безопасных и при этом эффективных катализаторов гидрирования тринитробензолов на основе неблагородных металлов представляет как научный, так и практический интерес. Следует также отметить, что в подавляющем большинстве работ гидрирование производных 1,3,5-тринитробензола проводили в периодическом режиме в автоклавных реакторах [14–20, 24–26]. Между тем, применение проточных систем повышает производительность, обеспечивает более точный контроль технологических параметров, позволяя минимизировать накопление побочных продуктов, исключает проблемы с отделением и рециркуляцией катализатора, облегчает масштабирование, снижает затраты на очистку оборудования, уменьшает контакт персонала с вредными веществами, что в совокупности делает такие процессы более безопасными и привлекательными для внедрения [27–29].

Гетерогенные медные катализаторы обеспечивают селективное гидрирование нитрогруппы до аминогруппы в различных нитроаренах [12, 30, 31]. В нашей предыдущей публикации было показано, что смешанные Cu–Al-оксиды, полученные на основе двойных слоистых гидроксидов (ДСГ)

[31–33], являются эффективными катализаторами гидрирования тринитробензолов до соответствующих триаминобензолов в проточном режиме [31]. В настоящей работе изучена стабильность медно-алюминиевого оксидного катализатора оптимального состава в гидрировании ТНБ и ТНТ. Исследование образцов отработанных катализатора методом термического анализа позволило предположить возможный механизм их дезактивации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора

ДСГ с мольным отношением Cu : Al = 1 : 1 был приготовлен соосаждением смеси нитрата меди(II) и нитрата алюминия при pH 9.0 и 70°C, с использованием раствора NaOH и Na₂CO₃ ($[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{Al}^{3+}] = 0.86$, $[\text{OH}^-] = 1.6([\text{Al}^{3+}] + [\text{Cu}^{2+}])$) в качестве осаждающего агента. “Старение” полученной суспензии проводили при 70°C в течение 2 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали горячей водой и сушили 14 ч при 110°C. Синтезированный ДСГ прокаливали при 650°C в течение 4 ч, что приводит к образованию Cu–Al смешанного оксида (далее обозначен как CuAlO_x) [31–33].

Физико-химические методы исследования

Химический анализ на содержание меди и алюминия выполняли с применением оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 4300 DV (“Perkin Elmer”, США). Текстуальные характеристики катализатора исследовали на установке ASAP 2400 (“Micromeritics”, США), основываясь на изотермах низкотемпературной (–196°C) адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (“Bruker”, Германия), используя CuK_α-излучение. Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния, ОКР) металлической меди оценивали с помощью уравнения Шеррера. Термический анализ образцов катализатора выполняли на приборе STA 449F1 Jupiter, оборудованном масс-спектрометром QMS 403DAëolos (“NETZSCH”, Германия).

Каталитическое гидрирование

Каталитическое гидрирование тринитроаренов осуществляли в проточной установке H-Cube Pro™ (“Thalesnano”, Венгрия), оборудованной реакторами из нержавеющей стали CatCart®70 (толщина каталитического слоя – 64 мм, внутренний диаметр – 4 мм) [31–34]. До начала реакции катализатор (470 мг в виде гранул 0.25–0.50 мм) восстанавливали в смеси водород/метанол (99.8%, J.T. Baker) при температуре 120°C в течение

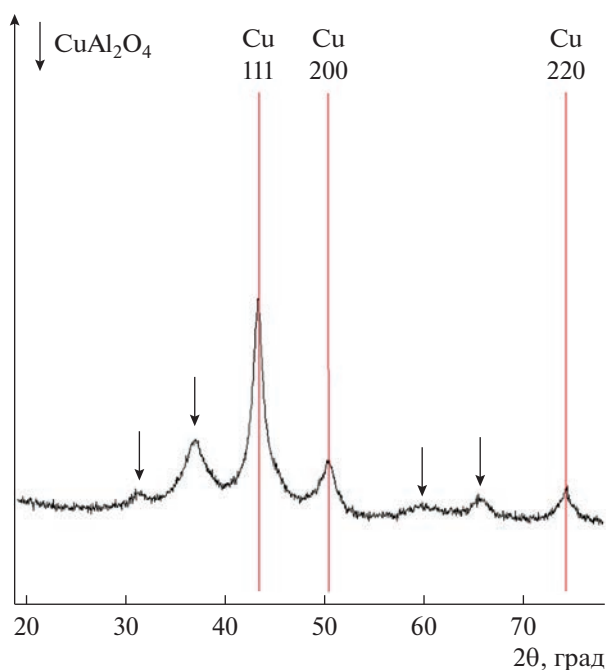


Рис. 1. Рентгенограмма восстановленного катализатора CuAlO_x .

ние часа (скорость потока CH_3OH и H_2 составляла 0.5 и 100 мл/мин). Затем, в реактор вводили реакцию смесь, представляющую собой 0.10 или 0.15 М раствор тринитроарена в метаноле. Реакцию проводили при температуре 120°C , общем давлении 30 бар и скоростях потоков реакционной смеси и водорода 0.5 и 100 мл/мин соответственно. Для предотвращения окисления продуктов реакции кислородом воздуха гидрогенизат на выходе из реактора направляли в колбу, содержащую 7%-ный раствор серной кислоты (H_2SO_4 : тринитроарен = 2.1 : 1) в метаноле, что приводило к образованию двойных солей серной кислоты с ТАБ и ТАТ [20, 31]. Отбор проб начинали спустя 30 мин с момента подачи реакционной смеси и продолжали в течение 8 ч, отбирая пробу каждые 2 ч. Далее пробы суспензии соли охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали 20 мл холодного метанола и сушили при 70°C под

вакуумом в течение 6 ч. Соли триаминобензолов легко окисляются в растворе, и их чистоту очень сложно оценить методом ЯМР, поэтому выделенные соли ТАБ и ТАТ далее подвергали гидролизу по ранее описанным методикам [31], что позволило получить полифенолы с точно определенным выходом.

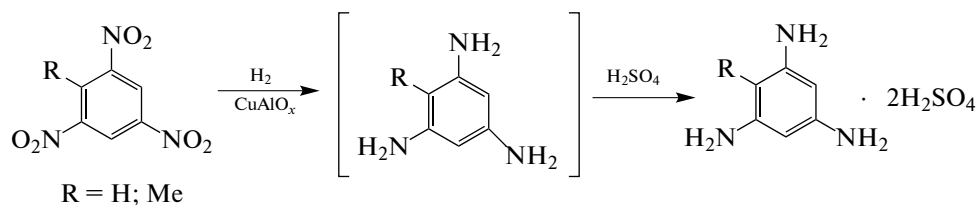
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства катализатора

По данным элементного анализа смешанный оксид CuAlO_x содержал 46.5 мас. % Cu и 17.4 мас. % Al. Изучение текстурных характеристик показало, что удельная площадь поверхности и объем пор в данном образце составляют $107 \text{ м}^2/\text{г}$ и $0.85 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Рентгенограмма CuAlO_x демонстрирует рефлексы, относящиеся к фазе CuO (тенорит, PDF 05-661) [31, 33], восстановление которой в потоке водорода при 120°C в течение 1 ч приводит к образованию фазы металлической меди (рис. 1) со средним размером кристаллитов (области когерентного рассеяния) 7 нм. Кроме того, на рентгенограмме присутствуют низкоинтенсивные пики при $2\theta = 31.3^\circ, 36.9^\circ, 60.5^\circ$ и 65.6° , вероятно, относящиеся к твердому раствору состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{O}_4$ [31].

Каталитические свойства

Каталитические свойства CuAlO_x изучали в гидрировании ТНБ и ТНТ в проточном реакторе. Непосредственно перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 120°C . В качестве растворителя использовали метанол, в котором ТНБ и ТНТ хорошо растворяются в отличие от других спиртов (EtOH, 2-PrOH). Гидрирование осуществляли при температуре 120°C , общем давлении 30 бар в течение 8 ч, используя 0.10 и 0.15 М растворы тринитроаренов. Для предотвращения окисления триаминобензолов кислородом воздуха гидрогенизат непосредственно на выходе из реактора обрабатывали раствором разбавленной серной кислоты в метаноле, что приводило к образованию стабильных двойных солей:



Согласно полученным результатам, гидрирование ТНТ происходило с 98%-ным выходом двойной соли ТАТ ($\text{ТАТ} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$) при обеих ис-

пользованных концентрациях, при этом не наблюдалось заметной дезактивации катализатора (рис. 2). В случае ТНБ выход двойной соли ТАБ

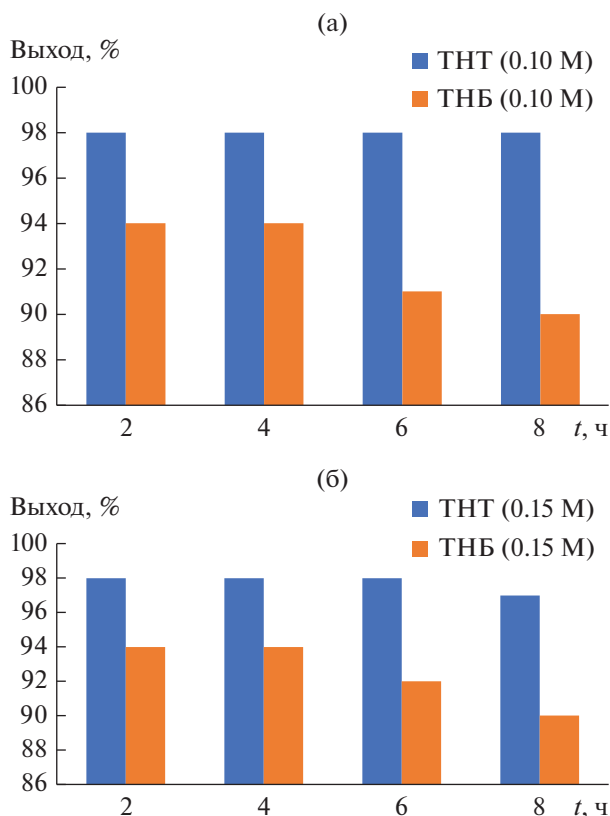
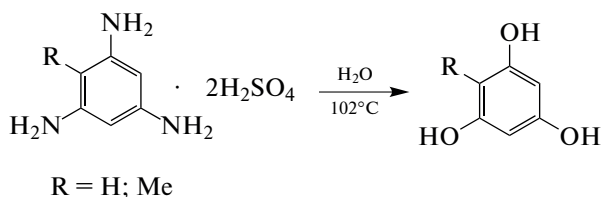


Рис. 2. Зависимость от времени выходов солей ТАБ·2Н₂SO₄ и ТАТ·2Н₂SO₄ при концентрации субстрата 0.10 (а) и 0.15 М (б).

(ТАБ·2Н₂SO₄) был ниже: в течение первых 4 ч реакции он находился на уровне 94%, а затем снижался до 90–92% (рис. 2). Увеличение концентрации ТНБ с 0.10 до 0.15 М не оказывало видимого влияния на выход изолированного продукта.

Выделенные порции солей ТАБ и ТАТ далее объединяли и гидролизовали в водном растворе [31] по реакции:



Гидролиз солей ТАБ·2Н₂SO₄, синтезированных при использовании 0.10 и 0.15 М растворов ТНБ, привел к образованию флороглуцина с выходом 85 и 77% соответственно. В случае солей ТАТ·2Н₂SO₄, полученных в экспериментах с 0.10 и 0.15 М растворами ТНТ, был синтезирован метилфлороглуцин с выходом 93 и 90%. Таким образом, при увеличении концентрации субстрата с 0.10 до 0.15 М происходит образование солей триаминобензолов, содержащих большее количество

побочных продуктов синтеза, что ведет к снижению выхода соответствующих полифенолов на стадии гидролиза.

Термический анализ отработанных катализаторов

Для выявления влияния природы субстрата на выход целевого продукта и стабильность катализатора образцы отработанного катализатора, взятые из разных частей реактора, были исследованы методом термического анализа на наличие углеродных отложений (высокомолекулярных плохо растворимых в метаноле смолоподобных веществ) [35]. В качестве образца сравнения использовали предварительно восстановленный исходный катализатор CuAlO_x. Следует отметить, что согласно полученным ранее результатам [32, 33] при гидрировании органических субстратов в метаноле в присутствии CuAlO_x не происходит вымывания Cu и Al из состава катализатора.

Термогравиметрическая (ТГ) кривая восстановленного исходного катализатора содержит два пика потери массы: широкий пик с максимумом около 120°C и узкий сигнал при ~150°C, которые обусловлены десорбцией физически адсорбированной воды. Кроме того, на кривой ТГ имеются пики прироста массы, связанные с окислением металлической меди. Процесс окисления приводит к увеличению массы образца на 2.4% в диапазоне 150–350°C и сопровождается экзотермическими пиками на дифференциальной термической кривой (ДТА) при 160 и ~240°C, а также эффектами на дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой (рис. 3).

Типичные кривые ТГ/ДТГ/ДТА отработанного катализатора представлены на рис. 4а. После завершения реакции образец катализатора промывали чистым метанолом в течение 50 мин (скорость потока – 0.5 мл/мин), картридж с катализатором доставали из установки и оставляли на воздухе в течение ночи, а затем извлекали катализатор и сушили его под вакуумом при 70°C в течение 3 ч. ДТГ-кривые отработанных катализаторов демонстрируют две области потери массы: первая (~50–150°C) обусловлена удалением адсорбированной воды (потеря массы в этом интервале температур составляет 1–2%), вторая (~150–350°C) связана со сгоранием высокомолекулярных смолоподобных веществ на поверхности катализатора и окислением наночастиц металлической меди [32, 33, 35]. При этом процесс сгорания приводит к потере массы, а окисление Cu – к ее росту. Положение экзотермических пиков на ДТА-кривой и пиков CO₂ и H₂O на масс-спектрометрических (МС) кривых в диапазоне 150–350°C (рис. 4а, 4б) подтверждает сгорание высокомолекулярных смолоподобных веществ на поверхности катализатора, которые образуют-

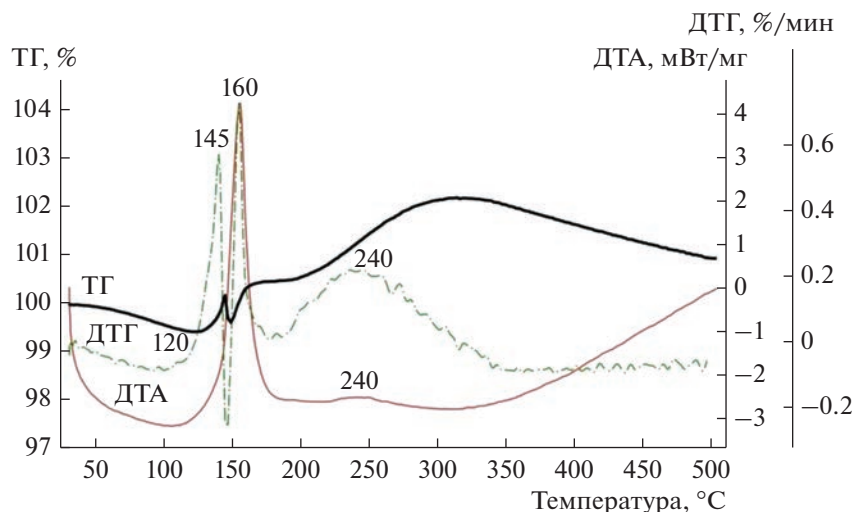


Рис. 3. Термический анализ восстановленного исходного катализатора CuAlO_x .

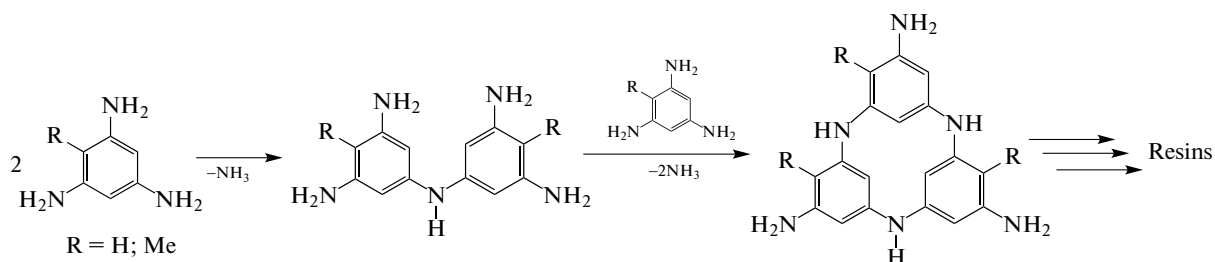
ся в ходе гидрирования тринитробензолов. В продуктах сгорания не обнаружены оксиды азота (NO и др.), что, вероятно, объясняется замещением NH_2/NH -групп в составе смол на OH/O -фрагменты вследствие протекания гидролиза в ходе реакции [36] и/или при хранении на воздухе.

На рис. 5 показано содержание смолоподобных веществ на поверхности образцов отработанного катализатора, отобранных на входе, выходе и в середине реактора, в зависимости от природы тринитроарена и его концентрации в реакционной смеси. Для определения содержания смол к потере массы в диапазоне $150\text{--}350^\circ\text{C}$ (ТГ-кривые) прибавляли прирост массы восстановленного исходного катализатора в этом диапазоне вследствие окисления меди (2.4%). Хорошо видно, что количество смол в образцах за одно и то же время реакции возрастает как с увеличением исходной концентрации, так и при переходе от ТНТ к ТНБ. Для обоих субстратов содержание смолоподобных веществ на поверхности катали-

затора на входе в реактор выше, чем в средней части и на выходе из него.

Таким образом, в ходе гидрирования ТНБ происходит образование большего количества смол, чем в реакции с ТНТ. Вследствие этого выход $\text{TAT} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ оказывается больше выхода $\text{TAB} \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ при одинаковых условиях реакции, и катализатор дольше сохраняет свою активность на первоначальном уровне (рис. 2).

Ранее в работе В.П. Талзи и др. методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии были идентифицированы ди- и тримеры молекул ТАБ, возникающие в процессе аквафазного гидрирования 2,4,6-тринитробензойной кислоты на катализаторе $\text{Pd}/\text{сибунит}$ [19]. На основании этих результатов мы предполагаем следующий механизм образования высокомолекулярных побочных продуктов на поверхности катализатора, которые вызывают его дезактивацию:



Наличие электронодонорного метильного заместителя в ТАТ, вероятно, уменьшает величину частично положительного заряда на атомах углерода, связанных с аминогруппой, и приводит к

снижению реакционной способности ТАТ в реакциях нуклеофильного замещения, предотвращая тем самым поликонденсацию. Другой возможный механизм дезактивации катализатора

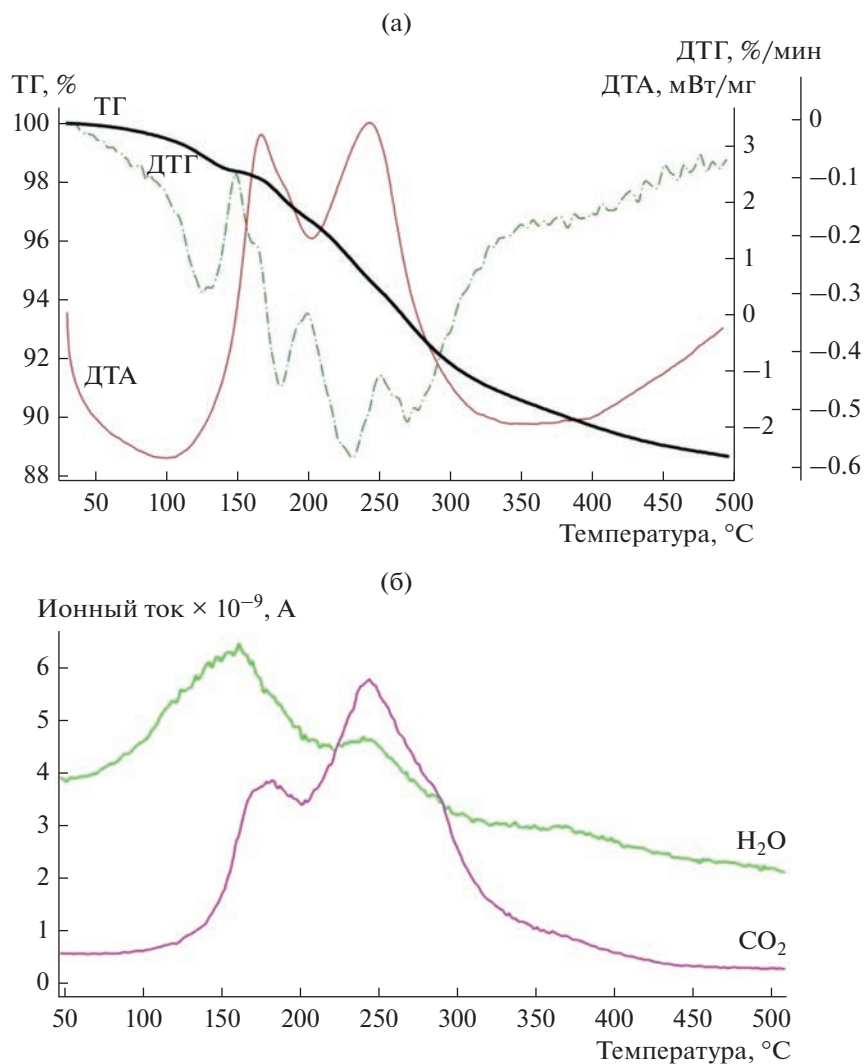


Рис. 4. Кривые ТГ/ДТГ/ДТА (а) и МС (б) отработанного катализатора CuAlO_x (из средней части реакторе) после гидрирования ТНБ ($C = 0.15 \text{ M}$) в течение 8 ч.

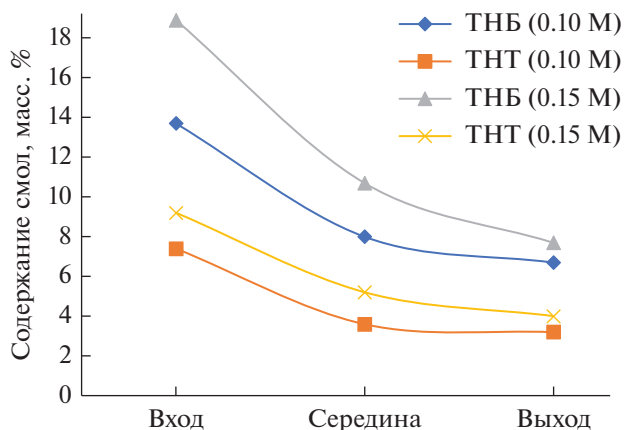


Рис. 5. Влияние природы тринитроарена и его концентрации на содержание смолоподобных веществ на поверхности отработанного катализатора CuAlO_x в различных частях реактора.

может быть обусловлен с образованием азокси-, азо- и гидразосоединений, получающихся в результате конденсации нитрозоаренов и арилгидроксиламинов (промежуточных продуктов восстановления нитроаренов) [11–13].

Следует отметить, что в ряде предыдущих исследований нами также было показано образование смолоподобных веществ на поверхности катализаторов CuAlO_x в ходе проведения реакций гидрирования [32, 33], при этом “углеродные отложения” могли быть удалены прокаливанием образца на воздухе при 330°C с восстановлением его исходной активности [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование каталитических свойств смешанного Cu-Al -оксида

(CuAlO_x), приготовленного на основе двойного слоистого гидроксида, в гидрировании 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) и 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) в проточном реакторе. При проведении реакции в метаноле в течение 8 ч из реакционной смеси были выделены 1,3,5-триаминобензол (ТАБ) и 2,4,6-триаминотолуол (ТАТ) в виде стабильных двойных солей ТАБ·2H₂SO₄ и ТАТ·2H₂SO₄ с выходом 92 и 98% соответственно. При исходной концентрации субстрата 0.10 М гидролиз солей триаминобензолов позволил синтезировать флороглюцин и метилфлороглюцин с выходом 78 и 91% в расчете на исходное нитроароматическое соединение. Увеличение концентрации тринитроарена до 0.15 М снижает выход полифенолов до 71 и 88% соответственно.

Согласно данным термического анализа, гидрирование ТНБ сопровождается образованием большего количества смолоподобных побочных продуктов на поверхности катализатора, чем гидрирование ТНТ, в результате чего в случае ТНБ получены существенно более низкие выходы соли триаминобензола и соответствующего полифенола. Кроме того, при гидрировании ТНБ наблюдается медленная дезактивация катализатора, которая не была зафиксирована в экспериментах с ТНТ. Отмечаемые различия, вероятно, объясняются электронным эффектом метильного заместителя в ТНТ. Электронодонорная CH₃-группа в образующемся в ходе реакции ТАТ уменьшает величину частично положительного заряда на атомах углерода, связанных с NH₂-группами, что предотвращает поликонденсацию молекул ТАТ и, тем самым, снижает скорость смолообразования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00127).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee H., Park R.Y., Park K. // Bull. Korean Chem. Soc. 2021. V. 42. P. 66.
2. Teng X., Wang Y., Gu J., Shi P., Shen Zh., Ye L. // Molecules. 2018. V. 23. № 3116.
3. Mittal N., Tesfu H.H., Hogan A.M., Cardona S.T., Sorensen J.L. // J. Antibiot. 2019. V. 72. P. 253.
4. Verbanac D., Jain S.C., Jain N., Chand M., Paljetak H.C., Matijašić M., Perić M., Stepanić V., Saso L. // Bioorg. Med. Chem. 2012. V. 20. P. 3180.
5. Sun Q., Schmidt S., Tremmel M., Heilmann J., König B. // Eur. J. Med. Chem. 2014. V. 85. P. 621.
6. Li N., Khan S.I., Qiu S., Li X.-C. // Molecules. 2018. V. 23. № 3232.
7. Fiege H., Voges H.W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.J., Garbe D., Paulus W. // In: Phenol derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, 2012. V. 26. P. 557.
8. Abdel-Ghany S.E., Day I., Heuberger A.L., Broeckling C.D., Reddy A.S.N. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 38483.
9. Ушкарёв В.И., Кобраков К.И., Алафинов А.И., Шевелев С.А., Шахнес А.Х. // Химическая технология. 2006. Т. 8. С. 5.
10. Kastens M.L., Kaplan J.F. // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. P. 402.
11. Blaser H.-U., Steiner H., Studer M. // ChemCatChem. 2009. V. 1. P. 210.
12. Formenti D., Ferretti F., Scharnagl F.K., Beller M. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 2611.
13. Cardenas-Lizana F., Keane M.A. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 543.
14. Kürschner U., Ehwald H., Alschér G. // Catal. Lett. 1995. V. 34. P. 191.
15. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P., Rodionov V.A., Sysolyatin S.V., Likholobov V.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 190.
16. Belskaya O.B., Mironenko R.M., Talsi V.P., Rodionov V.A., Gulyaeva T.I., Sysolyatin S.V., Likholobov V.A. // Catal. Today. 2018. V. 301. P. 258.
17. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Талзи В.П., Родионов В.А., Сысолятин С.В., Лихолобов В.А. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2016. № 6. С. 1535.
18. Бельская О.Б., Мироненко Р.М., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Лихолобова В.А. // Изв. Акад. Наук. Сер. хим. 2018. № 1. С. 71.
19. Talsi V.P., Belskaya O.B., Yurpalov V.L. // Magn. Reson. Chem. 2020. V. 58. P. 84.
20. Кашаев В.А., Хисамутдинов Г.Х., Шевелев С.А., Валешный С.И., Шахнес А.Х., Баврина А.П. // Химическая технология. 2007. Т. 8. С. 346.
21. Scholles H., Luebben M., Reichelt K., Kluger K., Niehoff W. // DE Patent 4131471, 1993.
22. van Gelder K.B., Damhof J.K., Kroijenga P.J., Westertep K.R. // Chem. Eng. Sci. 1990. V. 45. P. 3159.
23. Halcour K., Schwerdtel W., Swodenk W., Thelen H. // DE Patent 2135154, 1973.
24. Temme O., Dickner T., Laschat S., Fröhlich R., Kotila S., Bergander K. // Eur. J. Org. Chem. 1998. P. 651.
25. Kim H.J., Lee W.S. // WO Patent 2007126262, 2007.
26. Schuster L. // DE Patent 3218665, 1981.
27. Yu T., Jiao J., Song P., Nie W., Yi C., Zhang Q., Li P. // ChemSusChem. 2020. V. 13. P. 2876.
28. Masuda K., Ichitsuka T., Koumura N., Sato K., Kobayashi S. // Tetrahedron. 2018. V. 74. P. 1705.
29. De Risi C., Bortolini O., Brandolese A., Di Carmine G., Ragno D., Massi A. // React. Chem. Eng. 2020. V. 5. P. 1017.
30. Kirichenko O., Kapustin G., Mishin I., Nissenbaum V., Shuvalova E., Redina E., Kustov L. // Molecules. 2022. V. 27. № 5147.

31. Nuzhdin A.L., Shchurova I.A., Bukhtiyarova M.V., Bulavchenko O.A., Alekseyeva N.A., Sysolyatin S.V., Bukhtiyarova G.A. // *Synthesis*. 2022. V. 54. P. 3605.
32. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bukhtiyarova G.A. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. V. 95. P. 3292.
33. Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova M.V., Bulavchenko O.A., Bukhtiyarova G.A. // *Mol. Catal.* 2020. V. 494. № 111 132.
34. Нуждин А.Л., Симонов П.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 4. С. 459.
35. Nuzhdin A.L., Reshetnikov S.I., Bukhtiyarova G.A., Moroz B.L., Gerasimov E.Yu., Pyrjaev P.A., Bukhtiyarov V.I. // *Catal. Lett.* 2017. V. 147. P. 572.
36. Рассолов А.В., Иванов Г.А., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Казаков А.В., Усачев Н.Я., Стахеев А.Ю. // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 5. С. 591.

Comparative Study of 1,3,5-Trinitrobenzene and 2,4,6-Trinitrotoluene Hydrogenation over Copper-Aluminum Oxide Catalyst in a Flow Reactor

A. L. Nuzhdin^{1, *}, I. A. Shchurova^{1, 2}, M. V. Bukhtiyarova¹, P. E. Plyusnin³,
N. A. Alekseyeva^{1, 2}, S. V. Sysolyatin², and G. A. Bukhtiyarova¹

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

²*Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Sotsialisticheskaja str. 1, Biysk, 659322 Russia*

³*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Ave. Lavrentiev 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

*e-mail: anuzhdin@catalysis.ru

The catalytic properties of a copper-aluminum oxide catalyst obtained from double layered hydroxide have been studied in hydrogenation of 1,3,5-trinitrobenzene (TNB) and 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in a flow reactor. The reaction was carried out at temperature of 120°C, total pressure of 30 bar and substrate concentration of 0.10–0.15 M, using methanol as a solvent. 1,3,5-Triaminobenzene (TAB) and 2,4,6-triaminotoluene (TAT) were isolated from the reaction mixture in the form of double salts with sulfuric acid TAB·2H₂SO₄ and TAT·2H₂SO₄, the yield of which was 92 and 98%, respectively. At an initial trinitroarene concentration of 0.10 M, the hydrolysis of triaminobenzene salts made it possible to synthesize phloroglucinol and methylphloroglucinol in 78 and 91% yields. Increasing the concentration to 0.15 M reduces the yield to 71 and 88%, respectively. According to thermal analysis data, the observed differences in the yields of triaminobenzene salts and polyphenols are explained by the formation of different amounts of resinous by-products on the catalyst surface during hydrogenation of trinitroarene. Hydrogenation of TNT produces less resin, resulting in higher yields of TAT·2H₂SO₄ and methyl phloroglucinol. This is probably due to the presence of an electron-donating methyl substituent, which slows down polycondensation of TAT molecules.

Keywords: hydrogenation, Cu-Al oxide catalyst, 1,3,5-trinitrobenzene, 2,4,6-trinitrotoluene, triaminobenzenes, phloroglucinol derivatives, flow reactor

УДК 547:546.98:541.128

ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ–МИЯУРЫ

© 2023 г. А. Ф. Шмидт^а, *, А. А. Курохтина^а, Е. В. Ларина^а, Н. А. Лагода^а, Д. А. Явсин^б, С. А. Гуревич^б, В. М. Зеликман^с, И. Н. Кротова^с, Т. Н. Ростовщикова^с, И. Г. Тарханова^с

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

^бФизико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^сМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 26.09.2022 г.

Принята к публикации 27.09.2022 г.

Представлены результаты исследования реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами в присутствии ряда палладиевых предшественников катализатора разной природы (PdCl_4^{2-} и Pd^0), нанесенных химическим путем и лазерным электродиспергированием палладия на гетерогенные носители двух типов: модифицированный ионной жидкостью SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эксперименты проведены в так называемых “безлигандных” условиях, т.е. без использования добавок фосфиновых, аминовых, карбеновых или иных стабилизирующих палладий органических лигандов. Установлен значимый вклад гетерогенного механизма катализа в общую конверсию субстратов.

Ключевые слова: реакция Сузуки–Мияуры, палладий, гетерогенные катализаторы, ионные жидкости, кинетика, дифференциальная селективность, механизм

DOI: 10.31857/S0453881123010082, **EDN:** KIVFHL

ВВЕДЕНИЕ

Получение замещенных биариллов путем перекрестного сочетания арилгалогенидов и арилборных производных, известное под названием реакции Сузуки–Мияуры [1, 2], представляет высокий интерес с точки зрения решения задач тонкого органического синтеза. На сегодняшний день эта реакция является (но не ограничивается) одной из обязательных стадий производства широкого спектра фармацевтических и биологически активных препаратов, жидких кристаллов, люминесцентных материалов [3–5], поскольку характеризуется не только возможно-

стью использования широкого набора субстратов с различными функциональными группами в относительно мягких условиях, но также высокой селективностью по целевому продукту с одновременной толерантностью к примесям в исходных компонентах. Как и для любого каталитического процесса, необходимое условие развития его потенциала для практического применения — знание фундаментальных основ процессов, реализующихся в каталитической системе при протекании реакции. Только в таком случае появляется возможность рационального управления процессами с участием катализатора, в том числе лежащими за пределами основного каталитического цикла образования продукта, но при этом оказывающими ключевое влияние на эффективность катализа. Одним из центральных вопросов механизма любой каталитической реакции является надежное установление факта ее протекания с участием молекулярных соединений катализатора в растворе по механизму гомогенного катализа или на поверхности частиц гетерогенного катализатора, используемых в качестве предшественни-

Сокращения и обозначения: ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия; ДМФА — *N,N*-диметилформамид; ДС — дифференциальная селективность; ИЖ — ионная жидкость; ЛЭД — лазерное электродиспергирование; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ТПВ- H_2 — температурно-программированное восстановление водородом; ЭДА — энергодисперсионный анализ; ВЕТ — метод оценки параметров адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЖ — метод оценки распределения пор по размерам Баррета–Джойнера–Халенда.

ка или формирующихся в реакционной системе под действием веществ-участников реакции. Для реакции Сузуки–Мияуры вопрос различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в течение двух десятилетий был одним из наиболее активно дискутируемых в литературе (см, например, обзорные работы [6–9]). Причиной прямо противоположных выводов о механизме катализа реакции истинно растворенными или,

напротив, гетерогенными (включая наноразмерные) частицами палладия являлось многократно установленное одновременное сосуществование и взаимное динамическое превращение в ходе каталитического процесса этих форм катализатора вне зависимости от природы используемого предшественника (схема 1), приводящее к неоднозначности интерпретации экспериментальных результатов.

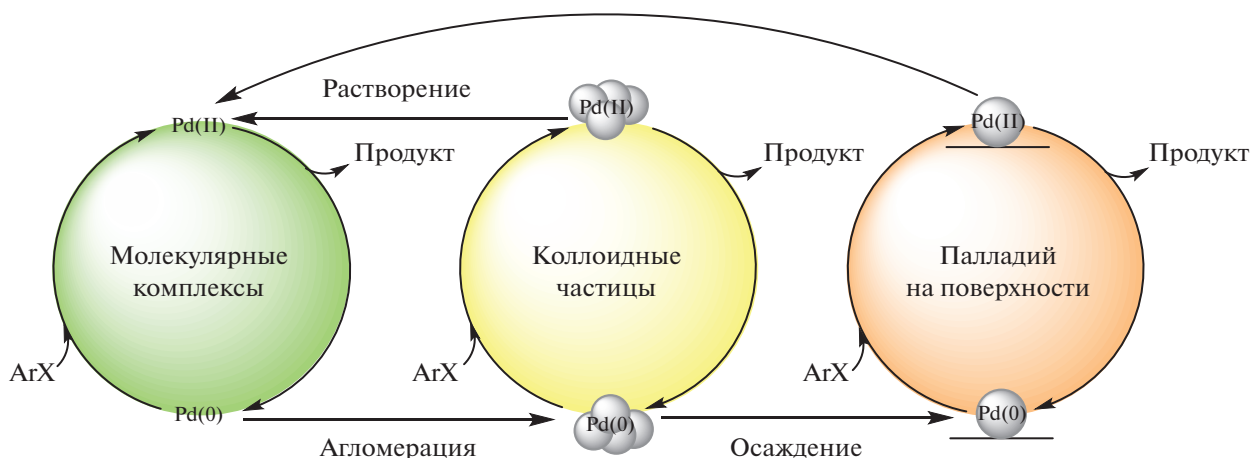


Схема 1. Взаимные превращения различных форм палладия в каталитических системах реакции Сузуки–Мияуры.

В результате накопления и обобщения большого количества экспериментальных данных в этой области несколькими исследовательскими группами в последние годы наиболее популярной и широко принятой стала точка зрения о так называемом “коктейльном” типе катализа [10]. Суть этой концепции заключается в том, что в результате проведения реакции в тех или иных конкретных условиях каталитическую активность в превращении одних и тех же типов субстратов в реакции Сузуки–Мияуры способны проявлять различные типы палладиевых частиц — растворенные молекулярные комплексы, наноразмерные и более крупные агрегаты палладия. Таким образом, самой корректной является формулировка об относительном вкладе той или иной формы катализатора в конверсию субстрата в определенных условиях проведения процесса. Тем не менее, несмотря на, очевидно, невозможность сделать общий вывод о природе наиболее активных соединений в реакции Сузуки–Мияуры, установление частных закономерностей для конкретного типа каталитических и субстратных систем представляет собой актуальную научную задачу, поскольку знание этих закономерностей является необходимым для рационального поиска оптимальных условий в целях практического применения этих систем в получении синтетически важных продуктов. В настоящей работе изу-

чен характер катализа реакции Сузуки–Мияуры с использованием пары арилбромидов в качестве конкурирующих субстратов и нанесенных гетерогенных палладиевых предшественников катализатора трех типов, отличающихся методом нанесения активного компонента, природой подложки, состоянием и способом закрепления палладия на носителе. Исследования проводили в так называемых “безлигандных” каталитических условиях, не предполагающих присутствия в реакционных системах добавок дорогостоящих, зачастую токсичных, а также чувствительных к влаге и кислороду воздуха [3, 8] сильных донорных органических лигандов (фосфинов, аминов, карбенов и т.д.). Отказ от их применения в пользу “безлигандного” варианта каталитического процесса предпочтителен с экономической и экологической позиций.

Катализаторы на силикагеле Pd/SiO_2 синтезировали путем закрепления хлоридных анионных комплексов палладия, связанных с привитым к поверхности носителя имидазольным катионом. Такие композиции получили название SILC — supported ionic liquid catalyst [11]. Согласно литературным данным, этот метод иммобилизации активных центров с использованием ионных жидкостей дает возможность достигать высокой однородности каталитических центров, являю-

щейся ключевым фактором высокой селективности молекулярных катализаторов [12].

Нанесение Pd на γ -Al₂O₃ осуществляли двумя способами: классическим методом пропитки с последующим восстановлением, а также с применением техники лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [13]. Этот метод основан на плавлении металлической мишени под действием лазерного излучения и каскадном делении заряженных капель металла. Осаждение сформированных в плазме лазерного факела наночастиц металла на поверхность носителя позволяет формировать так называемые “корочковые” катализаторы. Данная техника обладает рядом преимуществ в сравнении с синтезом гетерогенных катализаторов с использованием стандартных химических методов, таких как пропитка, ионный обмен, осаждение из коллоидных дисперсий, поскольку дает возможность получать каталитические покрытия с высокой степенью заполнения поверхности отдельными частицами металлов строго фиксированного размера. Как показано на большом количестве примеров [13–15], такие катализаторы с низким содержанием (<10⁻² мас. %) металлов по своей активности превосходят химически синтезированные аналоги со значительно большим их содержанием. Катализаторы на основе наночастиц палладия на углеродном носителе Сибуните и оксиде алюминия обладали не только повышенной активностью, но и улучшенной стабильностью в реакциях с участием хлорбензола [16, 17].

Выбранные катализаторы являются представителями гетерогенных систем с разными типами закрепления и распределения активной фазы на поверхности носителя, что приводит к кардинальному различию электронного состояния палладия. Можно было ожидать, что в катализаторах Pd/SiO₂ палладий стабилизируется в форме анионного комплекса PdCl₄²⁻, слабо взаимодействующего с носителем, в то время как в образцах Pd/Al₂O₃ присутствует в основном металлический палладий Pd⁰, распределенный в виде наночастиц по поверхности или в объеме носителя. Дисперсность частиц и степень металл-оксидного взаимодействия зависят от метода введения палладия. В связи с этим целью работы являлся анализ влияния этих факторов на поведение палладиевых катализаторов в реакции Сузуки–Мияури, проводимой в “безлигандных” условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Для всех синтезированных катализаторов цифра в обозначении образца соответствует содержанию палладия (мас. %).

Синтез катализаторов Pd/SiO₂ на основе хлорида палладия. Модифицирование поверхности носителя Perlkat-97-0 SilicaGel осуществляли по методике, описанной в работах [18, 19]. Силикагель модифицировали 3-хлорпропилтриметоксисилоном, затем вводили в реакцию с *N*-этилимидазолом. Для этого смесь нагревали в запаянной ампуле при 180°C в течение 12 ч. Полученный образец отмывали от избытка имидазола и помещали в ацетонитрил (10 г на 50 мл). Хлорид палладия (0.5 г) растворяли в 100 мл ацетона (растворение проводили в течение 24 ч при небольшом нагревании) и смешивали с приготовленной ранее суспензией. Смесь упаривали при перемешивании при 45–50°C в течение нескольких часов, оставшийся раствор декантировали, а образовавшиеся гранулы светло-желтого цвета промывали ацетоном и сушили на воздухе. По данным атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) содержание Pd в образце (обозначен как 2.3Pd/SiO₂) составило 2.3 мас. %, а N и Cl по данным элементного анализа – 4.1 и 3.3 мас. % соответственно.

Синтез катализаторов Pd/Al₂O₃ на основе наночастиц Pd. Метод ЛЭД. Образец 0.03Pd/Al₂O₃ готовили нанесением дозированного количества палладия на поверхность оксида алюминия методом ЛЭД под действием излучения импульсного YAG:Nd-лазера (длина волны – 1.06 мкм, длительность импульса – 30 нс, энергия в импульсе – 120 мДж). Метод подробно описан в работах [20, 21]. Использовали гранулы γ -Al₂O₃ (АОК-63-11, марка В) диаметром 0.4–1 мм. Нанесение проводили в ультразвуковой полиэтиленовой кювете при интенсивном перемешивании. Время нанесения (4 мин) выбирали на основании найденной ранее удельной скорости нанесения Pd – 3.9 мкг/см² мин [21]. Были получены гранулы темно-серого цвета.

Химический синтез катализаторов Pd/Al₂O₃. Образцы 0.1Pd/Al₂O₃ и 0.05Pd/Al₂O₃ готовили пропиткой γ -Al₂O₃ рассчитанным количеством раствора Pd(NO₃)₂ по методике, подобной [22], прокаливали 3 ч при 300°C на воздухе и затем восстанавливали водородом 2 ч при 400°C. Были получены гранулы серого цвета.

Характеристики катализаторов

Количество металла в катализаторах контролировали методом ААС на спектрометре ThermoCE 3000 (“Thermo Fisher Scientific Inc.”, США). Данные приведены в табл. 1.

Микрофотографии просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) сделаны с применением прибора JEM2100F/UHR (“JEOL Ltd.”, Япония) с разрешением 0.2 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ, размер пучка в сканирующем режиме – 1 нм. Идентификацию частиц проводи-

Таблица 1. Текстуальные характеристики исходных и Pd-модифицированных носителей

Образец	Метод синтеза	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм
SiO ₂	—	300	0.75	10
2.3Pd/SiO ₂	Иммобилизация с использованием ИЖ	224	0.49	9.4
Al ₂ O ₃	—	167	0.55	10.3
0.03Pd/Al ₂ O ₃	ЛЭД	184	0.53	10.7
0.1Pd/Al ₂ O ₃	Пропитка	158	0.52	10.7
0.05Pd/Al ₂ O ₃	Пропитка	Не определяли	—	—

ли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300, входящем в комплектацию микроскопа. Катализаторы на крупных гранулах SiO₂ предварительно измельчали, гранулы Al₂O₃ использовали без предварительного измельчения. После обработки образца в этаноле в ультразвуковой ванне ВУ-09-“Я-ФП”-03 (Россия) каплю смеси помещали на медную сетку ПЭМ, покрытую углеродом, и сушили 1 ч на воздухе при комнатной температуре.

Текстуальные характеристики исходных и Pd-модифицированных носителей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Autosorb-1 sorption analyzer (“Quantachrome”, США). Удельный объем находили при относительном давлении $P/P_0 = 0.995$. Значения удельной площади поверхности, объема и размера пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием методов BET, $V-t$ и ВЖН.

Анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) осуществляли на спектрометре AxisUltraDLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с энергией пропускания 160 и 40 эВ. Калибровку проводили по энергии связи C1s (284.8 эВ) спектров.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-H₂) выполняли на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия), пропуская через кварцевый реактор, содержащий 50 мг невосстановленного предшественника катализатора, смесь 5% H₂/Ar (30 мл/мин) при нагревании от 30 до 800°C со скоростью 10°C/мин. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности. С целью количественного анализа данных о поглощении/выделении водорода сигнал детектора предварительно калибровали в ходе ТПВ-H₂ стандартного образца NiO.

Каталитические эксперименты

В конкурентной реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами конкурирующие 4-бромацетон и бромбензол (по 5 ммоль каждого) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (1 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл ДМФА. Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий фенилборную кислоту (5 ммоль), ацетат натрия в качестве основания (6.5 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.08–8 мкмоль палладия). Начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 140°C масляную баню при перемешивании (477.5 об/мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой.

Продолжительность каталитических реакций составляла 6–8 ч. Суммарный выход продуктов конкурирующих реакций варьировался от 20 до 75% от теоретически возможного (суммарное число оборотов катализатора (моль продукта/моль палладия) было равно 440–4500 в зависимости от природы палладиевого предшественника катализатора и его загрузки).

Материальный баланс рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся арилгалогенидов и образовавшихся в результате реакции биариллов. Отклонения от теоретического значения не превышали 5%. Расчет материального баланса позволял сделать однозначное заключение о том, что в реакции с применением незамещенного бромбензола и фенилборной кислоты дифенил образуется исключительно в результате их перекрестного сочетания (исключая образование дифенила в реакции окислительного гомосочетания фенилборной кислоты или восстановительного гомосочетания бромбензола). Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы. Пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хромато-

Таблица 2. Доля основных элементов и атомов палладия в разных степенях окисления на поверхности образцов по данным РФЭС

Образец	Доля основных элементов, ат. %			$v(\text{Pd})$, % ($E_{\text{св}}$, эВ)		
	Pd	Si	Al	Pd^0 (335.5)	PdO (336.7)	Pd^{2+} (338.4)
2.3Pd/SiO ₂	0.4	28.2	Отс.	58	9	33
0.03Pd/Al ₂ O ₃	19.7	Отс.	3.1	94	—	6
0.1Pd/Al ₂ O ₃	0.1	Отс.	29.9	100	—	—

Прочерки означают, что Pd в соответствующих состояниях не обнаружен.

графе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010 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 100 до 250°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Количественный состав проб вычисляли методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт — нафталин) с применением калибровки по аутентичным образцам.

Математическую обработку кинетических данных, построение аппроксимирующих зависимостей (фазовых траекторий) и регрессионный анализ получаемых данных осуществляли с помощью средств программы “Microsoft Excel 2007” [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура катализаторов

Текстурные характеристики образцов приведены в табл. 1. Видно, что модифицирование силикагеля приводит к заметному уменьшению удельной площади поверхности, объема и диаметра пор. Величина изменения диаметра пор свидетельствует о формировании мономолекулярного слоя Pd-содержащей ионной жидкости (ИЖ) на поверхности носителя. Напротив, при нанесении палладия на оксид алюминия с использованием метода ЛЭД и химическим путем текстурные характеристики носителя меняются менее значительно. Это связано с высокой дисперсностью частиц палладия, как было показано ранее для модифицированных наночастицами Pd и Pt оксида алюминия и цеолита ZSM-5 [13, 14, 20].

Типичные микрофотографии ПЭМ 2.3Pd/SiO₂ приведены на рис. 1 вместе со спектрами ЭДА выделенных областей. Видно, что палладий присутствует на всех выбранных фрагментах изображений. На рис. 1в фотография образца представлена вместе с картами распределения хлора и палладия, их соотношение приведено в табл. 2. Из полученных данных следует, что распределение

палладия в катализаторе равномерно, однако выделить области преимущественного заполнения палладием, а также зафиксировать четкие изображения объектов, соответствующих металлическим частицам, не удается. Это может быть связано как с малым размером частиц палладия (<1 нм), так и с его стабилизацией в ионной форме.

Иная картина наблюдается для образцов Pd/Al₂O₃ (рис. 2). По четко видимым темным участкам на фоне игольчатой структуры оксида алюминия можно заключить, что в химически синтезированном образце 0.1Pd/Al₂O₃ (рис. 2а) палладий заполняет каналы практически по всему объему гранул носителя. Спектры ЭДА и фотографии ПЭМ высокого разрешения оказались неинформативны в виду низкого содержания Pd и его распределения в объеме Al₂O₃. На основании полученных снимков можно лишь оценить размер частиц палладия от 2 до 10 нм, что примерно сопоставимо с диаметром пор оксида алюминия. Это соответствует диапазону распределения частиц по размерам от 1 до 14 нм в сходных катализаторах Pd/Al₂O₃, синтезированных химическим путем в разных условиях [24, 25].

В образце 0.03Pd/Al₂O₃ (рис. 2б) характер распределения частиц другой. Высокодисперсные частицы палладия практически полностью заполняют внешнюю поверхность носителя, однако из-за сильного перекрытия изображений отдельных частиц строго определить их размер не удается. Наночастицы палладия, нанесенные методом ЛЭД на оксид алюминия и другие носители, многократно описаны в работах [13, 16, 17, 20, 21]. Во всех случаях независимо от степени заполнения поверхности и природы носителя формируются частицы палладия с узким распределением по размерам от 1.5 до 2.5 нм, средний размер частиц составляет 1.7 нм [20].

На поверхности образца 0.03Pd/Al₂O₃ атомное соотношение Pd : Al по данным ЭДА оказалось близко к 1. Столь высокое содержание палладия объясняется, прежде всего, использованием метода ЛЭД для его введения, а также с особенностями подготовки образцов для регистрации

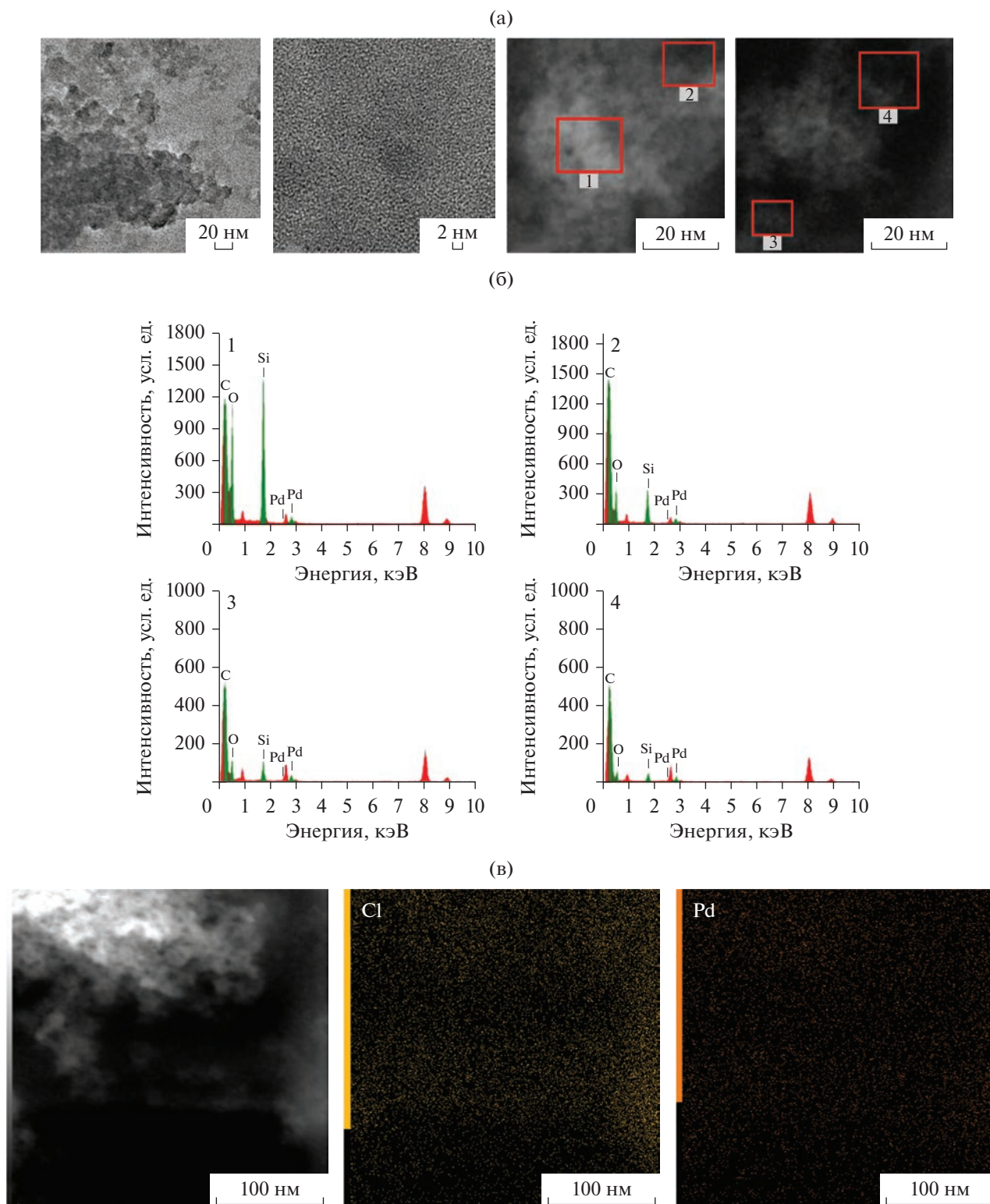


Рис. 1. Изображения ПЭМ образцов 2.3Pd/SiO₂ (а), спектры ЭДА (б) и карты распределения элементов (в).

ПЭМ-изображений. При их обработке ультразвуком в первую очередь отделяются “чешуйки” с внешней поверхности образцов, которые попада-

ют преимущественно на сетки для регистрации ПЭМ-изображений. В образцах 2.3Pd/SiO₂ соотношение Pd : Si на порядок ниже и составляет

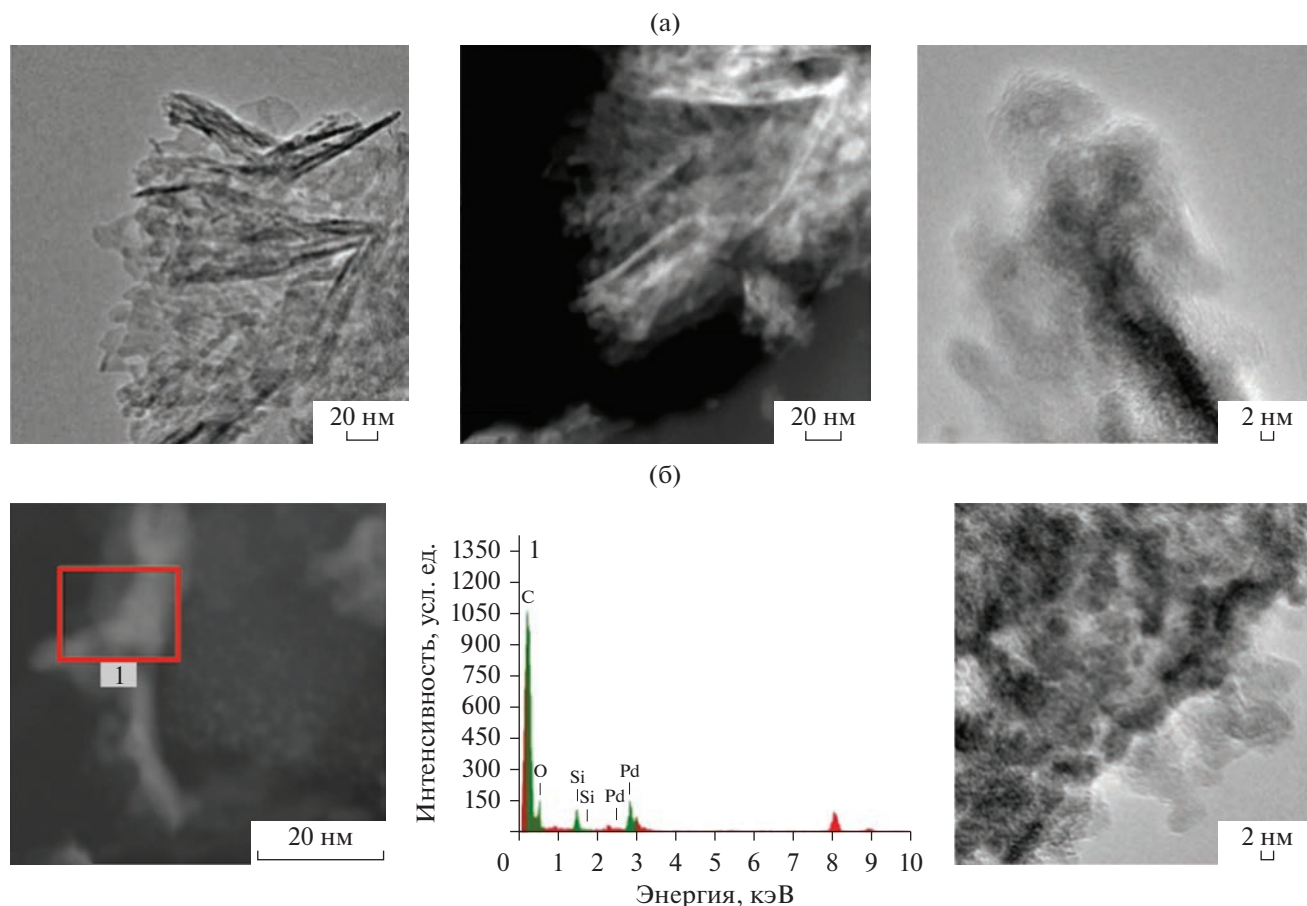


Рис. 2. Изображение ПЭМ образцов $0.1\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $0.03\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б).

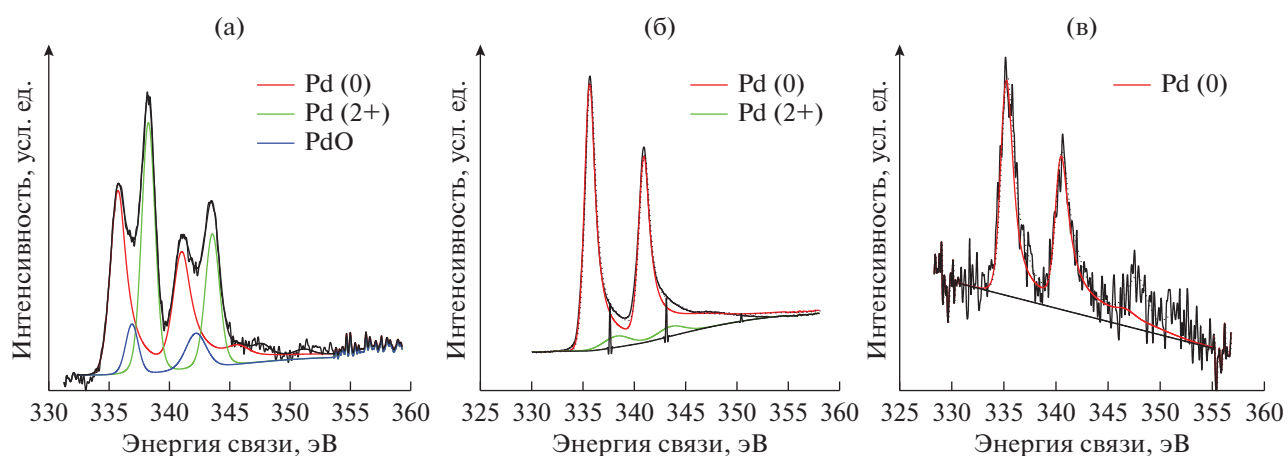


Рис. 3. РФЭ-спектры Pd3d катализаторов $2.3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ (а), $0.03\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) и $0.1\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (в).

всего 0.11, поскольку в этом случае палладий равномерно заполняет весь объем образца, включая поровое пространство. А в химически синтезированном образце $0.1\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ количество палладия, по данным ЭДА, ниже предела чувстви-

тельности метода и несоизмеримо с содержанием алюминия.

Разное содержание Pd на поверхности образцов подтверждают также данные РФЭС о составе поверхности, приведенные в табл. 2. Помимо

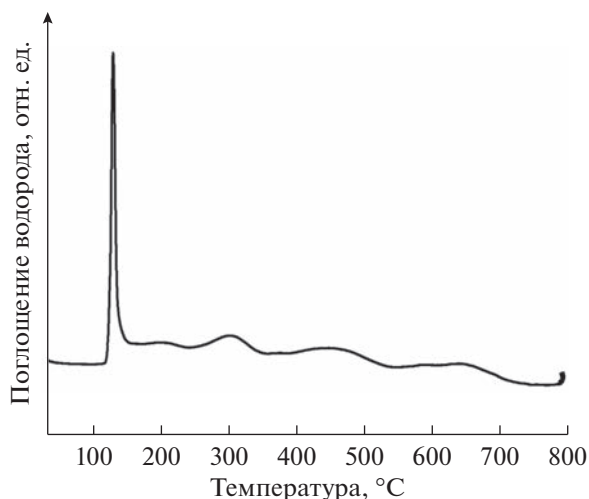


Рис. 4. Профиль ТПВ- H_2 катализатора 2.3Pd/SiO₂.

указанных элементов в обзорных спектрах наблюдали линии кислорода, углерода, а также азота (3%) и хлора (2%) для образца 2.3Pd/SiO₂. Соотношение Pd : Al, по результатам РФЭС, для катализатора 0.03Pd/Al₂O₃ оказалось значительно выше значения, полученного методом ЭДА ПЭМ, и составило 6.4. В то же время соотношение Pd : Si на поверхности 2.3Pd/SiO₂, по данным РФЭС, значительно ниже. Это связано с особенностями распределения палладия на поверхности или в объеме носителей и разными областями анализа, доступными для этих методов.

На рис. 3 приведены Pd3d-спектры катализаторов. Для определения электронного состояния палладия спектры разложены на компоненты, при разложении учитывали компоненты с энергиями связи Pd3d_{5/2} равными 335.5 и 336.7 эВ, отвечающими металлическому палладию и оксиду палладия PdO [26]. Кроме этого, использовали дублет с энергией связи компоненты Pd3d_{5/2} около 338.4 эВ, который можно отнести к палладию в составе Pd(OH)₂ или к катионам Pd²⁺, координированным с кислородом носителя. Результаты разложения спектров Pd3d представлены на рис. 3, а доли атомов Pd в различных состояниях указаны в табл. 2. Наблюдаемые энергии связи Pd3d_{5/2}-компоненты металлического палладия (335.5 эВ) несколько больше, чем в объемном металлическом палладию (335.1 эВ). Это может быть обусловлено как размером частиц, так и их взаимодействием с адсорбированными молекулами и носителем. В образцах 2.3Pd/SiO₂ и 0.03Pd/Al₂O₃ помимо металлического состояния присутствуют окисленные формы палладия, однако их содержание в образце ЛЭД очень незначительно. В спектре Pd3d_{5/2} образца 0.1Pd/Al₂O₃ обнаружен только малоинтенсивный сигнал с величиной

$E_{св} = 335.5$ эВ, отнесенный к металлическому палладию. Как известно из литературных данных [24, 25], полное восстановление PdO в нанесенных катализаторах протекает при $T < 400^\circ\text{C}$, что ниже температуры, использованной в работе.

Образец 2.3Pd/SiO₂ отличается по данным РФЭС от катализаторов на оксиде алюминия присутствием в его составе значительной доли окисленного палладия и отсутствием четких изображений металлических наночастиц на изображениях ПЭМ, поэтому он был дополнительно исследован методом ТПВ- H_2 . Из рис. 4 видно, что поглощение водорода, связанное с восстановлением палладия, наблюдается в узком и достаточно низкотемпературном интервале ($< 150^\circ\text{C}$). В нанесенных катализаторах Pd/Al₂O₃ восстановление частиц палладия протекает при более высокой температуре 180–320°C в зависимости от их размера и характера взаимодействия с носителем [22, 24, 25]. Следует отметить, что узкий температурный интервал свидетельствует об однородном составе активных центров – хлоридных комплексов, а низкое значение температуры восстановления говорит об их слабом взаимодействии с поверхностью носителя, поскольку связь осуществляется через алкилимидазольные линкеры [27].

Количественный анализ полученных данных показал, что поглощение водорода в области температур $< 150^\circ\text{C}$ составило 205 мкмоль/г, что в точности совпадает с содержанием палладия в образце. Скорее всего, высокое содержание Pd⁰ на поверхности 2.3Pd/SiO₂ по данным РФЭС обусловлено достаточно легким восстановлением Pd²⁺ с участием N-содержащих лигандов в условиях регистрации спектров.

Синтезированные и охарактеризованные гетерогенные предшественники катализатора использованы нами для различения гипотез о возможном характере катализа реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами – истинно гомогенном с участием молекулярных комплексов палладия, формирование которых в условиях реакции происходит в результате перехода палладия в жидкую фазу с поверхности таких предшественников [6–10], либо гетерогенном, включая катализ соединениями палладия, присутствующими непосредственно на поверхности предшественников или образующимися в результате растворения с последующей агломерацией с образованием наноразмерных и более крупных агрегатов палладия [6–10]. В качестве инструмента, позволяющего надежно различить случаи катализа в растворе или на поверхности металла, применяли метод сравнительного анализа закономерностей дифференциальной селективности (ДС) каталитической реакции, использующий так называемые фазовые траектории реакций [28]. Посколь-

ку ДС, в отличие от каталитической активности, не зависит от количества активного катализатора, а определяется исключительно его природой, изменение величины ДС при варьировании условий проведения реакции является однозначным свидетельством изменения природы соединений-носителей каталитической активности. При этом оптимальным для оценки величины ДС является применение пары однотипных конкурирующих субстратов, отличающихся, например, природой удаленного от реакционного центра заместителя. Такой вариант оценки ДС делает гораздо более обоснованным постулат об одинаковых механизмах образования продуктов конкурентных реакций в сравнении с оценкой селективности по основным и побочным продуктам превращений одного и того же субстрата, механизмы которых могут иметь существенные различия вплоть до участия в этих превращениях разных соединений катализатора [28]. В случае конкурентной реакции с использованием пары конкурирующих субстратов фазовые траектории представляют собой зависимости выходов продуктов конкурирующих реакций друг от друга; тангенс угла наклона касательной к любой точке фазовой траектории равен отношению скоростей накопления этих продуктов, однозначно характеризующему величину ДС [28]. Следовательно, совпадение или, напротив, различие фазовых траекторий реакции при изменении условий ее проведения однозначно свидетельствует о, соответственно, сохранении или изменении величины ДС и, следовательно, природы каталитически активных соединений. Применение подхода, основанного на фазовых траекториях, требует лишь интегральных кинетических данных о значениях концентраций продуктов конкурирующих реакций в различные моменты времени, которые могут быть получены с помощью стандартного оснащения химической лаборатории без применения дорогостоящего специального оборудования, позволяющего находить дифференциальные кинетические зависимости [29].

Большой массив экспериментальных данных, накопленный за годы исследований реакций кросс-сочетания арилгалогенидов и, в частности, реакции Сузуки–Мияуры, позволяет уверенно утверждать, что в случае катализа на гетерогенных частицах палладия варьирование природы исходного палладиевого предшественника катализатора и его количества однозначно скажется на наблюдаемом значении ДС реакции. Поскольку одинаковые значения селективности при непосредственном участии в катализе отличающихся по форме, размеру и/или составу частиц металла крайне маловероятны, такое утверждение является справедливым в случае протекания реакции как непосредственно на частицах катализатора, присутствующих в применяемых предшественниках, так и на поверхности формирующихся *in situ* гетерогенных (включая наноразмерные) частицах катализатора (вследствие нелинейного характера их формирования [30, 31]). При этом в используемых нами “безлигандных” условиях при варьировании указанных факторов состав гомогенных молекулярных комплексов палладия в растворе, представляющих собой комплексы Pd^0 и Pd^{+2} , стабилизированные эндогенными галогенид-ионами, анионами основания и/или молекулами растворителя [8, 32], остается постоянным. Таким образом, при участии в катализе исключительно гомогенных форм палладия величина ДС не будет проявлять чувствительности к природе и количеству палладиевого предшественника катализатора.

Для решения задачи различения гомогенного и гетерогенного механизмов катализа реакции Сузуки–Мияуры нами была проведена серия экспериментов в условиях конкуренции пары арилбромидов (схема 2) с применением различных предшественников катализатора – растворимого в условиях реакции дихлорида палладия PdCl_2 , а также описанных выше нерастворимых гетерогенных $2.3\text{Pd}/\text{SiO}_2$, $0.03\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.05\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.1\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

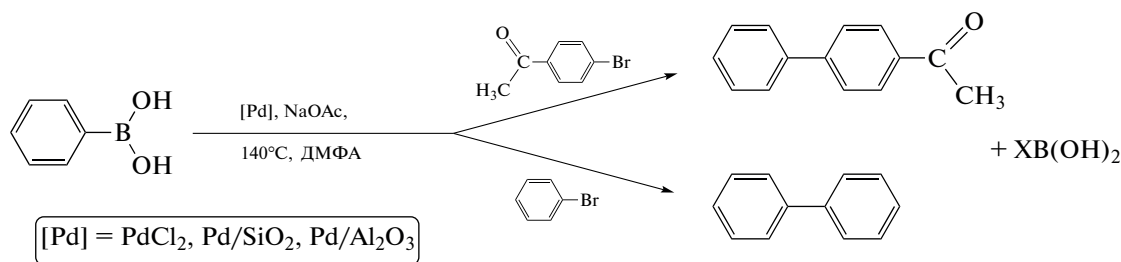


Схема 2. Реакция Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилбромидов.

Как следует из рис. 5, фазовые траектории в координатах концентраций образующихся из конкурирующих бромбензола и 4-бромацетофе-

нона биариллов различались для разных типов предшественников катализатора. В условиях более высоких загрузок предшественников (рис. 5а)

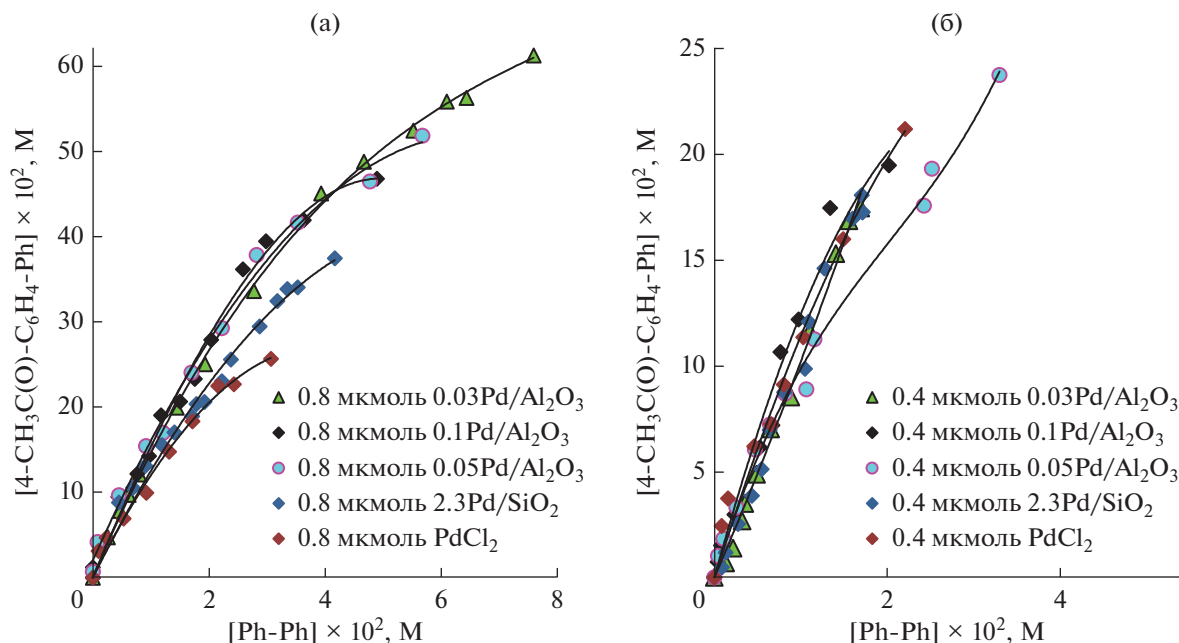


Рис. 5. Фазовые траектории реакции Сузуки–Мияуры с фенилборной кислотой (схема 2), построенные в координатах концентраций биариллов, образующихся из конкурирующих 4-бромацетифенона и бромбензола, при варьировании природы палладиевого предшественника катализатора при загрузке палладия в системе 0.8 (а) и 0.4 ммоль (б).

фазовые траектории для образцов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ были близки, в то время как для образцов $2.3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ и PdCl_2 они отличались как от траекторий, полученных в присутствии $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, так и между собой. Принципиально $2.3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ и PdCl_2 отличаются от катализаторов на окиси алюминия высокой долей окисленного палладия в исходном предшественнике (в случае дихлорида палладия весь загружаемый в систему палладий является окисленным). Для гетерогенного $2.3\text{Pd}/\text{SiO}_2$ это должно приводить к относительно высокой концентрации окисленного палладия в растворе (как и в случае PdCl_2) из-за более интенсивного его перехода с поверхности в раствор в сравнении с образцами, содержащими восстановленный палладий. В серии экспериментов с уменьшенными загрузками предшественников (рис. 5б) фазовые траектории реакций оказывались близкими, за исключением таковой для $0.05\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, в котором, на основании данных [33], можно ожидать стабилизацию палладия в виде кластеров или ионов Pd^{2+} , прочно связанных с носителем. В соответствии с приведенными выше рассуждениями, наблюдаемые закономерности изменения вида фазовой траектории и, соответственно, величины ДС указывают на протекание катализа реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами на поверхности гетерогенных форм палладия. В случае катализа на молекулярных комплексах палладия в растворе ни интенсивность растворения

палладия с поверхности катализатора (поскольку ДС не зависит от количества активного катализатора), ни различный размер частиц палладия в составе прекурсора и характер их взаимодействия с поверхностью носителя не способны отразиться на составе молекулярных комплексов, лигандное окружение которых не меняется при использовании гетерогенных прекурсоров, отличающихся природой носителя. Обнаруженные закономерности согласуются с полученными ранее результатами, свидетельствующими об определяющем вкладе гетерогенного механизма катализа с применением нанесенных на различные углеродные носители наноразмерных частиц палладия [34]. Безусловно, наблюдаемая зависимость величины ДС от природы предшественника (рис. 5) не позволяет исключить гипотезу о частичном протекании реакции в растворе с участием формирующихся в условиях реакции растворенных форм металла. Однако можно однозначно утверждать, что вклад гетерогенного катализа в общую конверсию субстратов оказывается значимым и, как минимум, способным оказывать влияние на наблюдаемое значение величины ДС. Учитывая данные об отличающихся текстурных свойствах носителей в используемых гетерогенных предшественниках, в также о различной природе (в том числе размере) палладиевых частиц, находящихся в их составе (рис. 1 и 2, табл. 2), можно предположить, что различные значения ДС могут быть обусловлены протеканием катализа непосред-

ственно на поверхности частиц, находящихся на носителе. Тем не менее, получаемые экспериментальные данные не позволяют различить случаи катализа на поверхности исходных предшественников от катализа на поверхности формирующихся в результате протекающих в реакционной системе процессов так называемых “растворенных” наночастиц (как минимум, такая ситуация реализуется при применении хлорида палладия в качестве прекурсора, когда какая-либо гетерогенная подложка в принципе отсутствует). В любом случае, вывод об участии одной или нескольких гетерогенных форм палладия в катализе реакции Сузуки–Мияуры на основании представленных на рис. 5 экспериментальных данных является однозначным, поскольку наблюдаемые закономерности не могут быть объяснены в приближении исключительно гомогенного механизма катализа на молекулярных комплексах палладия в растворе, природа которых остается неизменной при использовании отличающихся предшественников катализатора.

Как следует из рис. 5, в некоторых случаях, например, при применении $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных различными способами (ЛЭД и химический синтез) и содержащими разное количество палладия, фазовые траектории для различных предшественников оказывались близкими. В принципе, близкие (вплоть до совпадающих) фазовые траектории могут наблюдаться для катализаторов различной природы, что может объясняться невысокой чувствительностью ДС к природе катализатора в совокупности с недостаточной чувствительностью экспериментальных измерений концентраций образующихся в реакции продуктов, используемых для построения фазовых траекторий [28]. Для дополнительного подтверждения формулируемого вывода о различной ДС при варьировании природы палладиевого предшественника проведен линейный регрессионный анализ результатов измерений в приближении псевдопервого порядка реакции по конкурирующим арилбромидам [35]. В этом случае величина ДС, то есть отношение скоростей конкурирующих реакций (тангенс угла наклона касательных к фазовой траектории), будет описываться следующим отношением скоростей двух конкурирующих реакций:

$$\frac{r_{S2}}{r_{S1}} = \frac{d[S2]/dt}{d[S1]/dt} = \frac{k_2[X_{\text{com}}][S2]}{k_1[X_{\text{com}}][S1]} = \frac{k_2[S2]}{k_1[S1]}, \quad (1)$$

где $[S1]$ и $[S2]$ — концентрации конкурирующих арилбромидов, реагирующих с общим интермедиатом каталитического цикла X_{com} с константами скоростей k_1 и k_2 соответственно, $[X_{\text{com}}]$ — концентрация общего интермедиата.

Интегрирование дифференциального уравнения (1) приводит к уравнению (2):

$$\ln\left(\frac{[S2]}{[S2]_0}\right) = \frac{k_2}{k_1} \ln\left(\frac{[S1]}{[S1]_0}\right), \quad (2)$$

где $[S1]_0$ и $[S2]_0$ — начальные концентрации конкурирующих арилбромидов $S1$ и $S2$.

Соответственно, интегральная зависимость $[S1]$ от $[S2]$ будет выглядеть следующим образом:

$$[S1] = \frac{[S1]_0}{([S2]_0)^{k_{\text{rel}}}} \times [S2]^{k_{\text{rel}}}, \quad (3)$$

где k_{rel} — относительная реакционная способность двух конкурирующих субстратов (т.е. k_1/k_2).

В том случае, если арилбромиды $S1$ и $S2$ превращаются в продукты $P1$ и $P2$ соответственно (в нашем случае — биарилы, схема 2), то концентрации этих продуктов могут быть выражены следующим образом:

$$[P1] = [S1]_0 - [S1];$$

$$[P2] = [S2]_0 - [S2].$$

Тогда интегральная зависимость $[P1]$ от $[P2]$, т.е. фазовая траектория реакции, будет описываться уравнением следующего вида:

$$[P1] = [S1]_0 - \frac{[S1]_0}{([S2]_0)^{k_{\text{rel}}}} ([S2]_0 - [P2])^{k_{\text{rel}}}. \quad (4)$$

Линеаризация уравнения (4) путем логарифмирования приводит к следующему выражению:

$$\ln\left(\frac{([S1]_0 - [P1])}{[S1]_0}\right) = k_{\text{rel}} \ln\left(\frac{([S2]_0 - [P2])}{[S2]_0}\right). \quad (5)$$

Уравнение (5) применяли для оценки значений относительных реакционных способностей конкурирующих арилбромидов (k_{rel}) с помощью стандартного регрессионного анализа с использованием 95% уровня надежности (программа Microsoft Excel 2007, Solver Add-in, инструмент “Анализ данных”).

Полученные в результате регрессионного анализа величины доверительных интервалов относительных реакционных способностей конкурирующих арилбромидов не совпадали в экспериментах с различными предшественниками катализатора (рис. 6). Кроме того, результаты дополнительных экспериментов с различными нагрузками палладия в реакционную систему для растворимого PdCl_2 и нанесенных гетерогенных $2.3\text{Pd}/\text{SiO}_2$, $0.03\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.1\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $0.05\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ однозначно указывали на зависимость величины ДС (несовпадение доверительных интервалов k_{rel}) и от количества используемого предшественника (рис. 6). Зависимость ДС

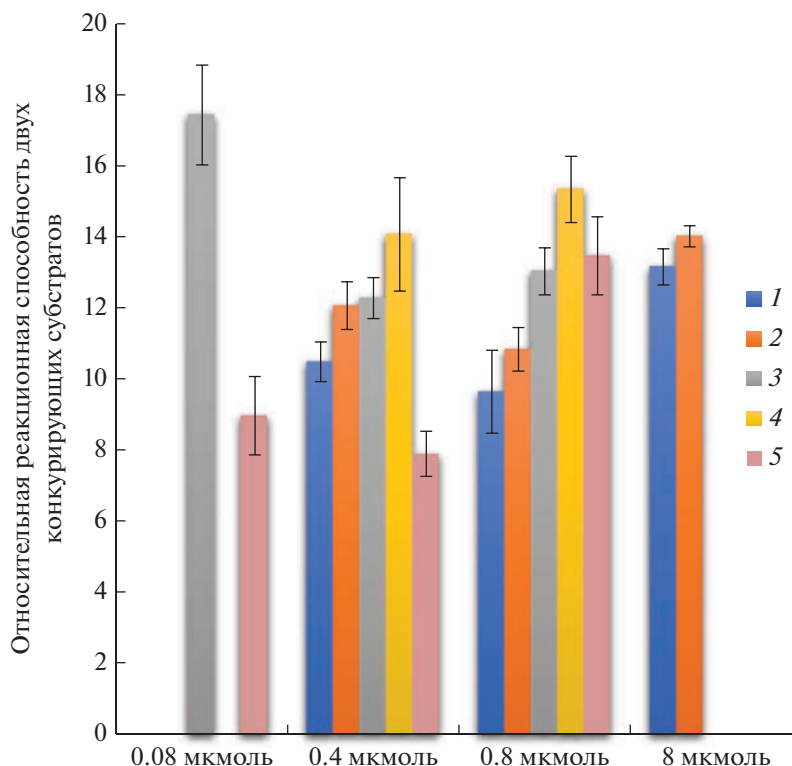


Рис. 6. Относительные реакционные способности (k_{rel} , уравнение (5)) 4-бромацетона и бромбензола (S1 и S2 в уравнении (5) соответственно) в конкурентной реакции Сузуки–Мияуры с фенилборной кислотой (схема 2) при варьировании природы и загрузки предшественника катализатора: PdCl₂ (1), 2.3Pd/SiO₂ (2), 0.03Pd/Al₂O₃ (3), 0.1Pd/Al₂O₃ (4), 0.05Pd/Al₂O₃ (5).

от загрузки гетерогенного катализатора позволяет, как минимум, сделать вывод о существенном влиянии процессов перехода палладия в раствор на свойства формирующегося *in situ* активного гетерогенного катализатора. Сформировавшиеся после перехода палладия в раствор гетерогенные наноразмерные частицы могут оставаться в жидкой фазе или осажаться на поверхность гетерогенных подложек (в случае их присутствия в системе). Именно нелинейный характер образования наночастиц палладия из истинно растворенных соединений обеспечивает зависимость их размера и/или формы от количества растворенного палладия, которое, несомненно, будет меняться при варьировании количества загружаемого предшественника катализатора [31]. В случае катализа на частицах палладия, находящихся на поверхности используемых предшественников и не подвергающихся растворению с повторным осаждением, ДС должна совпадать в экспериментах с различной загрузкой одного и того же предшественника, поскольку, как уже упоминалось, ее величина не зависит от количества каталитически активной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в работе данные о различной величине ДС по конкурирующим арилбромидам в так называемых “безлигандных” условиях реакции Сузуки–Мияуры при использовании различных типов предшественников катализатора — растворимого и набора отличающихся по текстурным свойствам и природе находящихся на их поверхности частиц палладия нерастворимых гетерогенных — однозначно указывают на значимый вклад гетерогенного механизма катализа в общую конверсию субстратов. При этом катализ может осуществляться как на поверхности исходных гетерогенных предшественников, так и на формирующихся в результате растворения и последующей агломерации наноразмерных и более крупных частиц палладия, находящихся в растворе и/или на поверхности гетерогенного предшественника катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работы по синтезу и физико-химическому анализу структуры катализаторов проведены в рамках государ-

ственных заданий ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (тема № 0040-2019-0010) и МГУ им. М.В. Ломоносова (тема № АААА-А21-121011590090-7) с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ. Каталитические эксперименты выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-13-00051-П) 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. Suzuki A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 6722.
2. Miyaoura N. // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 653. P. 54.
3. Beletskaya I.P., Alonso F., Tyurin V. // *Coord. Chem. Rev.* V. 385. P. 137.
4. Pagett A.B., Lloyd-Jones G.C. // *Org. React.* 2019. V. 100. P. 547.
5. Taheri Kal Koshvandi A., Heravi M.M., Momeni T. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018. V. 32. Article № e4210.
6. Phan N.T.S., van der Sluys M., Jones C.W. // *Adv. Synth. Catal.* V. 348. P. 609.
7. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 6. С. 760.
8. Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M. // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249.
9. Bourouina A., Meille V., de Bellefon C. // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 60.
10. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 1595.
11. Bartlewicz O., Dąbek I., Szymańska A., Maciejewski H. // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 11. P. 1227.
12. Романовский Б.В., Тарханова И.Г. // *Успехи химии.* 2017. Т. 86. № 5. С. 444.
13. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжгин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // *Жур. Физ. Хим.* 2021. Т. 95. № 3. С. 348.
14. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 536. Article № 147656.
15. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 11. P. 1685.
16. Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. № 3. P. 495.
17. Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 5. С. 784.
18. Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M., Oskolok K.V., Tarkhanova I.G. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 16. P. 6402.
19. Ivanin I.A., Ali-Zade A.G., Golubeva E.N., Zubanova E.M., Zelikman V.M., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. // *Mol. Catal.* 2020. V. 484. P. 110727.
20. Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И. // *Изв. АН Сер Хим.* 2022. № 6. С. 1179.
21. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. № 17. P. 4396.
22. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Гурбанова У.Д., Харланов А.Н., Егорова Т.Б., Липатова И.А., Власкин М.С., Школьников Е.И. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 3. С. 315.
23. Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods. E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
24. Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Maslakov K.I., Kataev A.O., Maksimov S.V., Golubina E.V. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 2. P. 249.
25. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 208. P. 116.
26. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. P. 3987.
27. Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Дулякин В.К., Лихолобов В.А. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 1. С. 114.
28. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 5. С. 555.
29. Blackmond D.G., Rosner T., Pfaltz A. // *Org. Proc. Res. Dev.* 1999. V. 3. P. 275.
30. Widegren J.A., Finke R.G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. P. 317.
31. Finke R.G., Ozkar S. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 54.
32. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. // *Inorg. Chem.* V. 46. P. 1876.
33. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Rogov V.A., Medvedev D.A., Mishakov I.V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. V. 130. № 3. P. 1865.
34. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Schmidt A.F., Malaika A., Krzyżńska B., Rechia P., Kozłowski M. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 379. P. 327.
35. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 3439.

The Features of Action of Supported Pd Catalysts in Suzuki–Miyaura Reaction

A. F. Schmidt^{1, *}, A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, N. A. Lagoda¹, D. A. Yavsin², S. A. Gurevich², V. M. Zelikman³, I. N. Krotova³, T. N. Rostovshchikova³, and I. G. Tarkhanova³

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

² Ioffe Physico-Technical Institute, Polytekhnicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021 Russia

³ Moscow State University, Chemical Department, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

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

The paper presents the results of comparative analysis of the differential selectivity of Suzuki–Miyaura reaction with aryl bromides using the set of Pd heterogeneous precursors of different natures (PdCl_4^{2-} and Pd^0) obtained by chemical modification and laser electrodispersion on two types of heterogeneous supports, i.e., SiO_2 modified by ionic liquid and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Catalytic experiments were carried out under so-called “ligand-free” conditions implying no additives of phosphines, amines, carbenes, or any other organic ligands for Pd stabilization. Changes of the differential selectivity of competing aryl bromides were observed under varying the nature and concentration of Pd precursor thus indicating substantial contribution of true heterogeneous catalysis to the total substrates’ conversion.

Keywords: Suzuki–Miyaura reaction, palladium, heterogeneous catalysts, ionic liquids, kinetics, differential selectivity, mechanism

УДК 547.1'1+547.15

ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Pd/(N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ КАРБЕН) В РЕАКЦИИ МИЗОРОКИ–ХЕКА

© 2023 г. А. Ю. Костюкович^а, Е. Д. Патель^а, Ю. В. Бурыкина^а, В. П. Анаников^а, *

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: val@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 01.10.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принята к публикации 06.10.2022 г.

Изучен механизм формирования каталитических центров в практически важной реакции Мизороки–Хека, востребованной в современном тонком органическом синтезе. Обнаружено, что в условиях реакции Мизороки–Хека катализаторы на основе комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами трансформируются в “безлигандную” форму. Молекулярное моделирование, проведенное с использованием квантово-химических методов, показало, что данные процессы конкурируют с целевой реакцией на трех из шести стадий каталитического цикла. Наличие продуктов превращения катализатора в реакционной системе было подтверждено экспериментально методами ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии. Получены важные механистические данные для рационального дизайна каталитических систем реакций кросс-сочетания.

Ключевые слова: реакция Мизороки–Хека, Pd-катализ, квантово-химические расчеты, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0453881123010033, **EDN:** KGSNIQ

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC) применяются в качестве каталитических систем во множестве синтетических превращений, включая реакции Мизороки–Хека, кросс-сочетания и присоединения по кратным связям [1, 2]. Основные преимущества данных соединений – большое структурное разнообразие и высокая прочность связи металл–лиганд [3, 4]. Вместе с тем в реакциях с использованием систем Pd/NHC нередко наблюдается агрегация металла, приводящая к формированию наночастиц и палладиевой черни [5]. Причиной этому являются побочные реакции сочетания NHC с другими лигандами металлического центра, протекающие в интермедиатах каталитических реакций [6]. Так, первая стадия реакций кросс-сочетания и Мизороки–Хека – окислительное присоединение – приводит к образованию интермедиатов (NHC)Pd(X)(R¹)(Solv), где X – гало-

ген, R – органический лиганд, а Solv – сольватный лиганд (рис. 1, стадия I). Следующая стадия – лигандный обмен X или Solv на молекулу исходного субстрата, однако возможен и побочный процесс – восстановительное элиминирование с образованием продукта R–NHC сочетания. В результате побочной реакции получается комплекс Pd⁰ со слабосвязанными лигандами, который служит источником атомарного палладия. Другая побочная реакция H–NHC сочетания может протекать в интермедиате (NHC)Pd(X)(H)(R¹HC=CHR²), образующемся на стадии β-гидридного элиминирования (стадия IV). Процессы трансформации каталитических систем на основе палладия имеют принципиальное значение, поскольку они определяют устойчивость катализатора к агрегации и скорость высвобождения металла из молекулярных комплексов [7, 8]. Так как и каталитическая реакция, и агрегация каталитической системы представляют собой неравновесные процессы, механизм и скорость трансформации катализатора будут определяться соотношением энергий активации стадий каталитического цикла и побочных реакций.

В настоящей работе приводятся результаты исследования побочных процессов R–NHC и H–NHC сочетания реакции Мизороки–Хека тео-

Сокращения и обозначения: NHC – N-гетероциклический карбеновый лиганд; РСМ – модель поляризованного континуума; ДМФА – N,N-диметилформамид; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ЯМР – ядерно-магнитный резонанс; ИЭР-МС – масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением; DFT – теория функционала плотности.

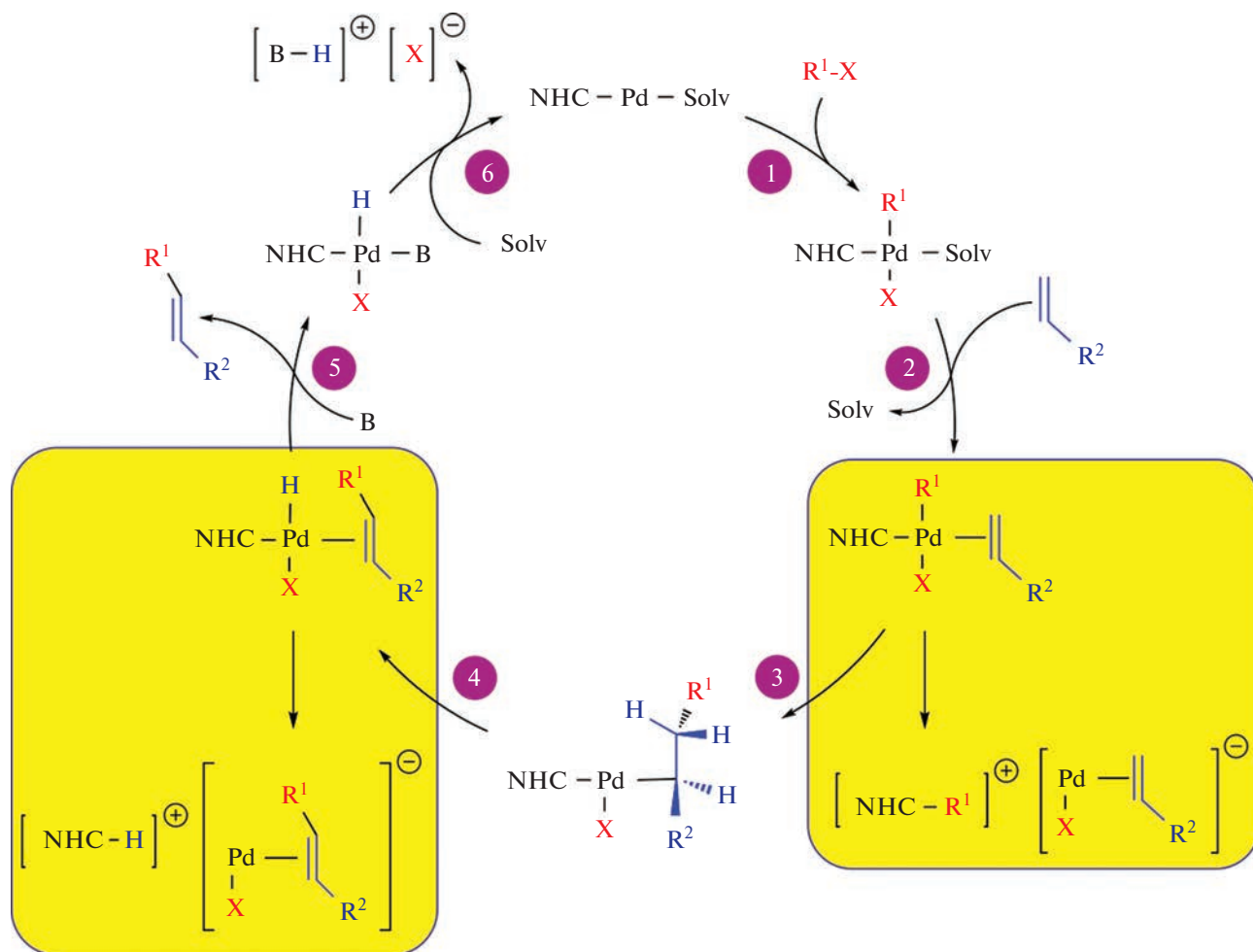


Рис. 1. Каталитическая реакция Мизороки–Хека и побочные процессы (выделены желтым цветом). Solv – сольватный лиганд, X – галоген, B – основание. I – стадия окислительного присоединения, II – лигандный обмен, III – внедрение алкена по связи Pd–Ph, IV – β-гидридное элиминирование, V – лигандный обмен, VI – восстановительное элиминирование.

ретическими и физико-химическими методами. С помощью ЯМР и масс-спектрометрического анализа были обнаружены и количественно охарактеризованы продукты данных процессов. На основании квантово-химического моделирования установлен механизм R-NHC и H-NHC сочетания и проведено количественное сравнение их энергий активации с аналогичными параметрами целевой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР были зарегистрированы на спектрометре Fourier 300HD (“Bruker”, Германия) с рабочей частотой 300 МГц для 1H и 75 МГц для ^{13}C ядер.

Масс-спектры высокого разрешения записывали на tandemном квадрупольном/временипролетном масс-спектрометре Bruker maXis Q-TOF (“Bruker Daltonik”, Германия) с источником

ионизации электрораспылением. Прямой ввод анализируемого раствора осуществляли с помощью ВЭЖХ Agilent 1200 (“Agilent”, США). Анализ смеси проводили в режиме регистрации положительный ионов (+) (заземленная игла распыления, высоковольтный капилляр 4.5 кВ; разность потенциалов с защитным экраном спрея – 0.5 кВ) в диапазоне сканирования масс m/z 50–1500. Низкоконцентрированный калибровочный раствор Tuning mix (“Agilent Technologies”, США) использовали в качестве внешней калибровки прибора, ацетонитрил – в качестве подвижной фазы. В качестве газа-распылителя (1.0 бар) и газа-осушителя (200°C, 4.0 л/мин) применяли азот. Все спектры были зарегистрированы с частотой 1 Гц и обработаны с помощью Bruker Data Analysis 4.0.

Дейтерированные стандарты **H-NHC- d_6** , **Ph-NHC- d_6** и **NHC=O- d_6** были синтезированы по ранее опубликованным методикам [9–11].

Реакция Мизороки–Хека. В стеклянную пробирку, снабженную магнитной мешалкой, помещали PhI (1.8×10^{-4} моль), бутилакрилат (1.8×10^{-4} моль), K_2CO_3 (2×10^{-4} моль) и 1 мл N,N-диметилформамида (ДМФА). Палладиевый комплекс **Pd/BIMe** (5 мол. %) был добавлен последним. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 120°C. По истечении указанного времени ее охлаждали до комнатной температуры и анализировали методами масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС) и 1H ЯМР.

Изучение реакционной смеси методом ИЭР-МС. В стеклянную виалу общим объемом 2 мл добавляли 1 мл CH_3CN и 10 мкл реакционной смеси. Полученный раствор разбавляли в 100 раз (раствор V_1). Во второй виале растворяли **H-BIMe- d_6** (2 мг) и **Ph-BIMe- d_6** (2 мг) в 1 мл CH_3CN (раствор V_2). В третьей виале смешивали 5 мг **NHC=O- d_6** , 900 мкл CH_3CN и 100 мкл ранее приготовленного раствора **H-BIMe- d_6** и **Ph-BIMe- d_6** (раствор V_3). В разбавленный раствор реакционной массы (раствор V_1) добавляли 10 мкл раствора стандартов (раствор V_3). Выход продуктов считали по соотношению сигналов искомого продукта и соответствующего стандарта.

Квантово-химические расчеты. Расчеты были проведены в программном комплексе Gaussian 16

[12] в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE1PBE [13] и трижды валентно расщепленного базисного набора Def2TZVP [14]. Для учета дисперсионных взаимодействий к энергии системы была добавлена эмпирическая поправка Grimme (Grimme) [15]. Влияние растворителя на протекание реакции учитывали в рамках модели поляризованного континуума (PCM) [16]. В качестве растворителя выбран ДМФА. Колебательные частоты были рассчитаны для всех структур. Основные состояния не имели мнимых колебательных частот, переходные состояния имели одну мнимую частоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Преращения каталитической системы Pd/NHC изучали в рамках модельной реакции Мизороки–Хека. Бутилакрилат реагировал с иодбензолом в N,N-диметилформамиде (ДМФА) в присутствии карбоната калия при 120°C в течение 24 ч (схема 1a). В качестве катализатора был взят комплекс **Pd/BIMe** (схема 1б). Выход бутилциннамата составил 99%. Анализ реакционной смеси проводили методами 1H ЯМР и ИЭР-МС. В масс-спектрах и спектрах 1H ЯМР были обнаружены три продукта деградации комплекса **Pd/BIMe**: продукт **H-BIMe** сочетания, продукт **Ph-BIMe** сочетания и азолон **BIMe=O** (схема 1б).

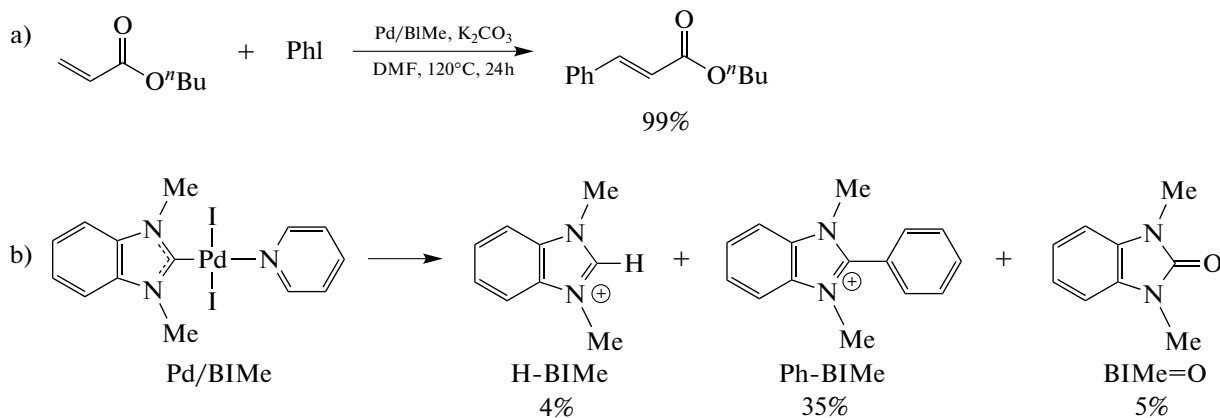


Схема 1. Схема и условия реакции Мизороки–Хека (a) и превращения каталитической системы **Pd/BIMe** (б).

Выходы данных соединений определяли методом ИЭР-МС с применением внутренних стандартов — дейтерированных аналогов **H-NHC- d_6** , **Ph-NHC- d_6** и **NHC=O- d_6** (см. экспериментальную часть). Массы исследуемых продуктов отличаются от своих дейтерированных стандартов на 6 Да, что позволяет избежать наложения изотопных распределений и использовать отношение интенсивностей сигналов в масс-спектре для расчета выходов (рис. 2). Основным продуктом

деградации комплекса **Pd/BIMe** был **Ph-BIMe** (35%), соединения **H-BIMe** и **BIMe=O** образовывались в значительно меньших количествах — 4 и 5% соответственно.

Квантово-химические расчеты каталитического цикла Мизороки–Хека и процессов **H-NHC** и **Ph-NHC** сочетания были проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием континуальной модели растворителя (PCM). В качестве субстратов выбраны метила-

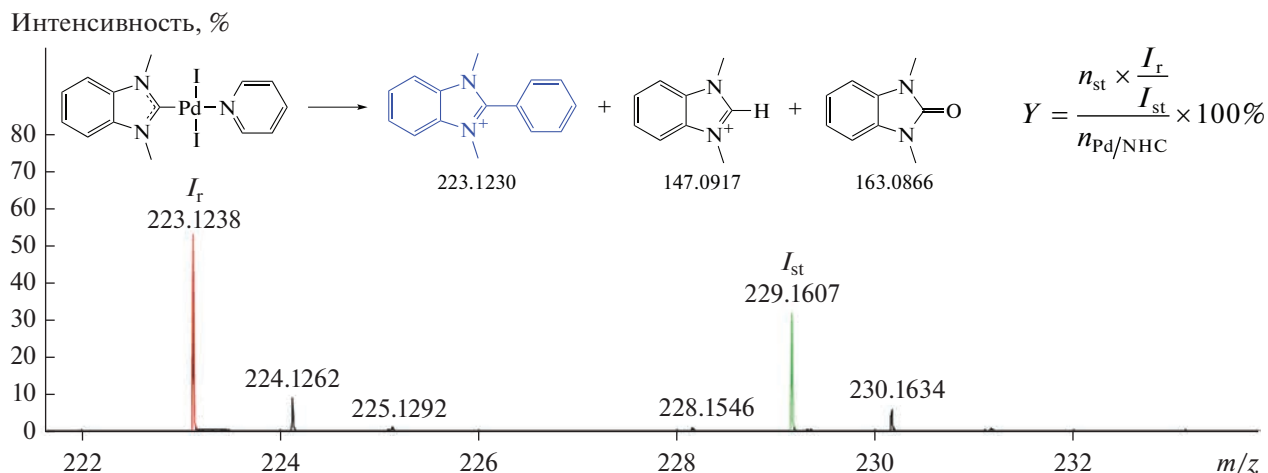


Рис. 2. Пример определения количества **Ph-BIme** в реакционной смеси (Y): n_{st} — количество вещества стандарта в исследуемом растворе, $n_{Pd/NHC}$ — количество вещества исходного комплекса в исследуемом растворе, I_r — интенсивность первого сигнала изотопного распределения искомого вещества, I_{st} — интенсивность первого сигнала изотопного распределения стандарта.

крилат и иодбензол, в качестве растворителя — ДМФА, основание — карбонат-дианион, катализатор — комплекс **BIme-Pd-ДМФА** (**1**).

На первой стадии реакции Мизороки–Хека происходит окислительное присоединение иодбензола к палладиевому комплексу **1** с образованием четырехкоординационного комплекса палладия(II) **4** (схема 2). Данная стадия имеет низкий потенциальный барьер ($\Delta E^\ddagger(2 \rightarrow TS-3) = 15.8$ ккал/моль),

а ее энергия $\Delta E(2 \rightarrow 4)$ составляет -38.1 ккал/моль. Всего существует три изомера **4**, различающихся расположением лигандов в координационной сфере палладия. В более стабильных изомерах **4a** и **4b**, близких по энергии, фенильный и диметилбензимидазольный лиганды находятся в *цис*-положении. В нестабильной структуре **4c**, которая на 13.2 ккал/моль менее устойчива по сравнению с **4a**, эти лиганды находятся в *транс*-положении.

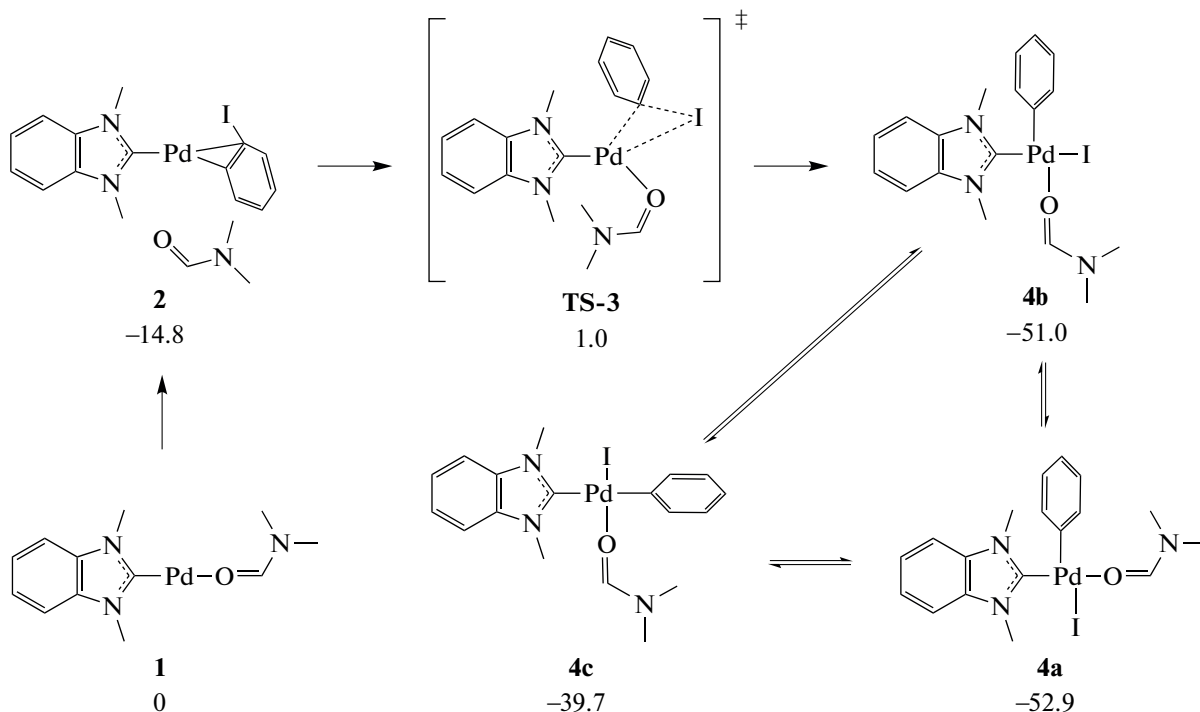


Схема 2. Стадия окислительного присоединения реакции Мизороки–Хека.

На следующей стадии протекает лигандный обмен, в результате которого метилакрилат связывается с палладиевым центром. Возможны два альтернативных пути реакции в зависимости от того, какой лиганд уходит из координационной сферы металла (схема 3). В случае катионного пути уходящей группой является иодид-анион, образуются катионные трехкоординационные комплексы **7**. Энергия диссоциации для трех изомеров варьируется в пределах 18.6–33.1 ккал/моль. Легче всего диссоциация протекает в наиболее стабильном изомере **4a**. Далее метилакрилат занимает вакантное координационное место с образованием катионных комплексов **8**. Процессы лигандного обмена по катионному пути идут с повышением энергии системы: $\Delta E(4 \rightarrow 8)$ составляет 0.9–4.2 ккал/моль. В случае нейтрального пути диссоциирует сольватный лиганд с образованием нейтральных трехкоординационных комплексов **5**. Энергии диссоциации ДМФА ниже, чем аналогичные параметры диссоциации иодид-аниона, и лежат в пределах 13.3–17.4 ккал/моль. Наименьшую энергию имеет процесс диссоциации **4b** $\rightarrow$ **5b**. Координация метилакрилата с комплексами **5** приводит к образованию соединений **6**. Реакция лигандного обмена **4a** $\rightarrow$ **6a** имеет положительное значение энергии ($\Delta E(4a \rightarrow 6a) = 0.6$ ккал/моль). В целом нейтральный путь является немного более предпочтительным, но, поскольку энергетические параметры обоих механизмов близки, изменение растворителя или структуры вспомогательного лиганда могут переключить механизм реакции. Порядок стабильности изомеров продуктов лигандного обмена сохраняется: **6a** (**8a**) > **6b** (**8b**) > **6c** (**8c**). Как и в случае комплексов **4**, в наиболее стабильных структурах **6** и **8** фенильный и диметилбензимидазольный лиганды занимают *цис*-положение по отношению друг к другу. При моделировании следующих стадий рассматривался только нейтральный путь реакции.

В изомерах **4a** и **4b** возможен также процесс Ph-NHC сочетания (схема 4). Энергия активации данной реакции в комплексе **4a** ($\Delta E^\ddagger(4a \rightarrow TS-9a) = 17.7$ ккал/моль) всего на 0.8 ккал/моль выше, чем энергия диссоциации ДМФА. Таким образом, скорости обоих процессов сопоставимы, и на стадии лигандного обмена каталитического цикла образуются соединения **10**, не имеющие связи Pd–NHC. Энергия активации Ph-NHC сочетания в изомерной структуре **4b** ($\Delta E^\ddagger(4b \rightarrow TS-9b) =$

$= 20.1$ ккал/моль) на 6.8 ккал/моль выше по сравнению с энергией диссоциации сольватного лиганда.

На следующей стадии реакции Мизороки–Хека — внедрения метилакрилата по связи Pd–Ph — также возможен процесс Ph-NHC сочетания (схема 5). В изомере **6a** могут протекать как целевая, так и побочная реакции. В **6b** идет только Ph-NHC сочетание, а в структуре **6c** — только внедрение метилакрилата. При сравнении энергий переходных состояний четырех рассчитанных превращений получается следующий ряд стабильности (за ноль принята энергия наиболее стабильной структуры): TS-11c (0) > TS-11a (0.7) > TS-13a (0.9) > TS-13b (2.4 ккал/моль). Данный ряд совпадает с рядом термодинамической стабильности продуктов **12**. Реакции **6** $\rightarrow$ **12** и **6** $\rightarrow$ **14** имеют отрицательные значения энергий от –26.7 до –16.0 ккал/моль, а энергии активаций варьируются в пределах 3.8–9.8 ккал/моль. У четырех переходных состояний близкие значения энергий, а, следовательно, все данные процессы возможны на третьей стадии реакции Мизороки–Хека. Неожиданно, что легче всего протекает внедрение метилакрилата в наименее стабильном изомере **4c**. На втором месте также внедрение метилакрилата в структуре **4a**. Немного более высокие барьеры имеют реакции Ph-NHC сочетания в изомерах **4a** и **4b**. Существует два изомера продукта внедрения метилакрилата **12**. В более стабильной структуре **12c** алкенильный и диметилбензимидазольный лиганды находятся в *цис*-положении. Алкенильный лиганд можно рассматривать как бидентантный, поскольку фенильная группа образует с палладиевым центром дополнительную π -координацию.

При сравнении процессов R-NHC сочетания **4** $\rightarrow$ **10** (схема 4) и **6** $\rightarrow$ **12** (схема 5), обнаружилось, что энергетические параметры данных реакций сильно зависят от лигандного окружения атома палладия. Замена сольватного лиганда на метилакрилат приводит к существенному снижению потенциальных барьеров и энергий реакции. Например, потенциальный барьер и энергия активации процесса **4a** $\rightarrow$ **10a**, составляющие 17.7 и 5.8 ккал/моль соответственно, в реакции **6a** $\rightarrow$ **12a** снижаются до значений 9.6 и –16.0 ккал/моль.

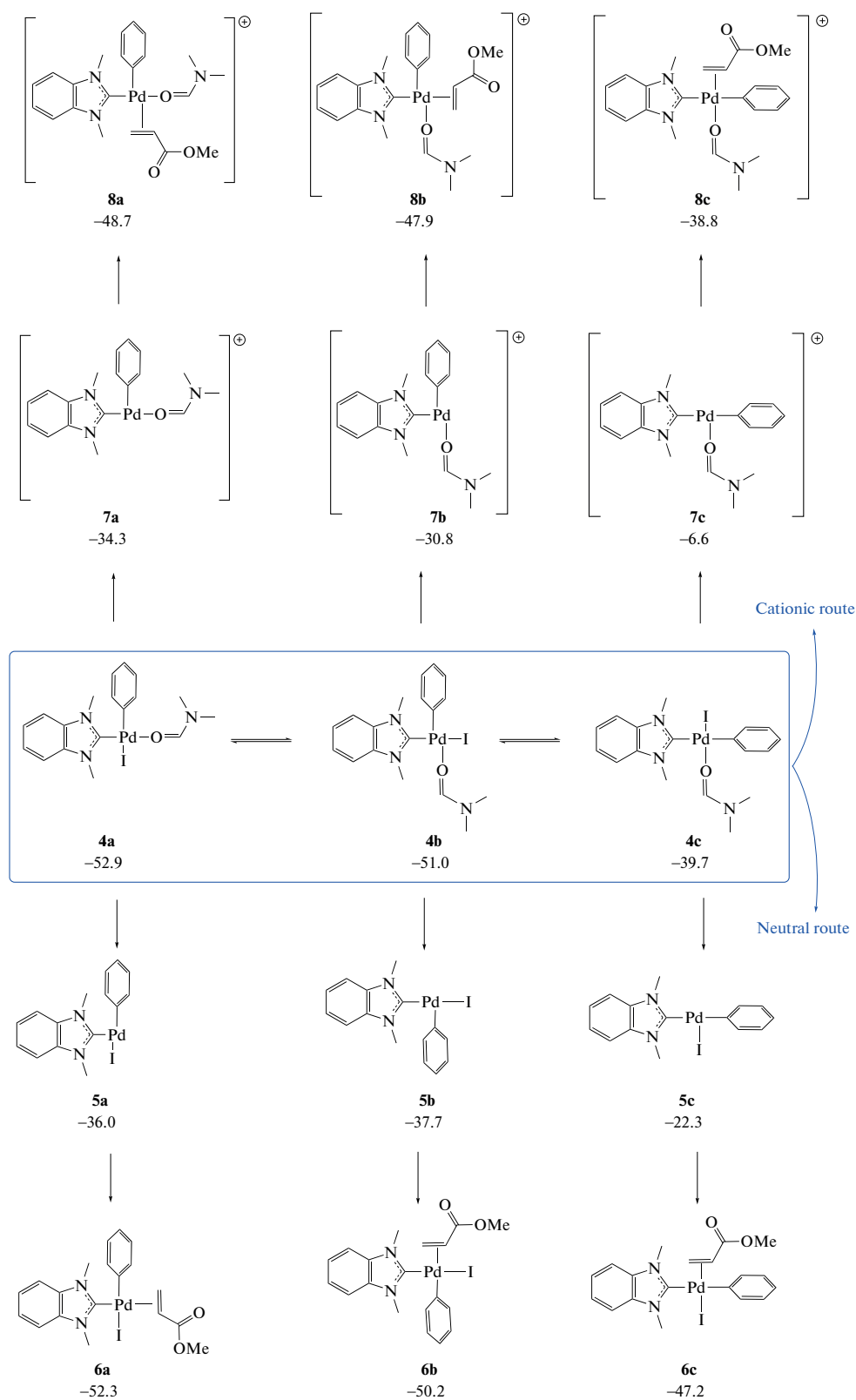


Схема 3. Стадия лигандного обмена реакции Мизороки–Хека. Катионный и нейтральный пути реакции.

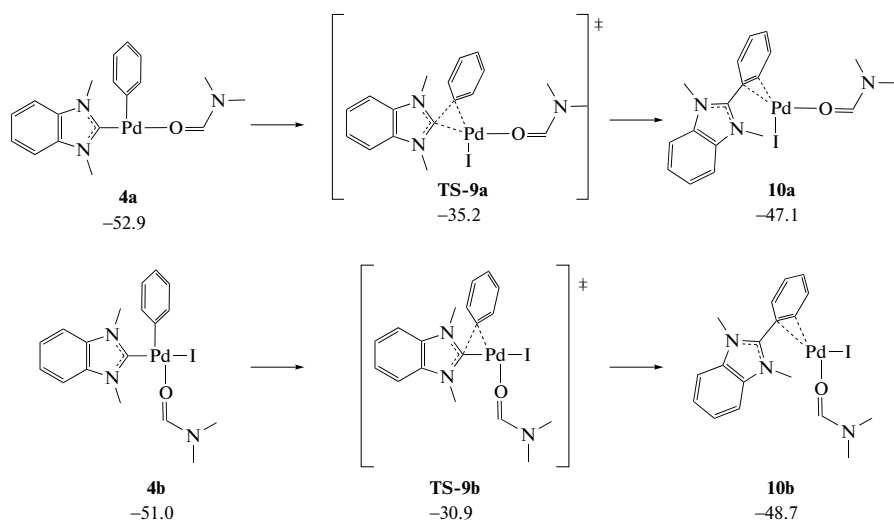


Схема 4. Реакции Ph-NHC сочетания в комплексе 4.

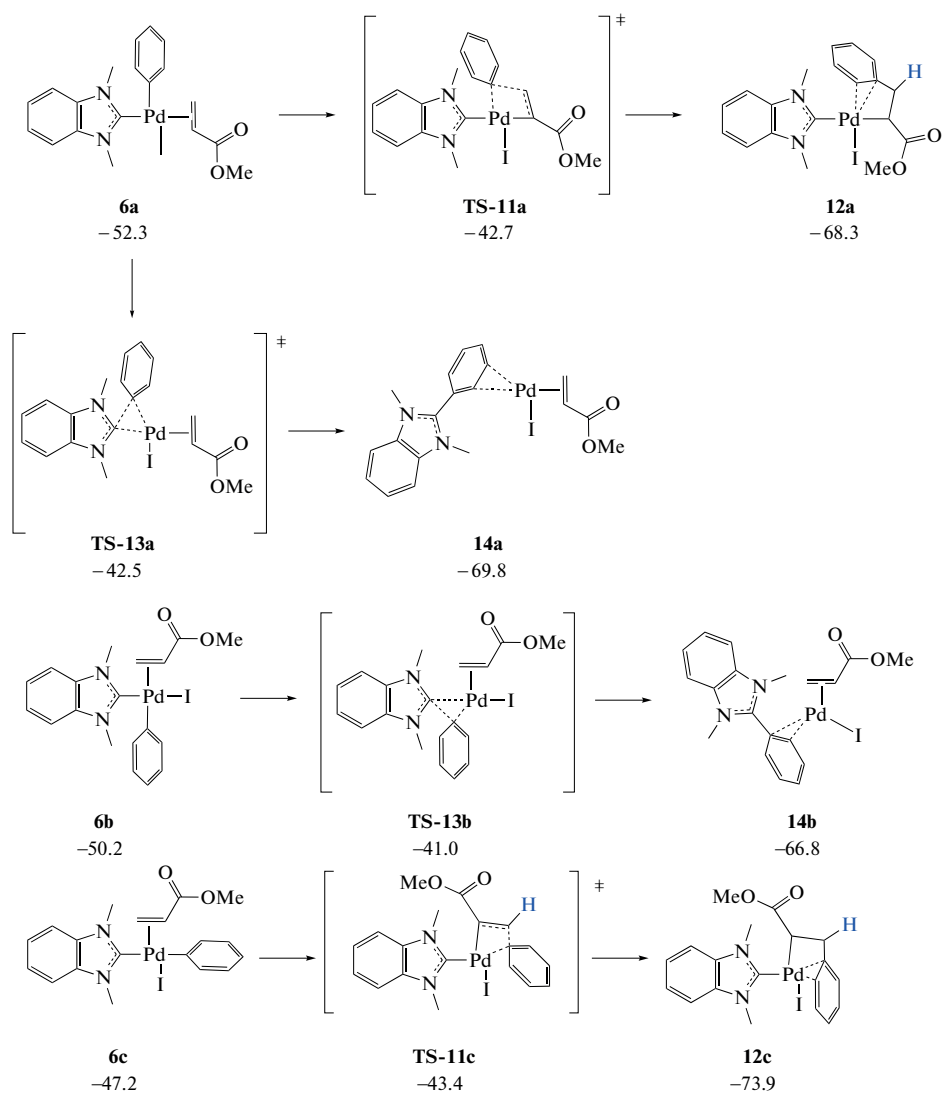


Схема 5. Внедрение метилакрилата по связи Pd–Ph и альтернативный путь Ph-NHC сочетания.

β -Гидридное элиминирование — четвертая стадия каталитического цикла (схема 6). В результате данного процесса атом водорода мигрирует от алкенильного лиганда к металлическому центру с образованием связи Pd—H и целевого продукта (метилциннамата). Перед миграцией атома водорода происходит вращение вокруг C—C-связи алкенильного лиганда (**12** $\rightarrow$ **12'**), приводящее к разрыву π -координации фенильной группы с атомом палладия. Энергии вращения составляют 3.0

и 6.2 ккал/моль для структур **12c** и **12a** соответственно, что свидетельствует о том, что π -координация в данных соединениях является слабой. Согласно энергиям переходных состояний **TS-15c** и **TS-15a** β -гидридное элиминирование идет через менее стабильный изомер **12a** по следующему пути: **12c** $\rightarrow$ **12a** $\rightarrow$ **12a'** $\rightarrow$ **TS-15a** $\rightarrow$ **16a**, преодолевая потенциальный барьер $\Delta E^\ddagger(12c \rightarrow TS-15a)$ равный 15.2 ккал/моль.

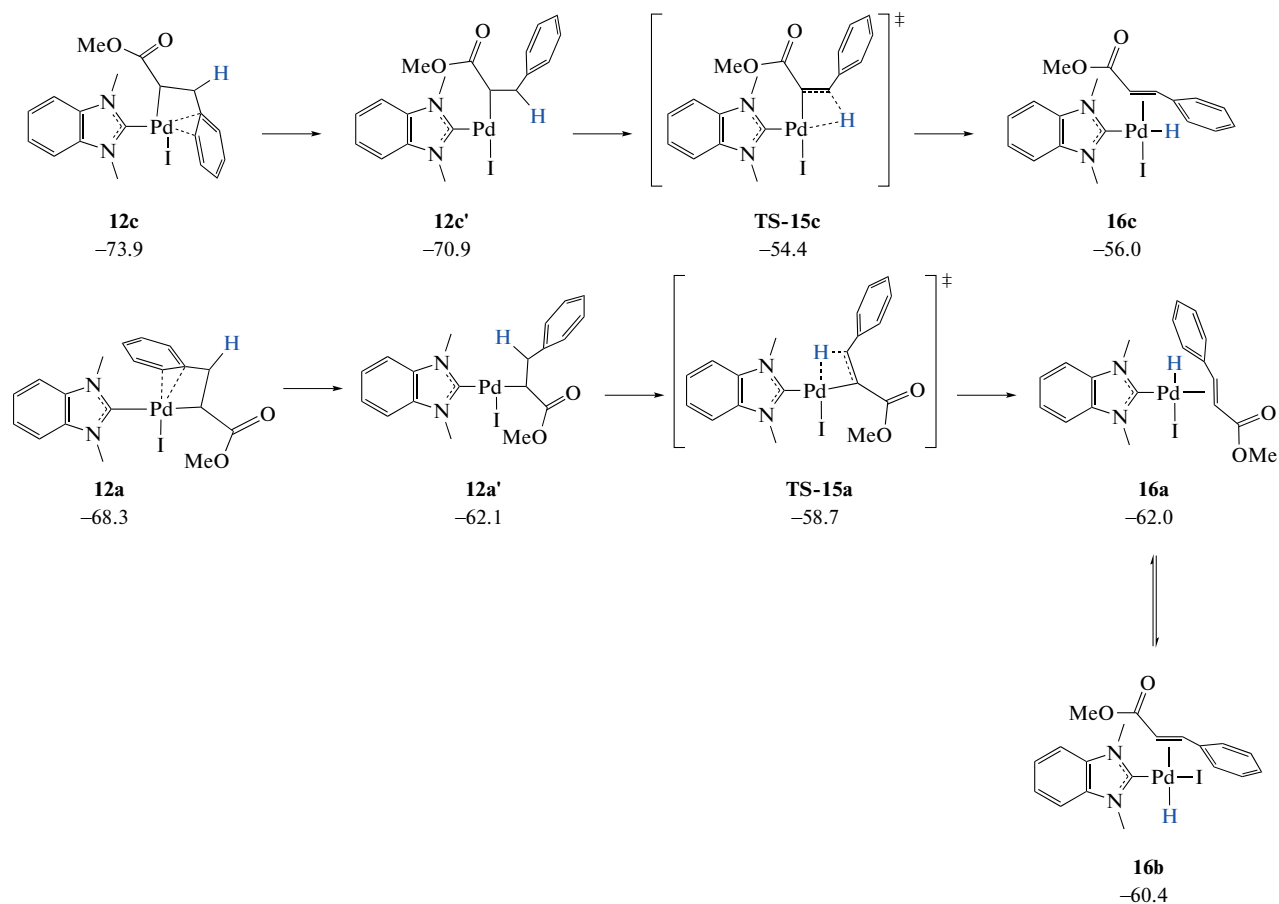


Схема 6. Стадия β -гидридного элиминирования.

В результате следующего лигандного обмена молекула основания CO_3^{2-} внедряется в координационную сферу металлического центра (схема 7). Карбонат-дианион замещает сразу два лиганда — метилциннамат и иодид-анион, образуется комплекс **22**. Обмен происходит последовательно. Сначала диссоциирует только один лиганд. Существуют два альтернативных пути данного процесса: диссоциация иодид-аниона (**16** $\rightarrow$ **19**) и диссоциация метилциннамата (**16** $\rightarrow$ **20**). Согласно полученным данным, второй вариант более выгоден: комплексы **20** стабильнее структур **19** на

2.1–9.6 ккал/моль. Далее комплексы **20** координируются с карбонат-дианионом, который связывается с палладиевым атомом в монодентантном режиме (структуры **21**). Затем иодид-анион вытесняется из координационной сферы металла, и карбонат занимает два координационных места. Стадия лигандного обмена идет по следующему пути: **16a** $\rightarrow$ **16b** $\rightarrow$ **20b** $\rightarrow$ **21b** $\rightarrow$ **22**, а скорость данного процесса определяется энергией диссоциации $\Delta E(16a \rightarrow 20b)$ и составляет 16.3 ккал/моль. Реакция **16a** $\rightarrow$ **22** идет самопроизвольно со значительным понижением энергии ($\Delta E(16a \rightarrow 22) = -23.4$ ккал/моль).

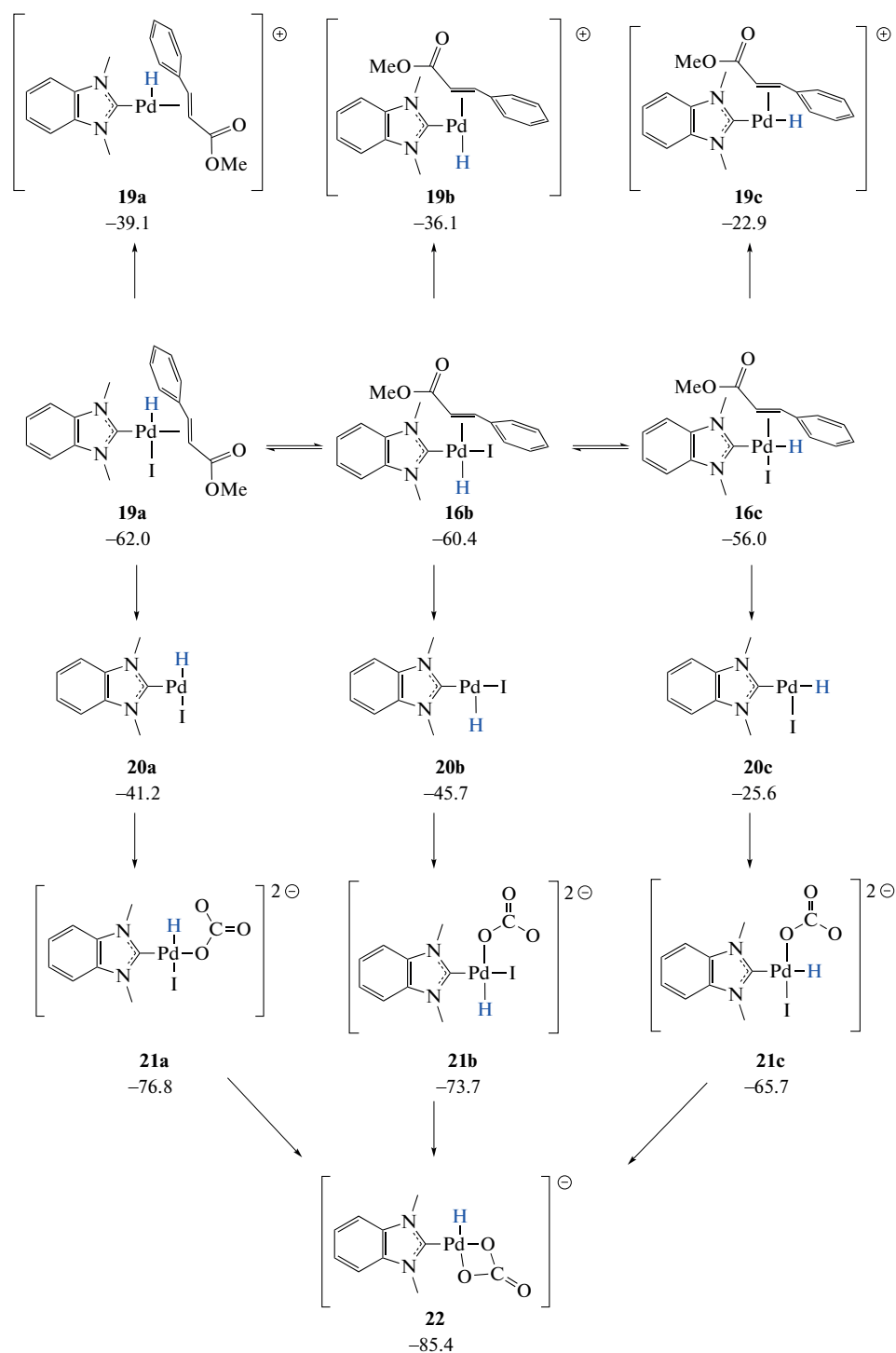


Схема 7. Пятая стадия каталитического цикла Мизороки–Хека – лигандный обмен.

Энергия заключительной стадии восстановительного элиминирования составляет -0.7 ккал/моль, а ее потенциальный барьер равен 22.2 ккал/моль (схема 8). В результате реакции образуется комплекс палладия(0) **24**. Процесс Н-ViMe сочетания в комплексе **22** невыгоден, а точка минимума на поверх-

ности потенциальной энергии, соответствующая продукту данного процесса – комплексу палладия с азолиевым катионом – не была найдена вследствие самопроизвольной атомной перегруппировки. На стадии восстановительного элиминирования Н-ViMe сочетание не протекает.

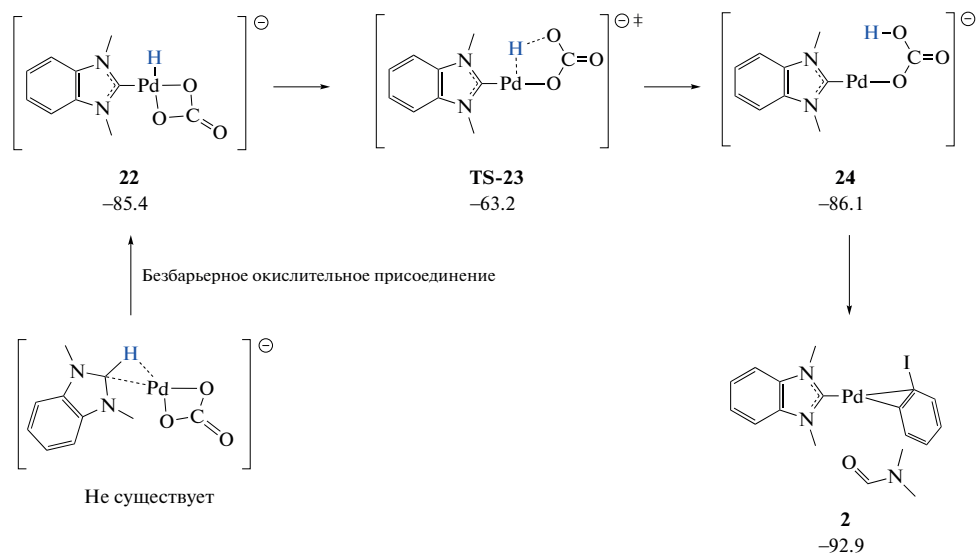


Схема 8. Шестая стадия каталитического цикла Мизороки–Хека – восстановительное элиминирование.

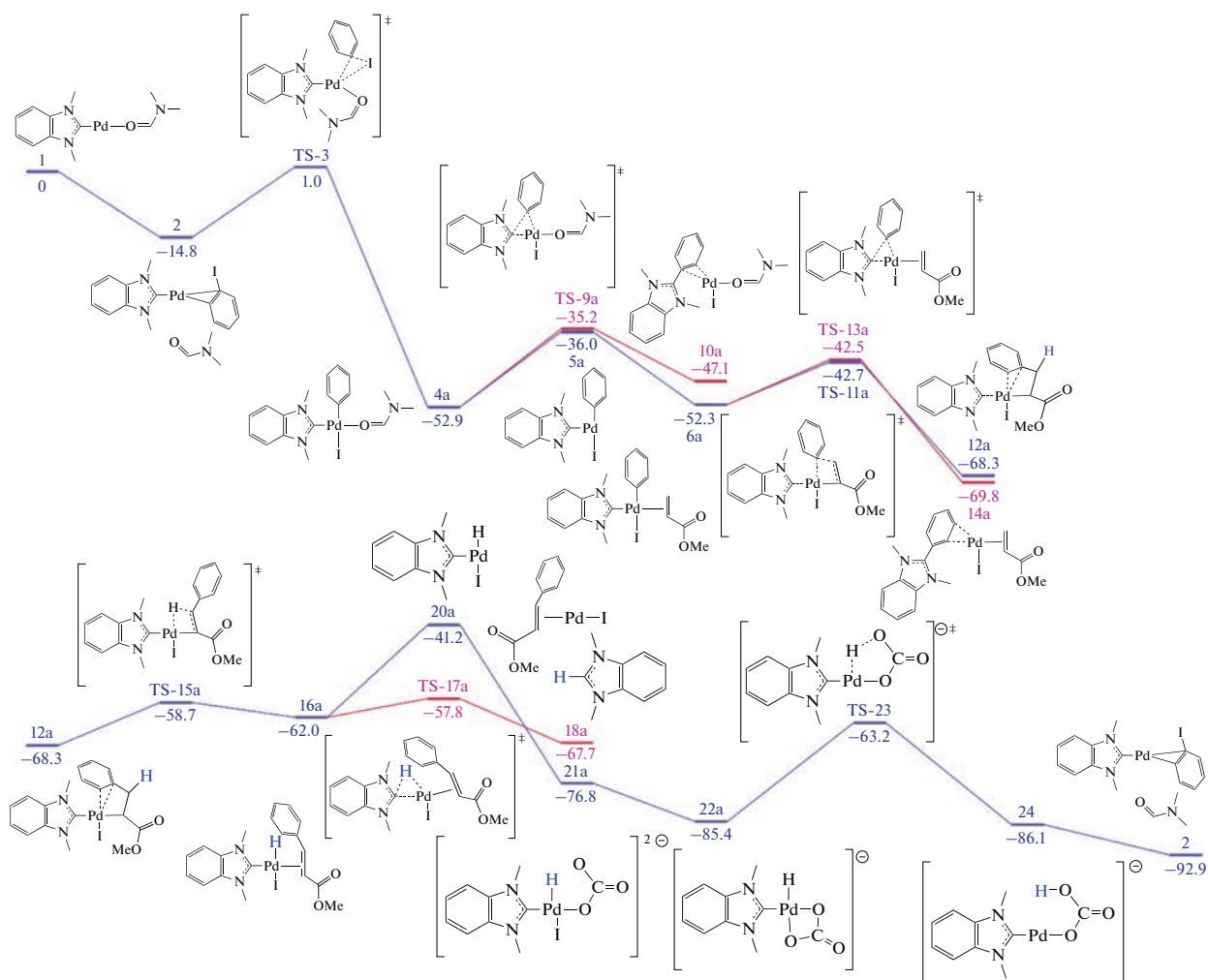


Рис. 3. Энергетический профиль реакции Мизороки–Хека для наиболее стабильного изомера, включая побочные процессы Ph-NHC и H-NHC сочетания. На рисунке приведены значения ΔE в ккал/моль.

На рис. 3 приведен полный путь реакции Мизороки–Хека для наиболее стабильного изомера. Побочные процессы Ph-BiMe и H-BiMe сочетания могут протекать на трех из шести стадий реакции: внедрения фенильной группы по связи Pd–BiMe и на двух стадиях лигандного обмена. Потенциальные барьеры процессов Ph-BiMe сочетания, идущих на второй и третьей стадиях каталитического цикла, очень близки к аналогичным параметрам целевой реакции, следовательно на данных этапах каталитическая система активно превращается в комплексы, не содержащие BiMe лигандов. H-BiMe сочетание, конкурирующее со стадией лигандного обмена, идет намного быстрее целевой реакции. На данном этапе реакции Мизороки–Хека все палладиевые комплексы должны бы превратиться в “безлигандную” форму. Однако согласно экспериментальным данным продукта Ph-BiMe сочетания образовывалось почти в 9 раз больше, чем солей, содержащих катион H-BiMe. Данный факт вполне объясним обратимостью H-BiMe сочетания: соединения **H-BiMe** реагируют с основанием, образуя свободный карбен, способный легко присоединяться к металлическому центру. Аналогичный же путь для продуктов **Ph-NHC** невозможен, BiMe лиганд может вернуться в координационную сферу палладия только путем окислительного присоединения **Ph-BiMe**. Возможность окислительного присоединения определяется лигандным окружением атома палладия. Этот процесс идет на второй стадии каталитического цикла, но невыгоден на третьей. Таким образом, соотношение продуктов деградации должно зависеть от времени реакции и меняться от преобладания в реакционной смеси соединения **H-BiMe** до преимущественного содержания **Ph-BiMe**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование процессов трансформации каталитической системы Pd/NHC в условиях реакции Мизороки–Хека показало, что реакции Ph-NHC и H-NHC сочетания, протекают на трех из шести стадий каталитического цикла и приводят к образованию “безлигандных” соединений палладия. Процесс Ph-NHC конкурирует с целевым превращением на стадиях лигандного обмена и внедрения метилакрилата по связи Pd–Ph. Энергии активации и, соответственно, скорости целевой и побочной реакций имеют близкие значения. Реакция H-NHC сочетания конкурирует со стадией лигандного обмена замещенного олефина на молекулу основания, причем побочный процесс имеет значительно более низкий потенциальный барьер. На данной стадии реакции Мизороки–Хека каталитическая система полностью превращается в “безлигандную” форму. Наличие продуктов деградации комплексов Pd/NHC в ре-

акционной системе было подтверждено методами ЯМР и ИЭР-МС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cazin C.S.J.* N-Heterocyclic carbenes in transition metallocatalysis and organocatalysis. Springer Science & Business Media, 2010. 336 p. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-2866-2>.
2. *Темкин О.Н.* “Золотой век” гомогенно-каталитической химии алкинов: димеризация и олигомеризация алкинов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 683. <https://doi.org/10.1134/S0453881119060157>
3. *Díez-González S., Nolan S.P.* Stereoelectronic parameters associated with N-heterocyclic carbene (NHC) ligands: a quest for understanding // Coord. Chem. Rev. 2007. V. 251. P. 874. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.10.004>
4. *Jacobsen H., Correa A., Poater A., Costabile C., Cavallo L.* Understanding the M-(NHC) (NHC = N-heterocyclic carbene) bond // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.06.006>
5. *Van Leeuwen P.W.* Decomposition pathways of homogeneous catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 212. P. 61. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00844-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00844-9)
6. *Magill A.M., Yates B.F., Cavell K.J., Skelton B.W., White A.H.* Synthesis of N-heterocyclic carbene palladium (II) bis-phosphine complexes and their decomposition in the presence of aryl halides // Dalton Trans. 2007. V. 31. P. 3398. <https://doi.org/10.1039/B706053J>
7. *Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.* Роль процессов формирования–дезактивации катализатора и свидетельства нелинейного механизма в реакции Мизороки–Хека с арилхлоридами // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 5. С. 614–627. <https://doi.org/10.31857/S0453881122050070>
8. *Ларина Е.В., Курохтина А.А., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.* Влияние добавок солей и фосфинов на состав активных комплексов палладия в реакции Мизороки–Хека с ангидридами ароматических кислот // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 234. <https://doi.org/10.31857/S0453881122020058>
9. *Eremin D.B., Boiko D.A., Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Denisova E.A., Anania M., Martens J., Berden G., Oomens J., Roithová J., Ananikov V.P.* Mechanistic study of Pd/NHC-catalyzed sonogashira reaction: discovery of NHC-ethynyl coupling process // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 15672. <https://doi.org/10.1002/chem.202003533>
10. *Denisova E.A., Eremin D.B., Gordeev E.G., Tsedilin A.M., Ananikov V.P.* Addressing reversibility of R-NHC cou-

- pling on palladium: is nano-to-molecular transition possible for the Pd/NHC System? // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 12218.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01630>
11. Chernyshev V.M., Khazipov O.V., Shevchenko M.A., Chernenko A.Y., Astakhov A.V., Eremin D.B., Pasyukov D.V., Kashin A.S., Ananikov V.P. Revealing the unusual role of bases in activation/deactivation of catalytic systems: O-NHC coupling in M/NHC catalysis // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 5564.
<https://doi.org/10.1039/C8SC01353E>
 12. Gaussian 16, Revision C.01, 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., Fox, D.J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
 13. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
 14. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
 15. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
 16. Scalmani G., Frisch M.J. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. I. General formalism // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 114110.
<https://doi.org/10.1063/1.3359469>

Transformations of Pd/(N-Heterocyclic Carbene) Molecular Complexes into a Nanosized Catalytic Systems in the Mizoroki–Heck Reaction

A. Yu. Kostyukovich¹, E. D. Patil¹, J. V. Burykina¹, and V. P. Ananikov¹, *

¹Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky prospekt, 47, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: val@ioc.ac.ru

The mechanism of the formation of catalytic species in the practically important Mizoroki–Heck reaction, which is in demand in modern fine organic synthesis, has been studied. It has been shown that catalysts based on palladium complexes with N-heterocyclic carbene ligands are transformed into a “ligand-free” form under the conditions of the Mizoroki–Heck reaction. Molecular modeling performed using quantum chemical methods showed that these processes compete with the target reaction at three of the six stages of the catalytic cycle. The presence of catalyst transformation products in the reaction system was confirmed by methods of nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. Important mechanistic data have been obtained for the rational design of catalytic systems for cross-coupling reactions.

Keywords: Mizoroki–Heck reaction, catalysis, quantum chemical calculations, reaction mechanism

УДК 678.762.3:541.64

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТИОННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДА

© 2023 г. В. А. Розенцвет^а, *, Д. М. Ульянова^а, Н. А. Саблина^а, Р. В. Брунилин^б, П. М. Толстой^с

^аИнститут экологии Волжского бассейна РАН – филиал ФГБУН Самарского ФИЦ РАН,
ул. Комзина, 10, Тольятти, 445003 Россия

^бФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,
просп. им. Ленина, 28, Волгоград, 400005 Россия

^сФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rozentsvet@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 17.07.2022 г.

Установлено, что катионная полимеризация бутадиена под действием каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида (AlEt_2Cl) в сочетании с третичными алкилгалогенидами (АГ), такими как *трет*-бутилхлорид, *трет*-бутилбромид и 2-хлор-2-метилбутан, является эффективным методом получения полностью растворимых полимеров бутадиена при технологически удобной температуре процесса 20°C. Показано, что при увеличении продолжительности процесса полимеризации бутадиена существенно возрастают значения среднемассовых молекулярных масс и полидисперсности полимера при одновременном уменьшении ненасыщенности полибутадиена, что связано с протеканием в ходе полимеризации реакции передачи растущей цепи на двойную связь полимера. С использованием метода спектроскопии ЯМР ^{13}C установлено, что макромолекулы полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl –*трет*-бутилхлорид, состоят преимущественно из 1,4-*транс*-звеньев, содержат два типа начальных *трет*-бутильных звеньев и два вида концевых хлорсодержащих звеньев, образующихся в результате протекания реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. По данным спектров ЯМР ^{13}C полибутадиена разработана методика расчета конверсии бутадиена в ходе полимеризации, а также предложен механизм процесса катионной полимеризации бутадиена. Показано, что синтезированный “катионный” полибутадиен характеризуется высокими пленкообразующими свойствами и может являться перспективным компонентом при производстве лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: бутадиен, катионная полимеризация, молекулярные характеристики, микроструктура, пленкообразующие свойства

DOI: 10.31857/S0453881123010069, **EDN:** KITIXS

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и сополимеры 1,3-бутадиена, получаемые методами стереоспецифической, анионной или радикальной полимеризации, используются в промышленности в производстве шин, резинотехнических изделий, герметизирующих и клеевых композиций [1–5]. Значительно меньшее внимание уделяется исследованию катионной полимеризации бутадиена, что связано с про-

теканием в ходе процесса неконтролируемых побочных реакций с образованием сшитых нерастворимых полимеров [3–6]. В ряде публикаций [3–11] описаны характерные особенности катионной полимеризации бутадиена под действием каталитических систем на основе AlCl_3 , AlBr_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, SnCl_4 , TiCl_4 и других кислот Льюиса и показано, что полностью растворимые полимеры бутадиена образуются только при невысоких выходах полимера. При увеличении конверсии мономера в составе полибутадиена, как правило, наблюдается образование нерастворимой фракции, что значительно ухудшает потребительские свойства полимера. Во всех случаях полимеры бутадиена, синтезированные методом

Сокращения и обозначения: AlEt_2Cl – диэтилалюминийхлорид; АГ – алкилгалогенид; ТБХ, $^t\text{BuCl}$ – *трет*-бутилхлорид; ТББ – *трет*-бутилбромид; ХМБ – 2-хлор-2-метилбутан; НФ – нерастворимая фракция; M_n – среднечисленная молекулярная масса; M_w – среднемассовая молекулярная масса; M_w/M_n – полидисперсность.

катионной полимеризации, характеризуются пониженной ненасыщенностью и преимущественно 1,4-*транс*-структурой ненасыщенной части полимерной цепи [3–6, 8, 10, 11].

В нашей недавней работе [12] был описан способ получения полностью растворимого полибутадиена с применением катионной каталитической системы TiCl_4 –*трет*-бутилхлорид (ТБХ). Установлено, что использование избытка ТБХ в реакционной массе по отношению к тетрахлориду титана позволяет эффективно подавить побочную реакцию гелеобразования в ходе катионной полимеризации бутадиена. Процесс полимеризации бутадиена имеет первый порядок реакции по мономеру, при этом скорость полимеризации значительно увеличивается с ростом соотношения ТБХ к TiCl_4 и снижением температуры полимеризации [12]. Недостатком данного метода является низкая скорость полимеризации бутадиена при технологически удобной температуре 20°C, а также высокий расход кислоты Льюиса (TiCl_4).

Целью настоящей работы является поиск новых эффективных методов получения растворимых полимеров бутадиена с использованием катионных каталитических систем, обеспечивающих высокие скорости полимеризации бутадиена в широком интервале температур процесса. Для этого подробно исследованы закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида (AlEt_2Cl) в сочетании с третичными алкилгалогенидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли бутадиен производства ООО “Тольяттикаучук” следующего состава (мас. %): бутадиен – 99.50; *цис*-бутен-2 – 0.20; *транс*-бутен-2 – 0.16; изобутилен – 0.06; бутен-1 – 0.04; насыщенные углеводороды – остальное. Перед проведением экспериментов по полимеризации бутадиен очищали от следов воды и стабилизатора пропусканием в токе аргона через колонку с Al_2O_3 , собирали в охлажденную ловушку и смешивали с необходимым количеством алкилгалогенида и растворителя. Хлористый метилен (CH_2Cl_2 , “Biosolve”, 99.9%), *трет*-бутилхлорид (ТБХ, “BuCl”, “Fluka”, >99.5%), *трет*-бутилбромид (ТББ, “Aldrich”, >98.5%), 2-хлор-2-метилбутан (ХМБ, “Aldrich” >99.0%) перегоняли в присутствии CaH_2 в токе аргона. Диэтилалюминийхлорид (AlEt_2Cl , “Acros Organics”, 99%, раствор в гексане с концентрацией 1 моль/л), метанол (“Реахим”, >99.5%), N-изопропил-N'-фенилфенилендиамин-1,4 (“Bayer”, >99.0%), низкомолекулярный полибутадиен марки “Бутарез-25”

(США) и сиккатив марки ЖК-1 использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию бутадиена проводили в атмосфере аргона в стеклянных ампулах, снабженных магнитной мешалкой. В типичном процессе полимеризации в ампулу загружали 2.3 мл раствора бутадиена (0.27 г, 5 ммоль) и *трет*-бутилхлорида (0.1158 г, 1.25 ммоль) в CH_2Cl_2 . После термостатирования содержимого ампулы при 20°C в течение 10 мин вводили 0.2 мл раствора AlEt_2Cl (0.0015 г, 0.0125 ммоль) в CH_2Cl_2 . В заданное время катализатор дезактивировали добавлением 0.1 мл метанола, а затем в ампулу вводили раствор стабилизатора – N-изопропил-N'-фенилфенилендиамина-1,4 (0.0054 г) в CH_2Cl_2 . Полимер выделяли отгонкой из ампулы непрореагировавшего мономера, *трет*-бутилхлорида и растворителя с последующей сушкой под вакуумом при 50°C до постоянного веса. Выход полибутадиена определяли гравиметрически в расчете на загруженный бутадиен. Конверсию бутадиена рассчитывали по разработанной методике (приведена ниже), учитывающей содержание начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев в полибутадиене.

Содержание нерастворимой фракции (НФ) в полибутадиене находили экстракцией полимера толуолом в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Молекулярные характеристики полимеров (M_n и M_w – среднечисленная и среднемассовая молекулярные массы, M_w/M_n – полидисперсность) определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Alliance GPCV-2000 (“Waters”, США), снабженным рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами и набором из четырех стирогелевых колонок “Waters” с размерами пор 500 (HR-2), 10^3 (HR-3), 10^4 (HR-4) и 10^5 (HR-5) Å. Элюент – толуол, скорость элюирования – 0.5 мл/мин, температура – 30°C.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (растворитель CDCl_3) регистрировали в ресурсном центре “Магнитно-резонансные методы исследования” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета на спектрометре Avance III 400 (“Bruker”, Германия) с рабочими частотами 400.13 МГц (^1H) и 100.62 МГц (^{13}C) по методикам, описанным в работах [13–15]. Расчет содержания структурных звеньев в ненасыщенной части основной полимерной цепи полибутадиена проводили по методике [14].

Время высыхания пленок покрытий на основе полибутадиена определяли по ГОСТ 19007-73, прочность пленки при изгибе – по ГОСТ 6806-73.

Таблица 1. Результаты полимеризации бутадиена в зависимости от природы алкилгалогенида (АГ), мольного соотношения АГ к AlEt_2Cl и продолжительности полимеризации (t)*

АГ	АГ/ AlEt_2Cl	t	Выход полимера, мас. %	Конверсия бутадиена, мас. %	Молекулярные характеристики			H_c , мол. %
					$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
ТБХ	0	240 мин	2.5	—	—	—	—	—
	100	15 с	64.0	52.0	1.8	5.0	2.8	62
		30 с	70.2	58.1	1.9	6.8	3.6	60
		5 мин	77.2	65.1	2.0	7.7	3.9	57
		30 мин	95.8	83.8	2.3	9.6	4.2	53
		120 мин	106.3	92.9	3.1	19.7	6.4	50
ТББ	100	30 с	68.3	55.8	1.0	2.2	2.2	61
		5 мин	74.3	61.9	1.2	3.5	2.9	58
		30 мин	94.0	81.5	1.4	4.5	3.2	54
		120 мин	104.1	91.4	1.5	5.8	3.9	51
ХМБ	120	30 с	70.9	—	1.8	4.6	2.6	62
		5 мин	75.2	—	2.1	5.8	2.8	56
		30 мин	94.3	—	2.6	9.6	3.7	54
		120 мин	104.4	—	3.1	16.8	5.4	50

* Условия полимеризации: $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, 20°C , хлористый метилен. НФ во всех полимерах отсутствует.

Примечание: ТБХ — *трет*-бутилхлорид, ТББ — *трет*-бутилбромид, ХМБ — 2-хлор-2-метилбутан, H_c — ненасыщенность полимера. Прочерки означают отсутствие данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы третичного алкилгалогенида на катионную полимеризацию бутадиена под действием AlEt_2Cl

Известно, что катионная полимеризация 1,3-диенов в среде бензола под действием AlEt_2Cl без добавок в реакционную массу инициаторов полимеризации (например, воды) протекает с чрезвычайно низкой скоростью [16]. Аналогичные результаты получены при изучении катионной полимеризации бутадиена под действием AlEt_2Cl в среде хлористого метилена (табл. 1).

Выход полимера бутадиена за 240 мин процесса в присутствии AlEt_2Cl составляет 2.5 мас. %, что говорит о высокой степени очистки исходных реагентов от микропримесей воды. Введение в реакционную массу третичных алкилгалогенидов (АГ), таких как *трет*-бутилхлорид (ТБХ), *трет*-бутилбромид (ТББ) или 2-хлор-2-метилбутан (ХМБ) позволяет активировать процесс катионной полимеризации бутадиена. Независимо от природы используемых АГ полимеризация бутадиена протекает с приблизительно одинаковыми высокими скоростями и выходами полимера. Важно отметить, что во всех полученных полимерах бутадиена, характеристики которых пред-

ставлены в табл. 1, отсутствует нерастворимая фракция (НФ).

В табл. 1 приведены значения конверсий бутадиена, которые заметно ниже, чем соответствующие им показатели выхода полимера. Например, в случае полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ за 120 мин процесса, выход полимера равен 106.3 мас. %, а конверсия бутадиена составляет 92.9 мас. %. Наблюдаемая разница связана с присутствием в макромолекулах полибутадиена значительного количества начальных *трет*-бутильных, а также концевых хлорсодержащих звеньев. Как будет показано ниже, начальные *трет*-бутильные звенья в полимере образуются в результате реакции иницирования катионной полимеризации бутадиена *трет*-бутильными катионами, а концевые хлорсодержащие звенья формируются в ходе реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид. Значения конверсий бутадиена рассчитывали по данным спектров ЯМР ^{13}C полибутадиенов с применением разработанной в настоящей работе методики (приведена ниже), которая учитывает содержание начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев в общей массе полибутадиена. Аналогичные результаты по конверсии бутадиена были получены для полимеров,

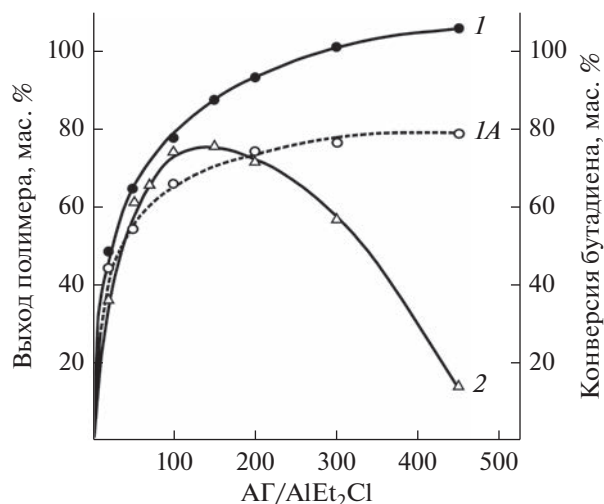


Рис. 1. Зависимости выходов полимера (1, 2) и конверсий бутадиена (1А) за 5 мин процесса полимеризации от мольного соотношения ТБХ к AlEt_2Cl (1, 1А) и ТББ к AlEt_2Cl (2). Условия полимеризации: 20°C , остальное см. в табл. 2.

синтезированных под действием каталитической системы AlEt_2Cl –ТББ (табл. 1).

Независимо от природы третичных АГ, используемых в каталитических системах, средние молекулярные массы и полидисперсность полибутадиенов с ростом конверсии мономера заметно возрастают (табл. 1). Следует отметить более низкий уровень значений средних молекулярных масс и полидисперсности полимеров, синтезированных в присутствии каталитической системы AlEt_2Cl –ТББ, по сравнению с полибутадиенами, полученными на каталитических системах AlEt_2Cl –ТБХ и AlEt_2Cl –ХМБ. При увеличении продолжительности процесса полимеризации ненасыщенность полибутадиенов уменьшается с 61–62 до 50–51 мол. %. В наших работах [12–14, 17–22] показано, что пониженная ненасыщенность полимеров, образующихся в ходе катионной полимеризации 1,3-диенов, объясняется протеканием реакции передачи растущей цепи на двойную связь полидиенов с образованием разветвленных и частично сшитых макромолекул.

Как видно из данных табл. 1, использование каталитических систем на основе AlEt_2Cl в сочетании с третичными АГ обеспечивает высокие выходы полибутадиена за 2 ч процесса при технологически удобной температуре полимеризации 20°C . Это в значительной мере отличает изучаемые в настоящей работе процессы катионной полимеризации бутадиена от известного метода с применением каталитической системы TiCl_4 –ТБХ. Как показано в работе [12], при использовании “титановой” каталитической системы высокий выход полибутадиена при температуре полимеризации

20°C достигается только за 24 ч процесса, при этом расход кислоты Льюиса (TiCl_4) в указанном методе в три раза выше, чем в процессах полимеризации под действием каталитических систем на основе AlEt_2Cl .

Влияние соотношения третичных АГ к AlEt_2Cl на катионную полимеризацию бутадиена

В табл. 2 представлены результаты полимеризации бутадиена при различном соотношении третичных АГ к AlEt_2Cl в реакционной массе.

Как видно из данных табл. 1 и 2, с ростом соотношения ТБХ к AlEt_2Cl значения выходов полимера и конверсий бутадиена за одинаковое время процесса увеличиваются. Важно отметить, что при повышении содержания ТБХ в реакционной массе зависимость конверсий бутадиена заметно “отстает” от зависимости выходов полимера (рис. 1, кривые 1 и 1А), что связано с увеличением доли начальных *трет*-бутильных и концевых хлорсодержащих звеньев в образующихся полибутадиенах.

С другой стороны, соотношение ТБХ к AlEt_2Cl в существенной степени определяет молекулярные характеристики формирующихся полимеров бутадиена. Так, наиболее высокие значения средних молекулярных масс полибутадиена наблюдаются при мольном соотношении ТБХ к AlEt_2Cl , равном 20 : 1 (табл. 2). С ростом продолжительности процесса полимеризации с 30 с до 30 мин значения M_n полибутадиенов возрастают с 2.0×10^3 до 5.2×10^3 г/моль, в то время как значения M_w увеличиваются более чем на порядок с 8.2×10^3 до 338.7×10^3 г/моль (табл. 2). На рис. 2 представлены хроматограммы полибутадиенов, полученных при различном времени проведения процесса.

С ростом продолжительности полимеризации с 30 с до 30 мин содержание высокомолекулярной фракции в составе полибутадиена значительно повышается (рис. 2, хроматограммы 1–3), что и объясняет существенное возрастание значений M_w и M_w/M_n образующихся полимеров. При увеличении продолжительности процесса до 60 мин в составе полибутадиена наблюдается формирование НФ в количестве 28.8 мас. % (табл. 2). При этом значения средних молекулярных масс и полидисперсности растворимой фракции полимера заметно уменьшаются (табл. 2). Очевидно, что образование НФ в полибутадиене связано с протеканием в ходе процесса полимеризации бутадиена сшивки наиболее высокомолекулярных макромолекул (рис. 2, хроматограмма 4).

Увеличение мольного соотношения ТБХ к AlEt_2Cl до 50 : 1 и выше обеспечивает формирование полностью растворимого полибутадиена во всем исследованном интервале выходов полиме-

Таблица 2. Результаты полимеризации бутадиена при температуре 20°C в зависимости от мольного соотношения ТБХ или ТББ к AlEt_2Cl и продолжительности полимеризации (t)

АГ	АГ/ AlEt_2Cl	t	Выход полимера, мас. %	Молекулярные характеристики		
				$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n
ТБХ	20	30 с	46.7	2.0	8.2	4.1
		5 мин	49.2	2.5	15.2	7.2
		15 мин	54.1	3.8	62.1	16.3
		30 мин	57.6	5.2	338.7	65.1
		60 мин	60.9 ^a	3.6 ^b	181.5 ^b	50.4 ^b
	50	30 с	60.1	2.2	10.6	4.8
		5 мин	65.1	2.3	13.7	6.0
		60 мин	78.9	3.5	74.5	21.3
		120 мин	83.5	4.8	286.2	59.6
	300	5 с	79.1	1.6	3.4	2.1
		30 с	83.7	1.6	3.5	2.2
		5 мин	102.8	1.7	3.7	2.2
		60 мин	130.5	2.0	5.2	2.6
	450	5 с	81.7	1.4	2.8	2.0
		30 с	90.9	1.5	3.0	2.0
		5 мин	107.0	1.6	3.2	2.0
		60 мин	133.4	1.7	3.7	2.2
ТББ	50	30 с	54.3	1.6	3.6	2.3
		5 мин	58.7	1.9	5.8	3.1
		60 мин	74.4	2.3	11.4	5.0
		120 мин	81.7	2.9	18.0	6.2
	200	30 с	65.0	0.8	1.7	2.1
		5 мин	71.6	1.1	2.6	2.4
		30 мин	92.8	1.2	3.1	2.6
		120 мин	101.4	1.3	3.6	2.8

^a Содержание НФ в полимере — 28.8 мас. %, в остальных полимерах НФ отсутствует.

^b Молекулярные параметры растворимой фракции полимера. Условия полимеризации: $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, хлористый метилен.

ра. Как видно из данных табл. 1 и 2, с ростом соотношения ТБХ к AlEt_2Cl наблюдается отчетливая тенденция к снижению значений средних молекулярных масс и полидисперсности полимеров бутадиена, что свидетельствует об активном участии ТБХ в реакциях передачи растущей цепи. Таким образом, изменение соотношения ТБХ к AlEt_2Cl является удобным способом регулирования молекулярных характеристик получаемых полимеров бутадиена.

Характерной чертой реакции катионной полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы AlEt_2Cl —ТБХ является ярко выраженный нестационарный характер процесса. Наиболее высокая скорость полимеризации бута-

диена наблюдается на начальной стадии (рис. 3, зависимость 2). Так, при мольном соотношении ТБХ к AlEt_2Cl , равном 100 : 1, выход полимера за первые 30 с составляет 70.2 мас. % (рис. 3, зависимость 2). При дальнейшем увеличении продолжительности процесса скорость полимеризации значительно уменьшается. Например, при повышении времени реакции с 30 с до 30 мин выход полимера возрастает всего на 25.6 мас. % (табл. 1). В отличие от катионной полимеризации бутадиена в присутствии известной каталитической системы TiCl_4 —ТБХ [12], в изучаемом процессе первый порядок реакции по мономеру не наблюдается ни на одном участке кинетической кривой (рис. 3, табл. 1, 2).

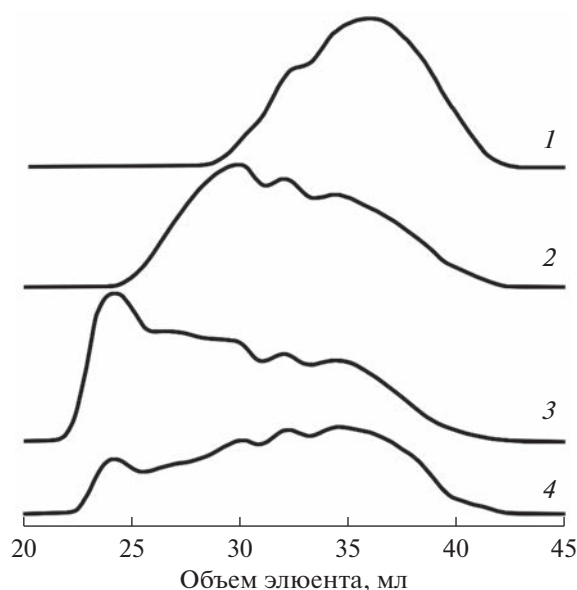


Рис. 2. Хроматограммы полибутадиенов, полученных при продолжительности процесса полимеризации 30 с (1), 15 мин (2), 30 мин (3) и 60 мин (4). Условия полимеризации: ТБХ/AlEt₂Cl = 20, остальное см. в табл. 2.

Кинетические закономерности катионной полимеризации бутадиена под действием каталитической системы AlEt₂Cl–ТББ принципиально не отличаются от аналогичных закономерностей для системы AlEt₂Cl–ТБХ (табл. 1, 2). Однако существенной особенностью реакции полимеризации бутадиена в присутствии AlEt₂Cl–ТББ является экстремальная зависимость выхода полимера от соотношения компонентов каталитической системы. Наиболее высокий выход полимера бутадиена зафиксирован при мольном соотношении ТББ к AlEt₂Cl в интервале от 100 : 1 до 150 : 1 (рис. 1, зависимость 2). При дальнейшем увеличении содержания ТББ в реакционной массе выход полимера значительно уменьшается. Другое отличие процесса полимеризации бутадиена на каталитической системе AlEt₂Cl–ТББ, как отмечалось ранее, заключается в заметно более низком уровне средних молекулярных масс получаемого полибутадиена по сравнению с полимером, синтезированным на системе AlEt₂Cl–ТБХ (табл. 1, 2). Вероятно, указанные особенности связаны с иным строением активного центра полимеризации, образующегося при взаимодействии AlEt₂Cl с ТББ, по сравнению с активным центром, формирующимся из AlEt₂Cl и ТБХ.

Влияние температуры процесса на катионную полимеризацию бутадиена

Характерной чертой катионной полимеризации бутадиена при температуре –78°С является

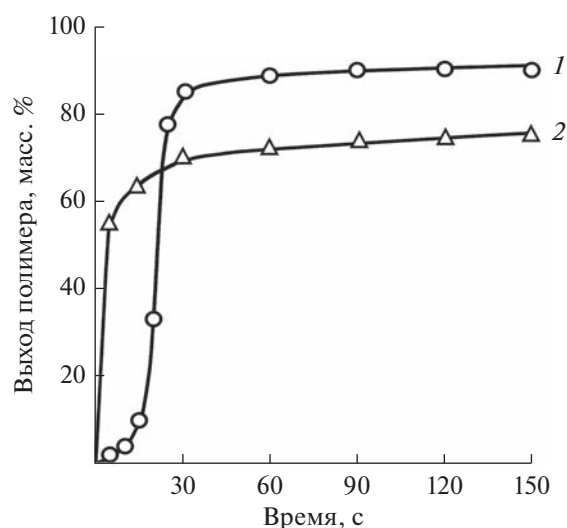


Рис. 3. Зависимости выхода полибутадиена от времени полимеризации при температуре процесса –78 (1) и 20°С (2). Условия полимеризации: ТБХ/AlEt₂Cl = 100, остальное см. в табл. 1.

наличие индукционного периода, продолжительность которого составляет 10–15 с (табл. 3, рис. 3, зависимость 1). Интересно отметить, что при температурах полимеризации –30 и 20°С индукционные периоды в процессах полимеризации бутадиена под действием каталитической системы AlEt₂Cl–ТБХ не обнаружены. После окончания индукционного периода катионная полимеризация бутадиена при температуре –78°С протекает с высокими скоростью и выходом полимера (табл. 3, рис. 3, зависимость 1) аналогично ранее описанному процессу при температуре 20°С.

Что касается молекулярных характеристик полибутадиена, то прежде всего следует обратить внимание на более высокую вероятность образования НФ в полимере, получаемом в ходе полимеризации бутадиена при –78°С. Так, при соотношении ТБХ к AlEt₂Cl, равном 50 : 1, при достижении 75%-ного уровня выхода полимера в составе полибутадиена наблюдается формирование НФ в количестве 47.5 мас. % (табл. 3). В случае увеличения соотношения ТБХ к AlEt₂Cl до 100 : 1 появление НФ в полимере зафиксировано при более высоком выходе полибутадиена – 92.3 мас. %. Полностью растворимые полимеры бутадиена синтезированы только при мольном соотношении ТБХ к AlEt₂Cl, равном 300 : 1 и выше (табл. 3). Как отмечалось ранее, полностью растворимые полимеры бутадиена при температуре полимеризации 20°С образуются при значительно более низком соотношении ТБХ к AlEt₂Cl, составляющем 50 : 1 (табл. 2). Следует отметить повышенный уровень значений средних молекулярных масс и полидисперсности полибутадиенов, по-

Таблица 3. Результаты полимеризации бутадиена при температуре -78°C в зависимости от мольного соотношения ТБХ к AlEt_2Cl и продолжительности полимеризации (t)

ТБХ/ AlEt_2Cl	t	Выход полимера, мас. %	Конверсия бутадиена, мас. %	Молекулярные характеристики			H_c , мол. %
				$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	M_w/M_n	
50	10 с	8.1	—	—	—	—	—
	20 с	64.6	54.1	4.9	286.3	58.4	72
	30 с	75.3 ^а	—	4.4 ^б	52.1 ^б	11.9 ^б	—
100	10 с	3.5	—	—	—	—	—
	20 с	33.7	—	3.2	11.0	3.4	3.4
	30 с	85.5	73.7	4.9	346.4	70.7	68
	1 мин	89.6	77.5	5.0	632.4	126.4	64
	5 мин	92.3 ^в	—	—	—	—	—
300	10 с	13.3	—	—	—	—	—
	30 с	100.3	80.6	2.9	11.2	3.9	66
	5 мин	110.7	87.1	2.9	11.6	4.0	62
	60 мин	116.4	94.8	3.0	12.4	4.1	58
450	10 с	13.7	—	—	—	—	—
	20 с	113.2	82.7	2.6	8.9	3.4	64
	5 мин	115.5	84.3	2.7	9.1	3.4	61
	20 мин	119.3	85.5	2.7	10.3	3.8	59
	30 мин	123.8	90.1	2.8	10.9	3.9	56

^{а, в} Содержание НФ в полимере 47.5 и 49.9 мас. % соответственно, в остальных полимерах НФ отсутствует. ^б Молекулярные параметры растворимой фракции полимера. Условия полимеризации: $[\text{C}_4\text{H}_6] = 4.0$ моль/л, $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, хлористый метилен. Прочерки означают отсутствие данных.

лученных при -78°C , по сравнению с полимерами, синтезированными при 20°C (табл. 2 и 3). Аналогичные зависимости по увеличению средних молекулярных масс при снижении температуры процесса также наблюдались в случаях катионной полимеризации бутадиена, изопрена и 1,3-пентадиена под действием каталитической системы TiCl_4 —ТБХ [12, 20, 21].

Сравнительный анализ результатов по полимеризации бутадиена в присутствии каталитической системы AlEt_2Cl —ТБХ при температурах -78 и 20°C позволяет сделать важный вывод, что проведение процесса при технологически удобной температуре 20°C более предпочтительно, так как в этих условиях существенно уменьшается вероятность протекания побочной реакции образования НФ в полимере. При этом значения выхода полимера и конверсии бутадиена при 20°C незначительно уступают аналогичным, наблюдаемым при температуре -78°C (табл. 2 и 3).

Строение полимерной цепи полибутадиена, синтезированного под действием каталитической системы AlEt_2Cl —ТБХ

На рис. 4 представлены алифатическая и олефиновая области спектра ЯМР ^{13}C полибутадиена,

синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl —ТБХ.

Из рис. 4 видно, что доминирующей структурой ненасыщенной части основной полимерной цепи полибутадиена является 1,4-*транс*-звено, расположенное в триаде 1,4-*транс*-структур. Метиленовым атомам углерода этого звена соответствует интенсивный сигнал в алифатической области спектра с химическим сдвигом (δ) 32.6 м. д. (рис. 4а), а метиновым атомам углерода принадлежит доминирующий сигнал в олефиновой области спектра с δ 129.8 м. д. (рис. 4б) [14]. В спектре полибутадиена обнаружены сигналы 1,4-*транс*-звена, связанного с алифатическим метиновым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-*транс*-звеном (δ 38.0, 128.2, 131 и 32.6 м. д.), а также сигналы 1,4-*транс*-звена, связанного с алифатическим метиленовым атомом углерода 1,2-звена и 1,4-*транс*-звеном (δ 30.0, 130.3, 129.6 и 32.6 м. д.) [14]. Кроме того, в спектрах полибутадиена присутствуют сигналы атомов углерода 1,2-звена, расположенного между 1,4-*транс*-звеньями (δ 33.8, 43.3, 142.5 и 114.1 м. д.) [14]. Количественный расчет содержания структурных звеньев основной полимерной цепи полибутадиена дает следующие результаты: 1,4-*транс*-звенья — 80 мол. %, 1,2-звенья — 20 мол. %.

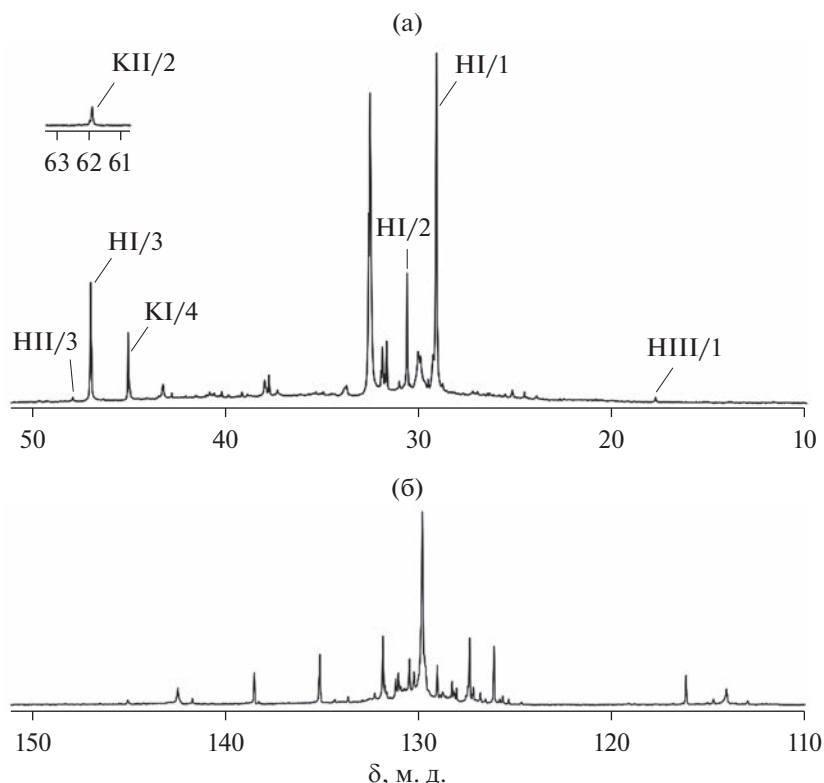
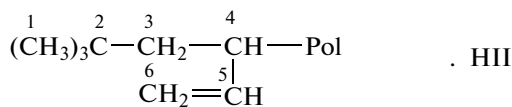
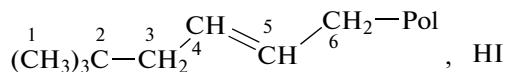


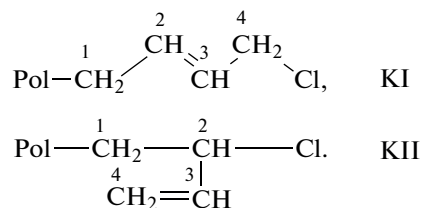
Рис. 4. Алифатическая (а) и олефиновая (б) области спектра ЯМР ^{13}C полибутадиена, полученного на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ. Условия синтеза: ТБХ/ AlEt_2Cl = 100, 20°C , время – 15 с, выход полимера – 64.0 мас. %, остальное см. табл. 1. На рис. 4а обозначены характеристические сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях полибутадиена. Строение структур HI, HII, HIII, KI и KII приведено в тексте.

Что касается строения терминальных звеньев полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ, то в спектре ЯМР ^{13}C идентифицированы сигналы двух типов начальных звеньев, представляющих собой *трет*-бутильные группы, связанные с 1,4-*транс*-звеном (структура HI) и с 1,2-звеном полибутадиена (структура HII):



Атомам углерода структуры HI (номера атомов углерода в структуре обозначены арабскими цифрами) принадлежат следующие спектральные сигналы (δ): 29.2 (HI/1), 30.7 (HI/2), 47.0 (HI/3), 127.4 (HI/4), 131.9 (HI/5) и 32.6 (HI/6) м. д. (рис. 4) [12, 14]. Атомам углерода начального звена со структурой HII соответствуют спектральные сигналы с δ 30.1 (HII/1), 31.1 (HII/2), 48.0 (HII/3), 43.8 (HII/4), 141.8 (HII/5) и 112.9 (HII/6) м. д. (рис. 4) [12].

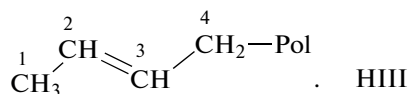
Кроме того, в спектрах ЯМР ^{13}C полибутадиена присутствуют сигналы двух типов концевых хлорсодержащих звеньев с 1,4-*транс*- (KI) и 1,2- (KII) структурой:



Положение сигналов атомов углерода концевых хлорсодержащих звеньев со структурами KI и KII было определено в наших работах [12, 14]. Атомам углерода структуры KI в спектре ЯМР ^{13}C полибутадиена принадлежат следующие сигналы (δ): 32.6 (KI/1), 135.1 (KI/2), 126.1 (KI/3) и 45.0 (KI/4) м. д. Атомам углерода структуры KII соответствуют сигналы с δ , равной 37.6 (KII/1), 61.9 (KII/2), 138.5 (KII/3) и 116.1 м. д. (KII/4) (рис. 4). Следует отметить, что интенсивность сигналов как начальных, так и концевых звеньев с 1,4-*транс*-структурой значительно выше, чем интенсивность сигналов соответствующих звеньев с 1,2-структурой (рис. 4), что, по-видимому,

связано со стерическими затруднениями при формировании терминальных звеньев с 1,2-структурой.

В наших предыдущих работах [14, 15] были идентифицированы сигналы атомов углерода начального 1,4-*транс*-звена полибутадиена, образующегося при иницировании реакции катионной полимеризации бутадиена протоном (структура НІІ):



Метильный атом углерода НІІ/1 начального звена со структурой НІІ в спектре ЯМР ^{13}C характеризуется сигналом с δ 17.8 м. д. Как видно из рис. 4а, интенсивность сигнала с δ 17.8 м. д. в полибутадиене чрезвычайно низка. Это говорит о том, что процесс полимеризации бутадиена на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ протекает за счет реакции иницирования *трет*-бутильными катионами, а протонное иницирование в процессе практически отсутствует.

Таким образом, макромолекулы полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ, состоят из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев, а также содержат два типа начальных *трет*-бутильных звеньев (структура НІ и НІІ) и два типа концевых хлорсодержащих звеньев (структуры КІ и КІІ).

Методики расчетов содержания начальных и концевых звеньев в полибутадиене, ненасыщенности полимера и конверсии бутадиена

Количественный расчет содержания начальных *трет*-бутильных звеньев со структурой НІ и НІІ целесообразно проводить по интенсивностям спектральных сигналов атомов углерода НІ/3 и НІІ/3 с δ 47.0 и 48.0 м. д. соответственно, которые не перекрываются другими спектральными сигналами (рис. 4а). На первом этапе расчета по спектру ЯМР ^{13}C определяли суммарную интенсивность всех сигналов атомов углерода $I(\Sigma)$ в интервалах δ от 10 до 63 м. д. в алифатической области спектра (рис. 4а) и от 110 до 150 м. д. в олефиновой области спектра (рис. 4б). Затем по спектру находили суммарную интенсивность сигналов НІ/3 и НІІ/3 с δ 47.0 и 48.0 м. д. Так как *трет*-бутильная группа содержит 4 атома углерода, далее вычисляли нормализованную суммарную интенсивность атомов углерода в *трет*-бутильных звеньях $I(\Sigma^t\text{Bu})$ путем умножения суммарной интенсивности сигналов с δ 47.0 и 48.0 на четыре. Затем определяли величину суммарной интенсивности атомов углерода полибутадиена в полимере $I(\Sigma \text{ПБ})$ по формуле (1):

$$I(\Sigma \text{ПБ}) = I(\Sigma) - I(\Sigma^t\text{Bu}). \quad (1)$$

Далее находили величину $N(^t\text{Bu})$ – количество звеньев мономера в полимерной цепи полибутадиена, приходящихся на одну *трет*-бутильную группу, по формуле (2):

$$N(^t\text{Bu}) = I(\Sigma \text{ПБ}) / I(\Sigma^t\text{Bu}). \quad (2)$$

Содержание начальных *трет*-бутильных звеньев в размерностях мольный процент $M(^t\text{Bu})$ и массовый процент $W(^t\text{Bu})$ определяли по формулам (3) и (4):

$$M(^t\text{Bu}) = 1 \times 100\% / N(^t\text{Bu}), \quad (3)$$

$$W(^t\text{Bu}) = (57 \times 100\%) / (N(^t\text{Bu}) \times 54), \quad (4)$$

где 57 и 54 – молекулярные массы *трет*-бутильной группы и мономерного звена полибутадиена соответственно.

Количественный расчет содержания концевых хлорсодержащих звеньев со структурой КІ и КІІ целесообразно проводить по интенсивностям спектральных сигналов атомов углерода КІ/4 и КІІ/2 с δ 45.0 и 61.9 м. д. соответственно. На первом этапе расчета находили по спектру суммарную интенсивность сигналов атомов углерода в концевых хлорсодержащих звеньях $I(\Sigma \text{КЗ})$. Для этого суммарную интенсивность сигналов с δ 45.0 и 61.9 м. д. умножали на четыре, так как в структурах КІ и КІІ содержится по 4 атома углерода. Далее рассчитывали величину $N(\text{КЗ})$ – количество звеньев мономера в полимерной цепи полибутадиена, приходящихся на одну концевую хлорсодержащую группу, по формуле (5):

$$N(\text{КЗ}) = (I(\Sigma \text{ПБ}) - I(\Sigma \text{КЗ})) / I(\Sigma \text{КЗ}), \quad (5)$$

где $I(\Sigma \text{ПБ})$ – значение суммарной интенсивности атомов углерода в полимерной цепи полибутадиена, вычисленное по формуле (1). Содержание концевых хлорсодержащих звеньев в размерностях мольный процент – $M(\text{КЗ})$ – и массовый процент – $W(\text{КЗ})$ – определяли по формулам (6) и (7):

$$M(\text{КЗ}) = 1 \times 100 / N(\text{КЗ}), \quad (6)$$

$$W(\text{КЗ}) = (89.5 \times 100\%) / (N(\text{КЗ}) \times 54), \quad (7)$$

где 89.5 и 54 – молекулярные массы концевого хлорсодержащего звена и мономерного звена полибутадиена соответственно.

Расчет конверсии бутадиена $K(\text{Б})$ проводили по формуле (8):

$$K(\text{Б}) = B(\text{ПБ}) - B(\text{ПБ}) \times W(^t\text{Bu}) / 100 - B(\text{ПБ}) \times W(\text{КЗ}) \times 0.397 / 100, \quad (8)$$

где $B(\text{ПБ})$ – выход полибутадиена (мас. %), определенный по данным гравиметрического анализа в расчете на загруженный бутадиен, $W(^t\text{Bu})$ – массовое содержание начальных *трет*-бутильных звеньев в полимере, найденное по формуле (4), $W(\text{КЗ})$ – массовое содержание концевых хлорсо-

державших звеньев, определенное по формуле (7), 0.397 – коэффициент, отражающий массовую долю хлора в конечном хлорсодержащем звене полибутадиена.

Ненасыщенность полибутадиена (H_c , мол. %) находили по формуле (9):

$$H_c = \frac{I(110-150)}{I(\Sigma \text{ПБ}) \times 0.5}, \quad (9)$$

где $I(110-150)$ – экспериментально определенная суммарная интенсивность сигналов атомов углерода в олефиновой области спектра ЯМР ^{13}C в интервале от 110 до 150 м. д., коэффициент 0.5 отражает теоретическое значение суммарной интенсивности олефиновых атомов углерода в звене полибутадиена при 100%-ной ненасыщенности полимера.

Для образца полибутадиена, спектр которого представлен на рис. 4, проведенные расчеты по формулам (1)–(9) дают следующие результаты:

$M(^t\text{Bu}) = 12.2$ мол. %, $W(^t\text{Bu}) = 12.8$ мас. %, $M(\text{KЗ}) = 8.9$ мол. %, $W(\text{KЗ}) = 14.8$ мас. %, $H_c = 62$ мол. %, $K(\text{Б}) = 52.0$ мас. %.

Механизм полимеризации бутадиена на каталитических системах на основе AlEt_2Cl

Учитывая результаты наших работ [13, 23] по исследованию катионной полимеризации 1,3-пентадиена и бутадиена на каталитических системах на основе AlEt_3 , AlEt_2Cl и AlEtCl_2 в сочетании с алифатическими вторичными алкилгалогенидами, можно полагать, что катионная полимеризация бутадиена под действием системы AlEt_2Cl –ТБХ протекает на активном центре полимеризации **A**, который образуется при взаимодействии ТБХ с AlEtCl_2 с формированием ионной пары **a** и последующим внедрением молекулы мономера (схема 1):

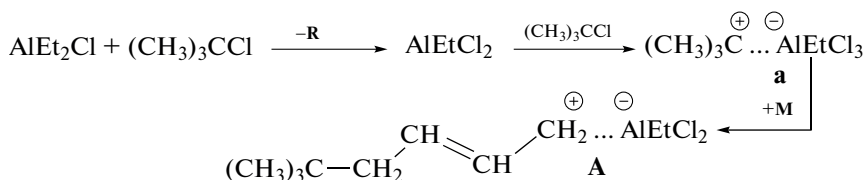


Схема 1. Предполагаемый механизм реакции иницирования катионной полимеризации бутадиена на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ. **R** – смесь насыщенных углеводородов, **M** – бутадиен.

На начальном этапе этого процесса происходит взаимодействие AlEt_2Cl с ТБХ с образованием AlEtCl_2 и смеси насыщенных углеводородов (**R**), состоящей по данным работы [24] из изобутана, диметилбутана и изоктана. Наблюдаемый индукционный период реакции полимеризации бутадиена при температуре -78°C (рис. 3, зависимость 1), по-видимому, связан с более низкой скоростью взаимодействия AlEt_2Cl с ТБХ по сравнению с процессом при 20°C , в котором индукционный период отсутствует (рис. 3, зависимость 2). Отдельными экспериментами было показано, что в случае катионной полимеризации бутадиена при температуре

-78°C под действием каталитической системы AlEtCl_2 –ТБХ индукционный период отсутствует, что также подтверждает предположение о строении активного центра полимеризации **A** с участием AlEtCl_2 . Реакция иницирования процесса полимеризации бутадиена осуществляется *трет*-бутильным катионом, что подтверждается присутствием в макромолекулах полибутадиена начальных *трет*-бутильных звеньев со структурой **HI** и **III** (рис. 4).

Рост полимерной цепи протекает путем последовательного внедрения молекул бутадиена **M** на активном центре полимеризации **A** (схема 2):

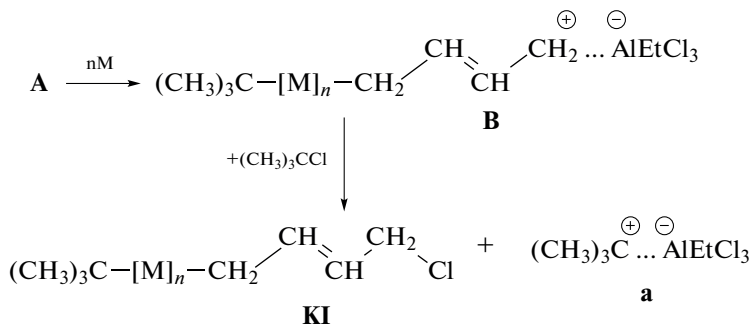


Схема 2. Предполагаемые механизмы реакций роста полимерной цепи и передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид.

Таблица 4. Характеристики и пленкообразующие свойства низкомолекулярных полибутадиенов, синтезированных на различных каталитических системах

№	Полибутадиен (каталитическая система)	Молекулярные характеристики			Микроструктура, мол. %			Время высыхания до степени 3 при 20°C, ч ^а
		H_c , мол. %	$M_n \times 10^{-3}$, г/моль	$M_w \times 10^{-3}$, г/моль	1,4- <i>транс</i>	1,4- <i>цис</i>	1,2-	
1	“Катионный” полибутадиен (AlEt ₂ Cl–ТБХ)	50	3.1	19.7	80	0	20	24 ^б
2	“Катионный” полибутадиен (TiCl ₄ –ТБХ)	75	2.4	11.0	81	0	19	60
3	“Анионный” полибутадиен марки “Бутарез-25”	99	1.3	2.5	36	16	48	60

^а Композиция: 60% полибутадиена, 5% сиккатива ЖК-1 и 35% растворителя.

^б Прочность пленки при изгибе через 24 ч – 1 мм.

Присутствие в макромолекулах полибутадиена существенного количества концевых хлорсодержащих групп (рис. 4) позволяет предположить, что образование таких структур (KI и KII) протекает в результате реакции передачи растущей цепи на *трет*-бутилхлорид (схема 2).

Другой реакцией ограничения растущей цепи в изучаемом процессе является передача цепи на двойную связь полибутадиена с образованием разветвленных и частично сшитых макромолекул с пониженной ненасыщенностью. Механизм ее подробно рассмотрен в нашей работе [13] на примере катионной полимеризации бутадиена под действием каталитической системы AlEt₂Cl–изопротилхлорид.

В ряде публикаций [5, 10, 11, 25, 26] пониженная ненасыщенность полибутадиена, синтезированного методом катионной полимеризации, объясняется формированием шестичленных циклических структур, образующихся в результате протекания побочной реакции внутримолекулярной циклизации. Такие структуры в своем составе содержат четвертичные олефиновые атомы углерода, сигналы которых должны располагаться в спектре ЯМР ¹³C в области от 138 до 144 м. д. [13]. Однако, как следует из спектра ДЕРТ-135° ЯМР ¹³C, в данной области спектра полибутадиена сигналов четвертичных атомов углерода нет. Это говорит о том, что шестичленные циклические структуры в составе полибутадиена отсутствуют. Как видно из данных табл. 1, 2 и рис. 2 с ростом конверсии мономера наблюдается уменьшение ненасыщенности полибутадиена с одновременным значительным возрастанием полидисперсности полимера. Это подтверждает предположение о том, что потеря ненасыщенности полимера в ходе катионной полимеризации бутадиена объясняется

реакцией взаимодействия растущей цепи с двойными связями полибутадиена с образованием разветвленных макромолекул.

Пленкообразующие характеристики синтезированных полимеров бутадиена

Значительное количество выпускаемых в промышленности низкомолекулярных полибутадиенов используется в лакокрасочной промышленности для получения лаков и эмалей “холодной” (20°C) и “горячей” (65–150°C) сушки [4]. В этой связи были изучены пленкообразующие свойства образца низкомолекулярного полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt₂Cl–ТБХ (табл. 4). Для сравнения в табл. 4 приведены характеристики и пленкообразующие свойства полибутадиена, синтезированного в присутствии каталитической системы TiCl₄–ТБХ [12], а также полибутадиена марки Бутарез-25, полученного на анионных катализаторах. Как видно из данных табл. 4, для полибутадиена, синтезированного на системе AlEt₂Cl–ТБХ, наблюдается самая высокая скорость высыхания пленки покрытия (24 ч), что соответствует требованиям к большинству лакокрасочных материалов “холодной” сушки [4].

Полибутадиен, полученный в присутствии известной катионной системы TiCl₄–ТБХ, характеризуется более высокой ненасыщенностью (75 мол. %) и по скорости высыхания заметно уступает полибутадиену, образовавшемуся под действием системы AlEt₂Cl–ТБХ (табл. 4). “Анионный” полибутадиен марки “Бутарез” имеет практически 100 мол. % ненасыщенность, что свидетельствует об отсутствии в его составе раз-

ветвленных макромолекул, и также характеризуется невысокой скоростью высыхания (табл. 4).

Известно, что процесс пленкообразования, заключающийся в переходе низкомолекулярного полимера в тонких пленках из жидкого в твердое стеклообразное состояние, протекает в результате окисления пленок покрытий на воздухе с формированием сшитого сетчатого полимера [4]. Логично предположить, что высокая скорость высыхания “катионного” полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ, объясняется наиболее высоким содержанием в его составе разветвленных и частично сшитых макромолекул. Об этом свидетельствует 50 мол. % остаточная ненасыщенность данного образца полибутадиена, что значительно ниже, чем ненасыщенность других образцов полибутадиена, представленных в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что катионная полимеризация бутадиена в присутствии каталитических систем на основе AlEt_2Cl в сочетании с третичными алкилгалогенидами (ТБХ, ТББ, ХМБ) идет с высокой скоростью и выходом полимера в широком интервале температур процесса полимеризации от -78 до 20°C . Показано, что независимо от природы АГ в каталитической системе с увеличением выхода полибутадиена возрастают значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимера при одновременном уменьшении его ненасыщенности. Это свидетельствует о протекании в ходе полимеризации побочной реакции передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена с образованием разветвленных и частично сшитых макромолекул. С ростом соотношения ТБХ к AlEt_2Cl растет выход полимера и снижаются значения средних молекулярных масс и полидисперсности полибутадиена, что говорит об участии ТБХ в реакции передачи растущей цепи. Следовательно, варьирование соотношения ТБХ к AlEt_2Cl является удобным методом регулирования молекулярных характеристик полибутадиена.

С использованием метода спектроскопии ЯМР ^{13}C показано, что ненасыщенная часть полимерной цепи полибутадиена, синтезированного на каталитической системе AlEt_2Cl –ТБХ, состоит из 80 мол. % 1,4-*транс*- и 20 мол. % 1,2-звеньев. Установлено, что макромолекулы полибутадиена содержат два типа начальных *трет*-бутильных звеньев и два вида концевых хлорсодержащих звеньев, образующихся в результате протекания реакции передачи растущей цепи на ТБХ. По данным спектров ЯМР ^{13}C полибутадиена разработана методика расчета конверсии бутадиена, а также предложен механизм процесса катионной полимеризации бутадиена.

Показано, что синтезированный “катионный” полибутадиен характеризуется высокими пленкообразующими свойствами и может являться перспективным компонентом при производстве лакокрасочных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема № 1021060107217-0-1.6.19).

ЭТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Настоящая статья не содержит описания выполненных авторами исследований с участием людей или использованием животных в качестве объектов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mark J.E., Erman B., Eirich F.R. Science and Technology of Rubber. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2005. 762 p.
2. Holden G., Kricheldorf H.R., Quirk R.P. Thermoplastic Elastomers. Munich: Hanser Publisher, 2004. 718 p.
3. Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. Москва: Наука, 1990. 211 с.
4. Могилович М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф. Жидкие углеводородные каучуки. Москва: Химия, 1983. 200 с.
5. Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. Москва: Наука, 1985. 534 с.
6. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. Катионная полимеризация сопряженных диенов. Москва: Наука, 2011. 238 с.
7. Marvel C.S., Gilkey R., Morgan C.R., Noth J.F., Rands R.D., Young C.H. // J. Polym. Sci. 1951. V. 6. P. 483.
8. Ferington T.E., Tobolsky A.V. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. P. 25.
9. Kita R., Kimi A. // J. Coat. Technol. 1976. V. 48. P. 53.
10. Gaylord N.G., Kossler I., Stolka M. // J. Macromol. Sci. Chem. 1968. V. 2. P. 1105.
11. Gaylord N.G. // Pure Appl. Chem. 1970. V. 23. P. 305.
12. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А., Стоцкая О.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1419.
13. Rozentsvet V.A., Ulyanova D.M., Sablina N.A., Kostjuk S.V., Tolstoy P.M., Novakov I.A. // Polym. Chem. 2022. V. 13. P. 1596.
14. Rozentsvet V.A., Stotskaya O.A., Ivanova V.P., Kuznetsova M.G., Tolstoy P.M., Kostjuk S.V. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 2018. V. 56. P. 387.
15. Розенцвет В.А., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Толстой П.М., Смирнов С.Н., Новаков И.А. // Докл.

- РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. С. 55.
16. Тинякова Е.И., Журавлева Т.Г., Куреньгина Т.Н., Кирикова Н.С., Долгопоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 592.
17. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Коровина Н.А., Новаков И.А. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 146.
18. Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Стоцкая О.А., Смирнов С.Н., Толстой П.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 116.
19. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Stotskaya O.A., Sablina N.A., Peruch F., Kostjuk S.V. // Eur. Polym. J. 2018. V. 103. P. 11.
20. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A., Stotskaya O.A., Peruch F., Kostjuk S.V. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 926.
21. Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Korumina N.A., Kostjuk S.V. // Macromol. Chem. Phys. 2013. V. 214. P. 2694.
22. Розенцвет В.А., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Толстой П.М., Новаков И.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499. С. 66.
23. Розенцвет В.А., Ульянова Д.М., Саблина Н.А., Кузнецова М.Г., Толстой П.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 4. С. 787.
24. Priola A., Cesca S., Ferraris G. // Makromol. Chem. 1972. V. 160. P. 41.
25. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. Москва: Мир, 1978. 408 с.
26. Tanaka Y., Sato H., Gonzalez I.G. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 3027.

Synthesis of Low Molecular Weight Butadiene Polymers Using Cationic Catalytic Systems Based on Diethylaluminium Chloride

V. A. Rozentsvet¹*, D. M. Ulyanova¹, N. A. Sablina¹, R. V. Brunilin², and P. M. Tolstoy³

¹ Institute of Ecology of Volga River Basin of the Russian Academy of Sciences – Branch of Samara Federal Research Scientific Center of the Russian Academy of Science, Komzina str., 10, Togliatti, 445003 Russian Federation

² Volgograd State Technical University, Lenin Avenue, 28, Volgograd, 400005 Russian Federation

³ Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Universitetskaya nab., 7–9, Saint Petersburg, 199034 Russian Federation

*e-mail: rozentsvet@mail.ru

Cationic polymerization of butadiene with the catalytic systems based on diethylaluminium chloride (AlEt_2Cl) in combination with tertiary alkyl halides (AH), such as *tert*-butyl chloride, *tert*-butyl bromide and 2-chloro-2-methylbutane, is an effective method for obtaining fully soluble butadiene polymers at a industrially relevant temperature of 20°C. It is shown that, regardless of the nature of AH in the catalytic system, with an increase in the duration of the polymerization process of butadiene, the values of the weight-average molecular weight and polydispersity of the polymers significantly increase with the simultaneous decrease of polybutadiene unsaturation, which is associated with the transfer reaction of the growing chain to the polymer double bond during polymerization. Using the ^{13}C NMR spectroscopy method, it was found that polybutadiene macromolecules synthesized on the AlEt_2Cl –*tert*-butyl chloride catalytic system consist mainly of 1,4-trans units, contain two types of initial *tert*-butyl units and two types of end chlorine-containing units formed as a result of the transfer reaction of the growing chain to *tert*-butyl chloride. Based on the data of ^{13}C NMR spectra of polybutadiene, a method for calculating the conversion of butadiene during polymerization has been developed, and a mechanism of the process of cationic butadiene polymerization has been proposed. It is shown that the synthesized “cationic” polybutadiene is characterized by high film-forming properties and can be a promising component in the production of paint and varnish materials.

Keywords: butadiene, cationic polymerization, molecular characteristics, microstructure, film-forming properties

УДК 541.128.3:542.924:547.535/39

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХОЛИНА

© 2023 г. Н. В. Потапова^а, *, О. Т. Касаикина^а, М. П. Березин^б, И. Г. Плащина^с, А. А. Гулин^а

^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия

^бФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^сФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: pot.natalia2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Исследовано влияние природных четвертичных аммониевых соединений (QAC) холина (Ch) и его производных — ацетилхолина (ACh) и L-карнитина (LCh), содержащих катион тетраалкиламмония $(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+$, на радикальный распад гидропероксидов (ROOH). В смесях ACh и Ch с ROOH в среде хлорбензола образуются смешанные супрамолекулярные наноагрегаты, и имеет место ускоренный распад ROOH на радикалы; скорости образования радикалов, измеренные методом ингибиторов, уменьшаются в ряду $\text{ACh} > \text{Ch} \gg \text{LCh}$. Имобилизованные на микрокристаллической целлюлозе ACh и Ch сохраняют способность катализировать радикальный распад ROOH и инициируют с поверхности полимеризацию стирола, содержащего ROOH. LCh, адсорбированный на целлюлозе, не оказывает влияния на распад ROOH и скорость полимеризации. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что адсорбированные на кремниевой пластинке ACh и Ch ускоряют радикальный распад ROOH и инициируют окислительную конденсацию яичного фосфатидилхолина на поверхности пластинки, тогда как адсорбированный LCh не влияет на распад ROOH. LCh, в отличие от ACh и Ch, является внутренней солью, в которой катион R_4N^+ нейтрализуется собственным карбокси-анионом, т.е. LCh не имеет внешнего противоиона и, вероятно, по этой причине отличается по механизму адсорбции и взаимодействия с ROOH от ACh и Ch.

Ключевые слова: QAC, ацетилхолин, холин, L-карнитин, гидропероксиды, смешанные микроагрегаты, катализ, инициирование полимеризации и окисления

DOI: 10.31857/S0453881123010057, EDN: KHDOZU

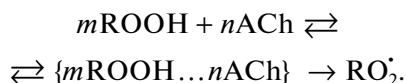
ВВЕДЕНИЕ

Производные холина (Ch) ацетилхолин (ACh) и L-карнитин (LCh), содержащие катион тетраалкиламмония $(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+$, можно отнести к большому классу четвертичных аммониевых соединений (QAC), катионных биоцидов с широким спектром антимикробной активности [1]. Анализ бактерицидного действия сочетаний многих QAC с различными носителями, представленный в обзорах [2–4], показал, что объединение фрагментов QAC с полимерными материалами представляет собой одну из наиболее перспективных стратегий получения антимикробных биоматериалов.

Сокращения и обозначения: QAC — четвертичное аммониевое соединение; Ch — холин; ACh — ацетилхолин; LCh — L-карнитин; PCh — яичный фосфатидилхолин; НТВ — гидропероксид трет-бутила; НС — гидропероксид кумила; Q — кверцетин; кПАВ — катионное поверхностно-активное вещество; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; ДСР — динамическое светорассеяние.

Однако отмечается, что молекулярный механизм биоцидных эффектов до конца не изучен. Ранее [5–7] на примере ряда катионных поверхностно-активных веществ (кПАВ), относящихся к QAC, нами было установлено, что кПАВ каталитически ускоряют распад на радикалы гидропероксидов (ROOH), первичных продуктов окисления многих соединений. Это явление обусловлено образованием супрамолекулярных структур — смешанных мицелл кПАВ–ROOH, в которых облегчается гомолитический распад пероксидной связи. Способность кПАВ катализировать распад ROOH и генерировать радикалы сохраняется при их иммобилизации на целлюлозе и монтмориллоните. В [8–11] было продемонстрировано, что в органических средах ацетилхолин (ACh), известный нейромедиатор, подобно кПАВ ускоряет окисление углеводов и липидов, и что ключевая реакция, определяющая влияние ACh на скорость окисления, — это каталити-

ческое разложение ROOH в смешанных супрамолекулярных наноагрегатах с образованием радикалов:



Эндогенные QAC, производные холина, синтезируются в живых организмах и играют важную роль в их функционировании [12]. Холин (Ch, 2-гидроксиэтилтриметиламмония, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}] \text{X}^-$) является предшественником ацетилхолина [13] и способствует нейропластичности нервной системы. Допустимый верхний уровень потребления Ch для взрослых составляет 3500 мг в день.

Ацетилхолин (ACh, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3] \text{X}^-$, N-триметил-2-аминоэтанола ацетат,) — это ключевой медиатор в центральной и периферической нервной системах, он играет решающую роль в обучении, памяти, вегетативном контроле и мышечных сокращениях [14]. С возрастом биосинтез ACh замедляется, и его сопровождают многие нейродегенеративные заболевания. Биомедицинские исследования последних лет показывают, что ACh синтезируется и функционирует не только в нейрональной системе, но принимает участие в других физиологических и патологических процессах. Способность продуцировать ACh обнаружена для Т-клеток, реагирующих на вирусную инфекцию [15], однако молекулярный

механизм включения ACh в иммунную защиту пока не обсуждается.

L-карнитин (LCh) представляет собой небелковую β -гидрокси- γ -триметиламиномасляную кислоту $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, которая синтезируется из незаменимых аминокислот лизина и метионина [16]. LCh способствует β -окислению длинноцепочечных жирных кислот, участвует в метаболизме аминокислот с разветвленной цепью и стабилизирует клеточные мембраны [16, 17]. В работах [18, 19] показано, что модификация глинистых минералов L-карнитином специфически повышает адсорбционные свойства материала и может быть полезной стратегией для повышения селективности органолин при удалении определенных органических токсинов.

В настоящей работе исследовано влияние природных QAC, производных холина, на распад гидропероксидов третбутила (HTB) и кумила (HC) (схема 1), проведено сопоставление размерных характеристик микроагрегатов, образованных ACh, Ch и LCh с гидропероксидами в растворе хлорбензола, и скоростей генерирования радикалов в этих системах. Рассмотрена возможность производных холина, будучи иммобилизованными на твердом носителе, в сочетании с ROOH выступать в качестве гетерогенного катализатора радикального распада гидропероксидов на поверхности носителя.

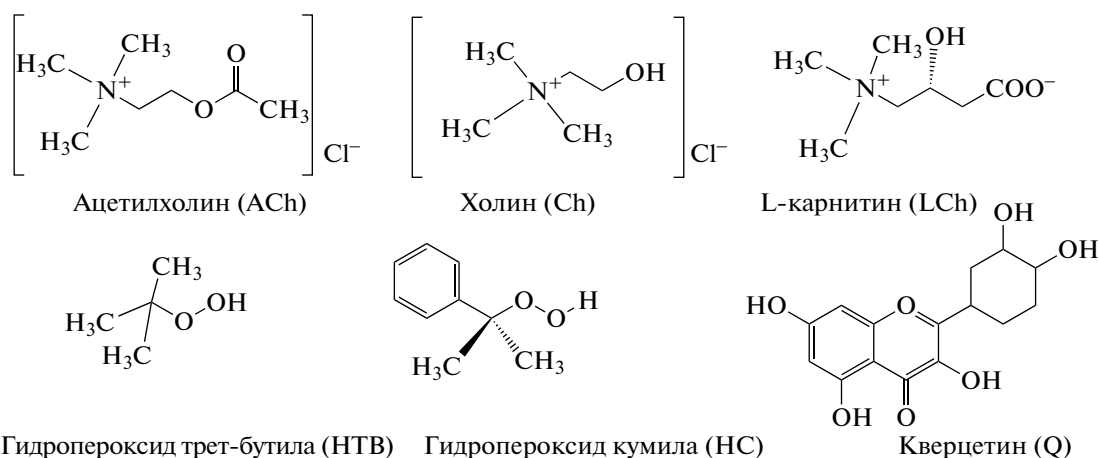


Схема 1. Производные холина, гидропероксиды и кверцетин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетилхолин хлорид (ACh), яичный фосфатидилхолин (PCh), гидропероксид третбутила (HTB), гидропероксид кумила (HC) и кверцетин (Q) (все “Fluka”), холин хлорид (Ch), (“PanReas AppliChem”), L-карнитин (LCh) (“Merck”), хлор-

бензол (“Sigma-Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Растворы гидропероксидов (20 мМ) готовили в хлорбензоле, концентрацию пероксида определяли методом йодометрического титрования. Базовые растворы ACh, Ch, LCh (2×10^{-2} М) готовили в смеси хлороформ : метанол (2 : 1).

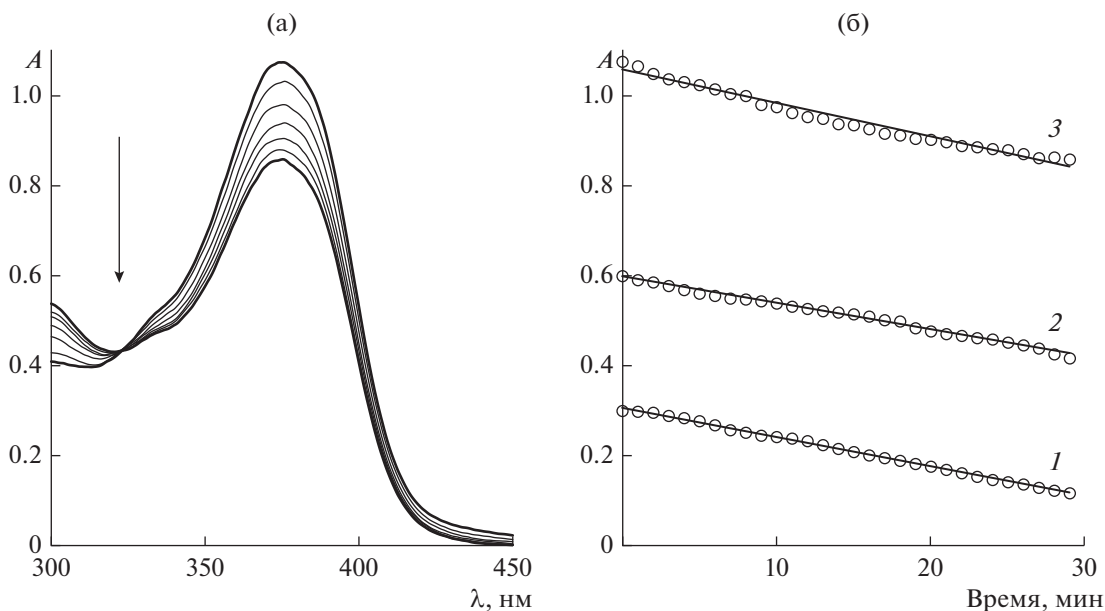


Рис. 1. а — Изменение спектров поглощения Q (3.5×10^{-5} М) в течение 30 мин в системе НС (20 мМ)—АСн (1 мМ) в хлорбензоле при 22°C ; б — кинетические кривые изменения оптической плотности реакционной смеси в максимуме поглощения (374 нм) при различных концентрациях Q : 1.0×10^{-5} (1), 2.0×10^{-5} (2) и 3.5×10^{-5} М (3).

Скорость образования радикалов при каталитическом распаде гидропероксидов в смешанных агрегатах с производными холина (W_i) определяли методом ингибиторов с применением в качестве акцептора радикалов кверцетина, концентрацию которого в ходе реакции контролировали спектрофотометрически. Реакцию проводили непосредственно в кварцевой кювете (1 см) однолучевого спектрофотометра СФ-2000 (“ОКБ Спектр”) при комнатной температуре (22°C). В кювете сравнения содержался раствор гидропероксида (20 мМ) и производного холина (1 мМ) в хлорбензоле, что близко к критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для АСн в присутствии ROOH [12]. Затем добавляли кверцетин и проводили измерение. Коэффициент молярной экстинкции для Q при максимуме поглощения 374 нм в хлорбензоле $\epsilon = 3 \times 10^4$ л моль $^{-1}$ см $^{-1}$, коэффициент ингибирования $f = 2$. Погрешность определения скорости инициирования не превышала 15%. Пример изменения спектров поглощения Q в ходе реакции и кинетических кривых уменьшения оптической плотности в максимуме поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 374$ нм представлен на рис. 1а и 1б.

Средний размер микроагрегатов производное холина—гидропероксид определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) с помощью анализатора Zetasizer NanoZS (“Malvern Instruments”, Великобритания), оснащённом 4 мВт He—Ne-лазером с длиной волны 633 нм, аналогично [11].

Путем адсорбции производных холина из их растворов в хлороформе (0.12 М) на поверхность микрокристаллической целлюлозы были получены потенциальные катализаторы радикального распада гидропероксидов. Их способность генерировать радикалы и инициировать радикальную полимеризацию исследовали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 (“ЭЗАН”, Россия) в модельной реакции радикальной полимеризации стирола при 60°C . Ампулы для калориметрических измерений, заполненные реакционной смесью, вакуумировали (давление не выше 10^{-4} Па) и запаивали. Погрешность определения скорости полимеризации не превышала 15%.

Возможность окислительной конденсации ненасыщенных липидов (яичного фосфатидилхолина) в присутствии гидропероксидов на поверхности кремниевых пластинок с адсорбированными АСн, Сн, LСн изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Prisma E (“Thermo Scientific”, Чехия). Предварительно на пластинки напыляли 10 нм слой золота с помощью установки Quorum Q150R (“Quorum Technologies Ltd”, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование размерных характеристик систем, образующихся при смешении производных холина с гидропероксидами кумила (рис. 2) и *трет*-бутила в хлорбензоле, методом ДСР показало, что во всех случаях имеет место образование

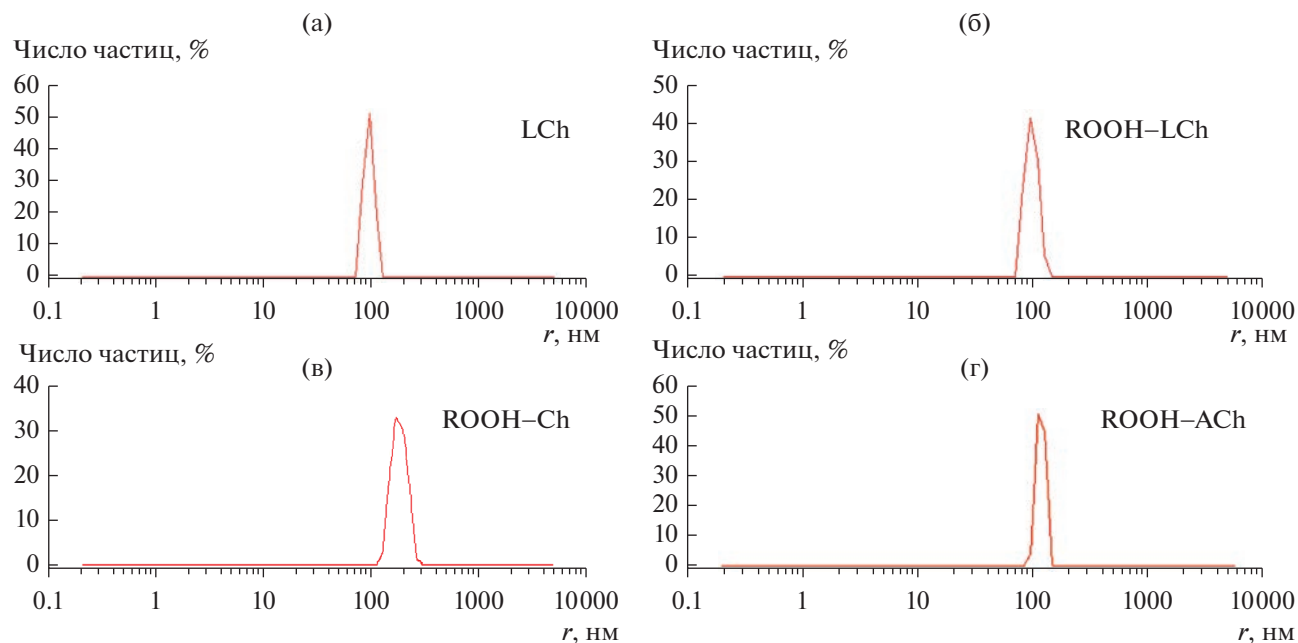


Рис. 2. Распределение по размерам частиц, образующихся при диспергировании 1 мМ LCh в хлорбензоле (а) и производных холина в 20 мМ растворе HC: LCh (б), Ch (в), ACh (г).

наночастиц. Ch и ACh диспергируются только в сочетании с ROOH (рис. 2в, 2г), а LCh способен и в отсутствие ROOH (рис. 2а) образовывать микроагрегаты с характерным размером 100 нм, который практически не изменяется при добавлении ROOH (рис. 2б).

Скорости образования радикалов (W_i), измеренные методом ингибиторов по скорости расщепления кверцетина, представлены в табл. 1. Видно, что при одинаковых начальных концентрациях реагентов скорость генерирования радикалов при распаде обоих гидропероксидов уменьшается в ряду: ACh > Ch $\gg$ LCh.

Согласно [20], инициирование радикалов при участии гидропероксидов в жидкой фазе происходит преимущественно в реакциях второго порядка (I), которые протекают с меньшими энергиями активации по сравнению с мономолекулярным распадом пероксидной связи:



где Y может представлять ROOH, RH или $>\text{C}=\text{C}<$. Бимолекулярный распад 0.02 М HC ($\text{Y} = \text{ROOH}$) с константой скорости $k = 7.2 \times 10^4 \exp(-81000/RT) \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [20] при 22°C может генерировать радикалы со скоростью $W_i = 1.3 \times 10^{-13} \text{ M/c}$. Таким образом, ACh и Ch существенно увеличивают скорость радикального распада гидропероксида.

Стоит отметить, что LCh практически не диспергируется в *n*-декане даже в присутствии гидропероксида, тогда как Ch, подобно ACh, совместно с ROOH образуют микроагрегаты размером 150–200 нм. Из табл. 1 видно, что в сочетании с HC все производные холина демонстрируют более высокие значения W_i по сравнению с НТВ. В работе [11] было проведено детальное сопоставление W_i в смесях ACh с HC и НТВ в *n*-декане и хлорбензоле при смешении реагентов и изменений W_i с течением времени, которое показало, что W_i относительно меньше в ароматическом растворителе. При смешении реагентов W_i было больше в системе ACh–HC, но в течение недели в

Таблица 1. Скорости инициирования радикалов W_i в системах производное холина (R_4N^+)–ROOH*

Система		Ацетилхолин (ACh)	Холин (Ch)	Карнитин (LCh)	Без катализатора
$W_i \times 10^9, \text{ M/c}$	1 мМ (R_4N^+), 20 мМ HC	3.4 ± 0.5	1.9 ± 0.3	<0.01	~ 0
	1 мМ (R_4N^+), 20 мМ НТВ	1.4 ± 0.2	0.13 ± 0.02	<0.01	~ 0

* Условия реакции: растворитель – хлорбензол, $T = 22^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Величина адсорбции (Γ) производных холина на поверхности микрокристаллической целлюлозы, а также экспериментальные скорости полимеризации ($W/[M_0]$)* стирола и расчетные скорости иницирования цепей (W_i) в присутствии катализаторов

Катализатор	ACh	Ch	LCh	Без катализатора
Адсорбция ПАВ, $\Gamma \times 10^4$, моль/г	7.9	20.8	19.4	—
$(W/[M_0]) \times 10^6$, с ⁻¹	5.7	5.65	4.4	4.3
$W_i \times 10^8$, моль л ⁻¹ с ⁻¹	7.3	7.2	4.4	4.1

* Погрешность определения скорости полимеризации не превышала 15%.

этой системе происходило медленное уменьшение W_i , а в системе ACh–НТВ, наоборот, имело место возрастание W_i в несколько раз. Все результаты, полученные для производных холина, согласуются с представлениями о катион- π -взаимодействии катионов R_4N^+ с ароматическими фрагментами в биологических сайтах связывания [21–23]: ароматические фрагменты в хлорбензоле и в гидропероксиде кумила способствуют связыванию с R_4N^+ , но нарушают ориентацию, оптимальную для радикального распада гидропероксидов.

L-карнитин, в отличие от других производных холина, является внутренней солью, в которой аммонийный катион R_4N^+ нейтрализуется собственным карбоксильным анионом, т.е. LCh не требует внешнего противоиона и, очевидно, отличается от ACh и Ch по механизму формирования микроагрегатов с ROOH. Вероятно, LCh образует структуры, труднодоступные для включения ROOH, что отражается в величине скорости иницирования радикалов.

Ранее [11] нами было показано, что ACh, адсорбированный на твердой поверхности, сохраняет способность каталитически ускорять радикальный распад гидропероксидов и иницировать радикально-цепные процессы окисления и полимеризации. Гидрофильные производные холина хемосорбируются на целлюлозе (табл. 2), с которой они могут связываться не только как R_4N^+ , но и за счет водородных связей. Гетерогенные катализаторы, полученные путем хемосорбции Ch, ACh и LCh на микрокристаллической целлюлозе, были испытаны в качестве катализаторов распада НС в модельной реакции радикальной полимеризации стирола. На рис. 3а, 3б представлены кинетические кривые конверсии и приведенной скорости полимеризации ($W/[M]$, где М — мономер) в радикальной полимеризации стирола в присутствии 50 мМ НС и 4 мас. % катализаторов ACh/Cel, Ch/Cel и LCh/Cel при 60°C. Видно, что добавки катализаторов ACh/Cel и Ch/Cel увеличивают начальные скорости полимеризации, а LCh/Cel практически не оказывает действия на начальную скорость и конверсию

стирола. Влияние LCh проявляется только в 5%-ном снижении максимальной приведенной скорости (рис. 3б, кривая 3).

Начальная скорость полимеризации в присутствии ACh/Cel и Ch/Cel выше в ~1.33 раза по сравнению с полимеризацией в отсутствие катализатора. На кривых зависимости $W/[M]$ от конверсии (рис. 3б) наблюдаются 2 максимума: первый при конверсии 0.25, второй — 0.74–0.79. Если второй максимум связан с гель-эффектом и дальнейшим падением скорости в результате квадратичного обрыва цепи, то первый обусловлен, вероятно, дополнительным гетерогенным иницированием с поверхности твердого носителя с иммобилизованными ACh и Ch и дальнейшим падением скорости за счет экранирования макромолекулами и продолжением полимеризации в объеме, которой соответствует кривая без катализатора (1).

Согласно теории, уравнение для скорости радикальной полимеризации при небольших конверсиях имеет вид [20, 24]:

$$W = a[M]W_i^{0.5}, \quad (1)$$

где W_i — скорость иницирования, $a = k_p/(2k_t)^{0.5}$ — отношение констант скорости роста (k_p) и обрыва (k_t) цепи, которое определяется активностью мономера (М) и ведущего цепную реакцию макро-радикала. Как следует из уравнения (1), наряду с W_i параметр a в значительной степени определяет величину скорости полимеризации. Для стирола при 60°C $a = 0.021$ (л моль⁻¹ с⁻¹)^{0.5} [24], и скорость иницирования можно вычислить по уравнению (2):

$$W_i = (W[M]^{-1}a^{-1})^2. \quad (2)$$

Несмотря на то что Ch и LCh лучше адсорбируются на поверхности твердого носителя, измерения скорости полимеризации и оценка скорости иницирования, полученные в присутствии гетерогенных катализаторов, показали: Ch и ACh близки по активности в генерировании радикалов, а иммобилизованный LCh практически не оказывает каталитического действия на распад ROOH. Скорость полимеризации в присутствии LCh/Cel очень близка к скорости полимериза-

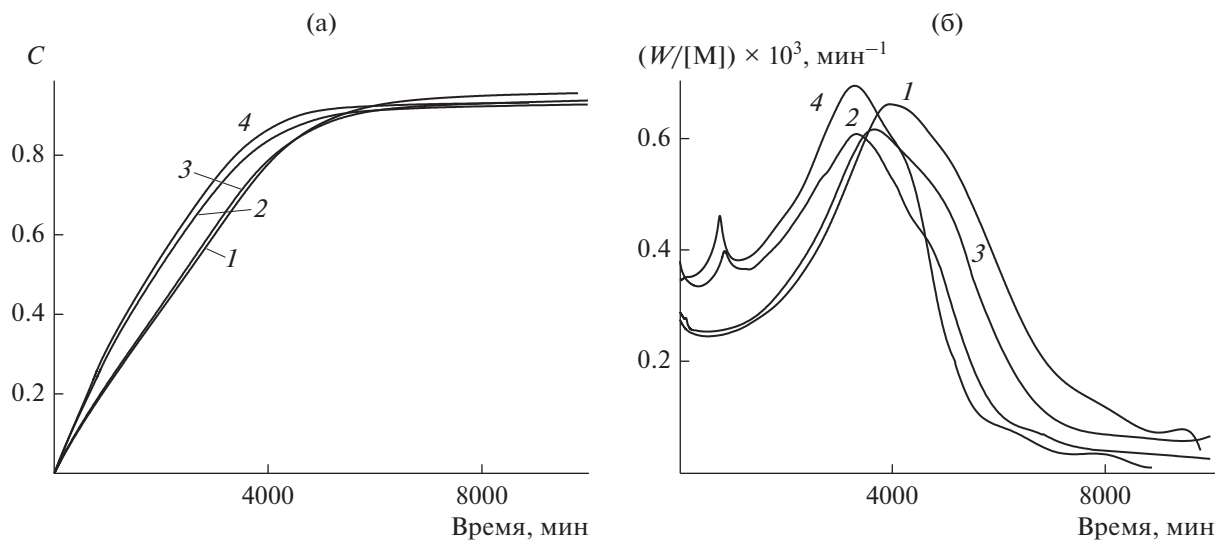


Рис. 3. Зависимость конверсии C от времени (а) и приведенной скорости полимеризации $(W/[M])$ от конверсии (б) в процессе полимеризации стирола, инициированной 0.05 М гидропероксида кумила, с добавками 4 мас. % гетерогенных катализаторов: 1 – без катализатора; 2 – ACh/Cel; 3 – LCh/Cel; 4 – Ch/Cel. $T = 60^\circ\text{C}$.

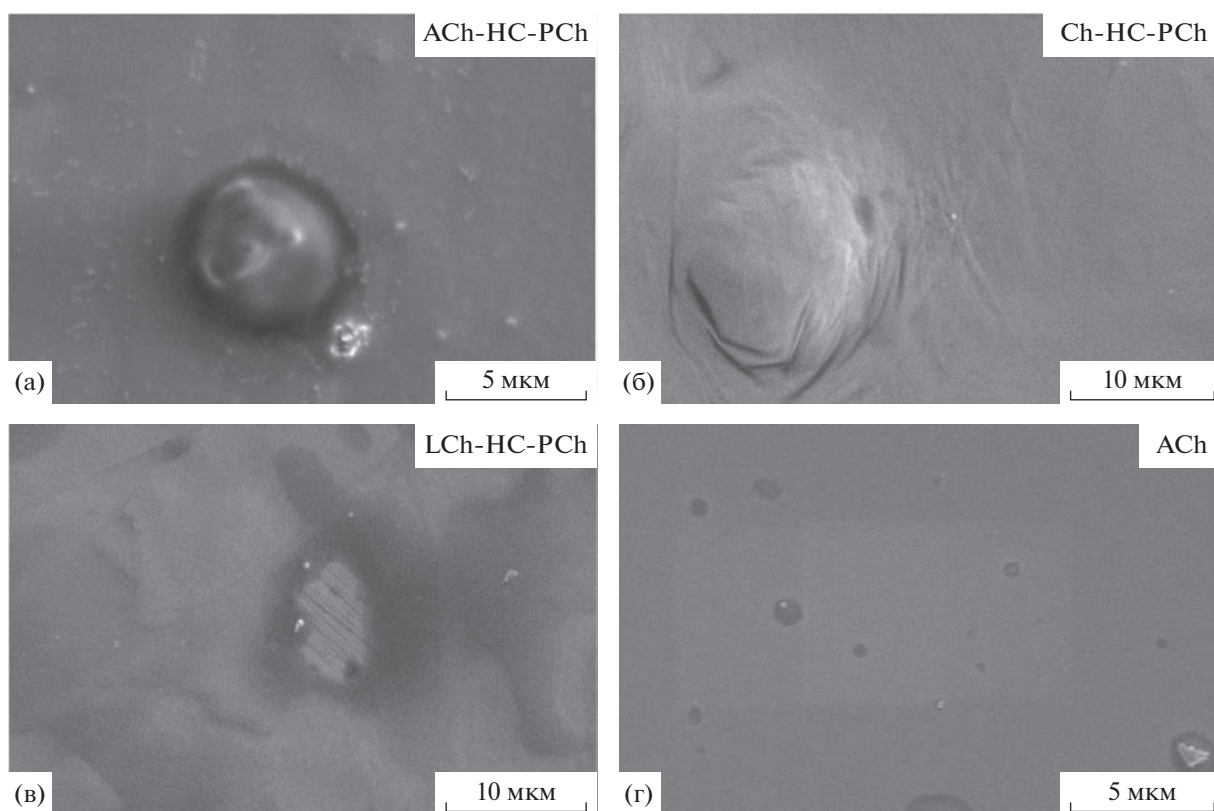


Рис. 4. СЭМ-изображения участков кремниевых пластинок с иммобилизованными на них ACh (а), Ch (б) и LCh (в), выдержанных в растворе 20 мМ НС и 1 мМ PCh, и с первичным адсорбционным слоем ACh (г).

ции, инициированной только термическим распадом НС. Эти данные свидетельствуют о различиях в механизме адсорбции LCh в сравнении с

ACh и Ch. Возможно, LCh образует сетку на поверхности порошка, недоступную для гидропероксида, и поэтому не влияет на его распад.

Сходные результаты были получены при изучении инициирования окислительной конденсации ненасыщенных липидов на плоской поверхности кремниевых пластинок с адсорбционным монослоем производных холина (рис. 4).

Такие пластинки с иммобилизованными на них ACh, Ch и LCh погружали на 2 ч в хлороформный раствор HC (20 мМ) и ненасыщенного липида — яичного фосфатидилхолина (PCh, 1 мМ), в состав которого входит около 60% остатков линолевой кислоты. Анализ методом сканирующей электронной микроскопии показал, что в среде, содержащей PCh и HC, на поверхности пластинок, предварительно обработанных холином и ацетилхолином, выросли “холмики” сшитых фосфолипидов (рис. 4а, 4б), а на пластинке с иммобилизованным L-карнитином “холмики” не обнаружены (рис. 4в). Эти результаты позволяют предположить, что окислительная полимеризация ненасыщенных липидов и липопротеинов на адсорбционных слоях ACh и Ch в условиях окислительного стресса, когда в крови повышается содержание пероксидов и других активных форм кислорода, может приводить к зарождению и развитию атеросклероза, и эксперименты с окислительной конденсацией фосфатидилхолина в присутствии гидропероксида на поверхности кремниевой пластинки с хемосорбированными ACh и Ch можно рассматривать как первый шаг в моделировании атеросклероза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о способности Ch и ACh катализировать распад ROOH на радикалы в смешанных супрамолекулярных наноагрегатах, образующихся в органических средах, и при адсорбции на целлюлозе и других поверхностных с отрицательным зарядом. Возможно, генерирование радикалов при взаимодействии QAC с гидропероксидами и последующие радикальные реакции в условиях окислительного стресса и стимулирующие окислительный стресс являются одним из механизмов бактерицидного действия QAC. Использование нетоксичных QAC холина и/или ацетилхолина в сочетании с гидропероксидами в качестве инициаторов радикалов открывает пути к получению интересных полимерных композитов.

LCh является внутренней солью и, в отличие от ACh и Ch, не требует наличия противоионов. LCh и в отсутствие ROOH способен в среде хлорбензола образовывать наноагрегаты (100 нм). LCh представляет собой менее активный катализатор радикального распада ROOH в органических средах и практически не влияет на распад ROOH при иммобилизации на твердом носителе. Вероятно, благодаря этому свойству именно LCh стабилизирует клеточные мембраны [16, 17] и повышает адсорбци-

онные свойства и селективность органогилинов, отмеченные в [18, 19], при удалении определенных органических токсинов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнялась в рамках Госзаданий 1220328000859, 0089-2019-0008 № АААА-А19-119041090087-4 и частично поддержана грантом РФФИ № 20-03-00753.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paulson D.S. // American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2007. V. 967. P. 124.
2. Gerba C.P. // Appl. Env. Microbiol. 2015. V. 81. P. 464.
3. Jia Y., Niu L., Ma S., Li J., Tay F.R., Chen J. // Progr. Polymer Sci. 2017. V. 71. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.03.0013>
4. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Ananikov V.P. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 6793. <https://doi.org/10.3390/ijms22136793>
5. Карташева З.С., Максимова Т.В., Сирота Т.В., Ковверзанова Е.В., Касаикина О.Т. // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 3. С. 249.
6. Касаикина О.Т., Карташева З.С., Писаренко Л.М. // Общая химия. 2008. Т. 8. С. 1298.
7. Касаикина О.Т., Круговов Д.А., Менгеле Е.А., Березин М.П., Фокин Д.А. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 535.
8. Круговов Д.А., Менгеле Е.А., Касаикина О.Т. // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. № 8. С. 1837.
9. Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Березин М.П. // ВМС. Сер. В. 2017. Т. 59. № 3. С. 181.
10. Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Писаренко Л.М. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 567.
11. Потапова Н.В., Касаикина О.Т., Березин М.П., Платина И.Г. // Кинетика и катализ 2020. Т. 61. № 5. С. 700. <https://doi.org/10.1134/S0023158420050079>
12. Al-Shareeda Z.A., Abramovich R.A., Potanina O.G., Alhejoj H. // Int. J. Pharm. Qual. Ass. 2020. V. 11. P. 361. <https://doi.org/10.25258/ijpqa.11.3.10>
13. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), SIDS Initial Assessment Reports: Choline Chloride, 2004.
14. Hall J.M., Savage L.M. // Exp. Neurol. 2016. V. 278. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.expneurol.2016.01.018>
15. Cox M.A., Bassi C., Saunders M.E., Nechanitzky R., Morgado-Palacin I., Zheng C., Mak T.W. // J. Intern. Med. 2020. V. 287. P. 120. <https://doi.org/10.1111/joim.13006>

16. Yonei Y., Takahashi Y., Hibino S., Watanabe M., Yoshioka T. // J. Clin. Biochem. Nutr. 2008. V. 42. P. 89.
17. Ferreira G.C., McKenna M.C. // Neurochem. Res. 2017. V. 42. P. 1661.
<https://doi.org/10.1007/s11064-017-2288-7>
18. Wang M., Maki C.R., Deng Y., Tian Y., Phillips T.D. // Chem. Res. Toxicol. 2017. V. 30. P. 1694.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.7b00154>
19. Kobayashi S., Makino A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5288.
20. Denisov E.T., Denisova T.G. Handbook of Antioxidants: Bond Dissociation Energies, Rate Constants, Activation Energies and Enthalpies of Reactions. Boca Raton: CRC press, 2000.
21. Dougherty D.A. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 885.
22. Van Arnam E.B., Dougherty D.A. // J. Med. Chem. 2014. V. 57. P. 6289.
23. Davis M.R., Dougherty D.A. // Phys. Chem. 2015. V. 17. P. 29262.
24. Иванчев С.С. Радиальная полимеризация. Ленинград: Химия, 1985.

Supramolecular Catalysts for the Radical Destruction of Hydroperoxides Based on Choline Derivatives

N. V. Potapova^{1, *}, O. T. Kasaikina¹, M. P. Berezin², I. G. Plashchina³, and A. A. Gulin¹

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS,
4 Kosygina Street, Building 1, Moscow, 119991 Russian Federation*

² *Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,
Prosp. Akad. Semenova 1, Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russian Federation*

³ *Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
4 Kosygina Street, Moscow, 119934 Russian Federation*

*e-mail: pot.natalia2010@yandex.ru

The effect of natural quaternary ammonium compounds (QAC) of choline (Ch) and its derivatives, acetylcholine (ACh) and L-carnitine (LCh), containing the tetraalkylammonium cation $(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+$, on the radical decomposition of hydroperoxides (ROOH) was studied. In mixtures of ACh and Ch with ROOH in chlorobenzene, mixed supramolecular nanoaggregates are formed, and accelerated decomposition of ROOH into radicals takes place; the rates of radical formation measured by the inhibitor method decrease in the series $\text{ACh} > \text{Ch} \gg \text{LCh}$. ACh and Ch immobilized on microcrystalline cellulose retain the ability to catalyze the radical decomposition of ROOH and initiate the polymerization of styrene containing ROOH from the surface. LCh adsorbed on cellulose does not affect the decomposition of ROOH and the rate of polymerization. Scanning electron microscopy (SEM) showed that ACh and Ch adsorbed on a silicon plate accelerate the radical decomposition of ROOH and initiate oxidative condensation of egg phosphatidylcholine on the surface of the plate, while adsorbed LCh does not affect the decomposition of ROOH. LCh, unlike ACh and Ch, is an internal salt in which the R_4N^+ cation is neutralized by its own carboxy anion, i.e., LCh has no external counterion and, probably, for this reason, it differs from ACh and Ch in the mechanism of adsorption and interaction with ROOH.

Keywords: QAC, acetylcholine, choline, L-carnitine, hydroperoxides, mixed microaggregates, catalysis, initiation of polymerization and oxidation

УДК 54-44;544.42;544.422

О НОВОМ РЕЖИМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА В ПРИСУТСТВИИ $Mn(II)$ В ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

© 2023 г. А. Н. Ермаков*

Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский просп., 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия

*e-mail: polclouds@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.08.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

В работе рассматриваются данные о кинетике катализа ионами марганца(II) окисления сульфита в избытке ионов металла. Наряду с результатами опытов в растворах привлекалась информация и о динамике реакции в аэрозольных частицах. Впервые выявлен быстрый вырожденно-разветвленный (ВР) режим реакции. Его динамику определяет скорость разветвления цепи с участием полупродукта HSO_3^- и ионов $Mn(II)$. В работе приводятся оценки константы скорости этой реакции, и рассматривается критерий перехода реакции в ВР-режим. Показано, что наблюдаемое ускорение образования сульфатов в ВР-режиме в опытах с аэрозолем является результатом сопряжения каталитической реакции и захвата SO_2 из газа. Расчеты в этих рамках динамики реакции находят согласие с данными опытов в smog chambers, а также с результатами мониторинга атмосферного аэрозоля.

Ключевые слова: сульфит, катализ, ионы марганца, аэрозоль, разветвление цепи

DOI: 10.31857/S045388112301001X, **EDN:** KGEKTE

ВВЕДЕНИЕ

Окисление сульфита (ОС) – исторически первая *цепная* жидкофазная реакция [1]. Расшифровкой ее механизма, в том числе в присутствии ионов переходных металлов (ПМ), долгое время занимались многие исследователи, см. обзоры [2, 3] и ссылки в них. Важным результатом изучения механизма катализа данного процесса ионами марганца стал вывод авторов настоящей работы о том, что эти ионы сами по себе каталитически не активны [4, 5]. Наблюдавшийся “катализ” ионами Mn окисления сульфита в [6–20] и др. связан с усилением действия неконтролируемых, ничтожных примесей ионов железа, $[Fe]_0 = (2–50) \times 10^{-8}$ моль/л [4, 14, 18], содержащихся в воде или других реагентах любой степени очистки.

Каталитический процесс ОС широко применяется в сероочистке дымовых газов [21] и др. Ведущее место он занимает и в самоочищении атмосферы от естественных и антропогенных выбросов SO_2 (так называемые кислотные дожди и другие виды загрязнений [22]). С ним связывают и участвовавшие с 2013 г. случаи катастрофического

обволакивания аэрозольной дымкой в зимнее время Пекина и других городов Юго-Востока Китая (концентрация аэрозоля доходит до $\sim 10^3$ мкг/м³) [23–26]. Внимание привлекает аномально высокие скорости образования сульфатов в частицах: в расчете на газ $W_{S(VI)_{атм}}$ составляет десятки мкг м⁻³ ч⁻¹ [23, 24]. И это вопреки обусловленным дымкой низким концентрациям в воздухе O_3 , OH , H_2O_2 и низкому уровню инсоляции, а также несмотря на экстремально малое содержание влаги в частицах (100–300 мкг/м³). В работе [26] в этой связи указывалось на нефотохимическое происхождение сульфатов в частицах дымки. О причастности ионов ПМ к образованию в них сульфатов говорят данные прямого контроля изотопного состава атомарного кислорода ($\Delta^{17}O$) в сульфатах аэрозоля не морского происхождения (non-seasalt, NSS) [27]. В работе [23] сообщалось также о совпадении по времени пиковых концентраций сульфатов (~ 30 мкг/м³) и ионов марганца (~ 70 нг/м³) в аэрозоле (Baoding, апрель, 2015). Вместе с тем экстраполяция данных о динамике каталитической реакции к атмосферным условиям не воспроизводит результаты натурных наблюдений [23, 26]. Найденные скорости жидкофазной реакции ($w_{S(VI)}$, моль л⁻¹ с⁻¹) при характерном содержании капельной влаги в аэрозоле и

Сокращения и обозначения: ВР – вырожденно-разветвленный (режим реакции); ОС – окисление сульфита; ПМ – переходные металлы.

в пересчете на газ оказываются по крайней мере на порядок более низкими. На этом фоне загадочными и необъяснимыми остаются результаты недавних опытов по моделированию динамики каталитической реакции в аэрозольных частицах в темновых условиях так называемых *smog chambers* [23, 24, 28], которые указывают на многократно бóльшие значения $w_{S(VI)}$ в присутствии ионов марганца (*“enhanced sulfate formation”*). Их расхождение с данными экспериментов в растворах (далее в *bulk* условиях) было связано в [29] с формированием особых зон в частицах (*“surface effects and potentially aerosol pH gradients”*). Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы, опираясь на опыт изучения авторами [4, 5, 30] катализа ионами ПМ окисления сульфита, раскрыть действительные причины ускорения этого процесса в аэрозольных частицах.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Ранее кинетику каталитического ОС в избытке ионов металла ($\alpha \geq 1$, $pH \sim 3$), включая данные опытов с мелкими каплями на подложках [8, 10, 13], удалось непротиворечиво описать в рамках цепного механизма с участием в качестве переносчиков цепи SO_{3-5}^- и $Mn(III)$ [4, 18]. При рассматриваемых условиях ионы 3-х валентного марганца присутствуют в растворе в виде $MnOH^{2+}$ [18]. Здесь и далее $\alpha = [Mn(II)]/[S(IV)]$, а $[S(IV)] \approx [SO_{2(aq)}] + [HSO_3^-]$, где $SO_{2(aq)} - H_2SO_3$. Каталитическое действие ионов Mn обусловлено быстрыми реакциями (X), (XI) с участием переносчиков цепи SO_{3-5}^- [18] и $Mn(III)$ [31] (табл. 1), а также смещением распределения ионов железа по зарядовым формам ($\zeta_{Mn} = [Fe(III)]/[Fe(II)]$) в пользу $Fe(III)$ — участника инициирования (I) цепей [4]. Основной валентной формой ионов примесного железа в кислых растворах оказываются ионы $Fe(III)$, т.е. $\zeta_{Mn} \approx 1$ и $[Fe(III)] \approx [Fe]_0$ [4, 19]. В стационарных условиях для скорости реакции было найдено: $w_{S(VI)} = k_{3/2_набл} [S(IV)]^{3/2}$ [30]. Здесь $k_{3/2_набл} = 2k_{XI}(k_I\chi^*[Fe]_0/k_{XIII})^{1/2}$ — наблюдаемая константа скорости полутретьего порядка, $л^{1/2} моль^{-1/2} с^{-1}$, где $\chi^* = \chi/[S(IV)]$ и $\chi = [Fe(OH)SO_3H^+]/[Fe(III)]$ — доля сульфитных комплексов ионов 3-х валентного железа в их общем содержании в растворе в виде Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $FeHSO_3^{2+}$, $Fe(OH)SO_3H^+$, $Fe(OH)_2^+$, $FeSO_3^+$ и $Fe(OH)SO_3$, [2, 30]. Происхождение полутретьего по сульфиту и нулевого по ионам марганца порядков реакции в этих рамках связывалось в [30] с лимитирующей ролью реакций с участием сульфита при инициировании (I) и продолжении цепи (XI). Рассчитанные $k_{3/2_набл}$ [30] остаются близкими к постоянству: $\sim 12 л^{1/2} моль^{-1/2} с^{-1}$

в диапазоне концентраций сульфита $10^{-6} \leq [S(IV)] \leq 10^{-3}$ моль/л ионов марганца $10^{-5} \leq [Mn(II)] \leq 10^{-2}$ моль/л.

Тем удивительнее оказываются результаты опытов, в которых, несмотря на избыток ионов металла, наблюдаются отклонения от этой картины. Так, в [18] при pH 4 и $\alpha \geq 5$ сообщалось об ускорении реакции с увеличением $[Mn(II)]$. Отмечались также признаки роста порядка реакции по ионам металла от 0-го к 1-ому при одновременном снижении порядка реакции и по сульфиту ($w_{S(VI)} \approx [Mn(II)][S(IV)]$). Подобное поведение реакции отмечается и в более кислых растворах, но при бóльшем избытке ионов металла над сульфитом ($\alpha \approx 10^6$). О росте $w_{S(VI)}$ с повышением $[Mn(II)]$ и изменении порядков по ионам металла от 0-го до 1-го и сульфита (до 1-го) в опытах в аэрозоле сообщалось в [28] и при $pH \leq 1.5$. Это притом, что в работе в [18] при pH 2.4 в *bulk* условиях нулевой по ионам марганца порядок реакции наблюдался и при $\alpha \approx 30$! Постоянство скорости реакции с ростом $[Mn(II)]$ при pH 2.4 авторы [18] относили на полное связывание сульфита в комплексы $MnHSO_3^+$ ($\beta \approx 3 \times 10^4 л/моль$) при $[S(IV)]_0 \approx \beta^{-1}$. Здесь β — константа равновесия образования комплекса $MnHSO_3^+$. Наблюдавшийся в исследовании [18] в избытке ионов металла рост скорости ОС с увеличением $[Mn(II)]$ при pH 4 приписывался этими же авторами в [32] реакциям с участием смешанного комплекса $(OH)Mn^{II}HSO_3-OMn^{III}$. Подчеркнем, что прямых свидетельств существования таких комплексов в сульфитных растворах нет. Их участие в ОС ставит под сомнение данные [8] и [18] о соотношении скоростей реакций ОС в указанных работах ($w_{S(VI)_8}/w_{S(VI)_18} \approx 180$! [30]). И это несмотря на одинаковый (1-ый согласно [8] и [18]) по сульфиту порядок и лишь ~ 30 -ти кратное превышение концентрации сульфита в [8] в сравнении с [18]. Здесь цифры в подстрочнике отражают номера ссылок на источники.

О НОВОМ РЕЖИМЕ РЕАКЦИИ В ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

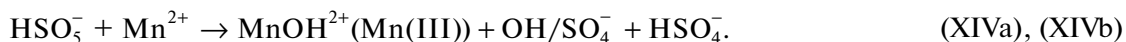
Отмеченные отклонения в поведении реакции в избытке ионов металла в *bulk* условиях и в опытах с аэрозолем [18, 28] не противоречат, однако, выявленному нами в [30] режиму реакции при $\alpha \geq 1$, см. выше. Приводившимся выше результатам [18, 28], как и данным опытов [23, 24], удастся найти естественное объяснение, рассматривая при вариациях pH и $[Mn(II)]$ переход реакции в быстрый и неизученный ранее *новый* вырожденно-разветвленный (ВР) режим. Ключевым элементом его механизма является разветвление цепи:

Таблица 1. Механизм катализа ионами марганца окисления сульфита, ВР-режим реакции

№	Реакция	Константа скорости, л моль ⁻¹ с ⁻¹
I	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	*0.2
II	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^{\cdot-}$	2.5×10^9
IIIa	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^{\cdot-}$	3.4×10^3
IIIb	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}^+$	2×10^2
IV	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{\cdot-} + \text{H}^+$	7.5×10^8
Va	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_5^{\cdot-} \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^- + \text{O}_2$	8.7×10^7
Vb	$\text{SO}_5^{\cdot-} + \text{SO}_5^{\cdot-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	1.3×10^7
VI	$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	**10 ⁷
VII	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_5^-$	3.2×10^6
VIII	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	3.0×10^8
IX	$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{OH}^-$	3.5×10^4
X	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_5^{\cdot-} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{***Mn(III)} + \text{HSO}_5^-$	10 ⁸
XIa	$\text{Mn(III)} + \text{****SO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$\sim 3 \times 10^5$
XIb	$\text{Mn(III)} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$\sim 10^6$
XII	$\text{Mn(III)} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Mn(IV)} + \text{HSO}_5^-$	$\sim 10^8$
XIII	$\text{Mn(III)} + \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn(IV)}$	$\sim 10^5$
XIV	$\text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^{\cdot-}$	~ 15
XV	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^{2-}$	2×10^7

* Константа скорости 1-го порядка.

** Константа скорости 3-го порядка.

*** MnOH^{2+} .**** H_2SO_3 .

Взамен расходуемого *одного* активного центра HSO_5^- в этой реакции в растворе возникает *два* новых переносчика цепи: Mn(III) и $\text{OH}^-/\text{SO}_4^-$ [33], что сопровождается рост их концентраций, а вместе с тем и увеличение $w_{\text{S(VI)}}$. При низких pH (2.4) и невысоких $[\text{Mn(II)}]$, как в работе [18], их рост ограничивает расход HSO_5^- в основном в реакции (VI). Каталитический процесс описывается при этом полуторным по сульфиту и нулевым по ионам марганца порядками реакции [8, 18, 30], см. выше. При более высоких pH [32] или $[\text{Mn(II)}]$, как в [28], все бо́льшая часть HSO_5^- исчезает в параллельном разветвлении цепи с участием ионов марганца (XIV), ведущем в конечном итоге к переходу реакции в ВР-режим. Именно в перерас-

пределении по этим каналам расходования HSO_5^- , вызванном ростом pH/концентрации ионов марганца, и видятся причины отклонений в поведении реакции в избытке ионов металла по данным [18, 28], происхождение которых в действительности служит отражением перехода реакции в ВР-режим.

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ $\text{HSO}_5^- + \text{Mn}^{2+}$

Для идентификации перехода реакции в ВР-режим необходимы данные о константе скорости реакции разветвления цепей (XIV). В их отсутствие приводившееся значение $\alpha \approx 5$ (pH 4), при котором в [18] отмечались признаки прироста $w_{\text{S(VI)}}$ с увеличением $[\text{Mn(II)}]$, можно в первом прибли-

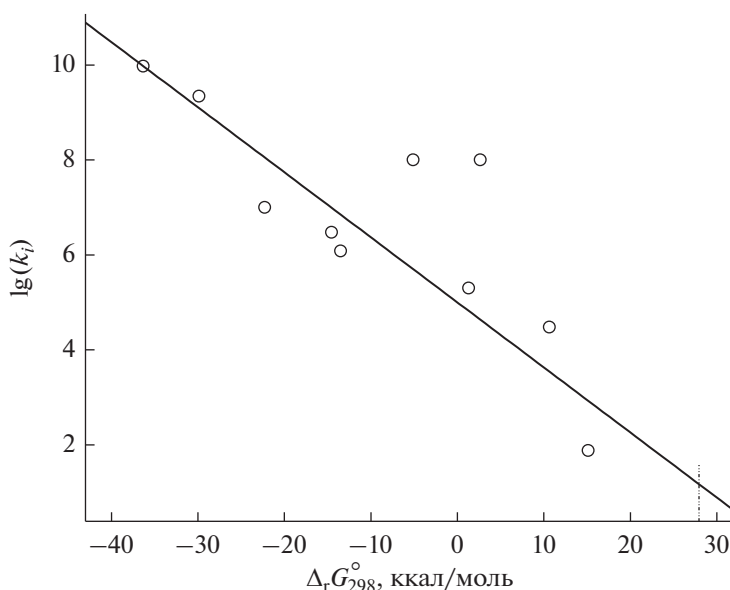


Рис. 1. Корреляция констант скорости k_i (л моль⁻¹ с⁻¹) и изменений энергии Гиббса $\Delta_{r(i)} G_{298}^0$ (ккал/моль) по ходу однотипных реакций с участием ионов переходных металлов и соединений, содержащих перекисную группу, по данным [34, 35]. Пунктир отвечает изменению энергии Гиббса (~27.8 ккал/моль) в реакции разветвления цепи с участием полупродукта HSO_5^- и ионов Mn^{2+} (XIVb).

жении связать с началом перераспределения расходов HSO_5^- по реакциям (VI) и (XIV). Для константы скорости разветвления цепи будем иметь отсюда:

$$k_{\text{XIV}} \leq 0.1 k_{\text{VI}} \times 10^{-\text{pH}} / \alpha_{\text{pH4}} \leq 0.1 \times 10^7 \times 10^{-4} / 5 \leq 20 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

где коэффициент 0.1 отражает принятую в этой оценке долю полупродукта HSO_5^- , расходуемого в реакции (XIV) при $\alpha \approx 5$ в [18].

Независимую оценку k_{XIV} получим, основываясь на известной линейной корреляции между константами скорости ($\lg k_i$) и изменением энергии Гиббса ($\Delta_{r(i)} G_{298}^0$, ккал/моль) в ряду однотипных реакций, см. [33]. С этой целью рассматривали реакции с участием ионов металлов (Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+}) и соединений (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HO_2/O_2^- , SO_5^- , HSO_5^-) с перекисной группой. При этом $\Delta_{r(i)} G_{298}^0$ (–45–27.8 ккал/моль) рассчитывали по данным о $\Delta_{f(i)} G_{298}^0$ и величинам стандартных редокс потенциалов $E_{298(i)}^0$ (В) реагентов [34]. Различающиеся на ~9 порядков константы скорости реакций (1.110^{10} – $12 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) заимствовали из [35]. Из сопоставления $\lg(k_i)$ и $\Delta_{r(i)} G_{298}^0$ следует, что, несмотря на определенный разброс, прослеживается неплохая в целом линейная их корреляция,

рис 1. Для константы разветвления, не противоречащей приводимой выше ее оценке по данным опытов [18], будем иметь отсюда: $k_{\text{XIV}} \approx 15 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Заметим, что в [33] и др. отмечалось, что в (XIV) возможны два канала реакции разветвления. Первый (XIVa) сопровождается выделением ($\Delta_r G_{298}^0 < 0$), а второй (XIVb) – поглощением энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0 > 0$), их значения составляют ~–15.6 и ~27.8 ккал/моль соответственно. Доминирующим оказывается, по-видимому, канал образования SO_4^- и Mn(III) . На это указали опыты с добавками бензола к растворам $\text{S(IV)/Mn(II)/HSO}_5^-$ в присутствии *трет*-бутанола, не вступающего в реакцию с радикалами SO_4^- , но взаимодействующего с радикалами OH . Полученные результаты подтвердили, что формирование в продуктах фенола происходит в основном по реакции $\text{SO}_4^- + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [36].

О КРИТЕРИИ ПЕРЕХОДА РЕАКЦИИ В ВР-РЕЖИМ

Для разграничения медленного и быстрого режимов каталитического процесса в избытке ионов металла будем рассматривать конкуренцию между разветвлением цепи (XIV) и автоката-

Таблица 2. Равновесия растворения и ионизации компонентов каталитического окисления сульфита

Параметр	Равновесие	Константа равновесия; [ссылка]
$H_{\text{SO}_2}(T)$	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})}$	$1.23 \exp(3145.3(1/T - 1/298))$, моль л^{-1} атм $^{-1}$; [21]
$K(T)$	$\text{SO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1.310^{-2} \exp(1960(1/T - 1/298))$, моль/л; [24]
$H_{\text{SO}_2}(\mu)$	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})}$	$\lg(H_{\text{SO}_2}^\mu / H_{\text{SO}_2}^{\mu=0}) = (22.3/T - 0.0997)\mu$; [24, 39]
$K(\mu)$	$\text{SO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$\lg(K^\mu / K^{\mu=0}) = 0.5\mu^{1/2} - 0.31\mu$; [24, 39]

литической реакцией с участием HSO_3^- (VI). Приравняв их скорости, находим:

$$\alpha_{\text{кр}} = k_{\text{VI}}K/k_{\text{XIV}}(1 + K/10^{-\text{pH}}).$$

Здесь K – константа равновесия ионизации диоксида серы, моль/л (табл. 2). На рис. 2 в координатах “ α –pH” показана зависимость $\alpha_{\text{кр}} = f(\text{pH})$ при $\mu \approx 0$ и $T = 298$ К, где μ – ионная сила раствора, моль/л. Разные значки соответствуют концентрационным условиям ряда bulk опытов (светлые кружки), опытов с аэрозолем (темные кружки) и опытов по контролю частиц дымки в реальной атмосфере [37] (крестики). При этом считали, что $k_{\text{VI}} = k_{\text{VI}}^+ \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]$ [38], где $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ – концентрация свободных протонов в растворе, моль/л (табл. 1). Отчетливо видно различие условий для медленного ($\alpha < \alpha_{\text{кр}}$) и быстрого ($\alpha > \alpha_{\text{кр}}$) режимов реак-

ции в избытке ионов металла. Видно, что ВР-режим реакции характеризуют, во-первых, большие по величине $[\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$, чем в медленном цепном режиме. Во-вторых, соотношения $[\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$ оказываются в ВР-режиме тем выше, чем ниже pH, т.е., чем быстрее протекает реакция (VI), ведущая к снижению содержания HSO_3^- и подавлению разветвления цепи (XIV), подтверждая, таким образом, наличие конкуренции реакций (VI) и (XIV) в переходе в ВР-режим.

При постоянстве pH этот переход реакции по мере увеличения $[\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$ сопровождается, как отмечалось, не только рост $w_{\text{S(VI)}}$, но и изменение порядка реакции по ионам металла. Так, по данным [18] при pH 2.4 и $\alpha \approx 25$ ($\ll \alpha_{\text{кр}}$) для скорости реакции в bulk условиях имеем нулевой по ионам марганца порядок и $w_{\text{S(VI)}} \approx 10^{-6}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$. В то-

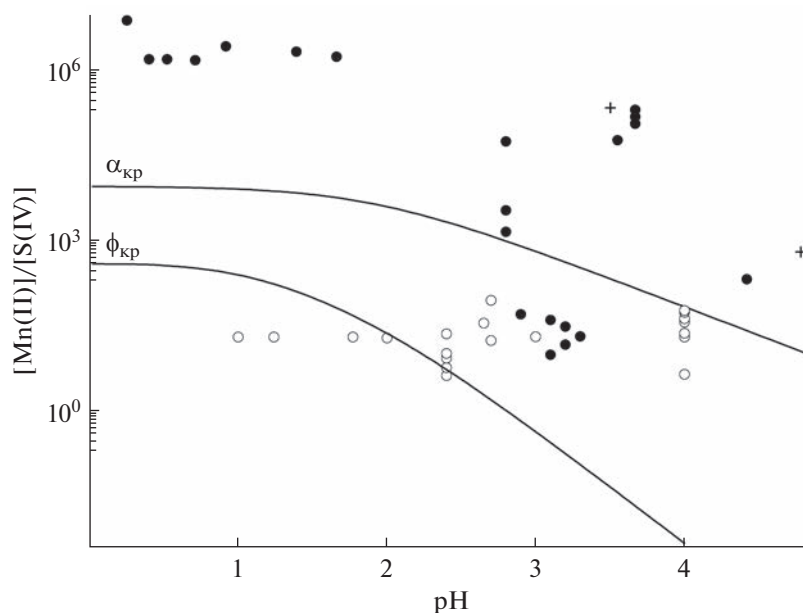


Рис. 2. Кинетическая диаграмма каталитического окисления сульфита в присутствии ионов марганца. Кривой $\alpha_{\text{кр}} = f(\text{pH})$ показан критерий перехода каталитической реакции в избытке ионов металла в ВР-режим ($\mu \approx 0$, $T = 298$ К). Светлые кружки – опыты в растворах [8, 18]; темные кружки – опыты в аэрозольных частицах [10, 13]; крестики – концентрационные условия контроля частиц дымки в атмосфере [37]. Кривая $\phi_{\text{кр}} = f(\text{pH})$ разграничивает области с $[\text{HSO}_3^-]/[\text{S(IV)}] > 1$ (выше кривой) и $[\text{HSO}_3^-]/[\text{S(IV)}] < 1$ (ниже кривой) при подпитке сульфитом.

же время работе в [24], где были описаны опыты с аэрозолем при не слишком отличном pH (2.8), но при $\alpha \approx 10^5$ ($>\alpha_{кр}$), сообщалось о почти на 3 порядка бóльшей скорости реакции ($w_{S(VI)} \approx 6 \times 10^{-4}$ моль л⁻¹ с⁻¹) и первом(!) по ионам металла порядке реакции. При заданной кислотности влаги в частицах такой рост $[Mn(II)]/[S(IV)]$ в [24] потребовался для смещения конкуренции (VI), (XIV) к (XIV). Это вновь подтверждает не только ключевую роль разветвления цепи с участием ионов марганца для перехода реакции в ВР-режим, но также указывает и на не слишком высокое значение k_{XIV} .

Из рис. 2 с очевидностью следует также, что вопреки “*surface effects and potentially aerosol pH gradients*” [29] режим ВР-реакции в аэрозольных частицах при $\alpha < \alpha_{кр}$ невозможен, см. темные кружки, располагающиеся ниже кривой $\alpha_{кр} = f(pH)$. Этот вывод вытекает и из результатов сравнения в сопоставимых условиях данных о кинетике ОС в bulk условиях [8, 18] и в неподвижных мелких каплях [10, 13] при $pH \leq 3$ и $\alpha < 10^2$, которые указывают на близкие $w_{S(VI)}$ и, следовательно, тождественность механизма образования S(VI). Подытоживая вышесказанное, можно утверждать, что наблюдаемое в опытах с аэрозолем усиление каталитической активности ионов марганца не связано с формированием реакционных зон в частицах. Это повышение их активности при рассматриваемых pH и α , т.е. специфика реакции в аэрозоле по данным [29], отражает единственно переход реакции в ВР-режим, рис. 2.

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ В ВР-РЕЖИМЕ

Ранее при рассмотрении кинетики каталитического ОС в избытке ионов металла ($\alpha < \alpha_{кр}$) авторами [30] было показано, что стационарный режим реакции в таких условиях достигается при равенстве скоростей разветвления цепи с участием ионов железа (IX) и гибели переносчиков цепи в квадратичной реакции рекомбинации (XIII) [30]. По аналогии в ВР-режиме прирост концентрации переносчиков цепи в разветвлении цепи (XIV) уравнивает их гибель в (XIII). При этом накопление сульфатов осуществляется в основном по реакции (XV), скорость которой лимитирует реакция (XIV). Для скорости наработки сульфатов в аэрозоле в этих рамках находим:

$$w_{S(VI)} = k_{XIIa}^2 k_{XIV} (1 + \delta K(\mu) / [H_{aq}^+])^2 [Mn(II)] \times (1) \\ \times H_{SO_2} P_{SO_2} / k_{VI} k_{XIII} K(\mu).$$

Здесь H_{SO_2} — коэффициент Генри, описывающий физическую растворимость SO_2 (1.23 моль л⁻¹ атм⁻¹ при $T = 298$ К [33]), табл. 2, а P_{SO_2} — парциальное

давление SO_2 , атм. Было принято, что реакция (XI) проходит как с участием $SO_{2(aq)}$ (XIa), так и HSO_3^- (XIb) [18] и $\delta = k_{XIb}/k_{XIa}$, тогда как автокаталитическая реакция (VI) считалась протекающей только с участием HSO_3^- [38], табл. 1. Предполагалось также, что по ходу реакции $[Mn(III)]/[Mn(II)] \ll 1$.

Видно, что кинетику реакции в избытке ионов металла в ВР-режиме характеризует первые порядки по ионам металла и сульфиту: $w_{S(VI)} \approx [Mn(II)] H_{SO_2} P_{SO_2}$. Внимание привлекает отсутствие в выражении для $w_{S(VI)}$ концентрации ионов железа — участника инициирования реакции (I), табл. 1. Напомним, что при $\alpha < \alpha_{кр}$ их концентрация в явном виде фигурирует в выражении для $k_{3/2_набл}$, см. выше. Сказанное означает, что ионы железа в ВР-режиме проявляют себя лишь на стадии зарождения *первичных* переносчиков цепи (SO_3^-) (I). Для темпов прироста концентраций переносчиков цепи в разветвлении цепей (XIV) будем иметь: $f = k_{XIV} \times [Mn(II)]$, с⁻¹. При $[Mn(II)] = 0.2$ моль/л ($\alpha \approx 10^6$), например, как в [28], их концентрации нарастают по ходу реакции почти втрое за ~0.3 с! Столь бурный их рост маскирует, очевидно, участие ионов Fe в медленной генерации переносчиков цепи в (I). Об этом свидетельствует и отмечавшийся в опытах [28] слабый отклик $w_{S(VI)}$ на вариации $[Fe(III)]$ (≤ 1.7 моль/л) при низких pH (≤ 1.5). В работе [28] это послужило поводом для выражения скепсиса в отношении значимости *синергизма* пары ионов Mn/Fe при образовании S(VI) в частицах атмосферной дымки. Напомним, однако, что в отсутствие ионов железа катализ ОС ионами марганца(II) был бы невозможен [4, 5]. Именно вместе они образуют синергическую пару, в которой ионы Mn(II) многократно ускоряют каталитическую реакцию при переходе в ВР-режим.

Из уравнения (1) для наблюдаемой константы скорости реакции в ВР-режиме находим:

$$k_{набл} = k_{XIIa}^2 k_{XIV} (1 + \delta K(\mu) / [H_{aq}^+])^2 / k_{VI} K(\mu). \quad (2)$$

Становится очевидной сильная зависимость $w_{S(VI)}$ от pH для каталитической реакции в ВР-режиме. При этом необходимо считаться и с влиянием ионной силы на комбинацию констант скорости реакций ($k_{XIIa}^2 k_{XIV} / k_{VI} k_{XIII}$), а также на величины δ , $K(\mu)$, $[H_{aq}^+]$ и содержание сульфита в растворе ($H_{SO_2} = f(\mu)$ [39]). Незнание вида этой зависимости послужило в [28] поводом для необоснованных сомнений авторов в корректности наблюдаемых в [24] на несколько порядков более высоких $w_{S(VI)}$ при pH 2.8 в сравнении с измеренными их значениями в [28] при pH ≤ 1.5 , см. выше.

При кислотности растворов $\delta \times K_{298}(\mu)/[H_{aq}^+] \ll 1$ будем иметь:

$$k_{набл} \approx k_{Xla}^2 k_{XIV} / k_{VI} k_{XIII} K_{298}(\mu).$$

При $pH \leq 1.5$, например, как в опытах [28], приходим к:

$$k_{набл}(\mu \approx 0) \approx k_{Xla}^2 \times 15/10^7 \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3} \approx 3 \times 10^{-9} k_{Xla}^2.$$

Здесь 10^5 л моль⁻¹ с⁻¹ — константа скорости реакции (XIII) [30], а 5×10^{-3} моль/л — константа равновесия ионизации SO_2 при $T = 298$ К и $\mu \approx 5$ моль/л [24, 39], табл. 2. Рассчитывая по данным этой публикации $k_{набл_изм} = w_{S(VI)}/H_{SO_2} \times P_{SO_2} \times [Mn(II)] \approx 300$ л моль⁻¹ с⁻¹ при $pH \sim 1$, $\mu \approx 5$ моль/л, $[Mn(II)] = 0.2$ моль/л и $P_{SO_2} = 150$ ppb, для численного значения этой константы находим:

$$k_{Xla} = (k_{набл_изм}/k_{набл})^{1/2} = (300/3 \times 10^{-9})^{1/2} \approx 3 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

С учетом отмеченного в [23] слабого влияния μ на $k_{набл}$ при невысоких pH , в настоящих расчетах принималось, что $k_{Xla}(\mu \approx 0) \approx k_{Xla}(\mu \approx 5 \text{ моль/л})$. Повторяя вычисления для иных P_{SO_2} , $[Mn(II)]$ и t в [28] и усредняя эти результаты, приходим к $\delta(\mu \approx 5 \text{ моль/л}) = k_{Xlb}/k_{Xla} \approx 3$, где t — время наработки сульфатов в аэрозольных частицах в опытах в smog chamber, с. Найденная нами усредненная величина комбинации констант скорости

$$k_{набл}^* = k_{набл_изм} K_{298}(\mu) / (1 + \delta K(\mu)/[H_{aq}^+])^2 = k_{Xla}^2 k_{XIV} / k_{VI} k_{XIII},$$

характеризующая динамику каталитической реакции, оказывается близкой к постоянству при изменении pH (0.3–3.7) и ионной силы растворов (~ 3 –10 моль/л) при $T \approx 298$ К, подтверждая таким образом результаты [23]. При этом выполненные с использованием $k_{набл}^*$ расчеты $w_{S(VI)}$ оказываются достаточно близкими к их измеренным значениям, см. ниже.

Полученное выражение (1) для скорости реакции в ВР-режиме находится в согласии с 1-ыми порядками по ионам металла и $S(IV)$, определенными опытным путем в [23, 24]. В тоже время в [28] при $pH \leq 1.5$ ($\alpha > \alpha_{кр}$, $\mu \leq 5$ моль/л) сообщалось о более высоком порядке по $S(IV)$:

$$w_{S(VI)} = 2 \times 10^4 [Mn(II)][S(IV)]^{1.3}.$$

В рамках ВР-механизма этот “прирост” в порядке по сульфиту (0.3) [28] является следствием выявленного в цитируемой работе замедления реакции по мере закисления влаги в аэрозольных частицах. Во избежание этого в [23, 24] использова-

ли добавки буфера или в воздушную смесь вводили примесь аммиака. Сравнивая выражение [28] с уравнением (1), приходим к:

$$k_{набл_изм} = 2 \times 10^4 (H_{SO_2} P_{SO_2} (1 + \delta K(\mu)/[H_{aq}^+])^2)^{0.3}.$$

При $[H_{aq}^+] \approx 0.1$ моль/л и $P_{SO_2} = 150$ ppb ($K(\mu) \approx 6 \times 10^{-3}$ моль/л [39]), как в опытах [28], будем иметь $k_{набл_изм} \approx 200$ л моль⁻¹ с⁻¹, что не слишком отклоняется от рассчитанных нами $k_{набл_изм}$ и говорит о 1-ом в действительности по $S(IV)$ порядке реакции и в [28].

О СПЕЦИФИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В АЭРОЗОЛЕ В ВР-РЕЖИМЕ

Неоспоримым свидетельством этой специфики выступают различия динамики каталитической реакции в bulk условиях и в аэрозольных частицах, которые присущи, однако, лишь ВР-режиму реакции, рис. 2. Переход реакции в ВР-режим — важная, но не единственная причина наблюдаемого на опыте усиления каталитической активности ионов марганца, что проявляется в больших $w_{S(VI)}$ в сравнении с теми, что были найдены в bulk условиях. Еще одной причиной ускорения наработки сульфатов в аэрозольных частицах в сравнении с bulk условиями служит близость к постоянству по ходу реакции концентраций сульфита и промежуточного продукта HSO_3^- в частицах. Их постоянство благодаря высокому соотношению поверхности к объему частиц ($S/V \geq 10^4$ [23, 24, 28]) в опытах с аэрозолем поддерживает быстрый захват из газа SO_2 . При этом в виду высокой скорости

разветвления цепей концентрация HSO_3^- в частицах может в таких условиях быть и больше уровня $[S(IV)]$. В сопряжении быстрых каталитической реакции и подпитки реагентом и видится физико-химический механизм ускорения каталитической реакции в аэрозольной фазе в ВР-режиме в сравнении с опытами в bulk условиях [23, 24, 28]. В bulk условиях подобное ускорение каталитической реакции в условиях подпитки сульфитом следует ожидать при барботаже растворов солей марганца воздушными смесями, содержащими микропримесь SO_2 , что представляет интерес для разработки новых подходов к сероочистке дымовых газов. О таких экспериментах, но лишь при $\alpha < \alpha_{кр}$, сообщалось в [11, 12, 21].

В стационарных условиях для концентрации полупродукта HSO_3^- в аэрозольной фазе в ВР-режиме находим:

$$[HSO_3^-] \approx k_{Xla}^2 k_{XIV} (1 + \delta K(\mu)/[H_{aq}^+])^2 \times [Mn(II)] / k_{VI} k_{XIII} K(\mu)^2.$$

Отсюда:

$$[\text{HSO}_5^-]/[\text{S(IV)}] \approx k_{\text{XIV}}^2 k_{\text{XIV}} (1 + \delta K(\mu)/[\text{H}_{\text{aq}}^+])^2 \times \\ \times [\text{Mn(II)}]/(H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} (1 + K(\mu)[\text{H}_{\text{aq}}^+]) k_{\text{VI}}^2 k_{\text{XIII}} K(\mu)^2).$$

При $\text{pH} \sim 1.5$, $[\text{Mn(II)}] = 0.2$ моль/л и $P_{\text{SO}_2} = 150$ ppb, например, приходим к $[\text{HSO}_5^-]/[\text{S(IV)}] \approx 4 \times 10^3$! В тоже время в щелочных растворах в bulk условиях, т.е. при непостоянстве концентраций сульфита и HSO_5^- и практически полном подавлении (VI), концентрация HSO_5^- не превысила и $\sim 10\%$ от концентрации сульфита(!) [40]. О потенциально высоких концентрациях HSO_5^- в облачных каплях и важной роли этого полупродукта в атмосфере указывалось и в [41].

На рис. 2 показана рассчитанная нами кривая $\phi_{\text{кр}} = [\text{HSO}_5^-]/[\text{S(IV)}] = 1$, демонстрирующая сочетание α и pH , обеспечивающих равенство концентраций HSO_5^- и сульфита в ВР-режиме реакции при $\mu \approx 0$. Выше этой кривой располагается область, в которой $\phi > \phi_{\text{кр}}$, а ниже — $\phi < \phi_{\text{кр}}$. Видно, что точки на рис. 2, отвечающие концентрационным условиям опытов в smog chambers и контролю содержания сульфатов в частицах атмосферной дымки, располагаются над кривой $\phi_{\text{кр}}$, подтверждая, таким образом, наличие значительных концентраций HSO_5^- в частицах и намного большие потому $w_{\text{S(VI)}}$, чем в bulk условиях. Отсюда явствует также, что ВР-режим при низких pH возможен лишь при самых высоких $[\text{Mn(II)}]$. Это объясняется высокой скоростью реакции (VI). Преобладание (XIV) над (VI) в таких условиях требует концентрированных по $[\text{Mn(II)}]$ растворов. Большую скорость образования сульфатов в аэрозольных частицах в сравнении с наблюдаемой в bulk условиях [18] обеспечивают высокие концентрации переносчиков цепи, обусловленные разветвлением цепи в (XIV). Напротив, высокие скорости реакции в аэрозоле в ВР режиме при больших pH достигаются уже при относительно низких $[\text{Mn(II)}]$ [23, 24]. Причиной служит рост $[\text{S(IV)}]$, вызванный увеличением растворимости SO_2 . Одновременно с этим нарастает скорость реакции (XI) и, как результат, возрастают $[\text{HSO}_5^-]$ и $w_{\text{S(VI)}}$.

СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЛАБОРАТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 3 представлены найденные корреляции рассчитанных по ходу каталитической реакции концентраций сульфатов ($[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$) в ВР-режиме и их измеренных величин по результатам smog chambers опытов ($[\text{S(VI)}]_{\text{изм}}$) [23, 28]. Ввиду неопределенности концентрационных условий в опытах с аэрозолем [9, 42–44] эти данные, хотя и указывающие на достаточно высокий

уровень $w_{\text{S(VI)}}$, в настоящей работе к рассмотрению не привлекались.

При вычислениях $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$ принимали во внимание различие ионной силы и кислотности растворов в опытах [23, 28]. Для исключения их влияния учитывали влияние ионной силы на $H_{\text{SO}_2}(\mu)$ и $K(\mu)$, см. табл. 2 в [39]:

$$k_{\text{набл_изм}} = w_{\text{S(VI)}}/H_{\text{SO}_2}(\mu)[\text{Mn(II)}] \text{ и} \\ k_{\text{набл}}^* = k_{\text{набл_изм}} K(\mu)/(1 + \delta K(\mu)/[\text{H}_{\text{aq}}^+(\mu)])^2 = \\ = k_{\text{XIV}}^2 k_{\text{XIV}}/k_{\text{VI}} k_{\text{XIII}}.$$

Усредненное по ~ 25 индивидуальным измерениям значение $k_{\text{набл}}^*$ не зависит ни от pH (~ 0.3 – 3.7), ни от ионной силы растворов (~ 2 – 10 моль/л), и при $T = 298$ К оно составило 1.4 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Это значение $k_{\text{набл}}^*$ было использовано ниже при расчетах $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$ в smog chambers опытах.

Концентрации сульфатов вычисляли по выражению:

$$[\text{S(VI)}]_{\text{расч}} = k_{\text{набл}}^* (1 + \delta K_{298}(\mu)/[\text{H}_{\text{aq}}^+])^2 \times \\ \times [\text{Mn(II)}] H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} L t / K_{298}(\mu).$$

Здесь L — объемная доля частиц, см 3 аэрозоль/см 3 воздуха, а t — время экспозиции, с, в экспериментах.

Величины L , $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ и γ_{H} (безразмерный коэффициент активности протонов в расчете на молярную долю) применительно к условиям опытов [23, 28] рассчитывали с применением модели E -A1M [45] с учетом данных об относительной влажности газовых смесей в экспериментах, T и концентрациях фоновых электролитов в частицах ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [23] и NaNO_3 [28]). По данным этих расчетов вычисляли также коэффициенты активности H_{aq}^+ в расчете на молярную концентрацию (γ_{H}^*) и рассчитывали pH водной фазы в частицах [46].

Несмотря на отличающиеся значения α , μ , pH , L и t в [23, 28], рис. 3 демонстрирует неплохую корреляцию между $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$ и $[\text{S(VI)}]_{\text{изм}}$ и согласованный поэтому характер результатов цитированных работ. Их согласие, несмотря на различие в рассматриваемых работах pH на ~ 2 – 3 единицы, с очевидностью указывает на рост $w_{\text{S(VI)}}$ с уменьшением кислотности частиц в [23]. В работе [28] вопреки этому сообщалось о слабом влиянии кислотности частиц на $w_{\text{S(VI)}}$. Сплошной линией на рис. 3 показана зависимость в координатах “ $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}} - [\text{S(VI)}]_{\text{изм}}$ ”, отвечающая коэффициенту корреляции равному 1.

Для иллюстрации влияния pH на скорость реакции в ВР-режиме на вставку рис. 3 в качестве примера приводятся рассчитанные для $T = 298$ К, $\mu \approx 5$ моль/л и $L = 100$ и 300 мкг/м 3 зависимости

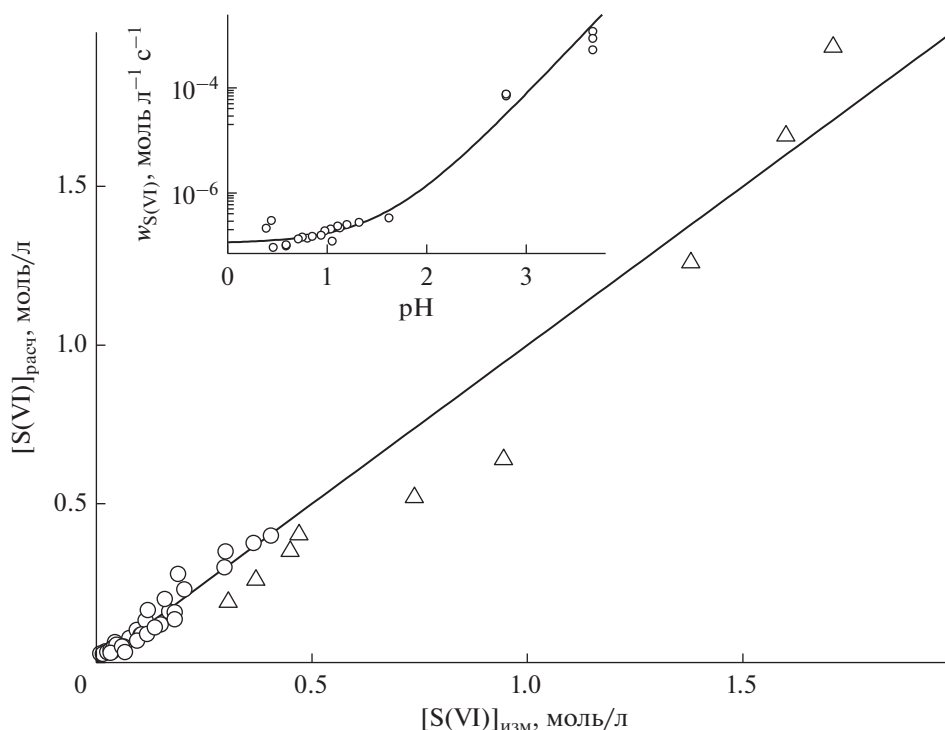


Рис. 3. Соответствие рассчитанных в настоящей работе ($[S(VI)]_{\text{расч}}$) и измеренных ($[S(VI)]_{\text{изм}}$) в работах [23, 28] концентраций сульфатов в частицах. Сплошная линия – соответствие этих данных при коэффициенте корреляции равном единице. На вставке показана расчетная зависимость скорости реакции от pH (сплошная кривая); точкам соответствуют экспериментальные данные [23, 24, 28], см. комментарии в тексте.

$w_{S(VI)}$ (моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$) от кислотности частиц (pH 0–5) при $P_{\text{SO}_2} = 40$ ppb, концентрации растворимого марганца 40 нг/м^3 и $T = 298 \text{ К}$, близких к натурным условиям [23]. Результаты показаны на рис. 3 сплошной кривой. Сведения о содержании в газовой фазе ионов металла и диоксида серы отвечают результатам мониторинга газового и аэрозольного состава атмосферы в Пекине (январь 2016 г.). Учитывая, что содержание марганца согласно [23] соответствует растворимой форме металла, рост L от 100 до 300 мкг/м^3 , влекущий за собой снижение концентрации ионов марганца в аэрозольной фазе, не сопровождается изменением $w_{S(VI)}$ ввиду одновременного увеличения объемной доли влаги, см. показанную сплошной линией расчетную кривую на рис. 3. При вычислениях принимали во внимание зависимость $[S(IV)]$ от pH при заданных μ [23, 39]. Вид приведенной здесь зависимости от pH скорости каталитической реакции в ВР-режиме отличается от ее колоколообразного вида при протекании реакции в избытке ионов металла, но при $\alpha < \alpha_{\text{кр}}$ [16, 24]. На вставке рис. 3 значками показаны рассчитанные нами зависимости $w_{S(VI)}$ от pH по данным экспериментов [23, 24, 28]. Расчеты $w_{S(VI)}$ производили с учетом найденных по результатам этих опытов значений $k_{\text{набл_изм}}^*$ и пересчета концентраций

ионов марганца и сульфита в частицах к приведенным концентрационным условиям. Видно, что точки, отражающие опытные данные, в целом следуют ходу расчетной кривой, указывая на корректность развитого здесь подхода к толкованию механизма каталитической реакции в ВР-режиме в аэрозоле.

Из вставки на рис. 3 следует, что при $\text{pH} < 1.5$ наблюдается близкая к насыщению $w_{S(VI)} \approx 10^{-7}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$. Из уравнения (1) для таких условий будем иметь:

$$w_{S(VI)} \approx (k_{\text{XIa}}^2 k_{\text{XIV}} / k_{\text{VI}} k_{\text{XIII}} K(\mu)) H_{\text{SO}_2}(\mu) P_{\text{SO}_2} \approx \text{const},$$

что согласуется с данными [28] о слабом влиянии pH на $w_{S(VI)}$ в кислых растворах, см. кривую и точки на вставке рисунка. В таких условиях, несмотря на подпитку сульфитом, концентрации $S(IV)$ в частицах остаются экстремально низкими. По этой причине относительно низкими оказываются также $[\text{HSO}_5^-]$, скорость разветвления цепи и скорость образования сульфатов. Однако по мере снижения кислотности частиц $w_{S(VI)}$ экспоненциально возрастает на несколько порядков величины! При $\delta \times K(\mu) / [\text{H}_{\text{aq}}^+] \gg 1$ имеем

$$w_{S(VI)} \approx k_{\text{XIb}}^2 k_{\text{XIV}} K(\mu) / (k_{\text{VI}} k_{\text{XIII}} [\text{H}_{\text{aq}}^+]^2),$$

т.е. $w_{S(VI)} \approx 1/[H_{aq}^+]^{21}$. В рамках ВР-механизма выраженное положительное влияние pH на $w_{S(VI)}$ объясняется подавлением негативного влияния реакции (VI), а также ростом скорости разветвления цепи. Это приводит к увеличению содержания HSO_5^- и S(IV) в аэрозоле, а вместе с этим к возрастанию скорости разветвления цепи и скорости реакции в целом. Несмотря на экстремально низкое содержание влаги в частицах (100 и 300 мкг/м³), скорость наработки сульфатов при pH 4 достигает $\sim 10^{-3}$ моль л⁻¹ с⁻¹, что близко к значениям, которые рассчитывали по натурным данным [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что определяющую роль в кажущемся ускорении образования сульфатов в аэрозольных частицах в опытах по каталитическому окислению сульфита в присутствии ионов марганца и в избытке ионов металла играют разветвление цепей по реакции $HSO_5^- + Mn^{2+}$ и подпитка сульфитом за счет захвата из газа диоксида серы. При этом образование сульфатов происходит со скоростью разветвления цепи. Приводится разграничение каталитической реакции в избытке ионов металла на медленный и быстрый (ВР) режимы. При pH > 1.5 каталитическую реакцию в ВР-режиме характеризует экспоненциальный рост скорости наработки сульфатов с увеличением pH: $w_{S(VI)} \approx 1/10^{-2pH}$. Приводится определенная по данным лабораторных экспериментов наблюдаемая константа скорости реакции $k_{набл}^*$, пригодная для расчетов динамики накопления сульфатов в аэрозольной фазе, в том числе и применительно к атмосферным условиям. Проведенные с использованием $k_{набл}^*$ оценки динамики образования сульфатов находят удовлетворительное согласие с данными лабораторного моделирования и результатами натурных экспериментов. Рассматриваемый ВР-режим каталитической реакции представляет интерес для разработки нового процесса очистки дымовых газов от диоксида серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 19-05-50007 (Микромир), а также при финансировании Госзадания ИЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема АААА-0047-2018-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. 2-е изд., испр. и доп. Москва: Наука, 1986. 535 с.
2. Brandt Ch., van Eldik R. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 119.
3. Kuo D.T.F., Kirk D.W., Jia C.Q. // J. Sulfur. Chem. 2006. V. 27. № 5. P. 461.
4. Ermakov A.N., Purmal A.P. // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 2. P. 249.
5. Yermakov A.N., Purmal A.P. // Prog. React. Mech. 2003. V. 28. № 3. P. 189.
6. Hoather R.C., Goodeve C.F. // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 1149.
7. Johnstone H.F., Coughanowr D.R. // Ind. Engng. Chem. 1958. V. 50. № 8. P. 1169.
8. Coughanowr D.R., Krause F.E. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. V. 4. № 1. P. 61.
9. Matterson M.J., Stober W., Luther H. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1969. V. 8. № 4. P. 677.
10. Barrie L.A., Georgii H.W. // Atmos. Env. 1976. V. 10. № 9. P. 743.
11. Hudson J.L., Erwin J., Catiopovich N.M. Research Report. Kinetics of sulfur dioxide oxidation in aqueous solutions. The University of Illinois Urbana. Illinois 61801. US Environmental Protection Agency EPA-600/7-79-030, 1979, January. 82 p.
12. Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. // Chem. Engng. Sci. 1981. V. 36. № 1. P. 215.
13. Kaplan D.J., Himmelblau D.M., Kanaoka C. // Atmos. Env. 1981. V. 15. № 5. P. 763.
14. Huss A.Jr., Lim P.K., Eckert C.A. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 21. P. 4224.
15. Martin L.R., Hill M.W. // Atmos. Envir. 1987. V. 21. № 10. P. 2267.
16. Ibusuki T., Takeuchi K. // Atmos. Env. 1987. V. 21. № 7. P. 1555.
17. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. // Atmos. Env. 1991. V. 25A. P. 1591.
18. Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 21. P. 4527.
19. Grgić I., Berčić G. // J. Atmos. Chem. 2001. V. 39. № 2. P. 155.
20. Connick R.E., Zhang Y.-X. // J. Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 16. P. 4613.
21. Ulrich R.K., Rochelle G.T., Prada R.E. // Chem. Engng. Sci. 1986. V. 41. № 8. P. 2183.
22. Seinfeld J.H., Pandis J.H. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. New York: John Wiley and Sons, 1998. 1326 p.
23. Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E., Song Y., Zhou L., Cao J., Hu J., Tang G., Chen Z., Li Z., Xu Z., Peng C., Lian C., Chen Y., Pan Y. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016. V. 113. № 48. P. 13630.
24. Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2020. V. 117. № 3. P. 1354.
25. Liu P., Ye C., Xue Ch., Zhang Ch., Mu Yu., Sun X. // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. № 7. P. 4153.
26. Cheng Y.F., Zheng G., Way Ch., Mu Q. // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 12. e1601530.

27. Alexander B., Park R.J., Jacob D.J., Gong S. // J. Geophys. Res. Atmos. 2009. V. 114. D02309.
28. Zhang H., Xu Y., Jia L. // Atmos. Env. 2021. V. 245. 118019.
29. Angle K.J., Neal E.E., Grassian V.H. // Env. Sci. Technol. 2021. V. 55. № 15. P. 10291.
30. Ермаков А.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 518.
31. Berglund J., Elding L.I., Buxton G.V., McGowan S., Salmon G.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 21. P. 309.
32. Fronaeus S., Berglund J., Elding L.I. // J. Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 4939.
33. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R. // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. № 3. P. 231.
34. Stanbury D.M. // Adv. Inorg. Chem. 1989. V. 33. P. 69.
35. Buxton G.V., Mulazzani Q., Ross A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. № 3. P. 1055.
36. Fischer M., Paydar M., Warneck P., Ziajka J. Final Report Contract № STEP - 0005 - C(MB). Report F. 1992. P. 75.
37. Liu M., Song Y., Zhou T., Zhou T., Xu Z., Yan C., Zheng M., Wu Z., Hu M., W Y., Zhu T. // Geophys. Res. Lett. 2017. V. 44. № 10. P. 5213.
38. Betterton E.A., Hoffman M.R. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 21. P. 5962.
39. Millero F.J., Hershey J.B., Johnson G., Zhang J.-Z. // J. Atmos. Chem. 1989. V. 8. № 4. P. 377.
40. Larson T.J., Horike N.R., Harrison H. // Atmos. Env. 1978. V. 12. № 8. P. 1597.
41. Jacob D.J. // J. Geophys. Res. 1986. V. 91. D. 9. P. 9807.
42. Cains P.W., Carabine M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. V. 74. № 0. P. 2689.
43. Berresheim H., Jaeschke W. // J. Atmos. Chem. 1986. V. 4. № 3. P. 311.
44. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J.H. // Atmos. Env. 1967. V. 17. № 7. P. 1277.
45. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
46. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Москва: Из-во Иностранной литературы, 1963. 646 с. (Для англ. версии. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte solutions. Second edition. London. Butterworth scientific publications, 1959. 565 p.)

On a New Mode of Catalytic Oxidation of Sulfite in the Presence of Mn(II) in Excess of Metal Ions

A. N. Yermakov*

Talrose Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Leninsky Prosp., 38, bldg. 2, Moscow, 119334 Russian Federation

**e-mail: polclouds@yandex.ru*

The paper considers data on the kinetics of catalysis by manganese(II) ions of sulfite oxidation in excess of metal ions. Along with experiments in solutions, information on the dynamics of the reaction in aerosol particles was also involved. For the first time, a fast degenerate-branched (D-B) reaction mode was revealed. Its dynamics is determined by the rate of branching of the chain with the participation of the intermediate HSO_5^- and Mn(II) ions. Estimates of the rate constant of this reaction are given in the paper, and the criterion for the transition of the reaction to the D-B mode is considered. It is shown that the observed acceleration of the formation of sulfates in the D-B regime in experiments with aerosol is the result of the coupling of the catalytic reaction and the capture of SO_2 from the gas. Calculations within this framework of reaction dynamics find agreement with the data of experiments in smog chambers, as well as with the results of atmospheric aerosol monitoring

Keywords: sulfite, catalysis, manganese ions, aerosol, chain branching

УДК 544.478.1;544.478-03;544.478.01;544.478.02

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ И СПОСОБА СИНТЕЗА ПОРОШКООБРАЗНОГО ПРЕКУРСОРА Cu–Fe–Al НА СТАБИЛЬНОСТЬ И АКТИВНОСТЬ КЕРАМОМЕТАЛЛОВ CuFeAlO/CuFeAl В РЕАКЦИИ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

© 2023 г. С. Ф. Тихов^{a, *}, К. Р. Валеев^a, С. В. Черепанова^a, А. Н. Саланов^a,
А. А. Сараев^a, В. В. Каичев^a, Т. П. Минюкова^a

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

*e-mail: tikhov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 02.09.2022 г.

Керамометаллические катализаторы CuFeAlO/CuFeAl, полученные из различных порошкообразных прекурсоров Cu–Fe–Al, отличающихся стехиометрией и способом приготовления, охарактеризованы физико-химическими методами и исследованы в реакции паровой конверсии СО ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Катализаторы представляют собой единый пористый композит, в котором металлические частицы покрыты оксидной оболочкой. Показано, что наиболее стабилен образец со стехиометрией Cu : Fe : Al = 45 : 22 : 33 ат. %, синтезированный из порошкообразного прекурсора в две стадии. На первой стадии проводили механохимическое сплавление порошков железа и меди, а на второй – механохимическую обработку полученного продукта, смешанного с алюминием. Это позволило обеспечить более равномерное распределение компонентов в прекурсор. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы образцы керамометаллических катализаторов до и после реакции при 400°C. Выявлено, что наиболее активные при 350°C катализаторы имеют после обработки в восстановительной среде восстановленные центры Cu^{1+} и Fe^{3+} . Наименее активные катализаторы восстанавливаются полностью до Cu^0 и частично до Fe^0 . Обнаружено что активность в области температур 330–400°C определяется не только железными, но и медными активными центрами на поверхности катализаторов или их совместным действием. Двухстадийная мехактивация, по-видимому, приводит к более глубокому химическому взаимодействию компонентов – Fe и Cu, что обеспечивает более высокую активность бесхромовых CuFeAl керамометаллических катализаторов.

Ключевые слова: керамометаллические катализаторы CuFeAlO/CuFeAl, РФА, РФЭС, СЭМ, среднетемпературная паровая конверсия СО

DOI: 10.31857/S0453881123010100, **EDN:** KJDHAM

ВВЕДЕНИЕ

Паровая конверсия СО является важнейшей стадией в процессе получения водорода по реакции паровой конверсии метана [1, 2]. Процесс паровой конверсии СО проводят в два этапа. На первом (среднетемпературном) реакция осуществляется при 320–450°C, на втором (низкотемпературном) – при 150–250°C [1]. Для сред-

нетемпературной конверсии СО используются преимущественно катализаторы на основе смешанных оксидов железа и хрома [3–5]. Однако хром является токсичным компонентом, поэтому многими исследователями предпринимаются попытки заменить его другими промоторами, позволяющими повысить стабильность при сохранении активности [6–11].

Поиску оптимального соотношения компонентов и методов приготовления стабильных и активных не содержащих хром катализаторов среднетемпературной паровой конверсии СО посвящены многочисленные исследования. По литературным данным [7] наиболее активен смешанный оксид с соотношением Cu : Fe : Al = 1 : 1 : 1.

Сокращения и обозначения: РД – рентгеновская дифракция; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; МА – механохимическая активация; ГТО – гидротермальная обработка; ОКР – область когерентного рассеяния; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; $E_{\text{св}}$ – энергия связи.

Согласно [8, 11] максимальной активностью обладает нанесенная на мезопористый оксид алюминия Cu-Fe-шпинель при соотношении $\text{Cu} : \text{Fe} = 1 : 1$. По результатам работы [10] самым активным является феррит с весовым отношением $\text{Fe}/\text{Al} = 10$ и $\text{Fe}/\text{Cu} = 5$. Среди методов приготовления катализаторов наиболее высокое качество обеспечивает метод соосаждения [7, 10, 12], имеющий существенные технологические недостатки. Этих недостатков лишен метод мехактивации и последующей гидротермальной обработки, которым получают керамометаллические катализаторы. Механохимическая активация в последние годы рассматривается как перспективный экологически чистый метод приготовления катализаторов, в том числе композитных [13, 14]. В результате мехактивации предшественников повышается дисперсность материалов и образуются дефекты структуры в объеме и на поверхности, что позволяет модифицировать каталитические свойства [15].

Паровая конверсия CO — экзотермическая реакция, а теплопроводность традиционных оксидных катализаторов является недостаточной для предотвращения разогрева каталитического слоя [16]. Для гранул, обычно используемых в промышленных условиях, характерно внутридиффузионное торможение, поскольку в них слабо развиты транспортные поры [17]. С этой точки зрения перспективными оказываются высокопористые керамометаллические катализаторы [18, 19], которые показали достаточно значительную активность единицы объема в низкотемпературной паровой конверсии CO из-за развитой полидисперсной пористой структуры и хорошую теплопроводность благодаря большому содержанию частиц металла. Эти материалы обладают высокой насыпной плотностью каталитического слоя. Ранее были изучены CuFeAl керамометаллические катализаторы в низкотемпературной паровой конверсии CO [19, 20]. Однако по сравнению с традиционными оксидными системами образцы оказались недостаточно стабильны. Целью настоящей работы было исследование факторов, способствующих повышению активности и стабильности керамометаллических CuFeAl-катализаторов в восстановительной реакционной среде среднетемпературной паровой конверсии CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамометаллы синтезировали, используя в качестве исходного сырья алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), порошкообразную медь марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) и порошкообразное железо марки ПЖВ 1.17.28 (ГОСТ 9849-86) в различных атомных отношениях ($\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$, $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$, $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$). Синтез предусматривал несколько стадий:

а) механохимическое сплавление (МА) в одну стадию смесей порошков Cu, Fe, Al в планетарной мельнице АПФ-2 (ИХТМС СО РАН, Россия) при ускорении 20 g (стальные шары диаметром 5 мм при весовом соотношении 1 : 20) осуществляли в течение 12 мин. Двухстадийный синтез проводили дополнительно для образца $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ -24. На первой стадии механохимическое сплавление выполняли для смеси Cu + Fe в течение 90 мин аналогично [21]. На второй стадии полученный порошок смешивали с алюминиевой пудрой и проводили механохимическое сплавление в течение 24 мин [21];

б) гидротермальную обработку (ГТО) порошкообразного продукта МА, предварительно засыпанного в специальную пресс-форму из нержавеющей стали, осуществляли в течение 4 ч при $\sim 100^\circ\text{C}$. Гидротермальная обработка приводила к частичному окислению алюминия и гидролизу, что обеспечивало цементирование металлических частиц в монолит;

в) после извлечения керамометаллического монолита из пресс-формы его сушили и прокаливали при 550°C на воздухе.

Фазовый состав предварительно размолотых образцов керметов до и после реакции исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (РД) на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) с фокусировкой по Брэггу—Брентано. Рентгенограммы были записаны с использованием излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ от 25° до 85° с шагом 0.05° . Фазы идентифицировали с помощью баз данных PDF-2 и PDF-4 (ICDD-JCPDS). Оценку весовых соотношений содержания фаз, а также уточнение параметров элементарной ячейки для каждой фазы производили методом Ритвельда с применением программы TOPAS. Для определения области когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Шеррера.

Морфологию поверхности материалов анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6460 LV (“Jeol”, Япония). Исследовали рельеф поверхности керамометаллов на изломе гранул, а также микроструктуру полированной поверхности керамометалла.

Для определения удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) катализаторов записывали изотермы адсорбции азота при температуре 77 K с использованием автоматизированного прибора ASAP-2400 (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность рассчитывали методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ).

Химический состав поверхности катализаторов после каталитических измерений оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре,

Таблица 1. Активность керамометаллических катализаторов до и после перегрева при 400° в реакционной среде

Образец	Активность, k						$S_{уд},$ $м^2/г$		КА, 350°, после испытаний $с^{-1} M_{Cu^{2-}}$
	$с^{-1}$				$с^{-1}/м^2$		исходный	после испытаний	
					до испытаний	после испытаний			
	330°С	350°С	400°С	350°С	330°С	350°С			
Cu45Fe22Al33	~1.4	Дезактивация			0.04	<0.001	22.7	17.0	≪0.001
Cu45Fe22Al33-24	2.3	2.1	3.2	1.4	0.43	0.28	10.7	7.2	0.7
Cu28Fe22Al50	0.8	0.6	0.9	0.4	0.05	0.04	29.7	27.0	0.4
Cu24Fe20Al56	0.1	0.1	0.3	0.2	~0.003	~0.008	30.4	30.0	0.1

Примечание. КА — удельная активность, отнесенная к содержанию поверхностных атомов меди, оцененному по данным РФЭС (см. табл. 4).

оснащенном полусферическим энергоанализатором PHI-150 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg анодом (“SPECS Surface Nano Analysis GmbH”, Германия). Для записи спектров применяли немонхроматизированное излучение AlK_{α} ($h\nu = 1486.61$ эВ). Обработку данных производили с помощью пакета программ CasaXPS. Для учета эффекта зарядки образцов использовали пик $Al2p$ с энергией связи 74.5 эВ, соответствующий оксиду алюминия. Фон неупруго рассеянных электронов аппроксимировали функцией Ширли. Отличительной особенностью спектрометра является наличие ячейки высокого давления, предназначенной для обработки катализаторов в смесях газов при различных температурах и последующего их переноса в аналитическую камеру спектрометра без контакта с атмосферой воздуха [22]. Перед измерениями катализаторы обрабатывали в кислороде, а затем в водородной. В обоих случаях обработку осуществляли при атмосферном давлении при температуре 330°С в течение 1 ч. Запись спектров производили в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре. Более детально методика эксперимента описана в работе [19].

Каталитические измерения в реакции паровой конверсии CO ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$) проводили в проточном реакторе, анализ состава реакционной смеси выполняли газохроматографическим методом. Катализаторы активировали в смеси 5% H_2 в гелии при 350°С, объемной скорости подачи 3000–4000 $ч^{-1}$, скорость подъема температуры 2 град/мин. Активность измеряли при атмосферном давлении, при температурах 330, 350, 400, 350°С. Состав реакционной смеси: $CO : H_2O : H_2 = 5.5 : 50 : 44.5$; отношение пар : газ = 1.0, время контакта — 0.06 с. Измерения осуществляли в

кинетической области на фракции образцов 0.14–0.25 мм, навеске 0.5 г. Активность оценивали по величине константы скорости прямой реакции, рассчитанной в приближении первого порядка по CO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активность и стабильность CuFeAlO/CuFeAl керамометаллов в паровой конверсии CO

Как видно из табл. 1 начальная активность катализаторов при 330°С существенно различается. Катализаторы с меньшим содержанием меди и большим содержанием алюминия (Cu28Fe22Al50 и Cu24Fe20Al56) имеют активность ниже, чем катализаторы Cu45Fe22Al33 и Cu45Fe22Al33-24, хотя их удельная поверхность заметно выше. Достаточно значительная удельная поверхность, несмотря на то что размер частиц металлических порошков после МА составляет десятки мкм, обусловлена высокой удельной поверхностью оксидного слоя. Этот слой формируется в процессе ГТО и прокаливания. Развитая поверхность этого слоя хорошо видна на снимках СЭМ (рис. 1).

После пребывания в реакционной среде при 400°С активность при 350°С существенно падает. Одной из причин этого является уменьшение удельной поверхности катализаторов Cu45Fe22Al33 и Cu45Fe22Al33-24. Однако для катализаторов Cu28Fe22Al50 и Cu24Fe20Al56, имеющих крайне низкую начальную активность, сокращение удельной поверхности незначительно (табл. 1). Сравнивая активности, отнесенные к единице поверхности катализаторов, до и после выдерживания при 400°С, можно сделать вывод что активность и стабильность активных центров на поверхности катализаторов значительно различа-

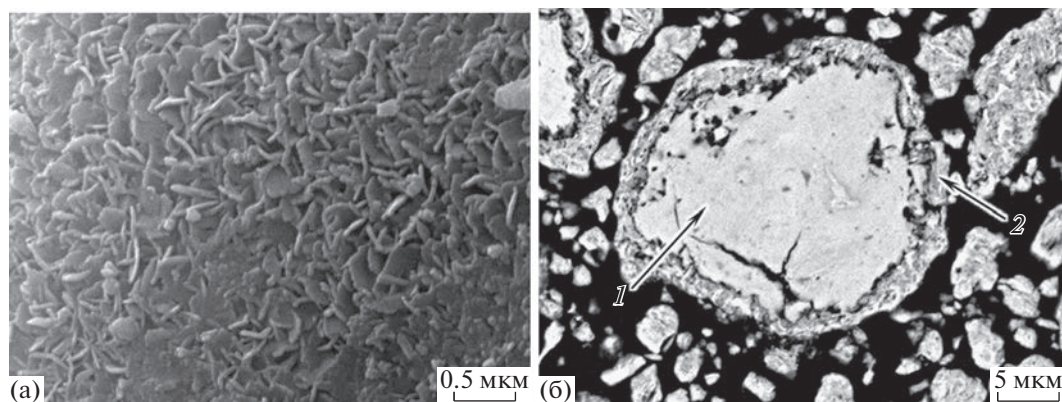


Рис. 1. Изображение СЭМ поверхности керамометаллического катализатора (а) и шлифа керамометаллического катализатора (б): 1 – металлическое ядро, 2 – оксидная оболочка.

ются у разных катализаторов. Наиболее перспективным представляется образец $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$, полученный при мехактивации в две стадии.

Особенности структуры и микроструктуры керамометаллических катализаторов

Для выяснения причин различия удельной активности был проведен детальный рентгенофазовый анализ образцов до и после реакции при 400°C (рис. 2, 3, табл. 2, 3). Почти для всех керамометаллических катализаторов до испытаний характерно наличие металлических фаз Cu , Fe и Al (Al , PDF#04-0787, Cu , PDF#04-0836, Fe , PDF#06-0696), твердого раствора алюминия в меди $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$, а также интерметаллида Al_4Cu_9 (PDF#24-0003) (табл. 2, рис. 2). В образце $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$ отсутствует фаза металлического алюминия. В образцах $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$ присутствует интерметаллид $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (PDF#25-112). Обнаружены также оксидные фазы: CuO (PDF#05-0661) у всех, кроме $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, а также фаза со структурой шпинели у всех катализаторов. Параметр шпинели у образцов $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ и $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ промежуточный между параметром Fe_3O_4 (8.396 Å, PDF#19-0629) и CuFe_2O_4 (8.349 Å, PDF#25-0283). Параметр $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$ ближе к таковому чистой шпинели CuFe_2O_4 . Параметр $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ заметно меньше (8.320 Å) и ближе к шпинели Fe_2AlO_4 (8.273 Å, PDF#01-089-7408). Необходимо отметить, что для тройной системы (Fe , Cu , Al) по параметру решетки шпинели состав определить сложно.

Сравнение активности и фазового состава исходных катализаторов можно проводить только для оксидной части, которая сконцентрирована в поверхностном слое керамометаллов (рис. 1б). При сопоставлении структурных параметров с активностью единицы поверхности при 330°C

можно сделать вывод, что самый высокий вклад в активность дает шпинель CuFe_2O_4 , содержание которой максимально именно у наиболее активного образца $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$, а также оксид меди (табл. 1, 2). В состав менее активных, но сопоставимых между собой образцов входит либо достаточно большое количество шпинели ($\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$), либо большое количество оксида меди ($\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$), которая после активации переходит в активную металлическую медь. Самый неактивный образец ($\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$) оксида меди не содержат вообще, а шпинель по параметру решетки ближе к Fe_3O_4 , менее активной в высокотемпературной паровой конверсии CO [12].

После испытаний по данным рентгенофазового анализа ряд количественных изменений наблюдается в металлических ядрах, несмотря на то что они закрыты оксидной оболочкой. Так, содержание алюминия заметно падает во всех образцах, где он регистрировался до испытаний (табл. 2, 3). По-видимому, это обусловлено его окислением водой, имеющейся в реакционной среде. Содержание фазы железа у образцов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$, $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$ примерно постоянно, у образца $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ немного снижается, а у $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ растет с 6 до 12 мас. % (табл. 2, 3). Сложно ведут себя интерметаллические соединения: концентрация твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ заметно уменьшается в образце $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ с 29 до 5 мас. %, а в остальных катализаторах его концентрация примерно постоянна. Также неоднозначно поведение интерметаллида Al_4Cu_9 : существенное увеличение концентрации наблюдается именно в образце $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}\text{-24}$. В остальных керамометаллических катализаторах его концентрация примерно постоянна. Можно полагать, что интерметаллид Al_4Cu_9 образуется в реакционной среде из твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$, поскольку избыточное количество алюминия концентрируется на

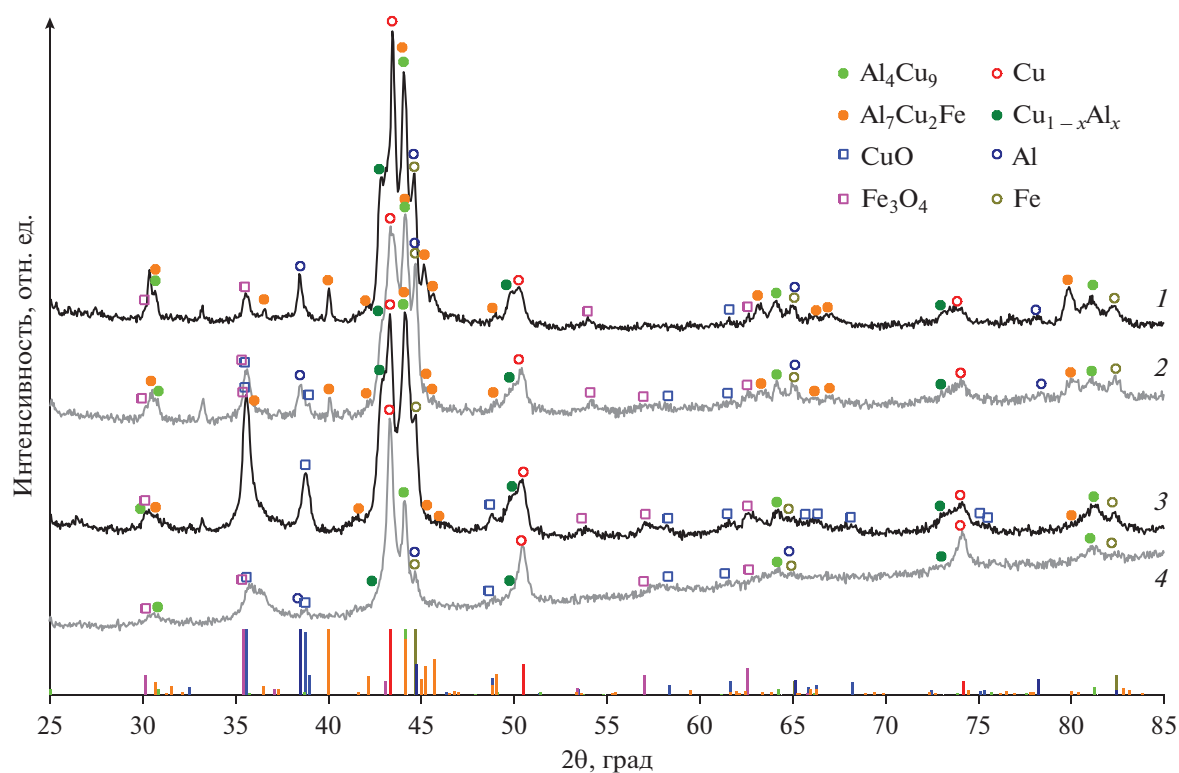


Рис. 2. Рентгенограммы образцов керамометаллических катализаторов до испытаний: 1 – $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, 2 – $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$, 3 – $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$, 4 – $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$.

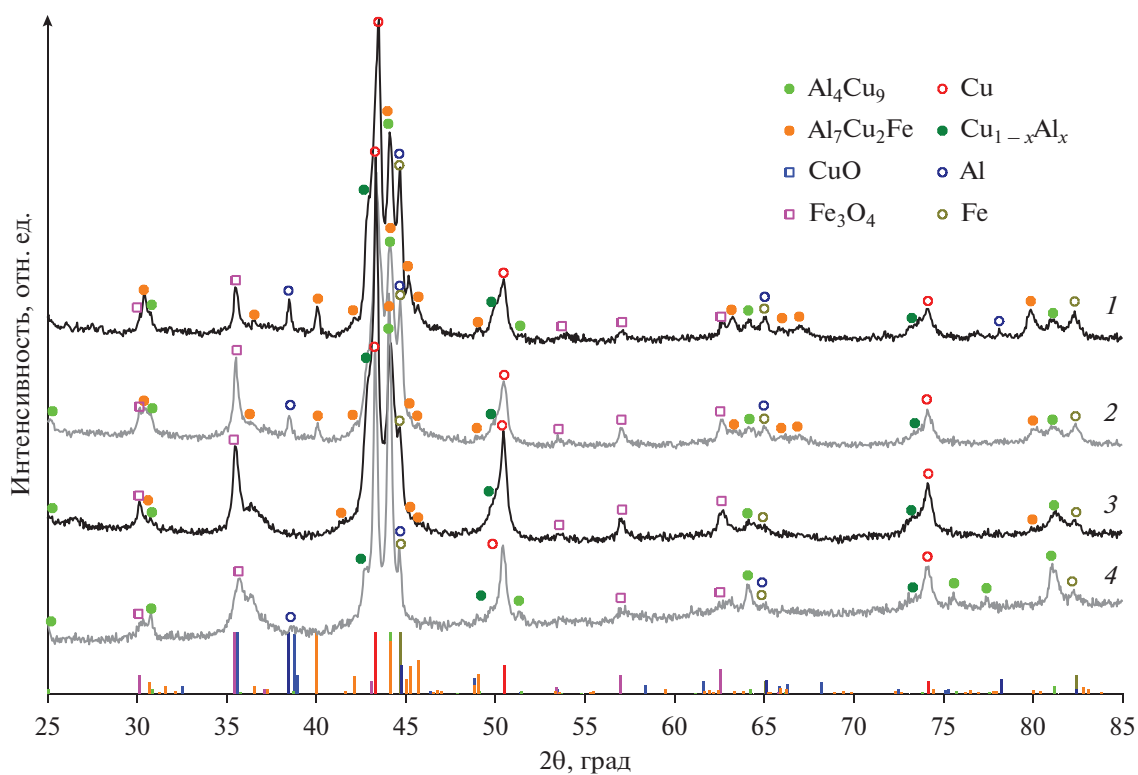


Рис. 3. Рентгенограммы образцов керамометаллических катализаторов после каталитических испытаний: 1 – $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, 2 – $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$, 3 – $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$, 4 – $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа керамометаллических катализаторов до испытаний

Образец	Параметры РСА	Cu	$Cu_{1-x}Al_x$	Al	Fe	Al_4Cu_9	Al_7Cu_2Fe	CuO	Шпинель
Cu24Fe20Al56	ОКР, нм	27	16	22	30	14	40	н/о	20
	Содержание, мас. %	20	18	9	6	28	12	н/о	6
	Параметр решетки, Å	н/о	3.649(2) $x = 0.08$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.374(2)
Cu28Fe22Al50	ОКР, нм	10	24	>100	23	18	45	40	16
	Содержание, мас. %	39	5	7	11	21	3.5	1.5	12
	Параметр решетки, Å	н/о	3.658(2) $x = 0.10$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.360(2)
Cu45Fe22Al33-24	ОКР, нм	21	13	н/о	22	13	13	30	13
	Содержание, мас. %	26	10	н/о	3	25	2	10	24
	Параметр решетки, Å	н/о	3.653(2) $x = 0.09$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.354(2)
Cu45Fe22Al33	ОКР, нм	40	11	13	13	28	н/о	18	13
	Содержание, мас. %	14	28	16	6	14	н/о	20	2
	Параметр решетки, Å	н/о	3.617(2) $x = 0.01$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.320(2)

Примечание: РСА – рентгеноструктурный анализ; н/о – не обнаружено.

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа керамометаллических катализаторов после каталитических испытаний

Образец	Параметры РСА	Cu	$Cu_{1-x}Al_x$	Al	Fe	Al_4Cu_9	Al_7Cu_2Fe	CuO	Шпинель
Cu24Fe20Al56	ОКР, нм	24	17	50	22	17	40	н/о	30
	Содержание, мас. %	28	15	5	12	21	12	н/о	8
	Параметр решетки, Å	н/о	3.647(2) $x = 0.07$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.383(2)
Cu28Fe22Al50	ОКР, нм	13	23	>100	20	17	45	н/о	22
	Содержание, мас. %	43	4	3	10	20	5	н/о	15
	Параметр решетки, Å	н/о	3.658(2) $x = 0.10$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.382(2)
Cu45Fe22Al33-24	ОКР, нм	40	12	н/о	19	13	13	н/о	17
	Содержание, мас. %	33	12	н/о	4	25	2	н/о	24
	Параметр решетки, Å	н/о	3.649(2) $x = 0.08$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.384(2)
Cu45Fe22Al33	ОКР, нм	40	25	13	35	32	н/о	н/о	13
	Содержание, мас. %	25	5	15.5	4.5	29	н/о	н/о	21
	Параметр решетки, Å	н/о	3.661(2) $x = 0.11$	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	8.344(2)

Примечание: РСА – рентгеноструктурный анализ; н/о – не обнаружено.

межзеренных границах [23]. Таким образом, восстановительная реакционная среда заметно влияет на металлические ядра, находящиеся в объеме керамометаллических катализаторов.

Достаточно очевидно меняются содержания CuO и Cu^0 до и после испытаний. В отработанных катализаторах оксид меди отсутствует, а содержание металлической меди после восстановительной активации и восстановительной реакционной среды возрастает (табл. 2, 3). Количество фазы шпинели в катализаторах $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ и $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ немного повышается, в $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ не изменяется, а в $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ растет с 2 до 21 мас. %. Во всех случаях увеличивается и параметр шпинели. У образцов $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ он приближается к параметру Fe_3O_4 , у $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ — к таковому шпинели CuFe_2O_4 . Учитывая слабую интенсивность и достаточно большое уширение пиков (рис. 2, 3), оценка параметров шпинели весьма приближительна.

Ранее для реакции низкотемпературной паровой конверсии CO была выявлена тенденция повышения активности с увеличением содержания интерметаллида Al_4Cu_9 [20]. В нашем случае при сравнении активности образцов при 350°C после пребывания в реакционной среде при 400°C можно сделать вывод об отсутствии какой-либо однозначной связи с фазовым составом оксидной оболочки керамометаллов, а также концентрацией и дисперсностью металлической меди (табл. 3). Последнее является следствием того, что металлическая медь существует не только на поверхности оксидной оболочки, но и в объеме катализаторов, в металлических ядрах. Поэтому для выявления факторов, влияющих на активность и стабильность керамометаллических катализаторов, было проведено исследование свойств поверхности выгруженных катализаторов методом РФЭС.

*Исследование химического состава
поверхностного слоя катализаторов CuFeAl
после испытаний методом РФЭС*

На рис. 4 представлены спектры $\text{Fe}2p$ катализаторов после обработки в кислороде (O_2) и после последующей обработки в водороде (O_2/H_2). Спектры $\text{Fe}2p$ вследствие спин-орбитального взаимодействия представляют собой дублет $\text{Fe}2p_{3/2}$ — $\text{Fe}2p_{1/2}$, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 2 : 1 (рис. 4). Как правило, для определения состояния железа используют как положение основной линии $\text{Fe}2p_{3/2}$, так и форму спектра $\text{Fe}2p$, а именно интенсивность и относительное положение сателлитов, обусловленных проявлением многоэлектронных процессов. Высокое значение энергии связи ($E_{\text{св}}$) $\text{Fe}2p_{3/2}$ (711.1 эВ) и наличие ярко выраженных сателлитов

в районе 719.8 эВ свидетельствуют, что в окисленных катализаторах железо находится в состоянии Fe^{3+} [19, 24]. Восстановительная обработка образцов $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ не ведет к каким-либо изменениям спектров $\text{Fe}2p$, т.е. химическое состояние железа не меняется. В то же время в спектрах катализаторов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ появляется дополнительный дублет $\text{Fe}2p_{3/2}$ — $\text{Fe}2p_{1/2}$ с энергией связи $\text{Fe}2p_{3/2}$, равной 707.2 эВ. Столь низкое значение энергии связи $\text{Fe}2p_{3/2}$ характерно для железа в металлическом состоянии [25]. Следовательно, железо частично восстанавливается в катализаторах $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ в атмосфере водорода при 330°C . Доля железа в металлическом состоянии составляет 30 и 60% соответственно. Результаты анализа РФЭС-спектров приведены в табл. 4.

Спектры $\text{Cu}2p$ катализаторов после обработки в кислороде (O_2) и после последующей обработки в водороде (O_2/H_2) представлены на рис. 5. Спектры $\text{Cu}2p$ также представляют собой дублет $\text{Cu}2p_{3/2}$ — $\text{Cu}2p_{1/2}$, интегральные интенсивности компонент которого соотносятся как 2 : 1. Форма спектров позволяет утверждать, что в приповерхностном слое катализаторов после обработки в кислороде медь находится преимущественно в состоянии Cu^{2+} . В пользу этого свидетельствуют высокая энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, равная 933.7 эВ, а также наличие интенсивных сателлитов, характерных исключительно для Cu^{2+} [19, 24]. Обработка в водороде приводит к существенному изменению спектров. Так, спектры $\text{Cu}2p$ катализаторов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ содержат только два узких пика $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Cu}2p_{1/2}$. Отсутствие сателлитов и низкая энергия связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, равная 932.7 эВ, указывают на то, что медь находится в состоянии Cu^{1+} и/или Cu^0 . Оба состояния меди характеризуются близкой энергией связи $\text{Cu}2p_{3/2}$. Для того, чтобы их отличить, были записаны дополнительно рентген-индуцированные Оже-спектры CuLMM и рассчитан так называемый Оже-параметр α . В данном случае Оже-параметр равен сумме энергии связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ и положения максимума Оже-спектра CuLMM на шкале кинетических энергий электронов. В соответствии с литературными данными, значения Оже-параметра для массивных образцов металлической меди, Cu_2O и CuO составляют 1851.0—1851.4, 1848.7—1849.3 и 1851.4—1851.7 эВ соответственно [19, 24]. Для восстановленных катализаторов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ Оже-параметр равен 1851.1 эВ, что характерно для меди в металлическом состоянии (табл. 4). Следовательно, обработка в водороде этих катализаторов приводит не только к частичному восстановлению $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ (рис. 5б), но и к полному восстановлению меди $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$.

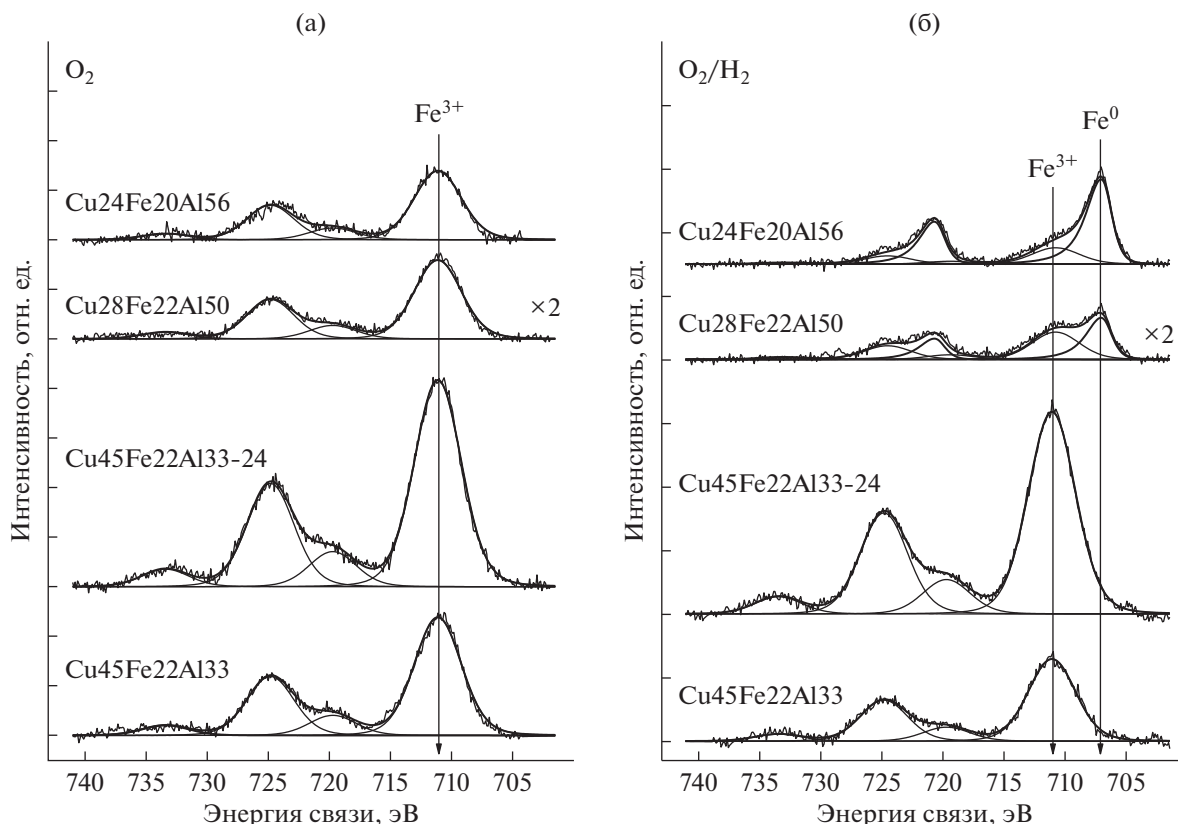


Рис. 4. Спектры Fe2p исследованных катализаторов: а – после обработки в кислороде ($P_{O_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ\text{C}$); б – после последующей обработки в водороде ($P_{H_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ\text{C}$). Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров Al2p, Cu2p и Fe2p.

Спектры Cu2p восстановленных катализаторов Cu45Fe22Al33 и Cu45Fe22Al33-24 имеют более сложную форму (рис. 5б). Основной пик Cu2p_{3/2} состоит из двух пиков: интенсивного асимметричного в районе 932.7 эВ и низкоинтенсивного симметричного в области больших энергий связи. Для интенсивного пика Оже-параметр равен 1851.1 эВ (табл. 4), что соответствует меди в металлическом состоянии. Для второго пика определить Оже-параметр не представляется возможным. Однако положение этого пика (934.2–934.8 эВ) характерно для меди в окисленном состоянии Cu²⁺.

Таким образом, поверхностный слой керамометаллических катализаторов после пребывания при 400°C в реакционной среде и тренировки в кислороде находится в окисленном состоянии; железо и медь присутствуют преимущественно в состояниях Fe³⁺ и Cu²⁺ (табл. 4). Последующая обработка в водороде проявляет различия в химических свойствах поверхностного слоя. Для образцов с невысоким содержанием меди (Cu28Fe22Al50 и Cu24Fe20Al56) характерна легкая восстанавливаемость до состояния Cu⁰ и ча-

стичное восстановление до состояния Fe⁰ без образования каких-либо промежуточных состояний (Fe²⁺, Fe¹⁺). В то же время для катализаторов с большим содержанием меди и меньшим – железа (Cu45Fe22Al33, Cu45Fe22Al33-24) после тренировки в водороде в поверхностном слое наблюдается стабильное состояние Fe³⁺. Оксид меди (Cu²⁺) исчезает. Однако окисленные соединения меди не полностью восстанавливаются до Cu⁰. Часть меди имеет степень окисления Cu²⁺ (табл. 4).

Ранее методом РФЭС были исследовали оксидные CuFeAl-системы, полученные различными способами [12]. Предварительно образцы вакуумировали при комнатной температуре. Даже после такой мягкой предобработки на поверхности помимо центров Cu²⁺ в CuO были выявлены восстановленные центры Cu⁺ (Cu⁰) без детального анализа их природы. Обнаружено, что активность в среднетемпературной паровой конверсии СО пропорциональна концентрации этих легко восстанавливающихся центров. Для шпинели CuFe₂O₄, нанесенной на оксид алюминия [8], после вакуумирования при комнатной температуре, также было показано, что в самой активной шпинели

Таблица 4. Значения энергий связи $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$ и Оже-параметра α (эВ) исследованных катализаторов*

Образец	Тренировка	$\text{Cu}2p_{3/2}$	α	Состояние	$\text{Fe}2p_{3/2}$	Состояние	$\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Fe} + \text{Al})$
Cu45Fe22Al33	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100%)	711.1	Fe^{3+}	0.41
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (90%)	711.1	Fe^{3+}	0.44
		934.8	н/о	Cu^{1+} (10%)			
Cu45Fe22Al33-24	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100)	711.1	Fe^{3+}	0.30
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (90%)	711.1	Fe^{3+}	0.40
		934.2	н/о	Cu^{1+} (10%)			
Cu28Fe22Al50	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100%)	711.1	Fe^{3+}	0.13
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (100%)	707.2	Fe^0 (30%)	0.10
					711.1	Fe^{3+} (70%)	
Cu24Fe20Al56	O_2	933.7	1851.3	Cu^{2+} (100%)	711.1	Fe^{3+}	0.09
	O_2/H_2	932.7	1851.1	Cu^0 (100%)	707.2	Fe^0 (60%)	0.07
					711.1	Fe^{3+} (40%)	

* Калибровка проведена по линии $\text{Al}2p$ ($E_{\text{св}} = 74.5$ эВ).

Примечание: н/о – параметр не определен.

нели состава $\text{Cu}1.5\text{Fe}1.5\text{O}_x$ концентрация легко восстанавливающихся центров $\text{Cu}^+(\text{Cu}^0)$ тоже наибольшая. Дополнительно выявлено, что в активном образце отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ минимальное, т.е. устойчивость оксида железа к восстановлению максимальная. В работе [26] было продемонстрировано, что для системы CuFeO_x в реакционной среде концентрация восстановленной меди снижается с повышением температуры. Позднее в [27] было обнаружено, что в зависимости от условий приготовления смешанного оксида CuFeO_x концентрация восстановленных центров меди в реакционной среде может снижаться с повышением температуры от 188 до 376°C либо, наоборот, расти. Различаются и химические свойства восстановленных центров. У образца CuFeO_x , активного в высокотемпературной области паровой конверсии CO , в реакционной среде, содержащей помимо водорода CO и воду (*in situ*), при 311°C преобладают центры Cu^+ [26], а у образцов CuFeO_x , более активных в низкотемпературной области, в реакционной среде при 250°C – центры Cu^0 [8].

В работе [28] было показано существенное уменьшение концентрации меди после восстановления в водород. Полученные данные объяснили формированием слоя оксида железа поверх частиц металлической меди. Этот вывод можно рассматривать как гипотезу, требующую дополнительного подтверждения, поскольку прямые данные просвечивающей электронной микроско-

пии свидетельствуют об обратном – в восстановительной среде на поверхности оксида железа формируются частицы металлической меди [26, 27]. В целом метод РФЭС применяли для исследования исходных, окисленных при высоких температурах катализаторов, для восстановленных систем и для изучения поверхности катализаторов в реакционной среде *in situ* при общем давлении компонентов газовой смеси в пределах нескольких Торр.

В настоящей работе мы исследовали катализаторы именно после измерений каталитической активности при существенно большем парциальном давлении компонентов. Такие испытания приводят к заметным изменениям фазового состава (табл. 2, 3) и удельной поверхности (табл. 3) катализаторов в согласии с литературными данными [12]. Оценка активности, отнесенной к суммарной концентрации восстановленных центров $\text{Cu}^+(\text{Cu}^0)$, показала, что она существенно различается для разных керамометаллических образцов. Можно полагать, что у изученных катализаторов имеются как минимум два типа высокоактивных центров в высокотемпературной паровой конверсии CO : металлическая медь, образовавшаяся из оксида меди, и кластеры [26], сформировавшиеся при восстановлении смешанного оксида CuFeO_x . Свойства последних существенно зависят от взаимодействия металл–носитель, структуры и размера частиц меди [27].

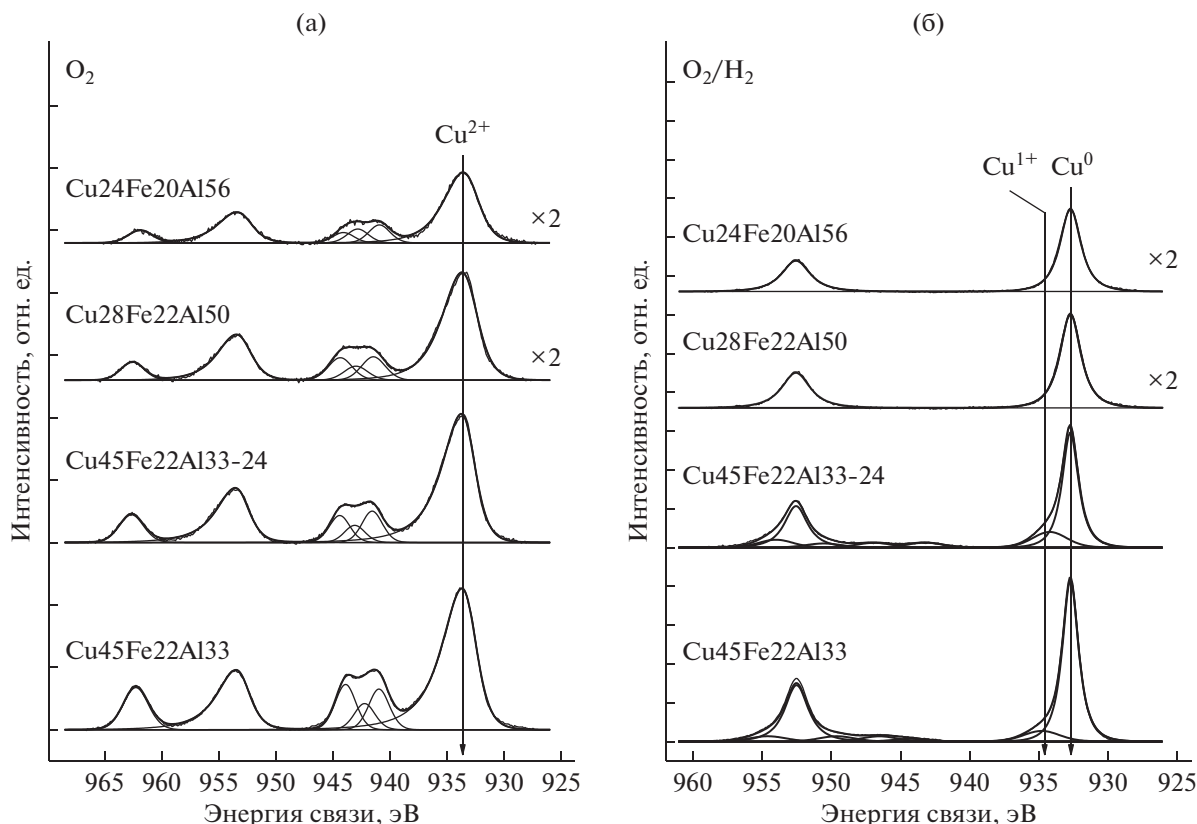


Рис. 5. Спектры $\text{Cu}2p$ исследованных катализаторов: а – после обработки в кислороде ($P_{\text{O}_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ\text{C}$); б – после последующей обработки в водороде ($P_{\text{H}_2} = 1$ бар; $T = 330^\circ\text{C}$). Спектры нормированы на суммарную интегральную интенсивность соответствующих спектров $\text{Al}2p$, $\text{Cu}2p$ и $\text{Fe}2p$.

Взаимосвязь способа приготовления и состава прекурсоров со свойствами оксидной пленки в керамометаллах и стабильностью активных центров

Как видно из сопоставления данных табл. 1 и 4 наиболее активный и стабильный катализатор $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ после обработки в водороде характеризуется наличием восстановленных центров меди Cu^+ и Cu^0 . При этом оксид железа не восстанавливается. Аналогичными свойствами обладает образец $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ (табл. 4). Возможно, что такое поведение (восстановление окисленных состояний меди и отсутствие восстановления оксида железа) характерно для шпинели CuFe_2O_4 , обнаруженной в исходных образцах $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33-24}$ и $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$. Однако $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$ крайне малостабилен (табл. 1). Низкую активность и стабильность имеют образцы $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$, которые легко восстанавливаются (до Cu^0 и, частично, до Fe^0) (табл. 4). К сожалению, сопоставление данных об активности меди, полученных в настоящей работе, с результатами других авторов не представляется возможным. Сведений об удельной активнос-

сти меди в температурном режиме реакции среднетемпературной конверсии у нас нет.

Для образцов $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{50}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{56}$ характерно высокое содержание алюминия, который в процессе синтеза может формировать шпинели с железом, например, Fe_2AlO_4 [PDF#01-089-7408]. Восстановление таких шпинелей способно приводить к их распаду с образованием металлического железа и оксида алюминия, что и наблюдается после обработки в водороде. С другой стороны, образец $\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{22}\text{Al}_{33}$, имеющий низкую стабильность, получен гидротермальным окислением продуктов механохимической активации порошков Cu , Fe и Al в одну стадию [27]. В этом случае в продуктах МА помимо смешанных сплавов преобладают продукты раздельного взаимодействия алюминия с медью и железом [29]. При синтезе керамометаллов из них формируется оксидный слой, содержащий отдельно смешанные оксиды алюминия и железа и смешанные оксиды алюминия и меди. Последние преимущественно активны в низкотемпературной области, но нестабильны, поэтому разрушаются после высокотемпературных испытаний.

Образец Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃-24 был приготовлен из прекурсора, синтезированного в две стадии [21]. На первой стадии осуществляли механохимическое сплавление меди и железа. Оно было затруднено из-за различия кристаллических решеток: кубической гранцентрированной — у меди, и кубической объемно-центрированной — у железа, поэтому процесс проводили долго, в течение 90 мин, до полного исчезновения рефлексов железа в дифрактограммах. Затем полученный продукт подвергали механохимическому сплавлению с алюминием. Хотя полного взаимодействия меди и железа достичь не удалось, их взаимодействие и более равномерное перемешивание по сравнению с одностадийным синтезом было реализовано [21]. По-видимому, этот метод позволяет синтезировать относительно большее количество смешанной шпинели CuFeO_x, которую отличает повышенная активность и стабильность в высокотемпературном процессе конверсии CO [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние метода приготовления и стехиометрии порошкообразного прекурсора Cu–Fe–Al на активность и стабильность керамометаллических катализаторов CuFeAlO/CuFeAl в реакции среднетемпературной паровой конверсии CO. Катализаторы представляют собой металлические частицы, покрытые оксидной оболочкой, которая скрепляет частицы в единый пористый композит. Показано, что наиболее активен и стабилен образец Cu₄₅Fe₂₂Al₃₃-24 с соотношением Cu : Fe : Al = 45 : 22 : 33, синтезированный из порошкообразного прекурсора в две стадии. На первой стадии проводили механохимическое сплавление порошков железа и меди, а на второй — механохимическую обработку полученного продукта, смешанного с алюминием. Методами РФА, сканирующей электронной микроскопии, РФЭС исследованы образцы керамометаллических катализаторов до и после реакции при 400°C. Обнаружено, что активность в области температур 330–400°C определяется не только железными, но и медными активными центрами на поверхности катализаторов или их совместным действием. Двухстадийная мехактивация, по-видимому, приводит к более глубокому химическому взаимодействию компонентов — Fe и Cu, что обеспечивает большую активность бесхромовых CuFeAl керамометаллических катализаторов. Полученные катализаторы имеют хороший потенциал практического применения, если будет решен вопрос повышения их стабильности. Их высокая теплопроводность и механическая прочность, развитая пористая структура, а также значительная насыпная плотность делают их очень привлекательными для использования в компактных устройствах для производства водорода

и для создания структурированного катализаторного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baraj E., Ciahotný K., Hlinčík T. // Fuel. 2021. V. 288. P. 119817.
2. Zhu M., Wachs I.E. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 722.
3. Damma D., Smirniotis P.G. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2018. V. 21. P. 103.
4. Хасин А.А., Минюкова Т.П., Демешкина М.П., Баронская Н.А., Плясова Л.М., Кустова Г.Н., Зайковский В.И., Юрьева Т.М. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 871.
5. Khassin A.A., Minyukova T.P., Plyasova L.M., Filonenko G.A., Yurieva T.M. / Catalysts Based on the Nanodispersed Metastable Iron Oxyhydroxide, 2-Line Ferrihydrite. Ch. 8 in: Advances in Nanotechnology. V. 2. Eds. Z. Bartul and J. Trenor. Nova Publishers, 2010. P. 347. ISBN: 978-1-60876-199-9.
6. Zhu M., Wachs I.E. // Catal. Today. 2018. V. 311. P. 2.
7. Bao Z., Ding W., Li Q. // Int. J. Hydrog. Eng. 2012. V. 37. I. 1. P. 951.
8. Jeong D.-W., Jha A., Jang W.-J., Han W.-B., Roh H.-S. // Chem. Eng. J. 2015. V. 265. P. 100.
9. Zhu M., Yalçın Ö., Wachs I.E. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 232. P. 205.
10. Meshkani F., Rezaei M. // Renew. Eng. 2015. V. 74. P. 588.
11. Jeong D.-W., Subramanian V., Shim J.-O., Jang W.-J., Seo Y.-C., Roh H.-S., Gu J.H., Lim Y.T. // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 438.
12. Na H.-S., Jeong D.-W., Jang W.-J., Shim J.-O., Roh H.-S. // Int. J. Hydrog. Eng. 2015. V. 40. I. 36. P. 12268.
13. Фирсова А.А., Морозова О.С., Воробьева Г.А., Леонов А.В., Кухаренко А.И., Чолах С.О., Курмаев Э.З., Корчак В.Н. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 188.

14. Морозова О.С., Фирсова А.А., Тюленин Ю.П., Воробьева Г.А., Леонов А.В. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 5. С. 741.
15. Краснякова Т.В., Юрчило С.А., Моренко В.В., Носов И.К., Глазунова Е.В., Хасбулатов С.В., Вербенко И.А., Митченко С.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 3. С. 359.
16. Palma V., Ruocco C., Cortese M., Martino M. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 991.
17. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Reshetnikov S.I., Valeev K.R., Vernikovskaya N.V., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Sadykov V.A. // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 405.
18. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Bakina O.V., Pervikov A., Yakovlev I.V., Lapina O.B., Sadykov V.A. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 19928.
19. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Kaichev V.V., Aidakov E.E., Smorygo O.L., Vazhnova A.I., Mikutski V.A. // Int. J. Hydr. Energy. 2022.
20. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Shtertser N.V., Sadykov V.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 221. P. 349.
21. Tikhov S.F., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Salanov A.N., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Petrov S.A., Smorygo O.L., Gokhale A. // Materials. 2022. V. 15. I. 6. P. 2087.
22. Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Tsapina A.M. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 19668.
23. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Valeev K.R., Tikhov S.F., Boldyreva N.N., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A. // J. Alloys Comp. 2015. V. 629. P. 343.
24. Fedorov A.V., Saraev A.A., Kremneva A.M., Selivanova A.V., Vorokhta M., Šmíd B., Bulavchenko O.A., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 19. P. 4911.
25. McIntyre N.S., Zetaruk D.G. // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 1521.
26. Hou M., Ma L., Ma H., Yue M. // J. Mater. Sci. 2017. V. 53. P. 1065.
27. Ma L., Ma H., Han D., Qiu M., Guan Y., Hu Y. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 415.
28. Ye Y., Wang L., Zhang, S., Zhu Y., Shan F., Tao F. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 4385.
29. Tikhov S.F., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Boldyreva N.N., Zaikovskii V.I., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Romanenkov V.E., Pyatsyushik E.E. // J. Alloy. Comp. 2018. V. 736. P. 289.
30. Kameoka S., Tanabe T., Tsai A.P. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 375. P. 16.

The Impact of Stoichiometry and Method of Synthesis of Powder Cu–Fe–Al Precursor on Stability and Activity of Ceramometals CuFeAlO/CuFeAl in High Temperature WGSR

S. F. Tikhov¹, *, K. R. Valeev¹, S. V. Cherepanova¹, A. N. Salanov¹, A. A. Saraev¹, V. V. Kaichev¹, and T. P. Minyukova¹

¹ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russian Federation

*e-mail: tikhov@catalysis.ru

Ceramometal catalysts CuFeAlO/CuFeAl, obtained from various powdered Cu–Fe–Al precursors differing in stoichiometry and preparation method, were characterized by physicochemical methods and studied in the water gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$). The catalysts are a monolith porous composites, in which metal particles are covered with an oxide shell. The sample Cu : Fe : Al = 45 : 22 : 33, synthesized from powder precursor in two stages was shown to be the most stable. At the first stage the mechanochemical melting of Cu and Fe powders was done. The mechanochemical treatment of obtained product and Al powder was performed at the second stage. This procedure provides the most homogeneous distribution of the components in the precursor. Initial and tested at 400°C ceramometal catalysts were characterized with XRD, SEM and XPS methods. It was revealed that the most active at 350°C catalysts after reductive treatment have Cu¹⁺ and Fe³⁺ sites. The least active catalysts are completely reduced to Cu⁰ and partially – to Fe⁰. It was found that the activity at 330–400°C is determined not only by iron, but also by copper active centers on the surface of the catalysts, or their combined action. Two-stage mechanical activation, apparently, leads to a deeper chemical interaction of the components – Fe and Cu, which provides a higher activity of chromium-free CuFeAl ceramic-metal catalysts.

Keywords: ceramometal CuFeAlO/CuFeAl catalysts, XRD, XPS, SEM, high temperature water gas shift reaction

УДК 544.47

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННОГО Rh-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2023 г. В. А. Шилов^{a, b, *}, В. Н. Рогожников^a, Д. И. Потемкин^{a, b}, П. В. Снытников^a

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

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

*e-mail: sva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

В представленной работе была усовершенствована методика нанесения активного оксида $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-8}$ на структурированную подложку из сплава FeCrAl. Суть метода заключается в соосаждении оксидов церия и циркония на фехрелевую сетку из водного раствора их нитратов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$ при гомогенном гидролизе аммиаком. Методом рентгенофазового анализа было показано, что в образце катализатора, полученного соосаждением, образуется больше фазы церий-циркониевого оксида, к тому же ее дисперсность выше, чем при нанесении методом пропитки по влагоемкости. Данный метод способствует формированию покрытия с большей удельной поверхностью. Разработанный катализатор обладает высокой активностью в условиях автотермической конверсии дизельного топлива. В ходе ресурсных испытаний в течение 200 ч было выявлено, что зауглероживание катализатора со скоростью $8.6 \text{ мг}_{\text{сажи}} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, а также накопление серы не сказываются на удельной производительности катализатора по синтез-газу, которая составила $\sim 8 \text{ м}^3 \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

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

DOI: 10.31857/S0453881123010070, **EDN:** KIURFI

ВВЕДЕНИЕ

Для перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике разрабатываются альтернативные системы преобразования энергии, в основе которых заложены процессы получения и использования водорода, который выступает в роли энергоносителя. Перспективными устройствами для выработки электроэнергии являются электрохимические генераторы на топливных элементах, которые по своим техническим и эксплуатационным характеристикам превосходят коммерчески доступные энергоустановки на основе двигателей внутреннего сгорания. Одной из основных проблем, сдерживающих внедрение

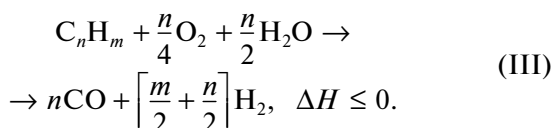
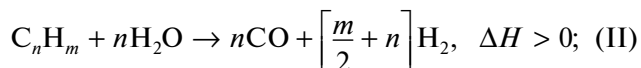
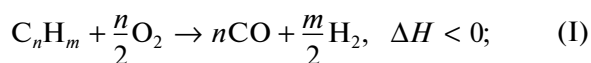
электрохимических генераторов в повседневную жизнь, пока остается их стоимость и доступность водорода из-за слаборазвитой инфраструктуры [1–3]. Для решения этой проблемы предлагается на начальном, “переходном” этапе задействовать привычное для потребителей углеводородное топливо, например, дизельное, инфраструктура которого широко развита и отлажена логистика, в том числе и в труднодоступных районах Российской Федерации. В этом случае энергоустановку необходимо оснастить дополнительным устройством — топливным процессором, позволяющим конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания топливных элементов водородсодержащий газ.

Большое число проводимых исследований (лабораторных экспериментов, испытаний макетов и опытных образцов) направленно на разработку катализатора конверсии коммерческих марок дизельного топлива [4–25]. Основные труд-

Сокращения и обозначения: РФА — рентгенофазовый анализ; ТПО — термопрограммированное окисление; АТР — автотермический риформинг; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; БЭТ — метод Брунауэра–Эммета–Теллера, ОКР — область когерентного рассеяния.

ности связаны с многокомпонентностью, а также наличием в дизеле, полученном из нефтяного сырья, серосодержащих соединений, являющихся даже в небольших количествах каталитическим ядом. Присутствие ди- и полиароматических соединений, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения [8, 16, 19], приводит к зауглероживанию катализатора и его дезактивации. Деградационные процессы также возникают из-за спекания активного компонента в условиях довольно высоких реакционных температур (750–1000°C). Все эти факторы усложняют создание эффективного катализатора и, соответственно, топливного процессора.

Конверсию дизельного топлива в синтез-газ можно осуществить тремя способами: парциальным окислением (I), паровым (II) и автотермическим риформингом (III), из которых последний является наиболее предпочтительным:



В условиях реакции автотермического риформинга дизеля должна обеспечиваться высокая теплопроводность слоя катализатора для передачи тепла из лобовой зоны (где преимущественно протекают процессы полного окисления с экзотермическим эффектом), в хвостовую зону (где превалируют эндотермические реакции паро- и углекислотной конверсии углеводородов). Исследования показывают, что недостаток тепла в хвостовой зоне катализатора играет ключевую роль в снижении конверсии топлива [17].

Решением этой проблемы может стать использование в качестве подложки структурированного носителя с высокой теплопроводностью, например, из жаропрочного фехралевого сплава [17, 18, 25]. Однако, поскольку коэффициент термического расширения (КТР) высокотемпературных металлических сплавов вдвое превышает КТР оксидных покрытий, при нагреве зачастую наблюдается их растрескивание и разрушение, что решается путем нанесения игольчатого покрытия вместо сплошного каталитического слоя [25, 26]. Такое покрытие является “гибким” — отдельные элементы оксидного слоя способны смещаться относительно друг друга при нагреве/охлаждении и расширении/сжатии металлической подложки, что предотвращает деградацию каталитического слоя.

Целью настоящей работы была разработка модифицированного метода синтеза структуриро-

ванного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Была усовершенствована методика нанесения активного оксида $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на структурированную подложку. Представлены результаты исследований катализатора различными физико-химическими методами и изучены его каталитические свойства, включая ресурсные испытания при работе на коммерческом дизельном топливе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и его физико-химические характеристики

В качестве носителя использовали металлическую сетку из нержавеющей фехралевої стали (марка стали — “X23Ю5Т”, размер ячейки — 0.5 мм, диаметр проволоки — 0.25 мм, ЗАО “НПО Союзнихром”, Россия). Сталь содержала, вес. %: Cr — 22.15, Al — 5.1, сумма C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si — 1.0, остальное — Fe. В экспериментах применяли блоки сотового типа, состоящие из гофрированных и плоских сеток, скрученных в спираль Архимеда. Для увеличения адгезии и площади поверхности на металлическую сетку (далее обозначена как **FeCrAl**) наносили слой $\Theta-Al_2O_3$ по модифицированной методике Байера, описанной в [25].

Использованный ранее способ нанесения слоя активного оксида $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на поверхность блока заключался в смачивании поверхности подложки раствором нитратов церия и циркония с последующими сушкой, разложением нитратов металлов до их оксидов при 700–800°C и прокаливанием конечного образца при 800°C на воздухе [17–19]. Покрытие $\Theta-Al_2O_3$ было пропитано насыщенным раствором $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (мольное соотношение Ce/Zr = 3) в течение 7 последовательных стадий с промежуточной термической обработкой при 800°C в течение 5 мин и окончательным прокаливанием при той же температуре в течение 30 мин. Таким образом был получен структурированный носитель $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}-\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$, обозначенный далее, как **CZ/FCA**.

Усовершенствованная методика нанесения активного оксида $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на структурированную подложку заключалась в соосаждении на поверхность структурированного блока оксидов церия и циркония из водного раствора их нитратов $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrO_2(NO_3)_2 \cdot 7-8H_2O$ при гомогенном гидролизе аммиаком. Для этого структурированный блок с нанесенным защитным слоем оксида алюминия пропитывали водным раствором нитратов церия и циркония с концентрациями 0.75 и 0.25 М, далее избыток раствора отделяли с помощью центрифуги, блок помещали в водный раствор аммиака с весовым содержанием 12.5 вес. % на 2 мин, после чего высушивали

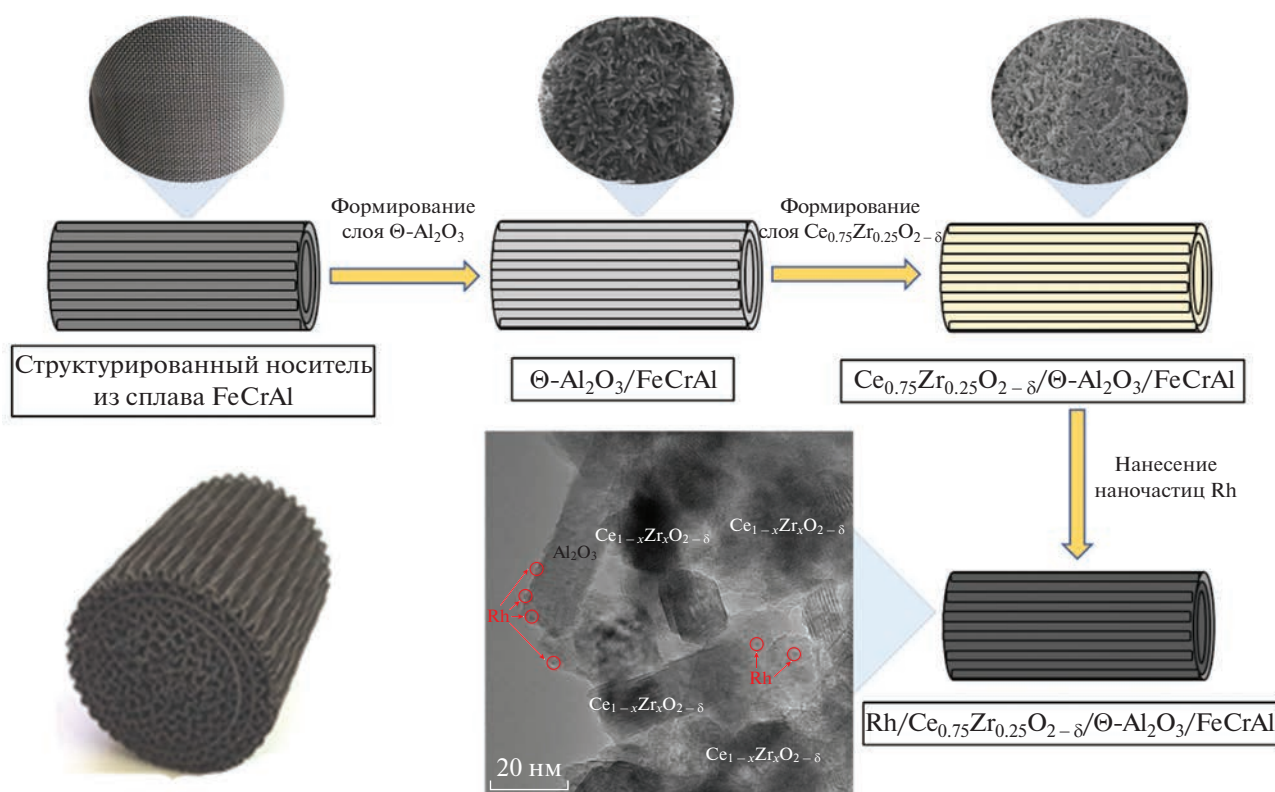


Рис. 1. Схема синтеза Rh-содержащих катализаторов.

в сушильном шкафу при 80°C для удаления избыточной воды в течение 5 мин. Эти операции по пропитке и осаждению повторяли в общей сложности 7–8 раз до привеса в 7 вес. %. При последней пропитке блок оставляли в растворе осадителя для дальнейшего старения в течение 24 ч. Далее образец промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили при 80°C и прокаливали при 800°C в течение 1 ч. Таким образом был получен модифицированный структурированный носитель $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}-\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, обозначенный далее, как **CZ/FCA-mod**.

Нанесение активного компонента осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения [24, 27]. Раствор RhCl_3 смешивали с Na_2CO_3 в соотношении $\text{Na} : \text{Cl} = 1$. При комнатной температуре приготовленный раствор является метастабильным по отношению к гомогенному осаждению гидроксида родия. Затем смесь приводили в контакт со структурированными подложками CZ/FCA и CZ/FCA-mod при $T = 75^\circ\text{C}$. Добавление структурированного носителя в смесь реагентов инициировало гидролиз, который приводил к равномерному осаждению частиц родия на поверхности носителя. Количественное протекание реакции осаждения родия проверяли по реакции фильтрата с NaBH_4 (наличие ионов родия в растворе дает серое опалесци-

рующее окрашивание пробы вследствие образования золя металла). После окончания процедуры осаждения (т.е. когда реакция раствора с NaBH_4 не наблюдалась) блоки промывали горячей водой путем декантации, высушивали на воздухе и восстанавливали в смеси 10 об. % H_2 в N_2 при 250°C в течение 30 мин. На рис. 1 представлена схема синтеза каталитических блоков.

Полученные катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с энергодисперсионным рентгеновским анализом, рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программированного окисления (ТПО). В табл. 1 представлены размеры приготовленных каталитических блоков и их состав.

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$) определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2400 (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность измеряли непосредственно на сетке FeCrAl с нанесенным каталитическим слоем.

Рентгенограммы образцов на сетке были получены с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Измерения проводили на приборе Thermo ARL X’tra (“Thermo Fisher Scientific”,

Таблица 1. Размеры и состав катализаторов

Катализатор	Диаметр, мм	Длина, мм	Масса катализатора, г	Состав, вес. %			
				Rh	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ}	Θ-Al ₂ O ₃	FeCrAl
Rh/CZ/FCA	17	50	10.83	0.24	6.4	3.6	Остальное
Rh/CZ/FCA-mod	17	50	10.80	0.24	6.5	3.8	Остальное

Таблица 2. Условия каталитических экспериментов на катализаторах Rh/CZ/FCA и Rh/CZ/FCA-mod

Катализатор	Тип топлива	Подача реагентов			H ₂ O/C	O ₂ /C	GHSV, ч ⁻¹	T, °C
		топливо, г/ч	H ₂ O, г/ч	воздух, л/ч				
Rh/CZ/FCA	75 вес. % гексадекан +	28.9	99	120	2.65	0.5	20 300	750
Rh/CZ/FCA-mod	+ 20 вес. % <i>o</i> -ксилол +	28.9	99	144	2.65	0.6	22 200	750
	+ 5 вес. % 1-метил-нафталин							
	Зимнее дизельное топливо	30	72	168	1.95	0.7	21 600	750

США) с геометрией фокусировки $\theta-\theta$ в сканирующем режиме в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ-75^\circ$ с шагом 0.05° .

Морфологию поверхности и микроструктуру образцов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Исследования осуществляли с применением электронного микроскопа Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, США).

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

Каталитические эксперименты

Автотермический риформинг модельной смеси, состоящей из 75 вес. % *n*-гексадекана, 20 вес. % *o*-ксилола и 5 вес. % 1-метилнафталина (99.5%, ООО “Компонент-Реактив”, Россия), и дизельного топлива зимней марки (“Газпромнефть”, Россия), соответствующего стандарту EN 590, проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750°C и атмосферном давлении. Условия экспериментов приведены в табл. 2. Конверсию топлива (X) определяли гравиметрически каждый час по следующему уравнению:

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

где t – время сбора пробы, ч; V – массовый расход топлива на входе в реактор, г ч⁻¹; m – масса непрореагировавшего топлива, г.

Во время ресурсных испытаний катализатор подвергали окислительной регенерации в потоке воздуха каждые 10 ч при 750°C в течение 30–60 мин.

Состав газа на выходе анализировали с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с блоком метанатора и детектором по теплопроводности (ДТП). Перед анализом газовой смеси воду конденсировали. ДТП служил для нахождения концентраций H₂ и N₂, разделенных в колонке CaA с газом-носителем Ar. Углеводороды CO, CO₂, CH₄ и C₂–C₅ разделяли в колонке Porapak Q и количественно определяли с использованием ПИД. Термодинамически равновесные составы для конверсии модельного бленда рассчитывали в программном пакете HSC Chemistry 7.0. Эти данные использовали для сравнения с экспериментальными результатами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа показано, что в образце Rh/CZ/FCA-mod, полученном осаждением, образуется больше фазы смешанного церий-циркониевого оксида, чем в образце Rh/CZ/FCA, к тому же она более дисперсная (рис. 2). Это согласуется с результатами предыдущей работы [26], где было обнаружено, что носитель Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, приготовленный методом осаждения в виде порошка, преимущественно состоит из высокодисперсной ($D_{\text{ОКР}} = 5$ нм) фазы

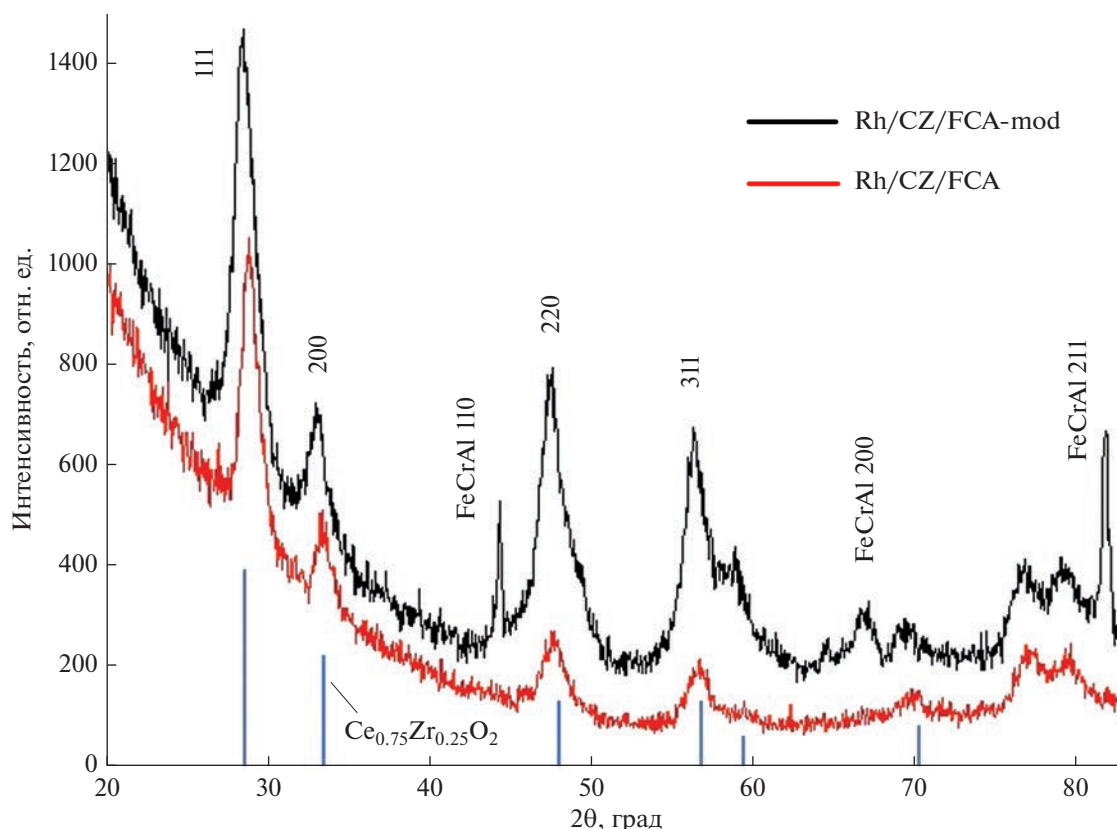


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Rh/CZ/FCA-mod и Rh/CZ/FCA.

смешанного оксида с кубической решеткой. Определить параметр элементарной ячейки с достаточной точностью после нанесения смешанного оксида на поверхность сетки не представлялось возможным.

Согласно результатам измерения физической адсорбции азота удельная поверхность катализатора Rh/CZ/FCA, полученного пропиткой по влаге с последующим термическим разложением нитратов предшественников, составляла $1.3 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для Rh/CZ/FCA-mod она была $3.7 \text{ м}^2/\text{г}$.

На микрофотографиях ПЭМ (рис. 3) видно, что частицы родия в образце Rh/CZ/FCA-mod имели средний диаметр менее 1 нм и находились в более дисперсном состоянии, чем в образце Rh/CZ/FCA.

Результаты испытаний обоих приготовленных катализаторов в автотермическом риформинге модельной смеси при разных соотношениях O_2/C демонстрирует рис. 4, где представлены сравнительные распределения продуктов реакции после 3 ч в потоке. Стоит отметить, что во всех экспериментах наблюдали полную конверсию топлива (маслянистый остаток на выходе из реактора отсутствовал). Однако на катализаторе Rh/CZ/FCA-mod удавалось достигать большей производительности

по синтез-газу, а содержание побочных продуктов конверсии, углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$, было в несколько раз ниже, чем на Rh/CZ/FCA. Основным требованием к составу реформата перед подачей в твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) является минимальное содержание углеводородов с длиной цепи ≥ 2 , поскольку их присутствие может способствовать образованию углерода на поверхности анода.

Таким образом, образец Rh/CZ/FCA-mod был выбран для дальнейших ресурсных испытаний на коммерческом дизельном топливе стандарта ЕВРО-5. В ходе реакции в лобовой части катализатора температура составляла 960°C , а в хвостовой части — 790°C . Конверсия топлива на протяжении 200 ч была близка к 100%, образование маслянистого остатка на выходе из реактора не наблюдали (рис. 5).

Стоит отметить, что, несмотря на высокую конверсию топлива, на выходе из реактора были обнаружены следы сажи, свидетельствующие о протекании процессов углеродообразования из побочных продуктов конверсии — углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_3$. Из рис. 5б видно, что образуется около 0.2 об. % углеводородов C_2 , преимущественно этилена. Легкие газообразные углеводороды формируются в результате крекинга более сложных

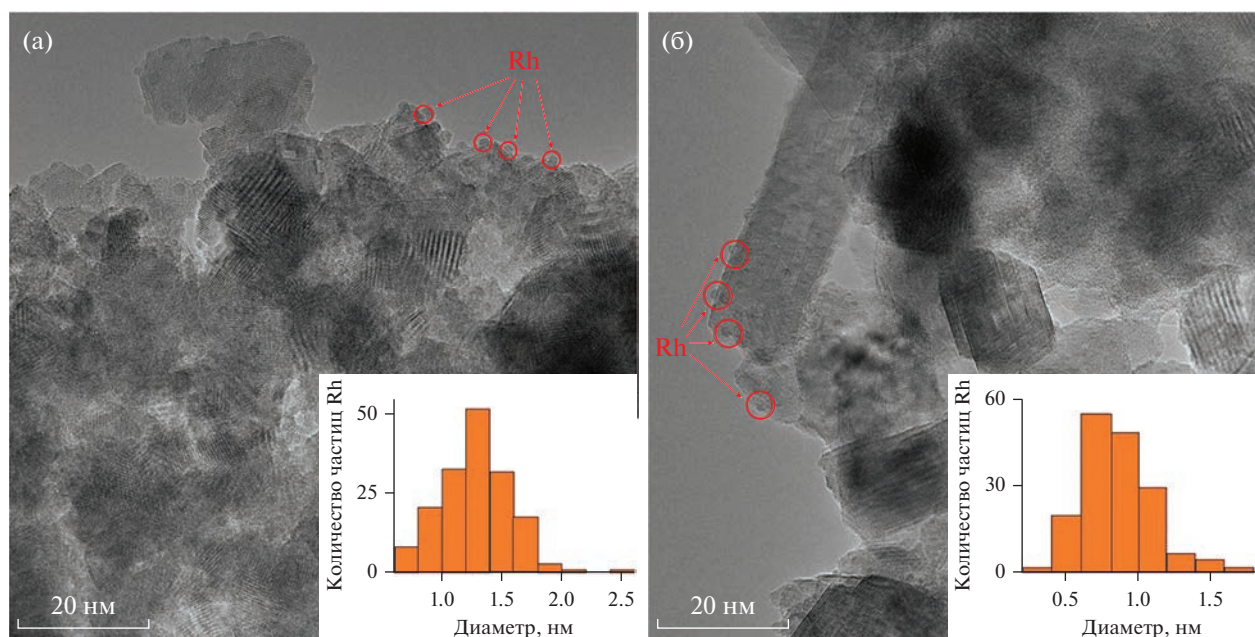


Рис. 3. ПЭМ-изображения свежеприготовленных образцов Rh/CZ/FCA (a) и Rh/CZ/FCA-mod (б).

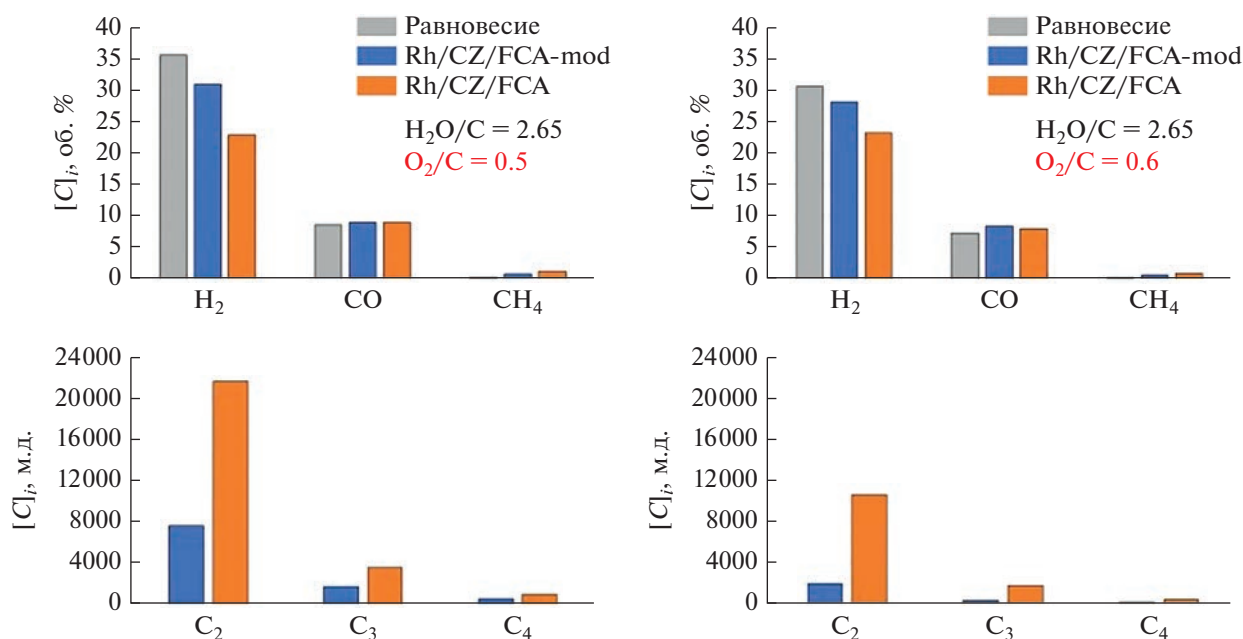


Рис. 4. Сравнение активности катализаторов Rh/CZ/FCA и Rh/CZ/FCA-mod в автотермическом риформинге модельной смеси.

углеводородов, входящих в состав дизельного топлива. Кроме этого, в нем содержатся небольшие количества полиароматических соединений (<1 вес. %), конверсия которых протекает достаточно медленно [19]. Вероятно, их наличие в реакционной смеси также способствует формированию углерода на поверхности катализатора.

По результатам проведения ТПО катализатора после 10 ч в потоке скорость образования углерода на поверхности катализатора составила 8.6 мг_{сажи} г_{кат}⁻¹ ч⁻¹. Визуально было выявлено, что сажа преимущественно образуется в лобовой части катализатора. Возможно, это также обусловлено протеканием гомогенных процессов

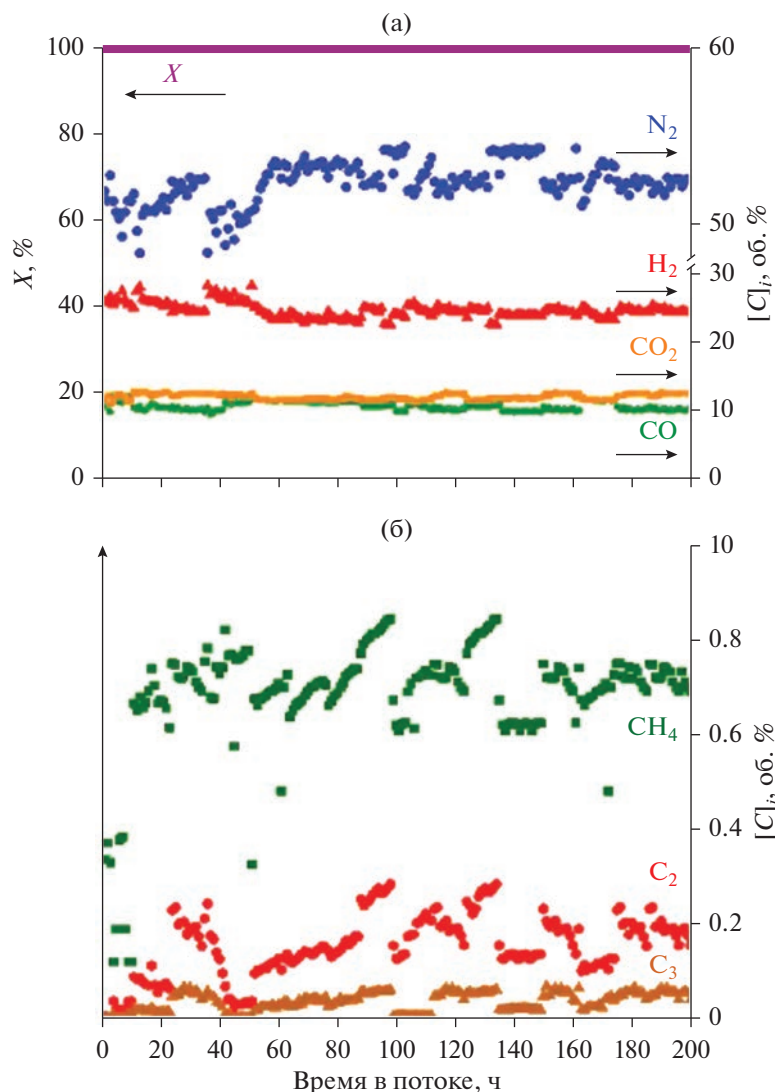


Рис. 5. Автотермический риформинг дизельного топлива на катализаторе Rh/CZ/FCA-mod: конверсия дизельного топлива X и концентрации H_2 , N_2 , CO , CO_2 в пересчете на сухой газ (а); концентрации CH_4 и углеводородов C_2 , C_3 (б).

крекинга и пиролиза в зоне смешения реагентов, расположенной перед катализатором. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования, направленные на снижение влияния этих побочных процессов.

После проведения ресурсных испытаний катализатор Rh/CZ/FCA-mod был исследован методом ПЭМ и СЭМ, результаты были частично сопоставлены с полученными в работе [14]. На рис. 6 представлены СЭМ-микрофотографии катализаторов Rh/CZ/FCA (рис. 6а, 6б) [14] и Rh/CZ/FCA-mod (рис. 6в, 6г). В обоих случаях повреждение каталитического покрытия не выявлено. Наблюдается изменение морфологии поверхности катализатора при модификации методики нанесения. Из сравнения рис. 6б и 6г видно, что в случае Rh/CZ/FCA-mod носитель $Se_{0.75}Zr_{0.25}O_2$

обволакивает игольчатые кристаллы Al_2O_3 , образуя объемное покрытие, скрывающее острые грани кристаллов. Масса блока Rh/CZ/FCA-mod после ресурсных испытаний составила 10.65 г (при начальной массе 10.80 г). Таким образом, значимого изменения массы каталитического покрытия в течение 200 ч работы и 20 циклов пуск/останов не произошло.

По данным ПЭМ после длительной работы частицы носителя $Se_xZr_{1-x}O_2$ укрупнились и стали более окристаллизованными (рис. 7). Размер частиц Rh определить не удалось. Однако карта распределения родия в образце показывает, что он достаточно равномерно распределен по частицам носителя. Кроме того, было обнаружено накопление в образце остаточной серы из серосодержащих соединений дизельного топлива.

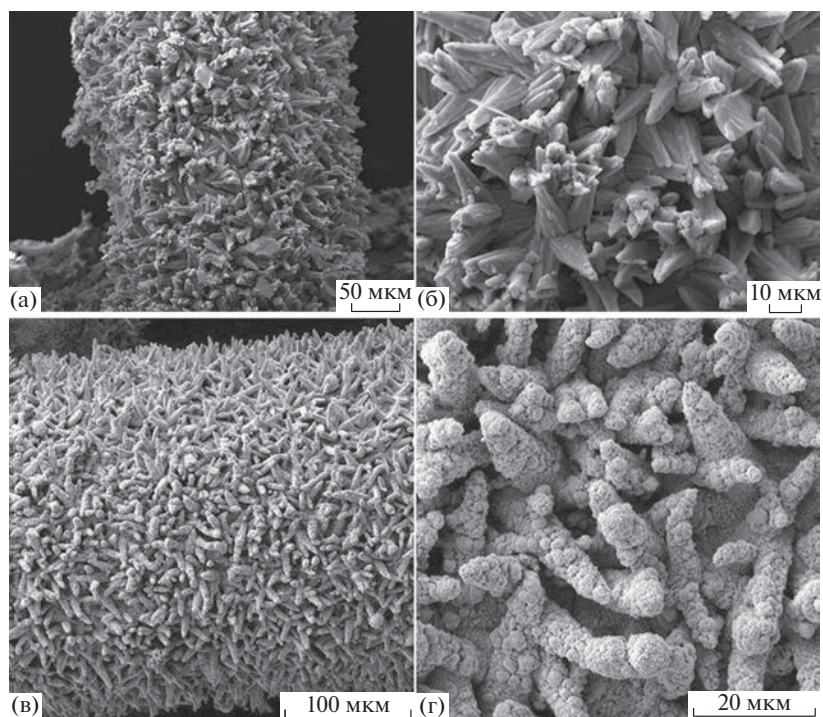


Рис. 6. СЭМ-изображения катализаторов Rh/CZ/FCA (а, б) и Rh/CZ/FCA-mod (в, г) после реакции.

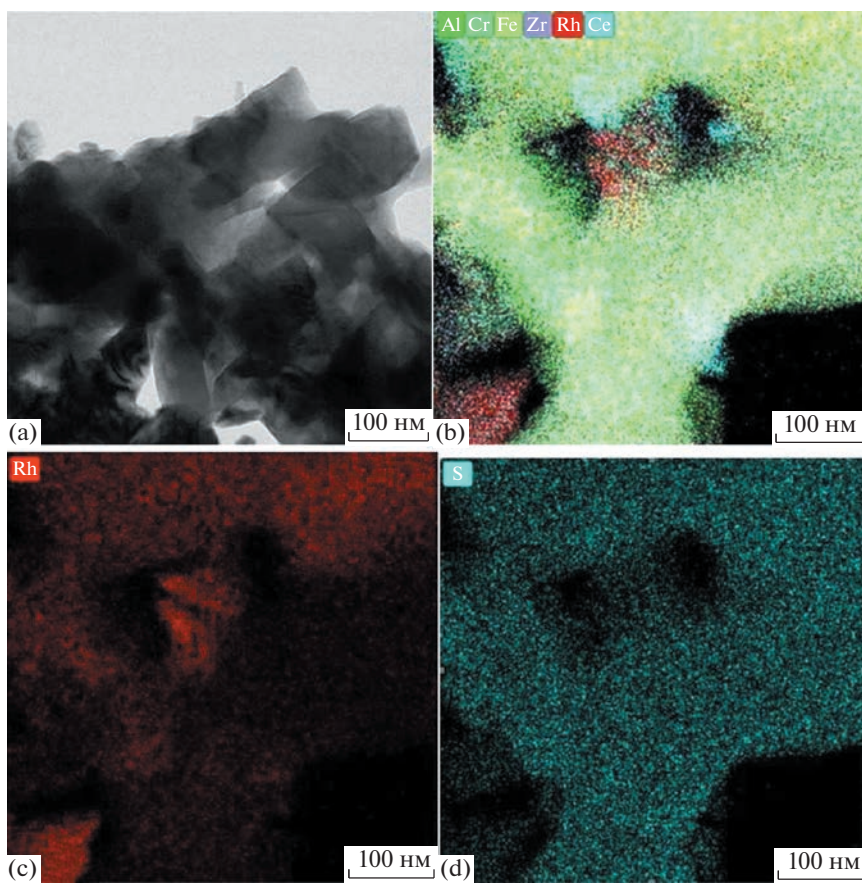


Рис. 7. ПЭМ-изображение образца Rh/CZ/FCA-mod после ресурсных испытаний (а); элементное картирование (б–г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был получен и исследован структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Использование метода соосаждения позволило нанести на поверхность структурированного блока покрытие из смешанного церий-циркониевого оксида. В отличие от покрытия, приготовленного методом пропитки, оно характеризовалось составом, близким к однофазному, и меньшим размером частиц, что, соответственно, приводило к увеличению удельной поверхности. При нанесении родия методом сорбционно-гидролитического осаждения на носителе формировались частицы размером менее 1 нм. Это дало возможность повысить активность Rh-содержащего катализатора в реакции автотермической конверсии модельной углеводородной смеси и снизить образование побочных продуктов.

В ходе ресурсных испытаний модифицированного $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора в реакции автотермической конверсии коммерческого дизельного топлива достигалась полная конверсия жидких углеводородов. При этом было зафиксировано образование сажи, преимущественно в лобовой части катализатора. Наиболее вероятно, это вызвано протеканием побочных гомогенных процессов крекинга и пиролиза в зоне смешения реагентов. Скорость образования углерода на поверхности катализатора составила $8.6 \text{ мг}_{\text{сажи}} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Тем не менее, каталитическое покрытие на было подвержено деградации, а образовавшиеся углеродные отложения можно удалять окислительной обработкой на воздухе при 600°C . Из полученных в ходе ресурсных испытаний результатов можно заключить, что модифицированный Rh-содержащий катализатор демонстрировал стабильную работу и обеспечивал производительность по синтез-газу $\sim 8 \text{ м}^3 \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 394.
2. Горлова А.М., Симонов П.А., Стожков О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773.

3. Юсенко М.В., Беляев В.Д., Демин А.К., Бронин Д.И., Саланов А.Н., Собянин В.А., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 138.
4. Shigarov A.B., Kireenkov V.V., Kuzmin V.A., Kuzin N.A., Kirillov V.A. // Catal. Today. 2009. V. 144. № 3–4. P. 341.
5. Alvarez-Galvan M.C., Navarro R.M., Rosa F., Briceño Y., Gordillo Alvarez F., Fierro J.L.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 2. P. 652–663.
6. Bae J., Lee S., Kim S., Oh J., Choi S., Bae M., Kang I., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 44. P. 19990.
7. Bae M., Cheon H., Oh J., Kim D., Bae J., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 52. P. 26575.
8. Ju D.G., Jo S.B., Ha D.S., Kim T.Y., Jung S.Y., Chae H.J., Lee S.C., Kim J.C. // Catalysts. 2019. V. 9. № 7. P. 573.
9. Karatzas X., Jansson K., Dawody J., Lanza R., Pettersson L.J. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 101. № 3–4. P. 226.
10. Karatzas X., Dawody J., Grant A., Svensson E.E., Pettersson L.J. // Catal. Today. 2011. P. 515.
11. Kim D., Choi S., Jeong S., Bae M., Katikaneni S.P., Bae J., Heo S., Lee J.H. // Chem. Eng. J. 2021. V. 424. P. 130564.
12. Pasel J., Samsun R.C., Meißner J., Tschaunder A., Peters R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 11. P. 137.
13. Rogozhnikov V.N., Kuzin N.A., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Shoynkhorova, T.B., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 511.
14. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Ruban, N.V., Shilov V.A., Salanov A.N., Kulikov A.V., Simonov P.A., Gerasimov E.Y., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Mater. Lett. 2019. V. 257. P. 126715.
15. Samsun R.C., Prawitz M., Tschaunder A., Meißner J., Pasel J., Peters R. // Appl. Energy. 2020. V. 279. P. 115882.
16. Shekhawat D., Gardner T.H., Berry D.A., Salazar M., Haynes D.J., Spivey J.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 311. № 1–2. P. 8.
17. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Zagoruiko A.N., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35866.
18. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 42.
19. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 21. P. 11316.
20. Younis M.N., Malaibari Z.O., Ahmad W., Ahmed S. // Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 7054.
21. Zazhigalov S.V., Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Zagoruiko A.N., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2020. V. 150. P. 107876.
22. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // Catal. Today. 2021. V. 378. P. 240.

23. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // Chem. Eng. J. 2022. V. 442. P. 136160.
24. Симонов П.А., Шойнхорова Т.Б., Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д. Патент RU 2653360 C1, 2017.
25. Porsin A.V., Kulikov A.V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. // Catal. Today. 2016. V. 273. P. 213.
26. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Pakharukova V.P., Belyaev V.D., Nedolivko V.V., Glotov A.P., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35853.
27. Shoynkhorova 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. 1.

Synthesis and Study of Catalytic Properties of Rh-Containing Structured Catalyst for Diesel Fuel Conversion into Synthesis Gas

V. A. Shilov^{1, 2, *}, V. N. Rogozhnikov¹, D. I. Potemkin^{1, 2}, and P. V. Snytnikov¹

¹ Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science,
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

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

*e-mail: sva@catalysis.ru

In this work, we improved the technique for depositing the active oxide $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ on a structured FeCrAl alloy substrate. The essence of the method is the coprecipitation of cerium and zirconium oxides on a FeCrAl grid from an aqueous solution of their nitrates $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$ during homogeneous hydrolysis with ammonia. It was shown by XRD analysis that in the sample obtained by coprecipitation, more cerium-zirconium oxide phase is formed, moreover, it is more dispersed than obtained by impregnation technique. This method contributes to the formation of a coating with a larger specific surface area. The developed catalyst has a high activity under the conditions of autothermal reforming of diesel fuel. In the course of life tests for 200 h, it was found that the carbonization of the catalyst at a rate of $8.6 \text{ mg}_c \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, as well as the accumulation of sulfur, did not affect the productivity of the catalyst with respect to synthesis gas, which was $\sim 8 \text{ m}^3 \text{ L}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

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